

STERISCHER ABLAUF UND MECHANISMUS DER CYCLOADDITIONEN DER KETENE AN
CC-DOPPELBINDUNGEN

Gerhard Binsch, Leander A. Feiler und Rolf Huisgen

Institut für Organische Chemie der Universität München

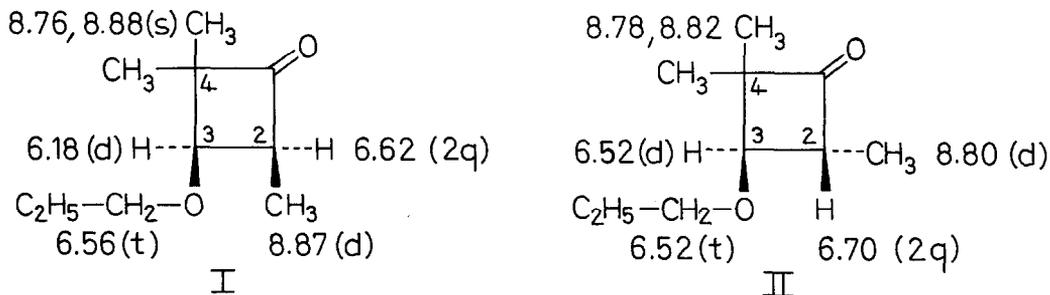
(Received in Germany 22 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

A. Stereospezifität der Cycloaddition

Wir berichteten über cis-stereospezifische Cycloadditionen des Diphenylketens an cis- und trans-Propenyl-propyläther zu epimeren Cyclobutanon-Derivaten (1); daß die NMR-Nachweisgrenzen der Cycloaddukte in künstlichen Mischungen bei 2.5 bzw. 3.8% lagen, war nachteilig. Inzwischen beschrieben Martin, Goodlett und Burpitt (2) Additionen des Dimethylketens an cis- und trans-Butenyl-äthyläther; der Nachweis der Stereospezifität litt darunter, daß die cis-trans-isomeren Vinyläther nur mit 88- bzw. 97-proz. Reinheit eingesetzt, Nachweisgrenzen der Addukte nicht angegeben wurden und die Materialbilanz nicht gut war. Montaigne und Ghosez (3) fanden jüngst die Cycloaddukte des Dichlorketens an cis- und trans-Cycloocten zu weniger als 4% wechselseitig verunreinigt.

Analytisch besonders günstig erwiesen sich die Additionen des Dimethylketens an cis- und trans-Propenyl-propyläther, früher (1) nur kurz erwähnt. Die cis-trans-isomeren Vinyläther (4) wurden im Anschluß an die Feinfraktionierung präparativ gaschromatographiert und waren nicht nachweisbar verunreinigt. Die Umsetzung des Dimethylketens mit dem cis-Propenyläther (2 Stdn. 20°) erbrachte laut gaschromatographischer Ausbeutebestimmung 89% I. Mit dem trans-Äther erhielten wir nach 5 Tagen bei 20° 58% des Addukts II und 27% 2.2.4.4-Tetramethylcyclobutan-1.3-dion. Eine wechselseitige Beimischung der epimeren Addukte war nicht nachweisbar; das Gaschromatogramm ließ noch 0.8% I in II und 1.2% II in I in künstlichen Gemischen erkennen.

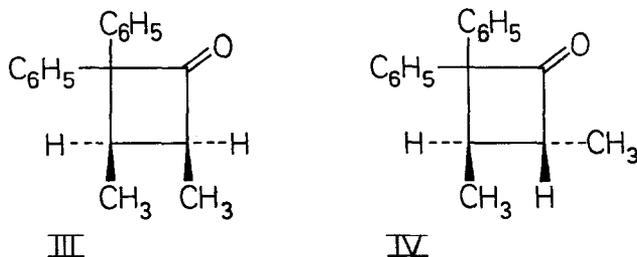
Die Substituenteneinflüsse der chemischen Verschiebungen (τ -Werte, CDCl₃, 60 MHz) beweisen die Konfiguration; mit $J_{23} = 7.9$ bzw. 6.0 Hz unter-



scheiden sich cis-Kopplung in I und trans- in II nur wenig.

Im Konkurrenzversuch erwies sich cis-Propenyl-propyläther als 60±5 mal aktiver gegenüber Dimethylketen als das trans-Isomere. Auch im polaren Solvens erlitt die Stereospezifität keine Einbuße. Diphenylketen trat mit cis-Propenyl-propyläther in Acetonitril in 30 Min. bei 0° quantitativ zum 3^r-Propoxy-2°-methyl-4,4-diphenyl-cyclobutanon zusammen.

Diphenylketen vereinigte sich mit überschüss. cis-2-Buten (99.9-proz.) in 3 Tagen bei 90-95° zu 96% kristallinem cis-2,3-Dimethyl-4,4-diphenyl-cyclobutanon (III). Ein analoger Versuch mit trans-2-Buten (99.8-proz.) enthielt nach 3 Monaten bei 90-95° 46% des trans-Addukts IV und 19% Tetraphenyl-cyclobutandion neben nichtumgesetztem Diphenylketen. Im NMR-Spektrum war keine Verletzung der cis-Stereospezifität erkennbar; allerdings wies man in Mischungen erst 4% IV in III und 6% III in IV nach. Wiederum sind die chemischen Verschiebungen (CDCl₃, 60 MHz) der tert. Protonen - τ ~ 6.55 in III, ~ 7.08 in IV - strukturbeweisend.

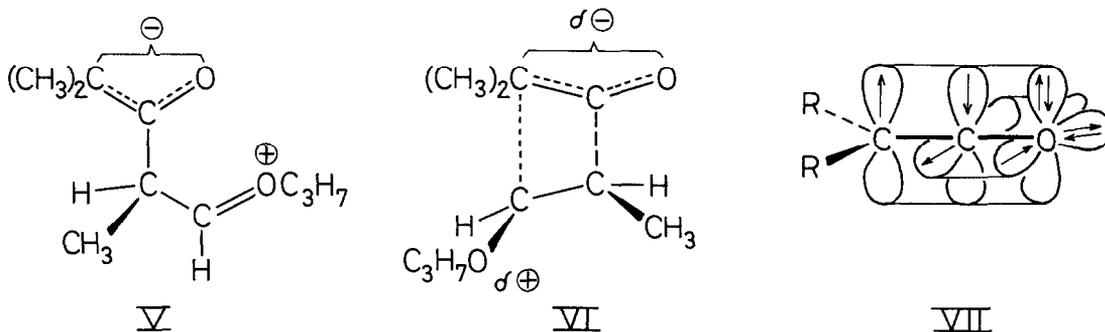


B. Mechanismus

Die cis-Stereospezifität einer Cycloaddition genügt allein nicht, um den einstufigen Mehrzentrenablauf zu beweisen. Unter den vermutlich über eine

zwitterionische Zwischenstufe ablaufenden Cyclobutan-Ringschlüssen des cis- und trans-1.2-Bis-(trifluormethyl)-1.2-dicyanäthylens mit cis-trans-isomeren Alkenen sind stereospezifische und nichtstereospezifische Fälle bekannt (5). Die zwitterionische Zwischenstufe könnte einem "inneren Ionenpaar" entsprechen; die elektrostatische Attraktion schränkt möglicherweise die Rotationen, die den Verlust der sterischen Reinheit zur Folge haben, ein.

Für die Addition des Ketens an Vinyläther erscheint uns dieses Argument nicht stichhaltig. In einer Zwitterion-Zwischenstufe sollten die beiden O-Funktionen den größten Teil der positiven und negativen Ladung tragen; in V, der Struktur mit geringstem Coulomb-Potential, erreicht man bereits von cis-trans-isomeren Vinyläthern aus eine identische Zwischenstufe. Der Übergangszustand VI einer Mehrzentren-Addition trägt der hohen Stereospezifität besser Rechnung.



2+2-Cycloadditionen sind nach Hoffmann und Woodward (6,7) als thermische Mehrzentren-Additionen verboten. Nun ist allerdings die CC-Doppelbindung des Ketens (VII) Teilstück eines 4π -Systems nach Art eines unsymmetrischen Allylanion-Orbitals. Da dieser Mangel an Symmetrie die Aufstellung der Korrelationsdiagramme (8) vereitelt, haben wir eine Störungsrechnung nach Fukui (9) ausgeführt. Die folgenden Zahlen sind in Einheiten des Wechselwirkungsintegrals γ in Fukuis Theorie ausgedrückt und können als relatives Maß für die Stabilisierungsenergie im Übergangszustand betrachtet werden.

Wenn man das Sauerstoffatom im Keten durch dieselben Parameter beschreibt wie ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom, erhält man einen Wert von

0.536 für die 2+2-Cycloaddition von Keten an Äthylen. Der Vergleich mit der thermischen Cyclodimerisation des Äthylens, für die Fukuis Theorie einen entsprechenden Zahlenwert von null voraussagt, läßt die Mehrzentren-Additionen der Ketene als "weniger verboten" erscheinen. Ob dieser Gewinn an Stabilisierungsenergie die Keten-Addition bereits thermisch erlaubt, ist fraglich.

Eine qualitativ eindeutige Voraussage ist dagegen für Cycloadditionen an 1,3-Butadien zu erwarten. Fukuis Formel liefert 0.108 für die 1,2-Addition von Äthylen an 1,3-Butadien und 1.796 für die entsprechende 1,4-Addition, in Übereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann-Regeln. Eine entsprechende Rechnung für das Allylsystem des Ketens ergibt 0.564 für 1,2- und 1.720 für 1,4-Addition an 1,3-Butadien. Die ausschließlich beobachteten 1,2-Additionen der Ketene an 1,3-Diene (10) werden somit von der Theorie nicht vorausgesagt. Dieses Resultat wird nicht von der Wahl der Sauerstoff-Parameter vorgetäuscht (Tabelle I).

TABELLE I. Relative Stabilisierungsenergien im Übergangszustand der Mehrzentren-Addition des Ketens an 1,3-Butadien in Abhängigkeit vom Coulomb-Integral des Sauerstoffs und vom Resonanzintegral der C=O-Bindung.

Additionstyp	$\alpha_O = \alpha_C$	$\alpha_O = \alpha_C + \beta_{CC}$	$\alpha_O = \alpha_C$
	$\beta_{CO} = \beta_{CC}$	$\beta_{CO} = \beta_{CC}$	$\beta_{CO} = 1.5 \beta_{CC}$
1.2	0.564	0.218	0.748
1.4	1.720	1.742	1.670

Die 1,4-Addition sollte danach relativ zur 1,2-Addition noch stärker bevorzugt sein, wenn man der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs Rechnung trägt. Verkürzung der CO-Doppelbindung führt zwar zu einer Verminderung der Energiedifferenz, doch ist die Größe des Effekts für eine Umkehrung der Voraussage bei weitem nicht hinreichend.

Eine alternative Betrachtungsweise wurde neuerdings von Hoffmann (11) vorgeschlagen. Danach werden die Keten-Additionen an Olefine formal als 2+2+2-Cycloadditionen interpretiert. Das bedeutet, daß nun auch das zum Allylanion-System des Ketens senkrecht stehende π -System der CO-Doppelbindung am Reaktionsgeschehen teil nimmt. In diesem Schema ist die Mehrzentren-Addition der

Ketene ein thermisch erlaubter Prozess. Die bevorzugte Vierringbildung harrt jedoch nach wie vor einer überzeugenden Erklärung.

LITERATUR

1. R. Huisgen, L. Feiler und G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem., Internat. Edit. 3, 753 (1964).
2. J.C. Martin, V.W. Goodlett und R.D. Burpitt, J. Org. Chem. 30, 4309 (1965).
3. R. Montaigne und L. Ghosez, Angew. Chem. 80, 194 (1968).
4. W. Rottig und O. Liethen, Ruhrchemie A.G., Dtsch. Bundespat. 1 019 090 (1957); Chem. Abstr. 54, 10403 (1960).
5. S. Proskow, H.E. Simmons und T.L. Cairns, J. Am. Chem. Soc. 88, 5254 (1966).
6. R. Hoffmann und R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 87, 2046 (1965).
7. Übersicht: R. Hoffmann und R.B. Woodward, Accounts of Chem. Research 1, 17 (1968).
8. H.C. Longuet-Higgins und E.W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc. 87, 2045 (1965).
9. K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan 39, 498 (1966).
10. R. Huisgen und P. Otto, Tetrahedron Letters, vorstehend.
11. R. Hoffmann, vorgetragen auf der Twelfth Conference on Reaction Mechanisms, Brandeis-Universität, Juni 1968.