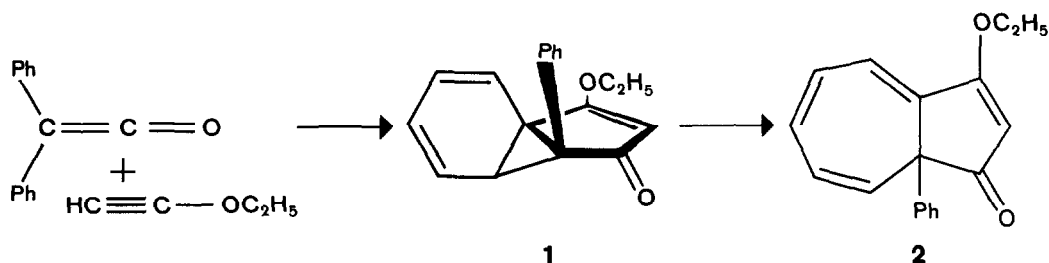


Zur Cycloaddition von Aethoxyacetylen an Diphenylketen

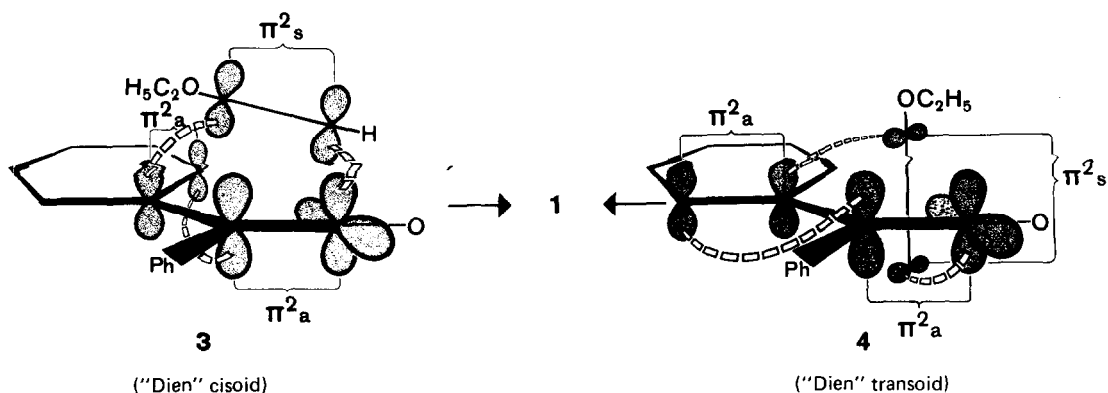
Hermann Teufel¹⁾ und Erwin F. Jenny²⁾
 Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.
 D-78 Freiburg i.Br., BRD

(Received in Germany 29 March 1971; received in UK for publication 13 April 1971)

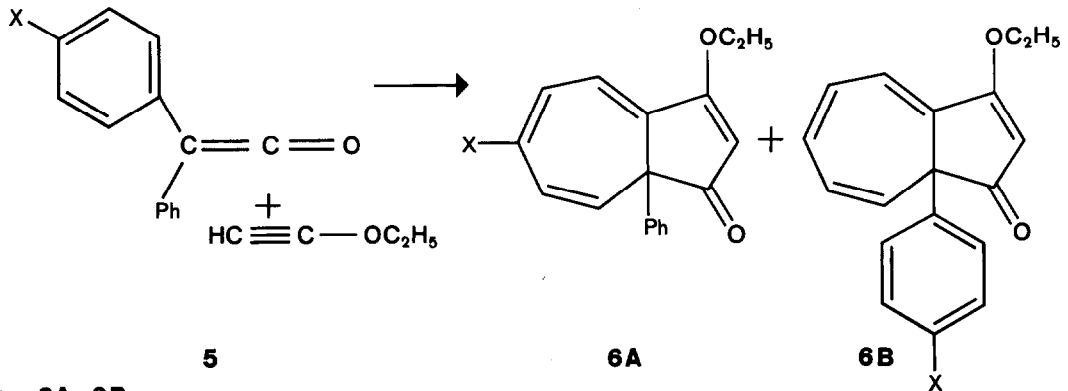
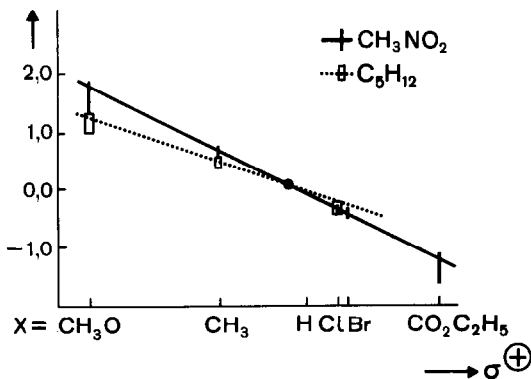
Für die Umsetzung von Diphenylketen mit Aethoxyacetylen zum 1-Aethoxy-3-keto-3a-phenyl-3.3a-dihydroazulen **2** sind verschiedene Reaktionsmechanismen denkbar.



Die Entstehung des als Zwischenstufe postulierten Norcaradiens **1**³⁾ kann ausser durch eine polare Mehrstufenreaktion⁴⁾ auch durch thermisch symmetrie-erlaubte $[\pi^{2_a} + \pi^{2_a} + \pi^{2_s}]$ -Cycloaddition auf zweierlei Weise beschrieben werden⁵⁾: Zur Bildung des Fünfringes könnte das als $[\pi^{2_s}]$ -Komponente reagierende Aethoxyacetylen das Diphenylketen 1.3-suprafacial (Fall **3**) oder 1.3-antarafacial (Fall **4**) angreifen; im letzteren Falle wäre ein orthogonaler Übergangszustand zu formulieren, der dem für die $[\pi^{2_s} + \pi^{2_a}]$ -Cycloaddition der Ketene sehr ähnlich ist⁶⁾.

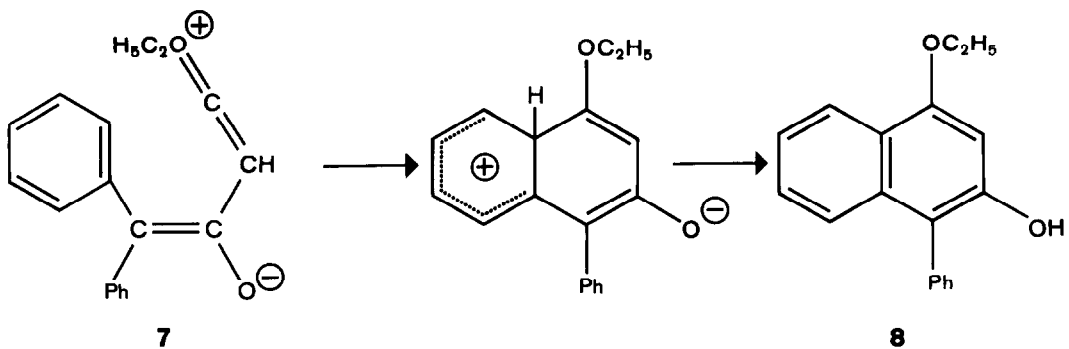


Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus haben wir monosubstituierte Diarylketene⁷⁾ des Typs **5** mit Aethoxyacetylen umgesetzt und das Verhältnis der auftretenden Isomeren **6A** und **6B** nach chromatographischer Aufarbeitung NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Reaktionen wurden bei -18° in Nitromethan bzw. Pentan durchgeführt. Die Logarithmen der Produkteverhältnisse **6A:6B** lassen sich linear mit den Brown-Hammettschen σ^+ -Werten⁸⁾ korrelieren. Dabei ergeben sich die Reaktionskonstanten ρ von $-2,4$ in Nitromethan, bzw. $-1,7$ in Pentan.

log. **6A : 6B**Produkteverhältnis **6A : 6B**⁹⁾

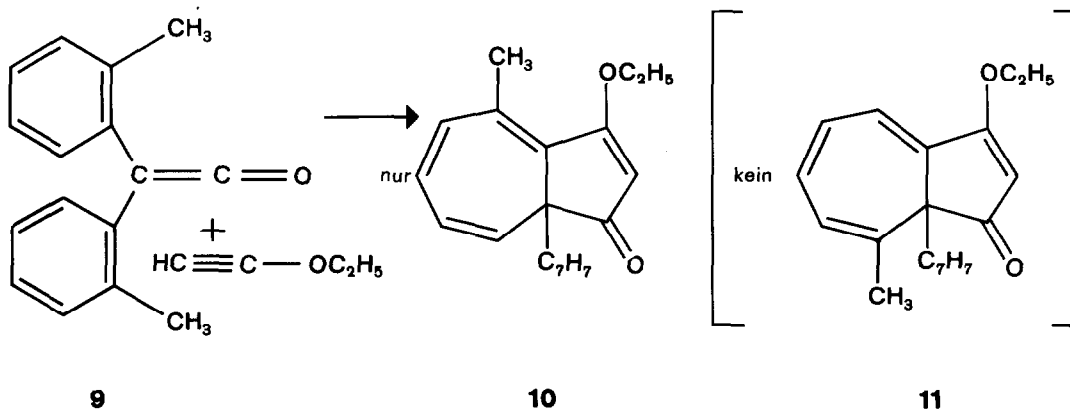
X	CH ₃ NO ₂	C ₅ H ₁₂
CH ₃ O	50 ± 30	16 ± 5
CH ₃	4,9 ± 0,9	3,3 ± 0,7
Cl	0,43 ± 0,06	0,50 ± 0,15
Br	0,41 ± 0,06	
CO ₂ C ₂ H ₅	0,045 ± 0,023	

Beim Vorliegen des polaren Mehrstufenmechanismus würde die hierfür relativ niedere Substituentenabhängigkeit für eine hohe elektrophile Reaktivität und damit für eine geringe Selektivität der Carboxoniumgruppierung im zwitterionischen Zwischenprodukt **7** sprechen. Man dürfte aus diesem Grunde auch die Entstehung des Naphtholes **8** erwarten:

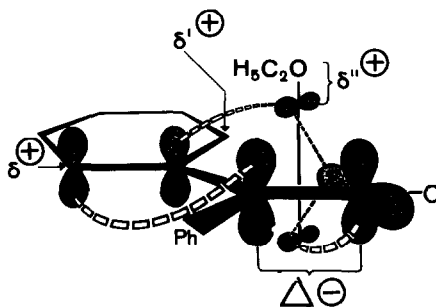


Aus den Arbeiten von *Druey et al.*⁴⁾ geht hervor, dass unter diesen Bedingungen keine Naphthole in nachweisbarer Menge entstehen. Auch die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionskonstante lässt sich mit dem Modell einer polaren Mehrstufenreaktion nicht erklären. Beim Übergang von Nitromethan zu Pentan als Lösungsmittel sollte man beim Vorliegen des mehrstufigen Mechanismus eine drastische Erhöhung der Substituentenabhängigkeit erwarten; unsere Messungen ergaben aber eine schwache Erniedrigung des Substituenteneffektes beim Übergang in das weniger polare Reaktionsmedium. Unsere experimentellen Befunde lassen sich dagegen widerspruchsfrei mit einem pericyclischen Reaktionsweg in Einklang bringen. Aus der $\rho\sigma^+$ -Behandlung ist zu entnehmen, dass die Cycloaddition über einen polaren Übergangszustand abläuft, bei dem in den *o*-Stellungen des angegriffenen Arylrestes positive Partialladungen auftreten. Der für eine pericyclische Reaktion unerwartet hohe Betrag der Reaktionskonstante ist auf die extreme Nukleophilie bzw. Elektrophilie der Reaktionspartner zurückzuführen.

Zur Unterscheidung zwischen den beiden in Frage kommenden pericyclischen Formulierungen haben wir schliesslich die Cycloaddition mit Bis-(*o*-tolyl)-keten⁷⁾ durchgeführt. Geht man davon aus, dass diese Verbindung vorwiegend in der Konformation **9** vorliegt, so sollten die beiden denkbaren pericyclischen Reaktionen verschiedene Produkte liefern. Wir konnten nur das auf den transoiden Additionsweg **4** hinweisende Produkt **10**¹⁰⁾ isolieren; das auf die sterisch günstigere cisoiden Addition **3** hindeutende Dihydroazulen **11** liess sich nicht nachweisen. Beim Vorliegen des polaren Mehrstufenmechanismus wäre die Entstehung nur eines Isomeren ein überraschender Befund.



Unsere Untersuchungen führen uns zu dem Schluss, dass sich der Übergangszustand für die Cycloaddition von Diphenylketen und Aethoxyacetylen am besten in der folgenden Weise skizzieren lässt:



Die orthogonale Position⁶⁾ des Aethoxyacetylens zum Ketensystem wird durch die gleichen Effekte stabilisiert wie bei den entsprechenden $[\pi_2^s + \pi_2^a]$ -Cycloadditionen der Ketene.

Literaturhinweise und Anmerkungen

- 1) Auszug aus der Dissertation *H. Teufel*, Freiburg i.Br., 1971
- 2) Autor, an den Anfragen unter der Adresse c/o CIBA-GEIGY AG, Pharma-Forschung, CH-4000 Basel, Schweiz, zu richten sind.
- 3) Bei der analogen Umsetzung von α - und β -Naphthyl-phenyl-keten konnten *R.B. Woodward* und *J. Wuest* kürzlich die entsprechenden Norcaradiene als Reaktionsprodukte isolieren (Intern. Symposium für Cycloadditionen, München 1970).
- 4) *J. Druey, E.F. Jenny, K. Schenker* und *R.B. Woodward*, *Helv.chim.Acta* **45**, 600 (1962).
- 5) *H. Teufel*, Diplomarbeit, Freiburg i.Br., 1969.
- 6) *R.B. Woodward* und *R. Hoffmann*, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim S. 163. Vgl. auch *H.U. Wagner* und *R. Gompper*, *Tetrahedron Letters* 2819 (1970).
- 7) Die Aryl-phenyl-ketene wurden durch Wolff-Umlagerung der entsprechenden Azibenzile dargestellt, die durch Diazo-gruppenübertragung auf die Desoxybenzoine $X-C_6H_4COCH_2C_6H_5$ bzw. $C_6H_5COCH_2C_6H_4-X$ leicht zugänglich sind. Bis-(o-tolyl)-keten wurde durch Umsetzung des Bis-(o-tolyl)-chloroessigsäurechlorids mit Zink dargestellt. Alle verwendeten Ketene waren zähe Flüssigkeiten, die bei 0,01 Torr zwischen 90 und 130° destilliert werden konnten.
- 8) *H.C. Brown* und *Y. Okamoto*, *J.Amer.chem.Soc.* **80**, 4979 (1958).
- 9) Die Fehlergrenzen wurden aus den NMR-Spektren der Dihydroazulengemische abgeschätzt.
- 10) Die Struktur von **10** wurde durch Vergleich des NMR-Spektrums mit den Spektren von **2** und von 1-Aethoxy-3keto-3a-phenyl-6-methyl-3.3a-dihydroazulen bewiesen. Besonders durch die im letzten Falle auftretende Allylkopplung konnte das Signal für das Proton an C-8 eindeutig zugeordnet werden.