

199. Zum Mechanismus der Imidazol-Katalyse der Cyclo-trimerisation und *cis-trans* Umlagerung von Maleinsäure-Derivaten

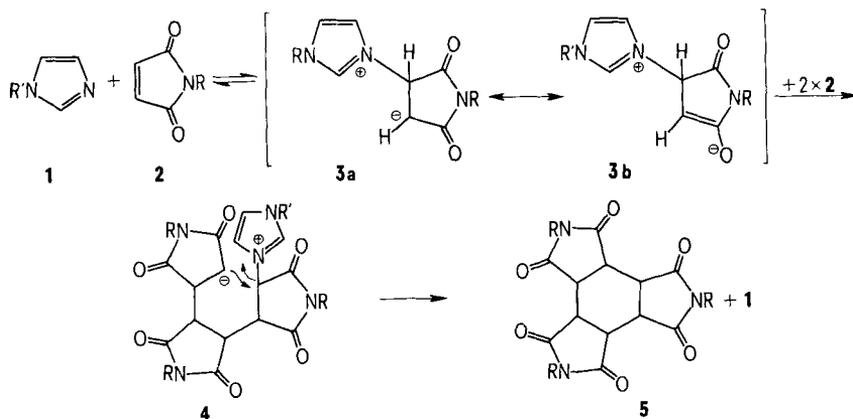
von Th. Wagner-Jauregg und Q. Ahmed

CH-4800 Zofingen, Siegfried AG

(9. VII. 74)

Summary. A plausible explanation of the reaction mechanism is given based on addition intermediates with zwitter ion structure.

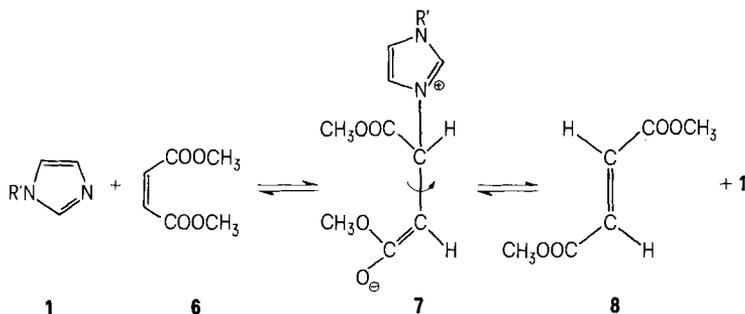
In einer früheren Arbeit zum Thema vorliegender Mitteilung wurden bezüglich des Reaktionsmechanismus vor allem Radikale als Zwischenprodukte in Betracht gezogen [1]. Es erscheint uns jetzt auch eine Formulierung, wie sie von *Huisgen* [2] zur Addition von Azomethinen an dienophile α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen vorgeschlagen wurde, für die von uns aufgefundenen Imidazol-induzierten Reaktionen von Abkömmlingen der Maleinsäure folgendermassen anwendbar: Imidazole (**1**) geben dank ihrer $>C=N$ -Bindung mit N-Alkyl-maleinimiden (**2**) wahrscheinlich zunächst unbeständige Additionsprodukte der Struktur **3**. Diese durch Polarisation aktivierten Addukte lagern zwei weitere Molekeln **2** unter Bildung von **4** an. Durch Ausstossung von **1** erfolgt eine Stabilisierung zum symmetrischen Endprodukt **5**. Eine höhere Polymerisation von **1** wird durch die Anwesenheit geringer Mengen des Inhibitors *p*-Hydrochinon verhindert.



Diese Formulierung entspricht einem Mechanismus, welcher auch für die Pyridin-katalysierte gemischte Cyclotrimerisation von 2 mol Phenylisocyanat mit 1 mol Acetylendicarbonsäureester unter Bildung eines Sechsrings vorgeschlagen wurde [2b].

Auch die von uns beobachtete Imidazol-induzierte Umlagerung von Maleinsäure-ester (**6**) in Fumarsäureester (**8**) ist über ein Additionszwischenprodukt mit Zwitter-

ionen-Struktur (7) gut erklärbar. Es ist darin die von der stereochemischen Umwandlung betroffene Äthylenbindung vorübergehend in eine einfache C–C-Bindung umgewandelt.



LITERATURVERZEICHNIS

[1] Th. Wagner-Jawegg & Q. Ahmed, *Helv.* 56, 1406 (1973).

[2] a) R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig & E. Brunn, *Chem. Ber.* 100, 1094 (1967); b) R. Huisgen, *Z. f. Chemie* 1968, 290.

200. Automerisierung von 1,3,5,5-Tetramethylcyclohexa-1,3-dien

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von Bruno C. Baumann²⁾ und André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistr. 76, 8001 Zürich

(28. VIII. 74)

Summary. 1,3,5,5-Tetramethylcyclohexa-1,3-diene, specifically deuterated in all positions except the *gem.*-dimethyl groups (11), was synthesized and found to undergo a rearrangement in the gas phase at 560°, which leads to a statistical distribution of the 6 hydrogen atoms to all 16 positions. This shows that the title compound (2) automerizes under these conditions and that the reaction proceeds *via* a series of ring openings (to 5) followed by degenerate [1,7]-H-shifts and ring closures (back to 2) rather than *via* [1,5]-CH₃-shifts. It is suggested that the previously studied rearrangement of 5,5-dimethylcyclohexa-1,3-diene (1) to 1,5-dimethylcyclohexa-1,3-diene (3) takes its course by the same reaction pathway.

In einer neueren Arbeit [1] untersuchten Spangler & Boles die bereits von Pines & Kozlowski [2] beschriebene thermische Umlagerung von 5,5-Dimethylcyclohexa-1,3-dien (1) zu 1,5-Dimethylcyclohexa-1,3-dien (3) und den daraus durch [1,5]-Wasserstoffverschiebung gebildeten Doppelbindungsisomeren 8 und 9 (vgl. Schema 1). Um zu entscheiden, ob die Reaktion über den von den früheren Autoren [2] vorgeschlagenen Weg B, nämlich Ringöffnung zu 4, [1,7]-Wasserstoffverschiebung zu 6³⁾ und

¹⁾ Aus der geplanten Dissertation von B. C. Baumann.

²⁾ Stipendiat des Fonds zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie.

³⁾ Die von Spangler & Boles [1] (nach Pines & Kozlowski [2]) formulierte Bildung von 6 aus 4 durch eine [1,7]-Wasserstoffverschiebung ist unwahrscheinlich. Vielmehr würde man die symmetrieerlaubte Umwandlung von 4 zum (*Z,Z*)-Isomeren 7 über einen spiralförmigen Übergangszustand [4] erwarten. 6 könnte aber bei einer nochmaligen Ringöffnung von bereits gebildetem 3 entstehen.