

ÜBER DIE CIS-STEREOSELEKTIVITÄT DER DIMERISIERUNG VON KETOKETENEN.^{*)}

Eckehard V. Dehmlow

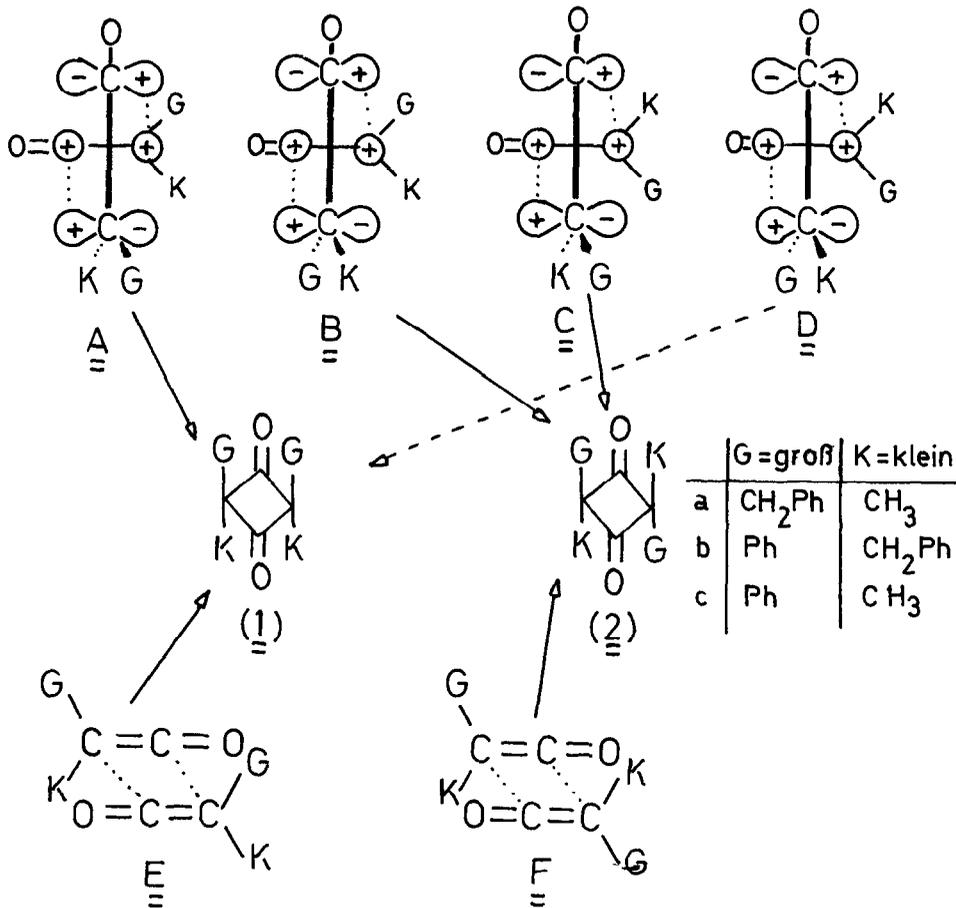
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,

1 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, Germany

(Received in Germany 27 April 1973; received in UK for publication 1 June 1973)

Huisgen und Otto zeigten 1968, dass die Dimerisierung von Dimethylketen eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit, niedrige Aktivierungsenergie und hohe negative Aktivierungsentropie aufweist¹⁾. Ähnliche Befunde erhielt man auch am Äthyl-äthoxycarbonyl-keten²⁾. Sie sprechen für eine einstufige Cycloaddition mit geringfügiger Asymmetrie der Bindungsbildung. Ein derartiger Prozess soll nach Woodward und Hoffmann vom Typ $\pi^2_s + \pi^2_a$ sein³⁾, jedoch könnte nach EHT-Rechnungen von Scharf und Fleischauer auch der $\pi^2_s + \pi^2_s$ -Vorgang energetisch günstig sein⁴⁾.

Betrachtet man nun die Übergangszustände der Cyclodimerisierung für ein ungleich substituiertes Keten, so können beim supra-antara-Prozess die vier Orientierungen A-D auftreten, wobei die suprafaciale Komponente jeweils in der Papierebene liegt und die antarafaciale senkrecht dazu und davor steht. Bei A tritt die geringste sterische Wechselwirkung der grossen (G) Reste auf, bei D die stärkste, und B und C liegen in der Mitte. Bindungsbildung führt von A und D zum cis-Addukt (1). Da gleichzeitig aus den Stellungen B und C die trans-Verbindung (2) hervorgeht, kann man für unterschiedlich grosse Reste aus diesem Modell eine cis-Stereoselektivität voraussagen. Ein entsprechender Effekt ist bereits aus den Keten-Olefin-Additionen bekannt⁵⁾. Die ebenen Übergangszustände E und F des supra-supra-Prozesses lassen dagegen keine oder eine sehr geringe Stereoselektivität erwarten.



Experimentell erweisen sich aliphatische Ketoketene für diese Untersuchungen als weniger geeignet. Dagegen kann man bei gemischt aliphatisch-aromatischen Ketenen deutliche Grössenunterschiede der Substituenten und wegen der Anisotropie der Phenylgruppe erleichterte NMR-spektroskopische Isomerenzuordnungen erwarten. So dimerisiert Benzyl-methyl-keten beim tagelangen Kochen in Äther zu einem 6:4-Gemisch zweier Substanzen Fp. 125° und Fp. 148°, die durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt werden können. Analysen, IR-Spektren und Massenspektren^{6,7)} stützen die Cyclobutandionstrukturen. Aus den NMR-Spektren folgt die Zuordnung: Bei der Verbindung Fp. 125° sind die CH₂-Signale bei hohen Feldern, weil die CH₂-Gruppen im zeitlichen Mittel häufig über dem Phenylkern des anderen

Benzylrests liegen; es handelt sich um 1a. Umgekehrt sind bei 2a die Methylgruppen relativ gegenüber 1a zu sehr hohen Feldern verschoben. Die in stärkerem Masse gebildete Substanz hat also cis-Konfiguration.

Bei der analogen Dimerisierung von Benzyl-phenylketen, einer Verbindung mit Resten stark unterschiedlicher Grösse, entsteht innerhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze (~~95%~~⁸⁾ nur die cis-Verbindung 2a⁹⁾. - Ein Dimeres des Methyl-phenyl-ketens (Fp. 161,5 - 162,5⁰) erhielt Staudinger nach sechsmonatigem Stehen¹⁰⁾. Bei der Polymerisation in Benzol bei 175⁰ findet man nach 16 Stdn. noch unverändertes Keten, das beschriebene Dimere^{10, 11)} und sehr viel an höheren Produkten. Die Suche nach einem isomeren Dimeren war erfolglos. Auf Grund ihres Dipolmoments von 1,29 D muss die Substanz ebenfalls die cis-Struktur (1c) haben. Vermutlich ist der Vierring in den Verbindungen 1 ähnlich wie in vielen röntgen-analysierten Cyclobutanen nicht eben, so dass die grösseren Gruppen quasi-äquatoriale Lagen einnehmen können. So würde sich das relativ hohe Dipolmoment erklären. - 1c wird durch 66 stdg. Erhitzen in Benzol auf 200⁰ nicht verändert. - Auch bei den anderen Verbindungen wurde bisher keine cis/trans-Isomerisierung beobachtet.

Diese Arbeit wurde durch den Senator für Wirtschaft, Berlin, gefördert. Mein Dank gilt Frau H. Klabuhn für experimentelle Mitarbeit.

*) Vorgetragen auf der Chemiedozententagung Münster, 29. 3. 1973

1) R. Huisgen und P. Otto, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5342 (1968)

2) H. Sterk, Zeitsch. Naturf. 27b, 143 (1972)

3) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81. 797, insbesondere 863-865 (1969)

4) H. D. Scharf und J. Fleischauer, Tetrahedron Letters 1968, 5867

5) vgl. z.B. W. T. Brady und R. Roe Jr. J. Amer. Chem. Soc. 92, 4618 (1970);

P. R. Brook, J. M. Harrison und A. J. Duke, Chem. Communications 1970, 589

- 6) Zutreffende Analysen für alle neuen Verbindungen liegen vor
- 7) Charakteristische Fragmente: M-Benzyl, M-Benzyl-CO, M/2 = Rückspaltung zum Keten, M/2 - CO. 1a: IR 1740 und 1755 cm^{-1} , NMR δ 8,79 τ (3H), δ 7,73 (2H); 2a: IR 1745 und 1758 cm^{-1} , NMR δ 9,57 τ (3H), δ 7,26 (2H).
- 8) Substanz schwer löslich. Das trans-Isomere (2b) hat NMR δ 6,29 τ (2H) [unveröffentlichte Ergebnisse mit S. Dehmlow]. Dieses Signal fehlt im Rohprodukt
- 9) Fp. 194 $^{\circ}$, IR 1760 cm^{-1} , NMR 7,87 τ (2H)
- 10) H. Staudinger und L. Ružička, Liebigs Ann. Chem. 380, 278 (1911)
- 11) IR 1752 cm^{-1} , NMR δ 8,48 τ (3H)