

EIN MODELL ZUR BESCHREIBUNG DER CYCLOADDITION VON KETEN AN OLEFINE¹⁾

H.U. Wagner und R. Gompper
Institut für Organische Chemie,
Universität, D-8 München, Karlstr. 23.

(Received in Germany 14 May 1970; received in UK for publication 10 June 1970)

Ein Modell für die Keten-Olefin-Cycloaddition sollte in der Lage sein, folgende experimentelle Beobachtungen zu erklären:

- 1) Mit Alkenen reagieren Ketene zu 1:1-Addukten und zwar in der Regel zu Cyclobutanonen und nicht zu Methylenoxetanen.
- 2) Mit 1,3-Dienen entstehen bevorzugt Vinylcyclobutanone.
- 3) Die Reaktion verläuft mit Alkenen und Enoläthern stereospezifisch²⁾.
- 4) Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Donatorsubstituenten in der Olefinkomponente erhöht. Das Keten stellt demnach die elektrophile Komponente dar.
- 5) Die Orientierung im Cycloaddukt entspricht der Polarität der beiden Komponenten.

Im folgenden sollen nur die π -Systeme der Komponenten diskutiert werden. Die π -Systeme des Ketens werden gemäß Abb.1 als "Enol-System" und als "Keto-System" bezeichnet.

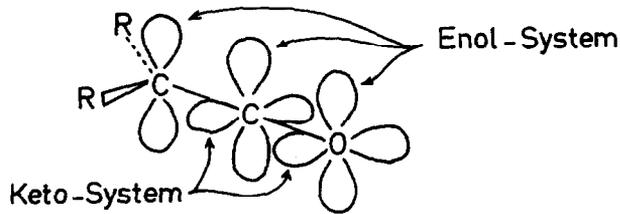
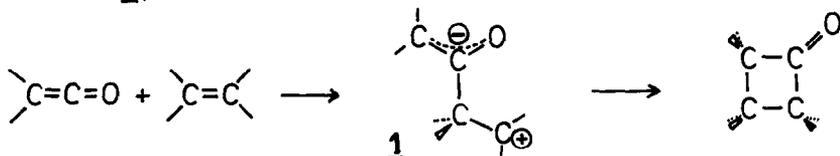


Abb.1. Benennung der orthogonalen π -Systeme des Ketens.

Der von Woodward und Hoffmann vorgeschlagene Mechanismus zur Keten-Olefin-Reaktion³⁾ beruht auf einer (mehr oder weniger) synchronen Cycloaddition des π -Systems des Olefins an das Enol-System des Ketens in supra-antara-facialer Weise, wobei der Angriff des Olefins durch das orthogonale Keto-System begünstigt wird.

Alternativ zur synchronen Cycloaddition steht eine zweistufige Reaktion mit einer dipolaren Zwischenstufe. Formuliert man diese Zwischenstufe klassisch im Sinne von 1, dann sind die Beobachtungen 1) bis 3) nicht zu erklären.



Dagegen erlaubt es das folgende Modell aus der besonderen Struktur des "Dipols" die Beobachtungen 1) bis 6) zu beschreiben.

Der Angriff des π -Systems des Olefins soll an beide π -Systeme des Ketens erfolgen, beide Male am elektrophilen mittleren Kohlenstoffatom (s.Abb.2).

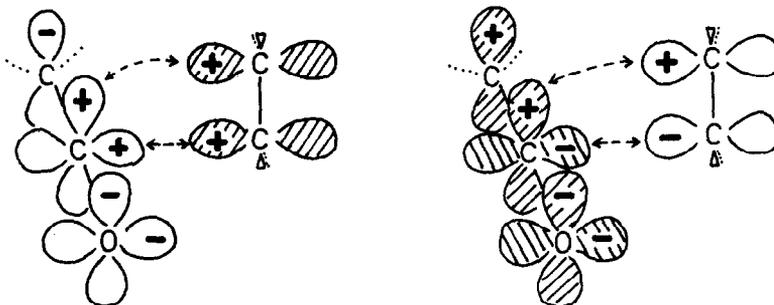


Abb.2. Primärwechselwirkung der Grenzorbitale eines Ketens und eines Äthylens (schraffiert = besetzte Orbitale).

Nach Bildung einer δ -Bindung zwischen C^2 und C^3 resultiert der in Abb.3 dargestellte Dipol.

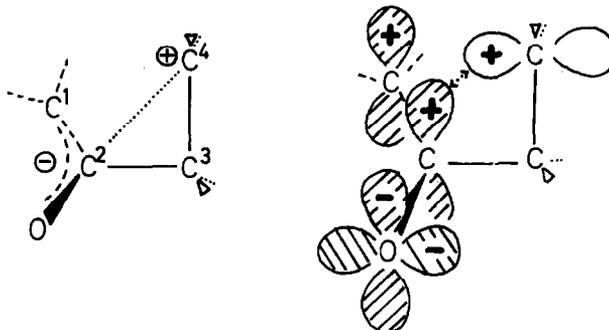


Abb.3. Dipol-Zwischenstufe der Keten-Olefin-Cycloaddition.

Die durch die punktierte Bindung angedeutete Wechselwirkung entspricht der bei Carboniumionen oft diskutierten "Homoallylresonanz" ⁴⁾. Ausgehend von diesem Bild für den Dipol lassen sich die Beobachtungen 1) bis 6) zwanglos beschreiben:

- Zu 1) Die Drehbewegung um C^2-C^3 zum weiteren Ringschluß erfordert zum Sauerstoffatom hin die Überwindung eines Knotens, in der Richtung nach C^1 jedoch nicht. Daher werden bevorzugt Cyclobutanone gebildet.
- Zu 2) Bei der Reaktion eines 1,3-Diens mit Keten entsteht nach diesem Modell der in Abb.4 gezeigte Dipol (Resonanz eines unbesetzten Allyl-Orbitals mit dem Enol-System des Ketenteils). Aus den Vorzeichen ergibt sich, daß die Bildung von Vinylcyclobutanonen im Vordergrund stehen muß. Als weitere günstige Möglichkeit wäre die Sechsring-Bildung über das Sauerstoffatom zu diskutieren. Tatsächlich sind einige Beispiele für diesen Reaktionsweg bekannt ⁵⁾.
- Zu 3) Die in Abb.3 angedeutete Wechselwirkung zwischen C^2 und C^4 behindert die Rotation um die Bindung C^3-C^4 . Somit kann die Reaktion stereospezifisch ablaufen.

Die Beobachtungen 4) und 5) ergeben sich zwangsläufig aus der Annahme eines dipolaren Zwischenprodukts.

Weitere experimentelle und quantenchemische Untersuchungen sollen die Brauchbarkeit dieses Modells zeigen.

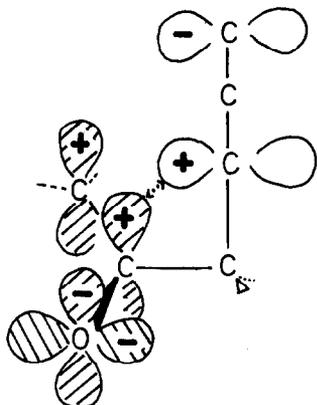


Abb.4. Dipol-Zwischenstufe aus Keten und 1,3-Dien.

Literaturzitate:

- 1) R. Gompper, *Angew. Chem.* 81, 354 (1969), vgl. Fußnote 107.
- 2) R. Huisgen, L.A. Feiler und G. Binsch, *Chem. Ber.* 102, 3460 (1969) und vorstehende Arbeiten.
- 3) R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- 4) M. Simonetta und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 18 (1954).
- 5) J.C. Martin, P.G. Gott, V.W. Goodlett und R.H. Hasek, *J. Org. Chem.* 30, 4175 (1965); R. Gompper und U. Mengdehl, unveröffentlicht.