

KONKURRENZ ZWISCHEN 2+2- UND 2+4-CYCLOADDITION BEI DER UMSETZUNG VON P-SUBSTITUIERTEN ARYLVINYLÄTHERN MIT AZODICARBONSAUREDIMETHYLESTER

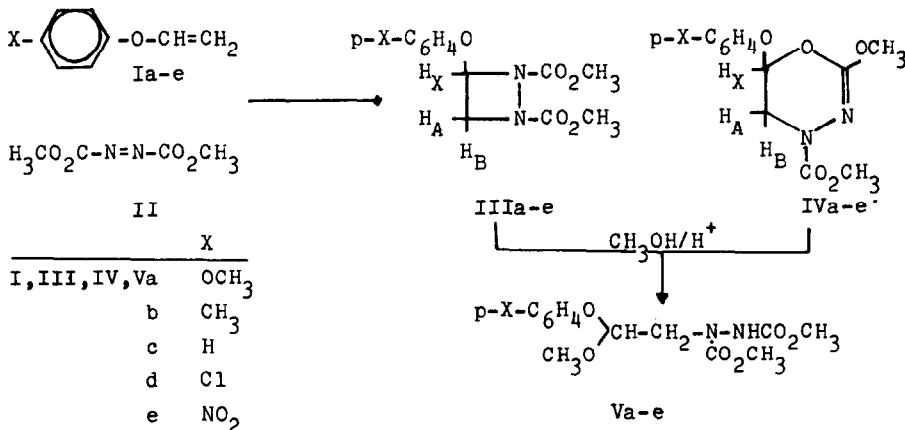
Joachim Firl und Sven Sommer

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 25 March 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

Wie vorstehend geschildert (1), reagiert Phenylvinyläther mit verschiedenen Azodicarbonylverbindungen unter 2+2- wie 2+4-Cycloaddition, wobei erhöhter Akzeptorcharakter von R in  $RO_2C-N=N-CO_2R$  die Bildung des 2+2-Cycloadduktes begünstigt (1).

Um den polaren Einfluss von Substituenten an der Olefinkomponente auf die Konkurrenz beider Cycloadditionen zu ermitteln, wurden die p-substituierten Arylvinyläther Ia-e mit Azodicarbonsäuredimethylester II umgesetzt. Auch hier erhält man ohne Lösungsmittelzusatz nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur Gemische der beiden Cycloaddukte III bzw. IV, die anhand ihrer spektroskopischen Daten (1) auch im Gemisch identifiziert werden können. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von Ia nach Ie merklich ab.



**Tabelle I.**

	Ausb.%	Fp <sup>o</sup>	H <sub>X</sub> δ (ppm)	H <sub>A</sub> (in CDCl <sub>3</sub> )	H <sub>B</sub>	J <sub>AB</sub>	J <sub>AX</sub> (Hz)	J <sub>BX</sub>	ν C=O (cm <sup>-1</sup> )	ν C=N (cm <sup>-1</sup> )
IIIa	82 <sup>a)</sup>	79	5.80	4.57	4.17	9.8	5.7	3.7	1757,1721	----(CCl <sub>4</sub> )
IVa	--	--	5.83							1672
IIIb	85 <sup>a)</sup>	--	5.86	4.59	4.19	9.8	5.7	3.6	1748,1724	----(CHCl <sub>3</sub> )
IVb	--	--	5.90							1675
IIIc	56 <sup>a)</sup>	--	5.89	4.63	4.22	9.8	5.7	3.6	1761,1724	----(CCl <sub>4</sub> )
IVc	--	--	5.92							1678
IVe	40	123	6.09	4.32	3.67	14.0	2.9	2.4	1721	1667(KBr)

a) Ausbeute an III + IV bestimmt über das gemeinsame Hydrolyseprodukt

Die Hydrolyseempfindlichkeit und das geringe Kristallisationsvermögen der Addukte erschwert ihre Trennung. So konnten bisher nur IIIa, IIIc(1), IVc (1) und IVe rein erhalten werden. Im übrigen wurde auf eine Trennung verzichtet und die Gesamtausbeute an III und IV über das gemeinsame Solvolyseprodukt V bestimmt. Das kinetisch kontrollierte (1) Isomerenverhältnis kann am Rohprodukt NMR-spektroskopisch (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) durch Integration der Signale von H<sub>X</sub>(III) und H<sub>X</sub>(IV) ermittelt werden (1).

**Tabelle II**

Anteil an III bzw. IV bei der Umsetzung von Azodicarbonsäuredimethylester (II) mit den p-substituierten Arylvinylläthern Ia-e

X	% III	% IV
OCH <sub>3</sub>	87 ± 3	13 ± 3
CH <sub>3</sub>	84	16
H	77	23
Cl	67	33
NO <sub>2</sub>	< 5	> 95

**Tabelle III**

Anteil III bzw. IV bei der Umsetzung von Azodicarbonsäurediäthylester mit Phenylvinyläthern.

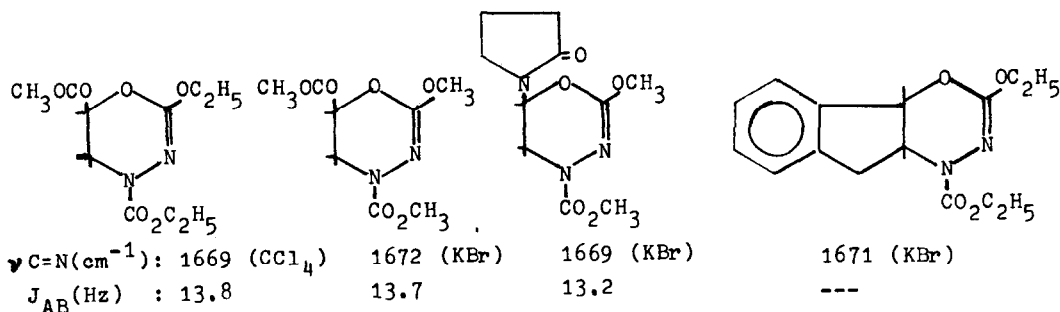
Lösungsmittel	III	IV
Acetonitril	80 ± 3	20 ± 3
ohne	65	35
Aether	33	67
Benzol	33	67

Mit zunehmendem Donatorcharakter des Olefinliganden wird danach die Bildung des 2+2-Cycloadduktes begünstigt. Die Gesamtadditionsgeschwindigkeit steigt in der gleichen Richtung. Offenbar werden beide Addukte schneller gebildet, jedoch profitiert auch hier wie auf Seiten der Azokomponente die 2+2-Cycloaddition

relativ mehr von der ladungsstabilisierenden Fähigkeit des Substituenten.

Wie aus Tabelle III hervorgeht, hat auch die Polarität des Reaktionsmediums Einfluss auf das Isomerenverhältnis. Bei der Reaktion von I mit Azodicarbonsäurediäthylester entsteht in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Aether bevorzugt der Sechsring. In Acetonitril überwiegt dagegen das Diazetidin. Da die Gesamtgeschwindigkeit in gleicher Richtung wächst, scheint die 2+2-Cycloaddition auch mit zunehmender Polarität des Mediums stärker begünstigt zu werden als die 2+4-Cycloaddition.

Obwohl die Konkurrenz zwischen 2+2- und 2+4-Cycloaddition sicher auch von sterischen Faktoren abhängt und daher Vorsicht am Platze ist, wenn strukturell sehr unterschiedliche Verbindungen verglichen werden, scheint mit Kenntnis des Polaritätseinflusses des Olefinsubstituenten doch eine grobe Abschätzung des Reaktionsergebnisses möglich. So liefern Alkylvinyläther (2,3,7) und Enamine wie Vinylcarbazol (3) oder 1-(1-Piperidino)-isobuten (4) mit II ausschliesslich Diazetidine, die weniger nucleophilen Doppelbindungen von Inden und Norbornen reagieren dagegen mit II (5) bzw. Azodicarbonsäurediäthylester (6) zum Oxadiazin. Unerwartet erschien danach die Diazetidinstruktur der Addukte aus Vinylacetat und Azodicarbonsäurediäthylester (7), sowie der Reaktionsprodukte aus Vinylacetat und Vinylpyrrolidon mit II (2), da hier der Donatorcharakter des Heteroatoms durch den Acylrest stark vermindert ist. Auch sollte Inden, das schon mit Azodicarbonsäuredimethylester (II) zum Oxadiazin (5) reagiert, sich erst recht mit dem Äthylester (7) zum 2+4-Cycloaddukt vereinigen. Eine Ueberprüfung ergab, dass die Struktur in allen vier Fällen revidiert werden muss, denn die Addukte zeigen die Charakteristika der Oxadiazinderivate.



Für die 2+2-Cycloaddition wurde ein zweistufiger polarer Reaktionsablauf vorgeschlagen (3). Die 2+4-Cycloaddition kann dagegen thermisch synchron erfolgen, wenngleich die Polarität der Komponenten auch einen zweistufigen Mechanismus über eine mit der 2+2-Cycloaddition gemeinsame Zwischenstufe möglich erscheinen lässt. Der im Vergleich zur Vierringbildung schwächere Einfluss von Substituenteneffekten und Solvenspolarität auf die 2+4-Cycloaddition spricht für eine geringere Polarität des Uebergangszustandes und damit eher für einen Synchronmechanismus (8), schliesst aber die Möglichkeit, dass beide Reaktionen über eine gemeinsame Zwischenstufe verlaufen und sich nur im produktbestimmenden Schritt unterscheiden, nicht völlig aus.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Kresze für fruchtbare Diskussionen und wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

#### L i t e r a t u r

- (1) vgl. vorhergehende Mitteilung
- (2) J.Firl und S.Sommer, Tetrahedron Letters 1969, 1133
- (3) E.Koerner v.Gustorf, D.V.White, J.Leitich und D.Henneberg, Tetrahedron Letters 1969, 3113
- (4) J.Firl und S.Sommer, Tetrahedron Letters 1969, 1137
- (5) E.Koerner v.Gustorf, D.V.White und J.Leitich, Tetrahedron Letters 1969, 3109
- (6) J.J.Tufariello, T.F.Mich und P.S.Miller, Tetrahedron Letters 1966, 2293
- (7) E.Koerner v.Gustorf, Angew.Chemie 76, 592 (1964)
- (8) C.A.Steward, J.Amer.chem.Soc. 84, 117 (1962)