

obachtet. (12a : $\delta_{H_X} = 4.73$; $\delta_{2CH_3} = 1.41$; 12b : $\delta_{H_X} = 4.45$; $\delta_{2CH_3} = 1.45$;
12c : $\delta_{H_X} = 5.40$; $\delta_{2CH_3} = 1.63, 1.32$ ppm)

Die vorliegenden Ergebnisse lassen eine grobe Abschätzung des zu erwartenden Reaktionsproduktes bei der Umsetzung elektronenreicher Olefine mit Azodicarbonsäureestern zu.

Vergleicht man die Fälle, bei denen nur Cycloaddition (II) oder direkte substituierende Addition an der Doppelbindung (I) möglich ist, so scheint bei Vinylverbindungen $XCH=CH_2$ (5) die 2+2-Cycloaddition den günstigsten Reaktionsweg darzustellen. Dagegen erfolgt die Reaktion mit den in α - oder β -Stellung zu X monosubstituierten Verbindungen $XRC=CH_2$ (wie α -Methoxy- bzw. α -Methylanilinostyrol (4)) bzw. $XCH=CHR$ (wie 1c) offenbar bevorzugt unter substituierender Addition an der Doppelbindung (nach I). Ist jedoch Umsetzung nach I nur durch Angriff des Azoesters in der für einen elektrophilen Angriff ungünstigen α -Stellung zum Donator X möglich, wie bei den in β -Stellung disubstituierten Enaminen 8c und 8d, so erweist sich die Cycloaddition (II), die durch formalen Angriff in β -Stellung erfolgen kann, überlegen.

Der Geltungsbereich der Umsetzung nach I und II wird begrenzt, wenn allylständige Protonen bei Verbindungen des Typs $XHC=CHR$ oder $XCH=CRR$ (R = Alkyl) die Möglichkeit der "Enreaktion" (III) eröffnen. So reagieren die Enoläther 1a, 1b und 8a nach dem Schema der Enreaktion. Auch hier wird die Konkurrenz von polaren Faktoren bestimmt: mit zunehmendem Donatorvermögen der Gruppe X ($OR < NCH_3C_6H_5 < NCH_3C_6H_{11}$) gewinnt die Reaktion, die unter primärem Angriff des Elektrophilen in β -Stellung erfolgen kann, hier die Cycloaddition, an Bedeutung.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Kresze für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Literatur:

- (1) R. Huisgen und H. Pohl, Chem. Ber. 93, 527 (1960)
- (2) W. A. Thaler und B. Franzus, J. Org. Chem. 29, 2226 (1964)
- (3) B. T. Gillis und P. E. Beck, J. Org. Chem. 28, 3177 (1963)
- (4) vergl. Zitat 3 und 4 der vorhergehenden Mitteilung
- (5) vergl. vorhergehende Mitteilung