

## Cycloadditionen von Homodienen

Rainer Herges und Ivar Ugi\*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 19. Juli 1985

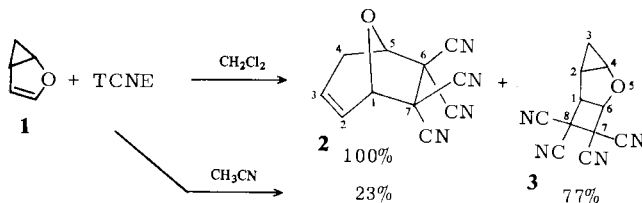
In schwach polaren Lösungsmitteln reagiert Homofuran **1** mit Tetracyanethylen (TCNE) ausschließlich und quantitativ zum Siebenring-Addukt **2**<sup>1,2</sup>. Diese  $[(\sigma_2 + \pi_2) + \pi_2]$ -Cycloaddition entspricht einer Diels-Alder-Reaktion, bei der eine der Doppelbindungen durch einen Cyclopropanring ersetzt ist. In polaren Lösungsmitteln dagegen entsteht neben **2** vorwiegend das  $[\pi_2 + \pi_2]$ -Addukt **3**. Zur Ermittlung des Mechanismus der Reaktionen wurden Abfangexperimente unternommen. Mit Methanol läßt sich lediglich die Zwischenstufe der  $[2 + 2]$ -Addition quantitativ abfangen. Die Bildung des  $[4 + 2]$ -Adduktes wird durch das Abfangreagenz nicht beeinflußt. In Acetonitril beträgt die Halbwertszeit der 1,4-dipolaren Zwischenstufe **5** der  $[2 + 2]$ -Addition fast 3 h. Sie ist somit wesentlich stabiler als die Zwischenstufen vergleichbarer Cycloadditionen.

### Cycloadditions with Homodienes

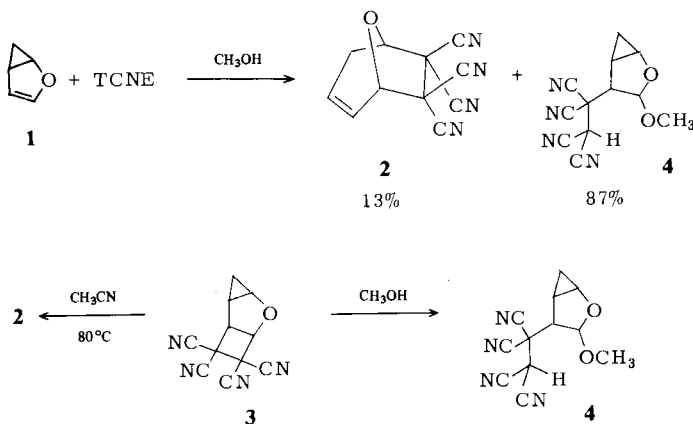
In solvents of low polarity homofuran **1** reacts with tetracyanoethylene (TCNE) to form the seven-membered cycloadduct **2**<sup>1,2</sup> in quantitative yields. This  $[(\sigma_2 + \pi_2) + \pi_2]$  cycloaddition corresponds to a Diels-Alder reaction in which one of the double bonds is replaced by a cyclopropane ring. In solvents of high polarities, however, mainly the  $[\pi_2 + \pi_2]$  adduct **3** is formed, in addition to **2**. In order to examine the mechanisms of both reactions, quenching experiments were carried out. With methanol, only the intermediate of the  $[2 + 2]$  addition is scavenged. The yield of the  $[4 + 2]$  adduct does not depend on the trapping reagent. In acetonitrile the half life of the 1,4-dipolar intermediate **5** of the  $[2 + 2]$  addition is almost 3 h. Thus it is substantially more stable than the intermediates of comparable cycloadditions.

Daß Doppelbindungen oft durch Cyclopropanringe ersetzt werden können, ist ein altbekanntes Prinzip in der organischen Chemie und insbesondere der pericyclischen Reaktionen<sup>3</sup>. Für fast alle klassischen pericyclischen Reaktionen sind Beispiele hierfür bekannt. Im Falle der Diels-Alder-Reaktion scheinen die Dinge allerdings nicht so einfach zu liegen. Trotz zahlreicher Versuche, Dienophile an Homodiene zu addieren, sind nur drei Beispiele solcher  $[(\sigma_2 + \pi_2) + \pi_2]$ -Cycloadditionen bekannt<sup>4–6</sup>. Die meisten Homodiene wie z. B. Vinylcyclopropan reagieren nur mit der Doppelbindung des Dienophils unter Bildung des  $[\pi_2 + \pi_2]$ -Addukts oder unter Umlagerung des primär gebildeten 1,4-Dipols<sup>7,8</sup>.

Homofuran **1** reagiert mit TCNE je nach Polarität des Lösungsmittels gemäß beiden Cycloadditionsschemata. In Chloroform und Methylenchlorid entsteht ausschließlich das  $[4 + 2]$ -Addukt **2**, in Acetonitril dagegen vorwiegend das  $[2 + 2]$ -Addukt **3**.

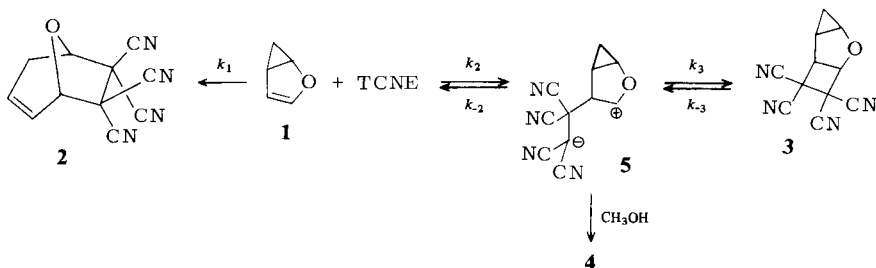


Nach den pericyclischen Auswahlregeln<sup>9)</sup> ist die [4 + 2]-Addition als konzertierte Reaktion thermisch erlaubt und die [2 + 2]-Addition thermisch verboten; sie sollte daher über eine Zwischenstufe verlaufen. Die von der Theorie geforderte Zwischenstufe der [2 + 2]-Addition läßt sich durch Methanol abfangen<sup>10)</sup>, die Bildung des [4 + 2]-Produktes wird dagegen durch das Abfangreagenz nicht beeinflusst.



Erhitzt man das [2 + 2]-Addukt in Methanol, so erhält man ebenfalls sofort und quantitativ das Abfangprodukt **4**. In Acetonitril bildet sich bei  $80^\circ\text{C}$  nach einigen Tagen quantitativ das [4 + 2]-Addukt **2**, über **5** und **1** als Zwischenstufen. Das [4 + 2]-Addukt dagegen bleibt beim Erwärmen in Methanol unverändert.

Insgesamt läßt sich folgendes Reaktionsschema aufstellen:



Während die  $[2 + 2]$ -Addition vollständig reversibel verläuft und ihre 1,4-dipolare Zwischenstufe **5** sowohl von der Produktseite, als auch von der Eduktseite abgefangen werden kann, verläuft die  $[4 + 2]$ -Addition direkt und irreversibel. Verfolgt man die Reaktion in Acetonitril UV-spektroskopisch, so beobachtet man nach einigen Sekunden das Entstehen einer Schwingungsfeinstruktur zwischen 420 und 470 nm, die nach einigen Stunden wieder verschwindet (Abb. 1). Trägt man die Höhen der Schwingungsmaxima gegen die Zeit auf, so erhält man eine Kurve, die innerhalb der Meßgenauigkeit exakt dem Konzentrationsverlauf der Zwischenstufe einer Folgereaktion  $A \rightarrow B \rightarrow C$  entspricht. Weder die Edukte TCNE und **1** noch die Produkte **2** und **3** absorbieren in diesem Bereich. Nur die breite CT-Bande reicht mit ihrem kürzerwelligen Teil bis etwa 425 nm, aber auch sie zeigt keine Schwingungsmaxima. Die Schwingungsfeinstruktur kann damit nur auf die durch die Abfangreaktion mit Methanol bereits nachgewiesene 1,4-dipolare Zwischenstufe **5** zurückzuführen sein.

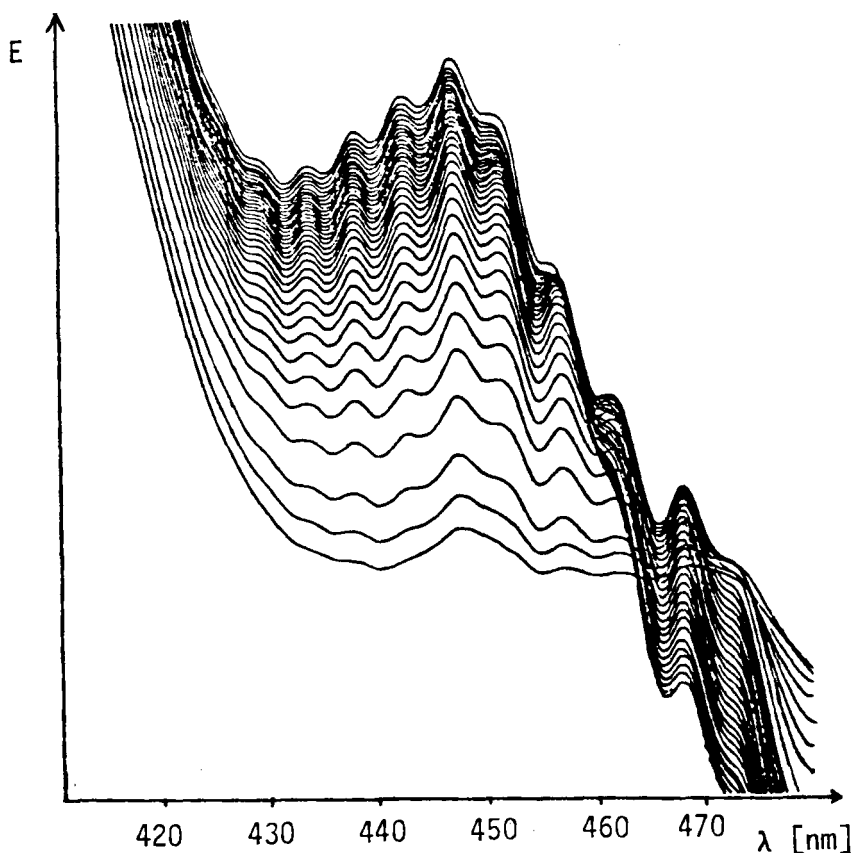


Abb. 1. UV-Spektren des Systems Homofuran **1** (0.5 mmol) und TCNE (0.01 mmol) in Acetonitril (1.3 ml) bei 14°C. Die Spektren wurden im Abstand von 2 min aufgenommen

Die Halbwertszeit für **5** beträgt bei Raumtemperatur fast drei Stunden. Für die ungewöhnliche Stabilität der Zwischenstufe spricht auch die Tatsache, daß sie sich nicht mit Aceton oder Acetonitril zu einem 6-Ring-Addukt abfangen läßt, im Gegensatz zu den dipolaren Zwischenstufen anderer  $[2 + 2]$ -Additionen mit Vinylethern und TCNE<sup>10</sup>. Erklären läßt sich die außerordentliche Stabilität des 1,4-Dipols durch die Delokalisierung der positiven Ladung bis in den Cyclopropanring.

Zusätzlich wird die Zwischenstufe **5** durch polare Lösungsmittel stabilisiert. In Acetonitril ist die Zwischenstufe bereits so stark solvatisiert, daß sie sich mit Methanol weder von der Edukt- noch von der Produktseite **3** abfangen läßt. Da alle Reaktionen des Systems Homofuran/TCNE im Rahmen spektroskopischer Nachweismethoden quantitativ ablaufen und  $k_2 \gg k_{-2}$  und  $k_3 \gg k_{-3}$  ist, lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten aller Teilreaktionen, bis auf  $k_{-2}$  und  $k_{-3}$ , getrennt bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit werden die Energie- und Entropieprofile errechnet (Abb. 2).

Die Aktivierungsentropie der  $[2 + 2]$ -Addition (im ersten Schritt zur Zwischenstufe **5**) liegt mit  $-46.6 \text{ cal}/(\text{mol K})$  im Bereich anderer polarer  $[2 + 2]$ -Cycload-

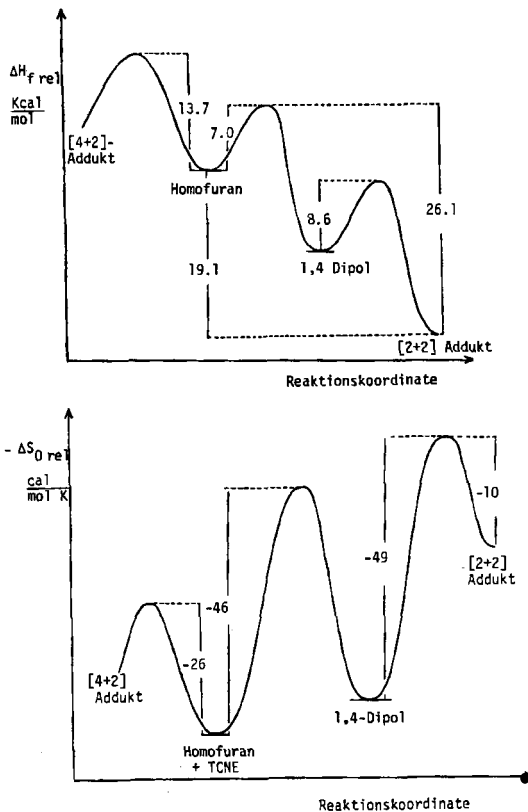
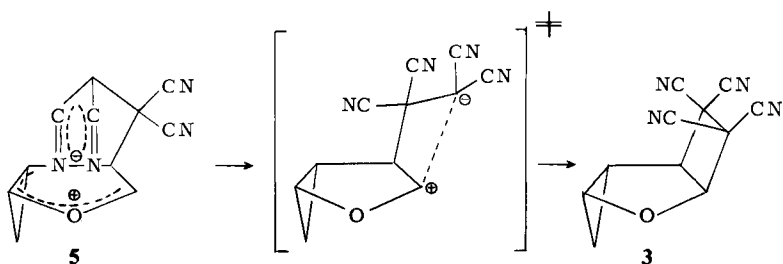
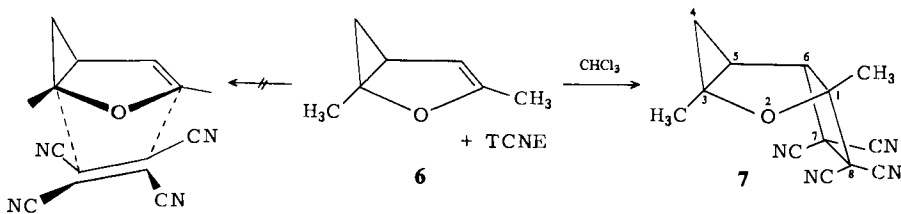


Abb. 2. Enthalpie- und Entropieprofil des Systems Homofuran 1/TCNE

ditionen. Interessant ist die hohe Aktivierungsentropie der Reaktion der Zwischenstufe **5** zum  $[2 + 2]$ -Addukt von  $-49$  cal/(mol K). Vermutlich sind im Zwischenprodukt die positive und die negative Ladung stark miteinander assoziiert. Für den Ringschluß müssen die Ladungen wieder weitgehend getrennt werden, und die kovalente Bindung muß an der „richtigen“ Stelle neu geknüpft werden.



Im Gegensatz zu Homofuran **1** und Homothiophen<sup>1,2)</sup> addiert Dimethylhomofuran **6** auch in unpolaren Lösungsmitteln TCNE ausschließlich zum  $[2 + 2]$ -Addukt **7**.



Vermutlich wird die Annäherung des TCNE durch die Methylgruppe am Cyclopropanring behindert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Kinetik der Cycloaddition mit Tetracyanethylen (TCNE) wurde in einem UV-VIS-Spektrometer Shimadzu UV-210 A und thermostatisierten Küvetten verfolgt. — Meßgeräte: IR: Perkin Elmer 257. — <sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz Bruker WP 200. — <sup>13</sup>C-NMR: 22.6 MHz Jeol JNM-FX 90. — MS: Atlas-CH-5 70 eV.

*8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-6,6,7,7-tetracarbonitril (2)*: In 10 ml Methylenechlorid wurden 256 mg (2.0 mmol) TCNE und 164 mg (2.0 mmol) Homofuran **1** gelöst. Die anfangs tiefrote Lösung entfärbte sich nach etwa 30 min. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 420 mg (100%) **2**, Schmp. 180°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.20 (m,  $J_{3,2} = 10$ ,  $J_{3,4n} = 4$ ,  $J_{3,4e} = 1.8$  Hz; 3-H), 6.10 (m,  $J_{2,3} = 10$ ,  $J_{2,1} = 4$ ,  $J_{2,4} = 1.8$  Hz; 2-H), 5.39 (d,  $J_{5,4} = 4.5$  Hz; 1-H, 5-H), 5.25 (d,  $J_{1,2} = 4$  Hz; 1-H), 3.07 (m,  $J_{4e,4n} = 19$ ,  $J_{4e,5} = 4.5$ ,  $J_{4e,3} = 1.8$ ,  $J_{4e,2} = 1.8$  Hz; 4e-H), 2.72 (q,  $J_{4n,4e} = 19$ ,  $J_{4n,3} = 4$  Hz; 4n-H). — Bemerkenswert ist die

starke Lösungsmittelabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, insbesondere der Signale von 1- und 5-H.

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$  (210.2) Ber. C 62.85 H 2.88 N 26.66 Gef. C 62.72 H 2.87 N 26.42

5-Oxatricyclo[4.1.0.0<sup>2,4</sup>]octan-7,7,8,8-tetracarbonitril (3): In 1 ml Acetonitril wurden 256 mg (2.0 mmol) Tetracyanethylen und 164 mg (2.0 mmol) Homofuran **1** gelöst. Die orangefarbene Lösung entfärbte sich nach 3 h. Über Nacht kristallisierten bei  $-20^\circ\text{C}$  294 mg (70%) **3** in Form von farblosen Würfeln, Schmp.  $178^\circ\text{C}$  (Zers.). Das gleichzeitig entstandene **2** blieb in Lösung. — IR (KBr): 3040 (Cyclopr.-H), 2230  $\text{cm}^{-1}$  (C $\equiv$ N). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.03$  (d,  $J_{1,6} = 6$  Hz; 1H, 6-H), 4.51 (sext,  $J_{4,3e} = 5$ ,  $J_{4,3n} = 5$ ,  $J_{4,2} = 1.8$  Hz; 1H, 4-H), 3.98 (d,  $J_{1,6} = 6$  Hz; 1H, 1-H), 2.14 (quint,  $J_{2,3n} = 10$ ,  $J_{2,3e} = 5$ ,  $J_{2,4} = 5$  Hz; 1H, 2-H), 1.10 (oct,  $J_{3n,2} = 10$ ,  $J_{3n,3e} = 7$ ,  $J_{3n,4} = 5$  Hz; 1H, 3n-H), 0.80 (sept,  $J_{3e,3n} = 7$ ,  $J_{3e,2} = 5$ ,  $J_{3e,4} = 1.8$  Hz; 1H, 3e-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 112.1$ , 111.0, 110.1, 109.4 (C $\equiv$ N), 83.8 (d, C-6), 64.8 (d, C-1), 52.5 (d, C-4), 42.6 (s, C-7), 36.8 (s, C-8), 20.4 (d, C-2), 17.9 (t, C-3). — MS:  $m/z = 210$  ( $\text{M}^+$ , 0.13%), 90 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$  (210.2) Ber. C 62.85 H 2.88 N 26.66 Gef. C 62.70 H 2.86 N 26.39

1,3-Dimethyl-2-oxatricyclo[4.2.0.0<sup>3,5</sup>]octan-7,7,8,8-tetracarbonitril (7): 110 mg (1.0 mmol) 2,5-Dimethylhomofuran **6**<sup>11</sup> wurden mit 128 mg (1.0 mmol) TCNE in 5 ml  $\text{CHCl}_3$  umgesetzt. Der tiefblaue CT-Komplex verschwand nach ca. 2 h. Das Rohprodukt enthielt als einzige Verunreinigung das Diels-Alder-Addukt von 2,5-Dimethylfuran mit TCNE, da **6** auch durch sorgfältige Destillation nicht ganz von 2,5-Dimethylfuran befreit werden konnte. Da die Diels-Alder-Reaktion im Gegensatz zur  $[\sigma_2\pi_2 + \pi_2]$ -Addition reversibel verläuft, konnte Dimethylfuran im Hochvakuum aus dem Gleichgewicht abgezogen und das zurückbleibende TCNE durch Kristallisation aus  $\text{CCl}_4$  entfernt werden. Die Ausb. an **7**, bezogen auf eingesetztes **6**, war quantitativ, Schmp.  $128^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.53$  (s; 1H, 6-H), 1.96 (dd,  $J = 10$  und 5 Hz; 1H, 5-H), 1.81 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.73 (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 (dd,  $J = 10$  und 7 Hz; 1H, 4n-H), 0.84 (dd,  $J = 7$  und 5 Hz; 1H, 4e-H). — MS:  $m/z = 238$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  (238.3) Ber. C 65.53 H 4.24 N 23.52 Gef. C 64.99 H 4.22 N 23.30

1-(3-[ $D_3$ ]Methoxy-2-oxabicyclo[3.1.0]hex-4-yl)-1,1,2,2-[2- $D_1$ ]ethantetracarbonitril (4): 164 mg (2.0 mmol) Homofuran **1** wurden mit 256 mg (2.0 mmol) TCNE in 1 ml  $\text{CD}_3\text{OD}$  umgesetzt. Nach wenigen min waren 13% [4 + 2]-Addukt **2** und 87% Abfangprodukt **4** entstanden ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt). Zur Trennung der beiden Produkte wurde das von Methanol befreite Gemisch in Ether gelöst und mit wäbr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt. **4** löste sich in der wäbr. Phase unter Salzbildung<sup>12</sup>, aus der es nach Ansäuern mit HCl mit Ether wieder extrahiert wurde. Durch Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  und Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 347 mg (83%) **4**. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.25$  (s; 1H, 2-H), 4.23 (sext,  $J = 5$  und 2 Hz; 1H, 1'-H), 2.95 (s; 1H, 3'-H), 1.65 (quint,  $J = 5$  Hz; 1H, 5'-H), 1.13–1.45 (m; 1H, 6n-H), 0.7–1.1 (m; 1H, 6e-H). Nach Ausschütteln mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  erschien 2-H bei  $\delta = 4.55$ . — MS:  $m/z = 246.2$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{D}_4\text{N}_4\text{O}_2$  (246.2) Ber. C 58.53 H/D 5.71 N 22.76

Gef. C 58.30 H/D 5.91 N 22.36

Dasselbe Produkt **4** wurde durch Auflösen von **3** in [ $D_4$ ]Methanol quantitativ und in reiner Form erhalten.

#### Kinetik der [4 + 2]-Addition von TCNE an **1**

a) In chlorierten Lösungsmitteln: 1.3 ml einer Lösung von 12.8 mg (2.6  $\mu\text{mol}$ ) TCNE in 50 ml Lösungsmittel wurden in eine thermostatisierbare UV-Küvette pipettiert. Nachdem die Lösung die am Thermostaten eingestellte Temperatur erreicht hatte (ca. 10 min, Tem-

peraturkonstanz  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ) wurden mit einer GC-Spritze  $41.9 \mu\text{l}$  ( $41 \text{ mg} \approx 500 \mu\text{mol}$ ) Homofuran **1** ( $d_{20} = 0.979$ ) eingespritzt. Es wurde vermischt und die Abnahme der CT-Bande am Absorptionsmaximum ( $510 \text{ nm}$ ) gegen die Zeit aufgetragen. Die Auswertung aus diesem Diagramm erfolgte nach Formel

$$\ln \frac{E_\infty - E_0}{E_\infty - E} = kt$$

Als  $E_\infty$  wurde die Extinktion nach 7 Halbwertszeiten eingesetzt. Der dabei entstehende Fehler ( $< 0.1\%$ ) kann vernachlässigt werden.

Es wurden jeweils 10 Extinktionswerte  $E$  aus dem Diagramm zwischen  $t = t_0$  und  $t = t_{1/2}$  abgelesen und  $k$  als Steigung der Regressionsgeraden bestimmt. Die RG-Konstanten wurden in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gemessen. Die Reproduzierbarkeit war besser als  $3\%$ . Zur Berechnung der Aktivierungsparameter wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten in den drei Lösungsmitteln bei je 4 verschiedenen Temperaturen ( $20$ ,  $25$ ,  $30$  und  $35^\circ\text{C}$ ) gemessen. Die RG-Konstanten 2. Ordnung wurden aus den Konstanten Pseudoerster-Ordnung durch Division durch die Homofurankonzentration ermittelt.  $E_A$ ,  $\ln A$ ,  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  ergaben sich aus den Gleichungen von Arrhenius und Eyring. Die Fehlergrenzen wurden aus den Standardabweichungen der Steigungen und Achsenabschnitte der entsprechenden Regressionsgeraden berechnet.

b) *In Acetonitril*: Die Messungen wurden mit einer Lösung von  $51.2 \text{ mg}$  ( $4.0 \text{ mmol}$ ) TCNE in  $50 \text{ ml}$  Acetonitril und  $41.9 \mu\text{l}$  Homofuran **1** durchgeführt. Statt der Auftragung  $t$  gegen  $E$  bei fester Wellenlänge wurde jeweils das gesamte Spektrum von  $600 - 300 \text{ nm}$  im Abstand von je  $3 \text{ min}$  aufgenommen (zur Auswertung siehe oben). Das Produktverhältnis des  $[4 + 2]$ -Addukts **2** und  $[2 + 2]$ -Addukts **3** wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Dazu wurden äquimolare Mengen **1** und TCNE ( $1.0 \text{ mmol}$ ) in  $10 \text{ ml}$  Acetonitril bei  $20$ ,  $25$ ,  $30$  und  $35 \pm 0.05^\circ\text{C}$  umgesetzt, das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand in  $500 \mu\text{l}$   $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst. Die Signale von **2** und **3** überlappen sich nicht und lassen sich getrennt integrieren. Da die Cycloadditionen in erster Näherung irreversibel verlaufen, ließen sich aus der Kinetik der Gesamtreaktion und dem Produktverhältnis  $[2 + 2] : [4 + 2]$  die Geschwindigkeitskonstanten getrennt bestimmen.

*Kinetik der Cyclisierung der Zwischenstufe 5 zum  $[2 + 2]$ -Addukt 3*: Aus den UV-Spektren (s. o.) wurde die Höhe der Schwingungsmaxima gegen die Zeit aufgetragen. Die Meßpunkte stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem berechneten Kurvenverlauf  $y = k_3[\exp(-k_1t) - \exp(k_2t)]$  überein. Die Konstanten  $k_3$  und  $k_2$  wurden nach dieser Formel iterativ bestimmt.

Einen ersten Schätzwert für  $k_2$  zum Einsetzen in das Iterationsverfahren erhält man aus dem Maximum der Konzentrationskurve der Zwischenstufe und dem bereits bekannten Wert von  $k_1$ . Insgesamt wurden auf diese Weise drei Schwingungsmaxima ausgewertet. Die Reproduzierbarkeit für  $k_2$  lag bei etwa  $8\%$ . Aus der Temperaturabhängigkeit von  $k_2$  wurden die Aktivierungsparameter bestimmt.

*Kinetik der Retro- $[2 + 2]$ -Addition von 3*: Die Lösung von  $110 \text{ mg}$  ( $0.5 \text{ mmol}$ ) **3** in  $500 \mu\text{l}$   $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde im NMR-Rohr auf  $60.2$ ,  $65$ ,  $70$  und  $75 \pm 0.05^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Der Verlauf der Reaktion wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt und als Kinetik 1. Ordnung ausgewertet. Die Reproduzierbarkeit der  $k$ -Werte war besser als  $6\%$ . Aus der Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion und den bekannten Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  wurde die Geschwindigkeitskonstante der Retro- $[2 + 2]$ -Addition berechnet. (Zur Berechnung der Aktivierungsparameter siehe oben.)

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten im System Homofuran 1/TCNE in Acetonitril

$T$ [°C]	$k_1$ [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ] · $10^{-3}$	$k_2$	$k_3$ [ $\text{s}^{-1}$ ] · $10^{-6}$	$k_{-3}$ [ $\text{s}^{-1}$ ] · $10^{-9}$	$k_2/k_1$
19.7	$0.587 \pm 0.006$	$2.42 \pm 0.01$			4.128
24.6	$0.867 \pm 0.008$	$2.95 \pm 0.02$			3.412
29.4	$1.228 \pm 0.02$	$3.52 \pm 0.03$			2.849
39.2	$2.727 \pm 0.01$	$5.46 \pm 0.03$			2.000
14.4			$39.8 \pm 2$		
20.4			$55.3 \pm 3$		
24.4			$67.2 \pm 3$		
28.2			$81.5 \pm 5$		
60.2				$2.36 \pm 1$	1.005
65.0				$4.16 \pm 0.2$	0.862
70.2				$7.90 \pm 0.8$	0.741
75.0				$14.60 \pm 1.0$	0.648

Tab. 2. Aktivierungsdaten im System Homofuran 1/TCNE in Acetonitril

	$E_A$ [kcal/mol]	$\ln A$	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [cal/mol · K]
<b>1 + TCNE → 2</b>	$14.3 \pm 0.2$	$17.2 \pm 0.3$	$13.7 \pm 0.2$	$-26 \pm 0.8$
<b>1 + TCNE → 3</b>	$7.6 \pm 0.1$	$7.0 \pm 0.1$	$7.0 \pm 0.1$	$-46 \pm 1.0$
<b>5 → 3</b>	$8.6 \pm 1.0$	$5.0 \pm 0.8$	$8.0 \pm 0.8$	$-49 \pm 6$
<b>3 → 2</b>	$30.0 \pm 0.6$	$25.5 \pm 0.9$	$26.1 \pm 0.5$	$-10 \pm 1.6$

<sup>1)</sup> J. Bauer, R. Herges, E. Fontain und I. Ugi, *Chimia* **39**, 43 (1985).<sup>2)</sup> R. Herges und I. Ugi, *Angew. Chem.* **97**, 596 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.<sup>3)</sup> T. L. Gilchrist und R. C. Storr, *Organic Reactions and Orbital Symmetry*, Cambridge University Press, Cambridge 1972.<sup>4)</sup> F. W. Fowler, *Angew. Chem.* **83**, 148 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 135 (1971).<sup>5)</sup> J. E. Baldwin und R. K. Pinschmidt jr., *Tetrahedron Lett.* **1971**, 935.<sup>6)</sup> M. Christl, E. Brunn und F. Lanzendoerfer, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 373 (1984).<sup>7)</sup> R. Herges und I. Ugi, *Tetrahedron Lett.* (in Vorbereitung).<sup>8)</sup> Review: T. Tsuji und S. Nishida, *Acc. Chem. Res.* **17**, 56 (1984), siehe auch S. Sarel, A. Felzenstein jr. und J. Yovell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 753; A. Felzenstein, S. Sarel und J. Yovell, ebenda **1975**, 918; S. Sarel und L. Langbehn, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1219.<sup>9)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).<sup>10)</sup> R. Schug und R. Huisgen, *Chem. Commun.* **1975**, 60.<sup>11)</sup> N. Yukio, *Nippon Kagaku Zhassi* **88**, 1196 (1967) [*Chem. Abstr.* **69**, 51915j (1968)].<sup>12)</sup> R. Huisgen, R. Schug und G. Steiner, *Angew. Chem.* **86**, 47 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 81 (1974).

[169/85]