

Zur Kenntnis organischer Lewis-Säuren, 34¹⁾

Die thermische $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition von Enolethern an 1,1-dicarbonylsubstituierte Ethene

Jörg Bitter, Johannes Leitich, Hans Partale, Oskar E. Polansky*,
Werner Riemer, Ursula Ritter-Thomas, Brigitte Schlamann und
Berthold Stilkerieg

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Stiftstr. 34 – 36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 10. April 1979

Enolether wie Ethylvinylether und 1,1-Dimethoxyethen (**3f**) bilden mit exocyclisch 1,1-dicarbonylsubstituierten Ethenen wie **1** und **2** z. T. schon unterhalb von 0°C thermisch die $[4\pi + 2\pi]$ -Addukte **4** bzw. **5** (cyclische Enolacetale und Enolorthoester) und mit den 1,1-Dicyanethenen **6** die $[2\pi + 2\pi]$ -Addukte **7**. Die Bildungsgeschwindigkeit von **4bf** aus **1b** und **3f** steigt auf etwa das Zehnfache und die von **7b** aus **6b** und **3f** auf etwa das Sechsfache beim Übergang von Toluol auf Acetonitril als Lösungsmittel. Eine Diskussion dieser Bildungsgeschwindigkeiten unter Einbeziehung verwandter Reaktionsgeschwindigkeiten sowie der relativen Lewis-Säurestärken von **1b** und **6b** und des Verhaltens des Systems **1b/3f** gegenüber Methanol führt zum Schluß, daß der energetische Konzertiertheitsgrad der Bildung von **4bf** unter $6.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt. Die Konfigurationen und Konformationen der Addukte **4** und **5** werden diskutiert.

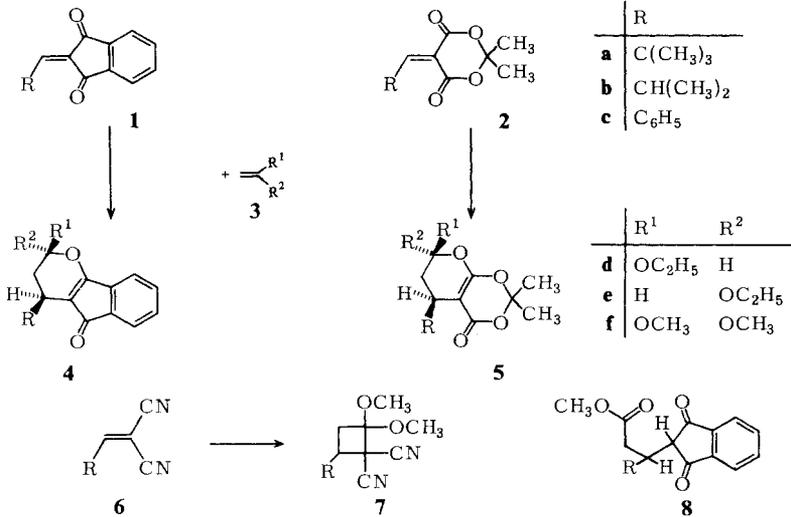
Organic Lewis Acids, 34¹⁾

Thermal $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition of Enol Ethers to 1,1-Dicarbonyl Substituted Ethenes

Enol ethers such as ethyl vinyl ether and 1,1-dimethoxyethene (**3f**) react thermally, in some instances below 0°C, with cyclic 2-alkylidene-1,3-dicarbonyl compounds such as **1** and **2** to give $[4\pi + 2\pi]$ -cycloadducts **4** and **5**, respectively (cyclic enol acetals and enol orthoesters), and with 1,1-dicyanoethenes **6** to give $[2\pi + 2\pi]$ -cycloadducts **7**. On passing from toluene to acetonitrile as the solvent, rates of formation of **4bf** from **1b** and **3f** increase about tenfold and those of **7b** from **6b** and **3f** about sixfold. A discussion of these rates, including rates of related reactions, the relative Lewis acid strengths of **1b** and **6b**, and the behaviour of **1b/3f** towards methanol leads to the conclusion that the degree of concert of the formation of **4bf** is below $6.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. – The configurations and conformations of adducts **4** and **5** are discussed.

Die Diels-Alder-Addition von Enolethern an α,β -ungesättigte Carbonylsysteme, welche die *s-cis*-Form einnehmen können, ist bekannt^{2,3)}. Z.B. verbinden sich Acrolein und Methylvinylether in hoher Ausbeute zu 3,4-Dihydro-2-methoxy-2*H*-pyran innerhalb 12 Stunden bei 135°C oder 2 Stunden bei 180°C²⁾.

Wir finden, daß diese Art von Cycloaddition enorm beschleunigt ist, wenn das α,β -ungesättigte Carbonylsystem eine zusätzliche Carbonylgruppe in α -Stellung aufweist und zusätzlich in der *s-cis*-Form fixiert ist, wie es bei **1**⁴⁾ und **2**⁵⁾ der Fall ist.



Ethylvinylether (**3d**) gibt nach Ausweis der ¹H-NMR-Spektren bei Raumtemperatur in Chloroform mit **1c** innerhalb mehrerer Tage **4cd** und **4ce** im Verhältnis 4:1, mit **1b** innerhalb von 24 Stunden **4bd** und **4be** im Verhältnis 2:1, mit **2b** bzw. **2c** innerhalb von einer Stunde **5bd** und **5be** im Verhältnis 2:1 bzw. **5cd** und **5ce** im Verhältnis 3:1. 1,1-Dimethoxyethen (**3f**) gibt die einheitlichen Addukte **4f** und **5f** innerhalb von weniger als einer Stunde bei -10°C . Außer Zersetzungsprodukten von **4** und **5** entstehen keine weiteren Produkte; alle beobachteten Verhältnisse **d**:**e** sind kinetisch kontrolliert.

Im Gegensatz zu **3d** und **3f** reagiert 1,4-Dioxin bei Raumtemperatur nicht mit **1** und **2**.

Analoge Cycloadditionen an **2** werden auch von Enaminen bei ähnlich tiefen Temperaturen gegeben⁶⁾.

Schneller als die Cycloadditionen ist die Einstellung eines Charge-Transfer-Gleichgewichtes zwischen den Reaktanten; wir interpretieren das sofortige Auftreten einer blaßgelben Färbung beim Vermischen der farblosen Reaktanten in hohen Konzentrationen als CT-Komplex, ohne allerdings im Augenblick beweisende experimentelle Daten zu besitzen. Im Fall von **2** verschwindet die blaßgelbe Färbung mit der Bildung der farblosen Addukte **5**, während sie im Fall von **1** der stark gelben Farbe der Addukte **4** Platz macht. Auch mit 1,4-Dioxin tritt die blaßgelbe Färbung auf und bleibt bestehen, da die Cycloaddition ausbleibt.

Die Geschwindigkeiten der Cycloadditionen werden weder durch Licht noch durch Zusätze (0.1 M) wie Chloranil, 2,3-Dicyan-5,6-dichlor-1,4-benzochinon oder Hydrochinon beeinflusst. Sie gehorchen dem Geschwindigkeitsgesetz der 2. Ordnung und sind von 1. Ordnung in Bezug auf jeden Reaktanten. Tab. 1 faßt die Geschwindigkeitskonstanten *k* der Bildung von **4bf** in Toluol und Acetonitril zusammen.

Zum Vergleich untersuchten wir die Cycloaddition von **3f** an die 1,1-Dicyanethene **6a** und **b**, die den Verbindungen **1** und **2**, **a** und **b**, analog sind und wie diese einen beträchtlichen Lewis-Säure-Charakter am β -C-Atom besitzen^{7,8)}. Im Unterschied zu **1**

und **2** bilden **6a** und **b** keine [4 + 2]-Cycloaddukte, sondern die [2 + 2]-Cycloaddukte **7a** und **b**, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Huisgen* und *Schug*⁹). Die Bildung von **7b** gehorcht wie die von **4bf** dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung und ist von erster Ordnung in Bezug auf jeden Reaktanten. Tab. 2 faßt die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von **7b** in verschiedenen Lösungsmitteln, darunter wieder Toluol und Acetonitril, zusammen.

Tab. 1. Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k (\pm Standardabweichungen) und Arrhenius-Parameter (\pm Vertrauensgrenzen für $P = 0.95$) der Bildung von **4bf** in Toluol bzw. Acetonitril

$T/^\circ\text{C}$	$10^4 \cdot k_{\text{Toluol}}$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$T/^\circ\text{C}$	$10^4 \cdot k_{\text{Acetonitril}}$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
29	543 ± 12	-15	316 ± 14
28	559 ± 14	-18	287 ± 11
23	353 ± 26	-30	75 ± 9
22	309 ± 8	-43	18 ± 0.3
20	329 ± 21	-45	18 ± 0.5
9	106 ± 17		
-15	31 ± 2		
-19	24 ± 2		
-30	5 ± 0.4		
-38	4 ± 0.6		
$\log A = 6.29 \pm 0.59$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)		$\log A = 8.26 \pm 0.71$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	
$E_A = 44 \pm 3$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		$E_A = 48 \pm 3$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	

Tab. 2. Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k (\pm Standardabweichungen) der Bildung von **7b** in verschiedenen Lösungsmitteln

$T/^\circ\text{C}$	[D ₈]Toluol	$10^4 \cdot k$ ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) CCl ₄ /[D ₁₂]Cyclohexan 2:1 (Vol.)	[D ₃]Acetonitril	[D ₇]DMF
0	13.4 ± 1.6			
-10	6.4 ± 1.2	5.6 ± 1.2		
-20	2.9 ± 0.7	3.0 ± 0.7	20 ± 5	
-30	1.14 ± 0.44		6.7 ± 1.8	28 ± 9

Diskussion

In einer Reihe schöner Arbeiten^{10,11,12}) haben *Huisgen* und Mitarbb. gezeigt, daß aus Enolethern und Tetracyanethen die [2 + 2]-Cycloaddukte (\equiv **TE**) über 1,4-Dipole (\equiv **DT**) als Zwischenstufen gebildet werden. Nach diesen Arbeiten ist zu erwarten, daß auch **7b** über einen 1,4-Dipol (\equiv **D7**) gebildet wird. **D7** sollte sogar ein eher noch stärker ausgeprägter und stärker begünstigter 1,4-Dipol sein als **DT**, denn während dem 1,1-Dicyancarbanion in **DT** ein Monoalkoxycarbonium-Ion entgegengestellt ist, ist es in **D7** ein stabileres Dialkoxycarbonium-Ion.

Dennoch erkennt man einen deutlichen Unterschied zwischen der Bildung von **7b** und der Bildung der **TE**: Während letztere einen Lösungsmittelleffekt $k_{\text{Acetonitril}}$ /

$k_{\text{CCl}_4\text{-Cyclohexan}}$ von 10^3 bis 10^4 aufweisen¹⁰⁾ und E_T -Werten¹³⁾ zufolge einen $k_{\text{Acetonitril/}}/k_{\text{Toluol}}$ -Wert von ebenfalls 10^3 bis 10^4 aufweisen sollten, betragen diese Werte im Fall der Bildung von **7b** nur ca. 6, wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist; auch ein Wechsel von Acetonitril zu Dimethylformamid ändert diese nivellierende Tendenz nicht. Die Werte sind durch keinerlei Konzentrationseffekte vorgetäuscht; Variation der Ausgangskonzentration der im äquimolaren Verhältnis eingesetzten Reaktanten zwischen 0.0625 und 0.25 M änderte nicht signifikant die beobachteten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k . Diese Beobachtungen zeigen, daß der Übergangszustand im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Bildung von **7b** relativ zum Grundzustand wesentlich unpolarer ist als der der Bildung der **TE** – und das, obwohl jene, wie erwähnt, über einen mindestens so ausgeprägten Dipol läuft wie diese. Dies bedeutet weiter, daß die geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustände derartiger über 1,4-Dipole verlaufender Cycloadditionen sich in ihrer Polarität von diesen Dipolen sehr stark unterscheiden können.

Sollte **4bf** nicht konzertiert, sondern über eine offenkettige Struktur gebildet werden, so sollte diese offenkettige Struktur ein [1,4 ↔ 1,6]-Dipol und kein Diradikal sein: Wenn ein 1,4-Dipol bestehend aus 1,1-Dicyancarbanion und 1-Alkoxy-carbonium-Ion (nämlich **DT**) bereits stabiler als das entsprechende Diradikal ist, wie es *Huisgen* und *Mitarbb.* gezeigt haben^{10,11,12)}, so sollte der aus **1b** und **3f** gebildete 1,4-Dipol dies erst recht sein, denn er bestünde aus 1,3-Dioxindan-2-id-carbanion und 1,1-Dialkoxy-carbonium-Ion, die beide stabiler sind als die entsprechenden Ionen in **DT**. Für die Carbanionen folgt dies aus dem Vergleich der pK_s -Werte in wäßriger Lösung von 1,3-Indandion (6.15¹⁴⁾) und Malononitril (11.2¹⁵⁾).

Sollte ein 1,4-Dipol gebildet werden, so sollte dieser cisoid (und damit entsprechend einer sechsringförmigen Anordnung der reagierenden π -Systeme) und nicht transoid gebildet werden in Analogie zu **DT**, der selbst im hochpolaren Methanol bevorzugt cisoid gebildet wird¹¹⁾ und durch Methanol abgefangen werden kann¹¹⁾. Die quantitative Bildung von **4bf** wird jedoch durch Methanol als Lösungsmittel nicht gestört (außer dadurch, daß ein großer Teil des eingesetzten **3f** unter Bildung von 1,1,1-Trimethoxyethan verbraucht wird, was einen Überschuß an **3f** erfordert). Ein abfangbarer 1,4-Dipol von der Lebensdauer des **DT** wird somit nicht durchlaufen. **4bf** wird, ähnlich wie **7b**, in Acetonitril nur rund 10mal schneller als in Toluol gebildet, wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist.

Sowohl **1b** wie **6b** sind Lewis-Säuren am β -C-Atom ihrer C=C-Doppelbindung, die in wäßrig-methanolischen Medien meßbare pK_s -Werte aufweisen^{7,8)}. Sowohl in Methanol/Wasser (1:1) (Vol.) wie in Methanol besitzt **1b** einen um etwa 2.5 niedrigeren pK_s -Wert als **6b**. Die Bildung von **D7** aus **3f** und **6b** ist ebenso wie die analoge hypothetische Bildung eines (1,4 ↔ 1,6)-Dipols (\equiv **D4**) aus **3f** und **1b** eine nucleophile Addition an das β -C-Atom von **6b** bzw. **1b**. Also sollte die Bildung von **D4** aus **3f** und **1b** um einen Faktor schneller als die Bildung von **D7** aus **3f** und **6b** sein, der zwischen 1 und $10^{2.5}$ liegt. Ein Vergleich der Tab. 1 und 2 zeigt, daß die tatsächliche Bildung von **4bf** ca. 13mal (im hochpolaren Medium Acetonitril) bzw. 6mal (im unpolaren Medium Toluol) schneller als die von **7b** ist, somit in diesen Bereich hineinfällt. Würde **4bf** konzertiert und nicht über **D4** gebildet, so wäre diese konzertierte Bildung somit höchstens unbedeutend (nämlich weniger als 13mal) schneller als die über **D4**, der „energetische

Konzertiertheitsgrad¹⁶⁾ relativ zur zweistufigen Reaktion über **D4** weniger als $6.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Wir schließen also, daß die Bildung von **4bf** aus einer sechsringförmigen Anordnung der reagierenden π -Systeme durch einen nucleophilen Angriff des β -C-Atoms von **3f** am β -C-Atom von **1b** unter Bildung eines cisoiden (1,4 \leftrightarrow 1,6)-Dipols eingeleitet wird, gefolgt von einer sehr raschen Knüpfung der zweiten Kovalenz zu **4bf**; es bleibt offen, ob dieser Dipol eine Mulde im Energieprofil der Reaktion darstellt oder nicht. Wenn nicht, so weist das Energieprofil nur ein einziges Maximum auf und entspricht darin – zusammen mit der von vornherein sechsringförmigen geometrischen Anordnung – dem, was man von einer Diels-Alder-Reaktion erwartet¹⁷⁾. Darin, daß **3f** (1. I.P. = 8.5 eV) rascher als **3d** (1. I.P. = 9 eV) an **1** oder **2** addiert, während gewöhnliche Olefine (1. I.P. $> 9 \text{ eV}$) nicht mit **1** und **2** reagieren, erfüllt die Reaktion das Klassifikationsmerkmal einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf¹⁸⁾. Ein Widerspruch der hier gezogenen Schlußfolgerungen zur geltenden Ansicht^{9,18)}, daß der Übergangszustand von Diels-Alder-Reaktionen eduktähnlich ist, besteht nicht; vielmehr zeigt schon eine einfache MO-Überlegung, daß jede beginnende Wechselwirkung zwischen den beiden Edukt- π -Systemen zur Ausbildung einer Dipolarität des hier besprochenen Typs führt.

Die sehr stark verminderte Reaktivität des 1,4-Dioxens (1. I.P. = 8.5 eV) im Vergleich zu **3d** und **3f** findet sich in anderen Cycloadditionen dieser Enolether an elektronenarme π -Systeme wieder: So in der [2 + 2]-Cycloaddition an Tetracyanethen, die über einen 1,4-Dipol verläuft¹²⁾, und in der synchronen Diels-Alder-Addition an das symmetrische Dien Hexachlorcyclopentadien (**3d** gibt innerhalb zweier Tage bei 40°C das Diels-Alder-Addukt, 1,4-Dioxen reagiert überhaupt nicht). Sie besteht somit unabhängig vom Reaktionstyp, sei er nun synchron und symmetrieehrend oder zweistufig über einen Dipol.

Eigenschaften und Konstitutionsbestimmung der Addukte **4**, **5** und **7**

Die einheitlichen Cycloaddukte der Reihe **f** (**4af**, **4bf**, **4cf**, **5bf**, **5cf**, **7a**, **7b**) wurden ebenso wie **5bd** und **5ce** kristallin erhalten. Im übrigen wurde auf die Auftrennung der erhaltenen Stereoisomerenmische **d** + **e** in die reinen Komponenten verzichtet; die 270-MHz-¹H-NMR-Spektren der Gemische **d** + **e** konnten stets restlos analysiert und damit zur Charakterisierung und quantitativen Bestimmung der beiden Komponenten herangezogen werden.

Daß die beobachteten Stereoisomerenverhältnisse **d**:**e** kinetisch kontrolliert sind, folgt daraus, daß sie bei sorgfältigem Ausschluß von Säurespuren während der ganzen Reaktionszeit und danach konstant bleiben und daß durch Zufügen von einer Spur *p*-Toluolsulfonsäure rasch die von ihnen sehr verschiedenen Gleichgewichtsverhältnisse eingestellt werden. Im Gleichgewicht betragen die Verhältnisse **4bd**:**4be** = 1:2.7, **4cd**:**4ce** = 1:6, **5bd**:**5be** = 1:2 und **5cd**:**5ce** = 1:4. **4d**, **e** sind Enolacetale, **4f** Enolorthoester, die Verbindungen **5** enthalten gar dreierlei Acetalfunktionen (Enolacetal, Ketenacetal und Orthoester bzw. Acetal) miteinander gekoppelt. Dieser Strukturelemente wegen sind die Addukte sehr säurelabil. Ohne Feuchtigkeitsausschluß führt Kontakt mit Säurespuren oder chromatographischen Adsorbentien oder einfaches Er-

wärmen der Lösungen von **4f** hauptsächlich zu **8**, was sich äußerlich am Verschwinden der gelben Farbe von **4f** zeigt. **5** reagiert analog zu einem Substanzgemisch, welches überwiegend das Analogon zu **8** enthält. Aber auch die Addukte **7** sind ähnlich säurelabil und zersetzen sich zu Substanzgemischen von je nach den Bedingungen wechselnder Zusammensetzung.

Für alle Addukte **4**, **5** und **7** folgt aus dem Aufspaltungsbild der ^1H -NMR-Spektren, daß β -C der Enoetherkomponente stets mit β -C der 1,1-Dicarbonyl- bzw. 1,1-Dicyanether-Komponente verknüpft und daß im übrigen die Konnektivität der Wasserstoffe unverändert geblieben ist. Die Unterscheidung zwischen den hiermit vereinbaren Vierring-, Sechsring- und offenen Strukturen erlauben die ^{13}C -NMR-, ^1H -NMR- und IR-Spektren.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4bf** gestattet die Zuordnung der Resonanzen sämtlicher C-Atome. Insbesondere zeigt es nur eine einzige C=O-Gruppe ($\delta = 192.8$) und dafür neben den sechs Phenylring-C zwei olefinische quartäre C eines Enolsystems (171.8 und 111) und ein Orthoester-C (117); hierdurch steht die Konstitution **4bf** fest. Das H in α -Stellung zur Ethoxygruppe besitzt in allen Addukten von **3d** an **1** und **2** δ -Werte zwischen 5.1 und 5.5, die ebenfalls nur mit der Sechsringstruktur gut zu vereinbaren sind. Die IR-Spektren von allen aus **1** bzw. **2** erhaltenen Addukten zeigen u. a. zwei sehr starke Banden um 1680 und 1575 bzw. 1715 und 1630 cm^{-1} . Von denen muß die jeweils letztere der (O)–C=C–(CO)-Schwingung zugeordnet werden und bestätigt damit die Konstitutionen **4** bzw. **5**.

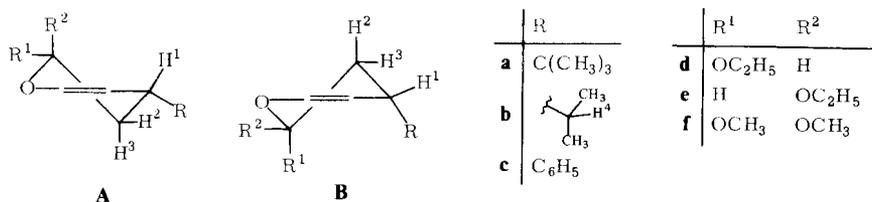
Im UV zeigen die Addukte **4** zwei mäßig starke ($\log \epsilon = 2.8$) Banden bei ca. 295 und 385 nm. Die letztere verleiht den Verbindungen eine kräftige gelbe Farbe, die somit als charakteristisch für den Inden-1-on-3-oxy-Chromophor anzusehen ist (vgl. 3-Methoxy-1-indenon¹⁹). Die Addukte **5** und **7** sind farblos.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **7b** zeigt zwei $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen (113.2 und 111.9), ein quartäres gesättigtes Acetal-C (99.4) und gestattet auch die Zuordnung der Resonanzen sämtlicher übriger C-Atome. Es weist außer den $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen keine doppelt gebundenen C-Atome auf. Der hieraus folgende Cyclobutanring wird durch die J_{CH} der CH_2 - und der ihr benachbarten CH-Gruppe von 139.8 bzw. 139.1 Hz untermauert (in **4bf** tragen die entsprechenden J_{CH} 129.4 bzw. 131.8 Hz).

Die Konstitution **8a** folgt aus den analytischen Daten, dem ^1H -NMR-Spektrum, der Abwesenheit der charakteristischen langwelligen Bande von **4** und dem Fehlen von Carbonsäureeigenschaften.

Die Zuordnung der Konfigurationen **d** und **e** erfolgte über die 270-MHz- ^1H -NMR-Spektren. Das bei $\delta = 1.85$ absorbierende Proton aus der CH_2 -Gruppe des Hauptstereoisomeren des Paares **4bd** – **4be** weist außer der geminalen Kopplung von 14 Hz zwei weitere Kopplungen von 9.5 und 8.3 Hz auf, die aufgrund ihrer Größe beide nur vicinal antiperiplanaren Anordnungen zugeordnet werden können, wenn man dem Sechsring die unausweichliche Halbsesselkonformation zugrundelegt. Hieraus ergibt sich die Konformation **A**, nicht **B**, und die *cis*-Konfiguration **4bd** für dieses Isomere; das Nebenstereoisomere muß daher, und da beide Isomere sich durch saure Katalyse ineinander umwandeln, das *trans*-Isomere **4be** sein. Für die Paare **5bd** – **e** und **5cd** – **e** ergibt sich die Zuordnung in der gleichen Weise. Für das Paar **4cd** – **e** wurde die Zuordnung aufgrund von Analogien in den ^1H -NMR-Spektren und in den Mengenverhältnis-

sen **d**: **e** zu den vorigen drei Paaren getroffen. Tab. 3 faßt die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **4** und **5** zusammen.



Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **4** und **5** (ohne Berücksichtigung von Methyl-, Ethoxy- und aromatischen Protonen, deren Signale der Erwartung entsprechen)

	δ -Werte in CDCl_3		$J_{x,y}$ -Werte (Hz) für $x,y =$									
	R^1	R^2	H^1	H^2	H^3	H^4	1,2	1,3	1,4	2,3	2, $\text{R}^{1,2}$	3, $\text{R}^{1,2}$
4af	—	—	2.55	2.20	1.78	—	6	11	—	14	—	—
4bd	—	5.32	2.70	1.99	1.85	2.70	6	9.5	—	14	2.7	8.3
4be	5.49	—	2.70	1.90	1.82	2.57	6	9	5	14	4.5	3
4bf	—	—	2.74	2.09	1.76	2.85	6	11.5	4	13	—	—
5bd	—	5.10	2.74	2.00	1.78	2.64	6.2	10.5	4.5	14	2.1	8.7
5be	5.36	—	2.72	1.87	1.87	2.48	$\Sigma = 15$	—	5	—	$\Sigma = 7.5$	—
5bf	—	—	≈ 2.72	2.10	1.76	≈ 2.72	6.5	10.5	—	14	—	—
4cd	—	5.45	3.90	2.35	2.13	—	7	7.5	—	14	2.5	7
4ce	5.40	—	3.97	2.27	2.05	—	6.5	7	—	14	5.5	2
4cf	—	—	3.90	2.40	2.05	—	6	10	—	14	—	—
5cd	—	5.24	3.87	2.47	2.03	—	7	9.5	—	14	2.2	8
5ce	5.18	—	3.96	2.22	2.02	—	6	7.2	—	14.4	6.4	2.6
5cf	—	—	3.94	2.43	2.09	—	6.4	10.6	—	14	—	—

An den Kopplungskonstanten $J_{x,y}$ in Tab. 3 fallen einige Einzelheiten auf, die weitere Schlüsse auf die Konformationen erlauben.

Erstens zeigt $J_{1,4}$ mit 4.5–5 Hz, daß H^4 (im Isopropylrest) und H^1 nicht, wie zunächst erwartet, antiperiplanar, sondern synclinal zueinander angeordnet sind (so wie dies in den Formelzeichnungen **A** und des Restes R dargestellt ist). Diese Ausnahme muß auf eine Pressung der Isopropylgruppe mit der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zurückgehen; die Isopropylgruppe weicht der Pressung dadurch aus, daß sie der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe H^4 statt einer Methylgruppe zukehrt. In der Tat ist **4af**, wo statt Isopropyl *t*-Butyl steht, welches der Pressung nicht auf diese Weise ausweichen kann und der Verbindung deswegen Spannung auferlegen muß, viel labiler gegen sauer katalysierte Zersetzung als **4bf**. (Das gleiche findet man mit **5af** vs. **5bf**.) **4bf** ist wiederum labiler als **4cf**, dessen Phenylgruppe „schlanker“ als die Isopropylgruppe ist.

Zweitens sollte $J_{2,R}$ in der **e**-Reihe (**4be**, **5be**, **4ce**, **5ce**) unter Zugrundelegung der Konformation **A**, in der H^2 und der Ringsauerstoff zueinander antiperiplanar angeordnet sind, aufgrund der Booth-Regel höchstens 3 Hz betragen. Tatsächlich sind es 4.5–6.4 Hz. $J_{3,R}$, ähnlich der Booth-Regel unterworfen, zeigt die zu erwartenden 2–3 Hz. Konformation **B** führt ebenfalls in Widerspruch, denn nun sollte eine der beiden fraglichen Kopplungen ($J_{2,R}$) > 8 Hz betragen (antiperiplanare Anordnung), was

nicht der Fall ist. Zwanglos erklären sich jedoch alle $^1\text{H-NMR}$ -Daten der *e*-Reihe, wenn man annimmt, daß in dieser Reihe ein Gleichgewicht zwischen beiden Konformationen **A** und **B** vorliegt.

Im Fall **4be** überwiegt offenbar die Konformation **A** im Gleichgewicht, während bei **4ce** und **5ce** beide Konformationen etwa gleichwertig sein dürften. Die Reihen **d** und **f** liegen, mit Ausnahme von **4cd** (s. u.), ausschließlich als **A** vor. Diese Verhältnisse spiegeln sich auch im δ -Wert von H^4 wider: Wo Konformation **B** beiträgt (**4be** und **5be**), die R und H^1 gegenüber **A** abgetauscht und daher H^4 aus dem „Kantenbereich“ des π -Systems, insbesondere der C = O-Gruppe, herausgehoben hat, weist H^4 deutlich niedrigere δ -Werte auf als in den entsprechenden **d** und **f**-Verbindungen.

Daraus, daß die *e*-Formen gegenüber den *d*-Formen im Gleichgewicht begünstigt sind (Zahlenverhältnisse s. o.) und etwa zur Hälfte bis überwiegend in der Gleichgewichtskonformation **A** vorliegen, während die *d*-Formen praktisch vollständig in ihr vorliegen, folgt das bemerkenswerte Ergebnis, daß die pseudoaxiale Position einer Ethoxygruppe (R^2 in **A**) gegenüber der pseudoäquatorialen (R^1 in **A**) um etwa 1.7 – 2.7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ an Freier Enthalpie begünstigt ist. Dies ist ein Beispiel eines „anomeren Effekts“²⁰. Auch folgt, daß für Phenyl die „pseudoaxiale“ Position (R in **B**) gegenüber der „pseudoäquatorialen“ (R in **A**) etwas begünstigt ist, während für Isopropyl nur wenig Unterschied besteht. (Hierbei dürfte die erwähnte Pressung mit der C = O-Gruppe in der pseudoäquatorialen Position eine Rolle spielen.) Jedoch ist die gleichzeitige pseudoaxiale Anordnung zweier Gruppen (Ethoxy und Isopropyl/Phenyl), offenbar wegen der gegenseitigen Pressung dieser Gruppen, klar ungünstiger als die pseudoäquatoriale Anordnung beider Gruppen.

Nur bei **4cd**, als einziger aller *d*- und *f*-Formen, scheint auch die doppelt pseudoaxiale Konformation (**B**) im Gleichgewicht neben der doppelt pseudoäquatorialen (**A**), wenn auch untergeordnet, vorzuliegen. Dies ist daraus zu entnehmen, daß $J_{1,3}$ und $J_{3,R}$ von **4cd** mit 7.5 bzw. 7 Hz deutlich niedriger als die entsprechenden Werte der anderen Verbindungen der *d*-Reihe (**4bd**, **5bd**, **5cd**) wie auch der *f*-Reihe liegen und nicht mehr rein antiperiplanaren Anordnungen der beteiligten Wasserstoffatome entsprechen. Die Ausnahmestellung von **4cd** ist weitgehend erklärlich: Mit **f** statt **d** fällt der Übergang pseudoäquatorial \rightarrow pseudoaxial der Alkoxygruppe als Triebkraft (s. o.) für die Einnahme der Konformation **B** weg. Mit **b** ist diese Konformation ebenfalls ungünstiger als mit **c**, wie dem obigen Vergleich Isopropyl/Phenyl zu entnehmen ist. Daß sie mit **5** ebenfalls ungünstiger als mit **4** ist, könnte darin begründet sein, daß Dreiding-Modellen zufolge in **A** die Phenylgruppe in **4** stärker in der Ebene des π -Systems und damit näher an der C = O-Gruppe liegt, was Pressungen bedingt (s. o.), als in **5**; doch wollen wir diese Frage offen lassen.

Experimenteller Teil

Die Substanzen **2b** und **2c**⁵) sowie **6a** und **6b**²¹) stellen wir nach den Literaturangaben dar.

Schmelzpunkte: Kofler-Heiztisch; unkorrigiert. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte Bruker HX-60-E (60 MHz), Varian HA 100 (100 MHz) und Bruker WH 270 (270 MHz). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Gerät Bruker WH 270. – IR- und UV-Spektren: Geräte der Fa. Perkin-Elmer. – Analysen: Fa. Dornis und Kolbe, 4330 Mülheim a. d. Ruhr.

Darstellung der 2-Alkyliiden-1,3-indandione (1a, b, c): Die folgende allgemeine Verfahrensweise, die sich eng an Lit.²²⁾ anlehnt, gab verhältnismäßig reine Produkte. 14.6 g (100 mmol) 1,3-Indandion, 150 mmol entsprechender Aldehyd, 1.3 g Ammoniumacetat und 3 ml Eisessig in 200 ml Chloroform werden 2.5 h unter Rückfluß und Verwendung eines Wasserabscheiders erwärmt. Nach dieser Zeit scheidet sich kein Wasser mehr ab. Die dunkelrote Lösung wird mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der nach Abziehen des Chloroforms verbleibende dunkelrote, z. T. kristalline, Sirup wird aus einem Kugelrohr bei ca. 0.02 Torr destilliert, wobei **1a** und **b** bei ca. 120 °C, **1c** bei ca. 180 °C übergehen. Das kristalline Destillat wird bis zur Schmelzpunkt Konstanz mehrmals umkristallisiert.

2-(2,2-Dimethylpropyliden)-1,3-indandion (1a): Aus Pivalaldehyd. Farblose Kristalle (aus Methanol/Wasser), Schmp. 83–84 °C. Reinausb. 13.2 g (62%). – IR (CCl₄): 2960, 2870, 1730, 1690, 1627, < 1400 cm⁻¹. – UV (Hexan): λ_{max} (log ε) = 374 (1.90), 308 (3.62), 299 (3.64), 270 (sh), 249 nm (4.60). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 (s, CH₃), 7.43 (s, =CH), 7.82 und 7.97 (quasi-A₂B₂-System, C₆H₄).

C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59

Gef. C 78.51 H 6.73 Molmasse 213 (kryoskop. in Benzol)

2-(2-Methylpropyliden)-1,3-indandion (1b): Aus Isobutyraldehyd. In reinstem Zustand farblose, sonst meist blaßgelbe Kristalle (aus Methanol/Wasser), Schmp. 57–59 °C (Lit.²¹⁾ 55–57 °C), Reinausb. 10.7 g (53%). – IR (CCl₄): 3070, 2960, 2925, 2860, 1720, 1680, 1635, < 1400 cm⁻¹. – UV (Hexan): λ_{max} (log ε) = 373 (1.94), 309 (3.53), 299 (3.7), 267 (sh), 249 nm (4.65). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (d, J = 7 Hz, CH₃), 4.03 (d, J = 10.5 Hz, eines Septetts, J = 7 Hz, allylisches CH), 7.17 (d, J = 10.5 Hz; =CH), 7.83 und 7.98 (quasi-A₂B₂-System, C₆H₄).

C₁₃H₁₂O₂ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 78.03 H 6.06

2-Benzyliden-1,3-indandion (1c): Aus Benzaldehyd. Gelbe Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 156–160 °C (Lit.²³⁾ 150–151 °C). Reinausb. 10.5 g (45%). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 407 (2.74), 342 (4.56), 240 nm (4.59). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.50 (m, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.73 und 7.98 (quasi-A₂B₂-System, C₆H₄), 7.80 (s, =CH), 8.25 (m, *o*-Ph).

Allgemeine Methode zur Darstellung der Addukte 4, 5 und 7: Gereinigter und absolutierter (z. B. durch eine Aluminiumoxid-Säule filtrierter) Ether wird verwendet. Einer Lösung von 50 mmol **1**, **2** oder **6** in 100 ml Ether wird bei Raumtemp. unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von 75 mmol **3** in 50 ml Ether zugefügt.

*4-tert-Butyl-3,4-dihydro-2,2-dimethoxyindeno[1,2-*b*]pyran-5(2H)-on (4af):* Aus 10.7 g **1a** und 6.6 g **3f**. Die tiefgelbe Reaktionslösung wird sofort auf –20 °C gekühlt, über Nacht bei dieser Temp. gehalten, bei 11 Torr unter Feuchtigkeitsausschluß unterhalb von Raumtemp. auf die Hälfte eingengt und mit Pentan versetzt. Bei –70 °C fallen gelbe Kristalle aus. Schmp. 76–78 °C, Ausb. 9.3 g (62%). – IR (CHCl₃): 2935, 2855, 1681, 1556, < 1400 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 392 (2.83), 300 (2.81), 249 (4.58), 240 nm (4.58). – ¹H-NMR: siehe theoret. Teil.

C₁₈H₂₂O₄ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33

Gef. C 71.10 H 7.85 Molmasse 289 (vaporimetr. in Benzol), 302 (MS)

Versucht man, statt nach obiger Methode zu verfahren, das nach Eindampfen der Reaktionslösung erhaltene rohe **4af** aus Hexan in der Wärme ohne Feuchtigkeitsausschluß umzukristallisieren, so erhält man *3-(1,3-Dioxo-2-indanyl)-4,4-dimethylpentansäure-methylester (8a)* in Form farbloser, in Hexan schwerlöslicher Nadeln. Schmp. 110–112 °C (aus Ether/Petrolether).

IR (KBr): 2950, 1778, 1738, 1725, < 1400 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (log ε) = 301 (2.82), 288 (2.89), 248 nm (3.97). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0 (s, C(CH₃)₃), 2.48 (BB'-Teil eines ABB'-

Systems, 3-H und 1 2-H), 2.79 (A-Teil des ABB'-Systems, $|J_{AB} + J_{AB'}| = 5$ Hz, 1 2-H), 3.16 (s, HC(CO)₂), 3.2 (s, OCH₃), 7.64 (m, 2 Aromaten-H), 7.74, 7.83 (je ein m, je 1 Aromaten-H).

C₁₇H₂₀O₄ (288.3) Ber. C 70.81 H 6.99

Gef. C 70.84 H 7.26 Molmasse 288 (MS)

3,4-Dihydro-4-isopropyl-2,2-dimethoxyindeno[1,2-b]pyran-5(2H)-on (4bf): Aus 10.0 g **1b** und 6.6 g **3f**. Die gelbe Reaktionslösung wird noch 30 min bei Raumtemp. belassen. Abziehen des Ethers und des überschüssigen **3f** bei 11 Torr unter Feuchtigkeitsausschluß gibt einen gelben Sirup, der nach einiger Zeit kristallisiert. Der Sirup, in Hexan in der Wärme gelöst, liefert beim Abkühlen gelbe Kristalle. Schmp. 67–69°C, Ausb. 12.4 g (86%).

IR (KBr): 2950, 2865, 2832, 1680, 1618, 1575, < 1500 cm⁻¹. – UV (Hexan): λ_{\max} (log ϵ) = 385 (2.87), 295 (2.72), 246 (4.65), 238 (4.65), 230 nm (sh). – ¹H-NMR: siehe theoret. Teil. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 192.8 (s, C=O), 171.8 (t, J = 6.7 Hz, = C–O), 137.3 (t, J = 7.3 Hz, quart. aromat. C), 133.1 (t, J = 6.5 Hz, quart. aromat. C), 131.8 (dd, J = 157.6, 6.7 Hz, aromat. CH), 129.6 (dd, J = 159.6, 6.1 Hz, aromat. CH), 120.9 (dd, J = 164.6, 7.3 Hz, aromat. CH), 117.1 (dd, J = 163.6, 7.9 Hz, aromat. CH), 117.0 (Septett, J = 3.5 Hz, CO₃), 111.0 (t, J = 6.7 Hz, olefin. C=(CO)), 50.6, 49.1 (je ein q, J = 144.4 Hz, 2 × OCH₃), 34.5 (d, J = 131.8 Hz, eines Septetts, J = 4.3 Hz, C-4), 26.9 (verbreitetes d, J = 130 Hz, Isopropyl-CH), 26.2 (tt, J = 129.4, 5.5 Hz, CH₂), 20.0 (q, J = 125 Hz, eines Quintetts, J = 5.5 Hz, 1 Isopropyl-CH₃), 16.8 (qq, J = 124.9, 4.9 Hz, 1 Isopropyl-CH₃).

C₁₇H₂₀O₄ (288.3) Ber. C 70.81 H 6.99 O 22.20

Gef. C 70.88 H 7.20 O 22.10 Molmasse 288 (MS)

3,4-Dihydro-2,2-dimethoxy-4-phenylindeno[1,2-b]pyran-5(2H)-on (4cf): Aus 11.6 g **1c** und 6.6 g **3f**. Die gelbe Reaktionslösung wird noch 24 h bei Raumtemp. belassen, dann bei 11 Torr eingengt. Nach Zufügen von Pentan kristallisiert **4cf** bei –20°C gelb aus. Schmp. 99–101°C, Ausb. 13.0 g (80.4%). – IR (KBr): 2950, 2845, 1700, 1630, 1590, < 1500 cm⁻¹. – UV (Chloroform): λ_{\max} (log ϵ) = 397 (2.9), 313 (2.7), 249 nm (4.53). – ¹H-NMR: siehe theoret. Teil.

C₂₀H₁₈O₄ (322.3) Ber. C 74.52 H 5.63 O 19.85

Gef. C 74.98 H 5.97 O 19.15 Molmasse 322 (MS)

cis-7-Ethoxy-6,7-dihydro-5-isopropyl-2,2-dimethyl-2H,4H,5H-pyran[2,3-d]-1,3-dioxin-4-on (oder cis-9-Ethoxy-7-isopropyl-3,3-dimethyl-2,4,10-trioxabicyclo[4.4.0]dec-1(6)-en-5-on) (5bd): Aus 10.0 g **2b** und 5.4 g **3d**. Die farblose Reaktionslösung wird noch 30 min unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. belassen, dann unter diesen Bedingungen bei 11 Torr eingengt. Durch Kühlen auf –20°C erhält man ein farbloses Kristallinat, welches aus Ether umkristallisiert wird. Schmp. 86–88°C (im zugeschmolzenen Rohr), Ausb. 4.3 g (32%). – IR (KBr): 2970, 2925, 2870, 1716, 1622, < 1500 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 253 nm (3.95). – ¹H-NMR: siehe theoret. Teil.

C₁₄H₂₂O₅ (270.3) Ber. C 62.20 H 8.20

Gef. C 62.25 H 8.10 Molmasse 271 (vaporimetr. in Aceton)

6,7-Dihydro-5-isopropyl-7,7-dimethoxy-2,2-dimethyl-2H,4H,5H-pyran[2,3-d]-1,3-dioxin-4-on (oder 7-Isopropyl-9,9-dimethoxy-3,3-dimethyl-2,4,10-trioxabicyclo[4.4.0]dec-1(6)-en-5-on) (5bf): Ausb. 10.0 g **2b** und 6.6 g **3f**. Die farblose Reaktionslösung wird sofort unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. und 11 Torr eingengt. Durch Kühlen auf –20°C kristallisiert **5bf** farblos aus. Schmp. 94–96°C (im geschmolzenen Rohr). Ausb. 7.2 g (41%). – IR (KBr): 2950, 2850, 1715, 1630, < 1500 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{\max} (log ϵ) = 251 nm (3.89). – ¹H-NMR: siehe theoret. Teil.

C₁₄H₂₂O₆ (286.3) Ber. C 58.73 H 7.75

Gef. C 58.64 H 7.66 Molmasse 285 (vaporimetr. in Aceton), 286 (MS)

cis- bzw. *trans*-7-Ethoxy-6,7-dihydro-2,2-dimethyl-5-phenyl-2H,4H,5H-pyrano[2,3-d]-1,3-dioxin-4-on (oder *cis-* bzw. *trans*-9-Ethoxy-3,3-dimethyl-7-phenyl-2,4,10-trioxabicyclo[4.4.0]dec-1(6)-en-5-on) (**5cd** bzw. **5ce**): Die Lösung von 2.32 g **2c** in 100 ml **3d** wurde unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0 °C und 11 Torr eingedampft. Der farblose glasige Rückstand war nach Ausweis des ¹H-NMR **5cd** und **5ce** im Verhältnis 3:1. Kristallisation aus Ether bei -20 °C gab 0.46 g farblose klebrige Kristalle. Der Eindampfrückstand der Mutterlauge war farblos, glasig und hauptsächlich **5cd**. Die Kristalle, erneut aus Ether kristallisiert, gaben 0.20 g (7%) **5ce**. Schmp. 110–111 °C (im zugeschmolzenen Rohr). – IR (KBr): 2970, 2920, 2860, 1715, 1630, < 1500 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 251 nm (3.97). – ¹H-NMR: siehe theoret. Teil.

C₁₇H₂₀O₅ (304.3) Ber. C 67.09 H 6.62

Gef. C 67.29 H 6.85 Molmasse 310 (vaporimetr. in Aceton)

7,7-Dimethoxy-6,7-dihydro-2,2-dimethyl-5-phenyl-2H,4H,5H-pyrano[2,3-d]-1,3-dioxin-4-on (oder 9,9-Dimethoxy-3,3-dimethyl-7-phenyl-2,4,10-trioxabicyclo[4.4.0]dec-1(6)-en-5-on) (**5cf**): Aus 11.6 g **2c** und 6.6 g **3f**. Sofortiges Einengen der Reaktionslösung unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. und 11 Torr und Abkühlen auf -20 °C führt zum Auskristallisieren des farblosen **5cf**. Schmp. 103–105 °C (im zugeschmolzenen Rohr). Ausb. 9.7 g (61%). – IR (KBr): 2990, 2940, 2860, 1725, 1630, < 1500 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{max} (log ε) = 250 nm (3.83). – ¹H-NMR: siehe theoret. Teil.

C₁₇H₂₀O₆ (320.3) Ber. C 63.74 H 6.29

Gef. C 63.70 H 6.11 Molmasse 315 (vaporimetr. in Benzol), 320 (MS)

Bei Versuchen, in gleicher Weise **2a** mit **3f** umzusetzen, wurde stets nur das zu **8** analoge Zeretzungsprodukt isoliert: 1.90 g (9 mmol) **2a**⁵, gelöst in 20 ml Ether, wurden mit 1.18 g (13.4 mmol) **3f**, gelöst in 5 ml Ether, versetzt. Die farblose Reaktionslösung gab nach Eindampfen bei Raumtemp. und 11 Torr unter tunlichstem Feuchtigkeitsausschluß einen glasigen Rückstand, der nach Ausweis des ¹H-NMR unreines **5af** enthielt. Kristallisation aus Diisopropylether gab 3-(2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan-5-yl)-4,4-dimethylpentansäure-methylester. Schmp. 97–98 °C, Ausb. 0.28 g (11%). – IR (KBr): 2955, 2885, 1777, 1735, 1725, < 1500 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.01 (s, C(CH₃)₃), 1.79 (s, O₂C(CH₃)₂), 2.56 (A-Teil eines ABB'-Systems, |J_{AB} + J_{AB'}| = 12 Hz, 1H von CH₂), 3.01 (BB'-Teil des ABB'-Systems, 3-H und 1H von CH₂), 3.48 (s, (OC)₂CH), 3.60 (s, OCH₃).

C₁₄H₂₂O₆ (286.3) Ber. C 58.73 H 7.75

Gef. C 58.85 H 7.80 Molmasse 283 (vaporimetr. in Benzol)

4-tert-Butyl-2,2-dimethoxy-1,1-cyclobutandicarbonitril (**7a**): Aus 6.7 g **6a** und 6.6 g **3f**. Die Reaktionslösung wird 3 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß belassen und anschließend unter diesen Bedingungen bei 11 Torr auf die Hälfte eingengt. Zugabe von Hexan führt zu einem gelblichen Niederschlag, der mehrfach aus Ether/Hexan umkristallisiert wird. Farblose Kristalle, Schmp. 38–42 °C, Ausb. 5.2 g (46%). – UV (Hexan): λ_{max} < 240 nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (s, C(CH₃)₃), 2.26 (A-Teil eines ABB'-Systems, |J_{AB} + J_{AB'}| = 0, 1H von CH₂), 2.45 (BB'-Teil des ABB'-Systems, Cyclobutan-CH und 1H von CH₂), 3.38, 3.39 (je ein s, 2 OCH₃).

C₁₂H₁₈N₂O₂ (222.3) Ber. C 64.84 H 8.16 N 12.60

Gef. C 65.12 H 7.88 N 12.76 Molmasse 228 (vaporimetr. in Benzol)

4-Isopropyl-2,2-dimethoxy-1,1-cyclobutandicarbonitril (**7b**): Aus 6.0 g **6b** und 6.6 g **3f** wie vorstehend. Farblose Kristalle, Schmp. 39–44 °C, Ausb. 6.8 g (65%). – UV (Hexan): λ_{max} < 240 nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93, 1.08 (je ein d, J = 6.5 Hz, C(CH₃)₂), 1.91 (d, J = 11 Hz, eines Septetts, J = 6.5 Hz, Isopropyl-CH), 2.02 (dd, J = 12, 10.5 Hz, 1H von CH₂), 2.22 (ddd, J = 11, 10.5, 8.5 Hz, Cyclobutan-CH), 2.57 (dd, J = 12, 8.5 Hz, 1H von CH₂), 3.36, 3.38

(je ein s, 2 OCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 113.2 (dd, *J* = 5.5, 3 Hz, 1 C≡N), 111.9 (d, *J* = 7.3 Hz, 1 C≡N), 99.4 (Septett, *J* = 4.3 Hz, O₂C), 50.3, 50.2 (je ein q, *J* = 144 Hz, 2 OCH₃), 44.6 (verbreitertes d, *J* = 139.1 Hz, Cyclobutan-CH), 41.3 (t, *J* = 12.2 Hz, Dicyan-C), 34.9 (tt, *J* = 139.8, 6.5 Hz, CH₂), 31.6 (verbreitertes d, *J* = 127 Hz, Isopropyl-CH), 19.7, 18.7 (je ein verbreitertes q, *J* = 127 Hz, 2 Isopropyl-CH₃).

C₁₁H₁₆N₂O₂ (208.3) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45

Gef. C 63.38 H 7.70 N 13.49

Molmasse 209 (vaporimetr. in Benzol), 208 (MS)

1,2,3,4,7,7-Hexachlor-5-ethoxybicyclo[2.2.1]heptan: 136.5 g (500 mmol) Hexachlorcyclopentadien und 36 g (500 mmol) **3d** wurden 2 Tage unter Rückfluß erwärmt. Destillation des dickflüssigen rotbraunen Produkts bei 1 Torr gab 67.1 g Hexachlorcyclopentadien, Sdp. 74 – 82 °C, und 28.3 g vom Sdp. 110 – 118 °C. Redestillation der zweiten Fraktion bei 1 Torr gab 23.3 g einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 115 – 125 °C, nach Ausweis des GC zu 96% einheitlich mit 4% Hexachlorcyclopentadien. Ausb. 13.5%.

IR (Chloroform): 2970, 2940, 2885, 1770, 1610 cm⁻¹. – UV (Hexan): λ_{max} < 220 nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 1.95 (dd, *J* = 12.5, 2.5 Hz, 1 H der Ring-CH₂), 2.86 (dd, *J* = 12.5, 7.5 Hz, 1 H der Ring-CH₂), 3.58, 3.83 (je ein d, *J* = 9 Hz, eines q, *J* = 7 Hz, OCH₂), 4.45 (dd, *J* = 7.5, 2.5 Hz, CH).

C₉H₈Cl₆O (344.9) Ber. C 31.34 H 2.34 Cl 61.68 Gef. C 28.96 H 2.36 Cl 64.03

Molmasse 335 (vaporimetr. in Benzol),

342 – 354 (MS; Ber. für C₉H₈³⁵Cl₆O 342; für C₉H₈³⁷Cl₆O 354)

Kinetik der Reaktion 1b + 3f → 4bf. Die Reaktion wurde anhand der Absorptionsbande von **4bf** bei 391 nm verfolgt. Spektrometer: UV-Spektrometer HRS 4001 C der Fa. S. M. Brückl, München, mit speziell vergrößertem Probenraum, um Tieftemperaturküvetten aufnehmen zu können. Küvetten: Suprasil, Durchmesser 2 cm, Schichtdicke 1 cm, Vol. 2.5 ml, evakuierbar, mit einem Aufsatz, der Temperaturmessung mittels Cu-Konstantan-Thermoelement in der Lösung und Durchleiten von Inertgas gestattet. Temperierung: mit Hilfe von N₂-Kaltgas aus flüss. N₂. Einzelheiten sind früher beschrieben worden²⁴), die verwendete Regelvorrichtung wird in einer kommenden Veröffentlichung beschrieben werden²⁵). Registrierung: Kontinuierliche Aufzeichnung der Extinktion bei der gewünschten Wellenlänge (hier 391 nm) und der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit mit Zweikanalschreiber BD9 der Fa. Kipp & Zonen. Lösungsmittel: Toluol über Na-K-Legierung in einer Kreislaufapparatur, Acetonitril über Molekularsieb getrocknet. Handhabung unter Argon.

Die Ausgangskonzentrationen betragen $2.5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ M an **1b** und $2.5 \cdot 10^{-2}$ – 0.8 M (in Toluol) bzw. 0.2 – 0.8 M (in Acetonitril) an **3f**. Pro Temperatur und Lösungsmittel wurden 2 bis 4 kinetische Versuche ausgeführt. Jeder Versuch wurde bis zu 80% Umsatz verfolgt. Auswertung der erhaltenen kontinuierlichen Umsatzkurven zeigte nur unbedeutende Schwankungen der erhaltenen *k*-Werte an beliebigen Punkten ein und derselben Umsatzkurve, hingegen größere von einem kinetischen Versuch zum anderen; die erhaltenen Standardabweichungen sind deshalb ausschließlich durch die letzteren bestimmt.

Kinetik der Reaktion 6b + 3f → 7b: Die Reaktion wurde anhand der vollständig getrennten Protonensignale der Komponenten **6b**, **3f**, **7b** und der in der verwendeten Probe von **3f** enthaltenen Verunreinigungen im 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum verfolgt. Die Integrale der Signale erwiesen sich als untereinander und mit den Einwagen konsistent und damit als zur Auswertung geeignet. Die Ausgangskonzentrationen betragen 0.0625 – 0.25 M an **6b** und 0.04 – 0.3 M (um Verunreinigungen bereinigt) an **3f**; es wurden stets äquimolare Konzentrationen angestrebt. Ein kinetischer Versuch im thermostatierten Probenkopf des Spektrometers dauerte mehrere Stunden, bis

ca. 60% Umsatz erreicht war; während dieser Zeit wurden außer der Messung zu Beginn in der Regel vier Messungen vorgenommen. Pro Lösungsmittel und Temperatur wurden 1–5 kinetische Versuche ausgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Temperatur betrug $\pm 1^\circ$.

Literatur

- 1) 33. Mitteil.: *J. Leitich, H. Partale und O. E. Polansky*, Chem. Ber. **112**, 3293 (1979).
- 2) *C. W. Smith, D. G. Norton und S. A. Ballard*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5267 (1951); *R. I. Longley und W. S. Emerson*, ebenda **72**, 3079 (1950); *S. M. McElvain, E. R. Degginger und J. D. Behun*, ebenda **76**, 5736 (1954).
- 3) Übersicht: *G. Desimoni und G. Tacconi*, Chem. Rev. **75**, 651 (1975).
- 4) *F. J. Kunz und O. E. Polansky*, Monatsh. Chem. **100**, 95 (1969).
- 5) *P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely*, Monatsh. Chem. **95**, 53 (1964); *G. Swoboda* (geb. *Adamecz*), *J. Swoboda und F. Wessely*, ebenda **95**, 1283 (1964).
- 6) *S. Penades, H. Kisch, K. Tortschanoff, P. Margaretha und O. E. Polansky*, Monatsh. Chem. **104**, 447 (1973).
- 7) *P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely*, Tetrahedron, Suppl. **8**, 463 (1966).
- 8) *P. Schuster, A. Stephen, O. E. Polansky und F. Wessely*, Monatsh. Chem. **99**, 1246 (1968).
- 9) *R. Huisgen und R. Schug*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7819 (1976).
- 10) *R. Huisgen*, Acc. Chem. Res. **10**, 117 (1977); *G. Steiner und R. Huisgen*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5056 (1973).
- 11) *R. Huisgen*, Acc. Chem. Res. **10**, 199 (1977); *R. Huisgen, R. Schug und G. Steiner*, Angew. Chem. **86**, 47, 48 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 80, 81 (1974).
- 12) *R. Huisgen und G. Steiner*, Tetrahedron Lett. **1973**, 3763.
- 13) *K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann*, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963); *C. Reichardt*, Angew. Chem. **91**, 119 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 98 (1979).
- 14) *G. Schwarzenbach und E. Felder*, Helv. Chim. Acta **27**, 1701 (1944).
- 15) *R. G. Pearson und R. L. Dillon*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2439 (1953).
- 16) „Degree of concert“ nach *W. v. E. Doering*, Vorträge 1977.
- 17) *R. E. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre und L. Salem*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2190 (1976).
- 18) *J. Sauer*, Angew. Chem. **79**, 76 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 16 (1967); *R. Sustumann*, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).
- 19) *C. M. Harris, J. J. Cleary und T. M. Harris*, J. Org. Chem. **39**, 72 (1974).
- 20) *S. J. Angyal*, Angew. Chem. **81**, 172 (1969), und zwar S. 176–177; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 157 (1969); *D. H. R. Barton und W. D. Ollis*, Comprehensive Organic Chemistry, Bd. 5, S. 693–695, Pergamon Press, Oxford 1979.
- 21) *H. Kisch, O. E. Polansky und P. Schuster*, Tetrahedron Lett. **1969**, 805.
- 22) *A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wyckoff und E. Hardenbergh*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3452 (1941).
- 23) *W. Wislicenus und A. Kötzle*, Liebigs Ann. Chem. **252**, 73 (1889).
- 24) *E. Koch*, Chem.-Ing.-Tech. **37**, 1004 (1965).
- 25) *E. Koch und B. Stilkerieg*, Thermochim. Acta, in Vorbereitung.