

CYCLOADDITIONEN DES DIPHENYLKETENS AN 1.3-DIENE

Rolf Huisgen und Peter Otto

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 22 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

Zu den auffallendsten Eigenheiten der Keten-Cycloadditionen gehört ihre Neigung, mit konjugierten Dienen anstelle der Diels-Alder-Addukte Cyclobutanone zu liefern, also in 1,2-Anlagerungen einzutreten. Zusammen mit cis-Stereospezifität (1), Lösungsmittelabhängigkeit der Additions geschwindigkeit und Aktivierungsparametern (2) weist dies auf eine thermische Mehrzentren-Addition des Typs 2+2. Offensichtlich bedürfen die Regeln von Hoffmann und Woodward (3) hier einer Modifizierung.

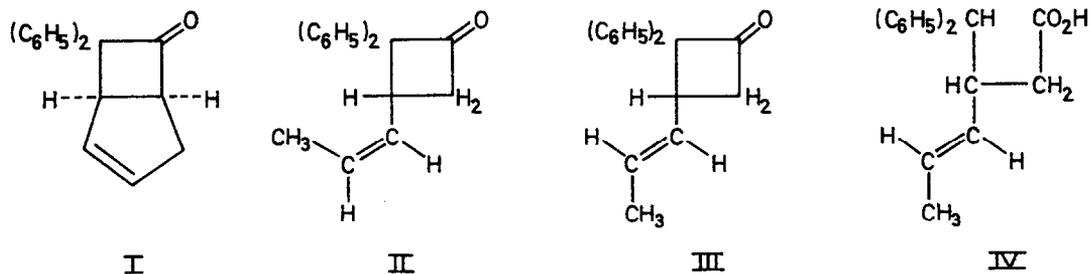
Über die Additionen des Ketens selbst an 1.3-Diene (4-6) liegen naturgemäß keine Ausbeuteangaben vor; kleine Mengen an Diels-Alder-Addukten könnten leicht übersehen worden sein. Wir haben daher die Additionen des Diphenylketens an 1.3-Diene erneut untersucht, um von der Größe des Vorzuges der 2+2-Cycloaddition (7) ein klareres Bild zu erhalten.

A. Cyclopentadien

Für das Addukt I der schon von Staudinger (8) entdeckten Umsetzung liegen Konstitutionsbeweise vor (9). Nach 30 Min. bei 20° isolierten wir 94% reines I; IR- und NMR-Spektrum der Mutterlauge boten keinen Hinweis auf ein Diels-Alder-Addukt.

B. cis- und trans-Piperylen

Diphenylketen trat mit überschüssigem cis-Piperylen in 4 Tagen bei 20° zu 98% II zusammen (10); Schmp. 108.5-109.5°, $C=O$ 1767/cm. Die Addition findet ausschließlich an die nichtmethylierte Doppelbindung statt, wie das



Doppeldublett der Methylgruppe im NMR-Spektrum (CDCl_3 , 60 MHz) bei τ 8.14 mit $J = 6.0$ und 2.0 Hz lehrt. Entsprechendes gilt für die Additionsrichtung des Äthyl-butyl-ketens (11).

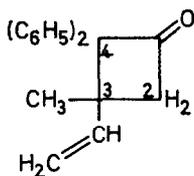
Mit trans-Piperylen erhielt man unter gleichen Bedingungen 95% III (Schmp. $113-114^\circ$; $\text{C}=\text{O}$ $1761/\text{cm}$). Die Wagging-Schwingung des trans- $\text{CH}=\text{CH}$ erscheint bei $962/\text{cm}$ (KBr) und fehlt bei II. Das Methyl zeigt keine Long-range-Kopplung; d bei τ 8.41, $J = 6.5$ Hz. Die Signale der Vinyl- und gesättigten Protonen können in II und III zugeordnet werden.

Das Produkt der Spaltung von III mit methanol. Kalilauge, die zu 96% erhaltene Carbonsäure IV (Schmp. $124-125^\circ$), gibt Aufschluß über die Richtung der Cycloaddition. Im NMR (CDCl_3 , 60 MHz) findet man das Benzhydryl-Proton nämlich als d bei τ 6.24 mit $J = 10.7$ Hz.

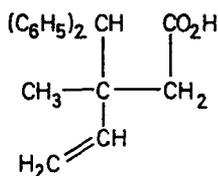
C. Isopren

Brady und O'Neal (12) isolierten nach 10-12-tägiger Reaktion in CCl_4 bei 40° 70% eines Gemischs von V und VII im 60:40 Verhältnis. Die Umsetzung ohne Solvens gab uns nach 16 Tagen bei 20° 92% eines Kristallgemischs, das V:VII = 70:30 enthielt. Die chromatographische Trennung gelang an der präparativen Kieselgel-Platte mit Benzol/Cyclohexan (1:1).

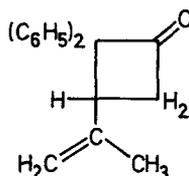
Im Hauptprodukt V (Schmp. $63-65^\circ$, $\text{C}=\text{O}$ $1769/\text{cm}$) treten 3 Vinylprotonen auf, und zwar das einzelne bei τ 3.93 als Doppeldublett mit $J = 10.0$ und 17.5 Hz. Die beiden 2-H bilden ein AB-Spektrum bei τ 6.84 und 7.21 mit $J = 16.3$ Hz; Me-



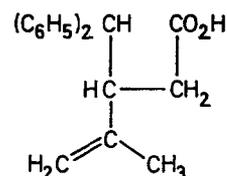
V



VI



VII



VIII

thylsignal δ 8.74. Im Hydrolyseprodukt VI (Schmp. 185-187°) erscheinen CH_2 und CH_3 als δ bei τ 7.56 bzw. 8.76. Dies beweist die Additionsrichtung in V ebenso klar wie das Signal des Benzhydryl-Protons: δ bei τ 5.80.

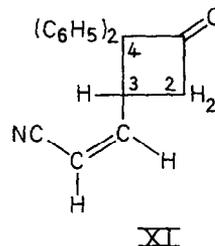
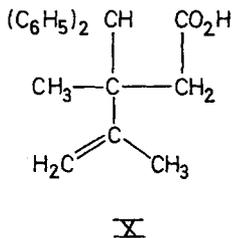
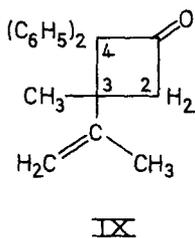
Das Isomere VII (Schmp. 62-63°, $\text{C}=\text{O}$ 1764/cm) zeigt ein ABC-Spektrum für die Cyclobutan-Protonen. Die beiden Vinylprotonen bilden ein verbreitertes Singulett bei τ 5.04, die Methylgruppe ein solches bei 8.54. Die alkal. Hydrolyse liefert zu 96% die bei 186-187° schmelzende Säure VIII; daraus mit Diazomethan der Methylester mit Schmp. 74.0-74.5°.

Anhaltspunkte für das Auftreten eines Cyclohexanon-Abkömmlings (Diels-Alder-Addukt) in der Mutterlauge von V und VII ergaben sich nicht.

D. 2,3-Dimethyl-butadien

Farooq et al. (13) gelangten mit überschüssigem Diphenylketen zum 1:1- und zwei 1:2-Addukten ungeklärter Konstitution. Nach 14-wöchiger Reaktion mit überschüssigem Dien bei Raumtemp. isolierten wir 86% IX (Schmp. 117-118°, $\text{C}=\text{O}$ 1761/cm). Wiederum war die Suche nach einem 6-gliedrigen Ringketen in der Mutterlauge (IR, NMR) erfolglos.

Im NMR-Spektrum (CDCl_3 , 60 MHz) von IX findet man $\beta\text{-CH}_3$ als δ bei τ 8,7($\alpha\text{-C-CH}_3$ als schlecht aufgelöstes τ bei 8.30 mit $J \approx 1$ Hz; die gleiche Long-range-Kopplung tritt im Signal der beiden Vinyl-H auf. AB-Spektrum der beiden 2-H bei τ 6.34 und 7.25 mit $J = 17.0$ Hz.



Erst die alkal. Hydrolyse von IX sicherte die Additionsrichtung. Im NMR-Spektrum der Carbonsäure X (Schmp. 127°, Methylester 59-60°) sieht man das Benzhydryl-Proton als s bei τ 5.83 und die gesättigte Methylengruppe als AB-Spektrum bei 7.27 und 7.70 mit $J = 14.0$ Hz; 2 CH₃ s 8.18 und 8.50.

E. cis-1-Cyan-butadien

Die Umsetzung mit überschüssigem Butadien-Derivat erbrachte nach 4 Tagen bei Raumtemp. 84% eines einheitlichen, bei 127-128° schmelzenden Addukts (C=O 1783, C≡N 2218/cm). Das ABC-Spektrum der 3 Cyclobutan-Protonen (τ 5.53, 6.51 und 6.94) läßt keinen Zweifel an Formel XI, also an der ausschließlichen Anlagerung an die nichtsubstituierte Doppelbindung. Das endständige Vinylproton (d bei τ 4.67) zeigt mit $J = 10.8$ Hz eine cis-Kopplung. Die Kopplung des zweiten Vinylprotons mit dem β -H ist etwa genau so stark, so daß es als Triplet bei τ 3.93 erscheint. Auch hier läßt die Mutterlauge das Auftreten eines 6-gliedrigen Ringes nicht erkennen.

F. Schlußfolgerungen

Der Nachweis eines Diels-Alder-Addukts ist somit in keinem Fall gelungen. Die einzigen bisher bekannten formalen 1.4-Cycloaddukte der Ketene sind die mit α,β -ungesättigten Ketonen (14) und insbesondere mit β -Acyl-enaminen (15-18) erhaltenen. Die Annahme, daß die 6-gliedrigen Ringe dabei aus mehrstufigen Prozessen hervorgehen, ist wohlbegründet.

LITERATUR

1. G. Binsch, L. Feiler und R. Huisgen, Tetrahedron Letters, nachstehend.
2. R. Huisgen, L. Feiler und P. Otto, Tetrahedron Letters, vorstehend.
3. R. Hoffmann und R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 87, 2046 (1965).
4. B.T. Brooks und G. Wilbert, J. Am. Chem. Soc. 63, 870 (1941).
5. A.T. Blomquist und J. Kwiatek, J. Am. Chem. Soc. 73, 2098 (1951).
6. E. Vogel und K. Müller, Liebigs Ann. Chem. 615, 29 (1958).
7. Zur Klassifizierung vgl. R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem., Internat. Edit. 7, 321 (1968).
8. H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 356, 51, 94 (1907); H. Staudinger und H. Rheiner, Helv. chim. Acta 7, 8 (1924).
9. L.I. Smith, C.L. Agre, R.M. Leekley und W.W. Prichard, J. Am. Chem. Soc. 61, 7 (1939).
10. Korrekte CH-Analysen wurden für alle neuen Verbindungen erhalten.
11. J.C. Martin, P.G. Gott, V.W. Goodlett und R.H. Hasek, J. Org. Chem. 30, 4175 (1965).
12. W.T. Brady und H.R. O'Neal, J. Org. Chem. 32, 2704 (1967).
13. M.O. Farooq, T.H. Vahidy und S.M. Husain, Bull. Soc. chim. France 1958, 830.
14. H. Staudinger und R. Endle, Liebigs Ann. Chem. 401, 263 (1913).
15. G. Opitz und F. Zimmermann, Chem. Ber. 97, 1266 (1964).
16. G.A. Berchtold, G.R. Harvey und G.E. Wilson, J. Org. Chem. 30, 2642 (1965).
17. J.C. Martin, K.R. Barton, P.G. Gott und R.H. Meen, J. Org. Chem. 31, 943 (1966).
18. A. Gandini, P. Schenone und G. Bignardi, Mh. Chem. 98, 1518 (1967).