

Reaktion von trans-1-Arylbutadienen und 1,1-Diarylbutadienen mit Tetracyanethylen (TCNE) und 2,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,1-dicarbonitril (BTF): Präparative Studie ¹

J. Drexler ², R. Lindermayer ³, M. A. Hassan und J. Sauer *

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, FRG

Abstract: trans-1-Arylbutadienes 5 yield normal DIELS-ALDER-adducts 9 and 10 with TCNE 7 and BTF 8. On the other hand 1,1-diarylbutadienes 6 reacting with the same dienophiles give 1:1-adducts 12/13 and/or 14, respectively substitution products 11. At higher temperature some vinylcyclobutanes 12 undergo cycloreversion to 15 and 1,1-dicyanoethylene.

Die Diskussion um den mechanistischen Ablauf von Cycloadditionen hält an ⁴⁻⁶. Dabei verschiebt sich das Gewicht von einer ausschließlichen Alternativen Einstufen-/Zweistufenreaktion zu der Problematik, welche Faktoren dafür verantwortlich sind, ob eine Reaktion einstufig bzw. zweistufig verläuft bzw. wo die Grenzen zwischen den verschiedenen Mechanismen zu ziehen sind.

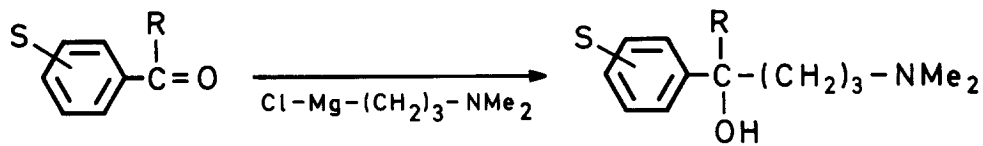
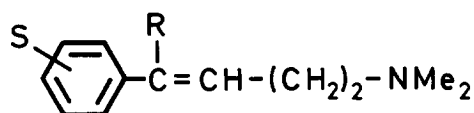
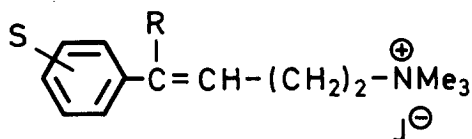
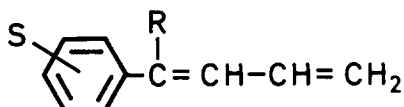
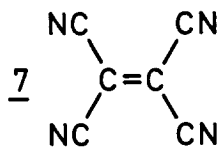
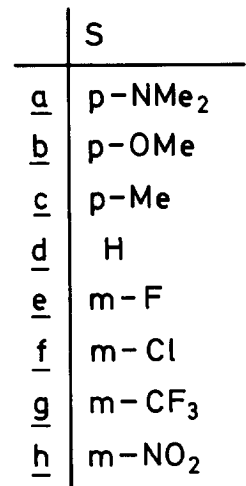
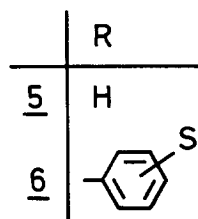
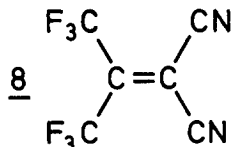
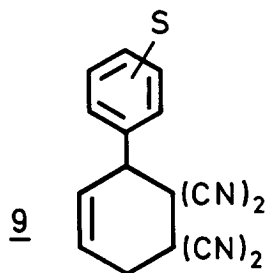
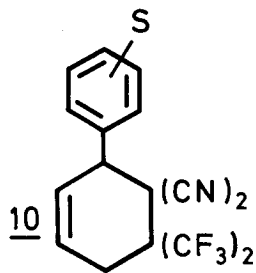
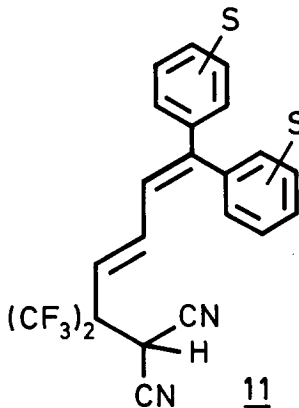
Um die mechanistischen Kriterien, die in der Diskussion benutzt werden, hinsichtlich ihrer Beweiskraft zu überprüfen, haben wir an zwei Modellreaktionen, der Umsetzung von 1-Arylbutadienen 5 mit TCNE 7 und BTF 8 (als Modell für eine Einstufenreaktion) bzw. von 1,1-Diarylbutadienen 6 mit den gleichen Dienophilen (als Modell für eine Zweistufenreaktion) untersucht:

- 1) Das Produktspektrum
- 2) Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloadditionen von Substituenten S im Arylrest
- 3) Die Solvensabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
- 4) Die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger

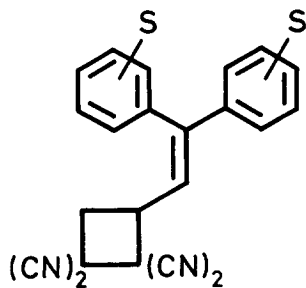
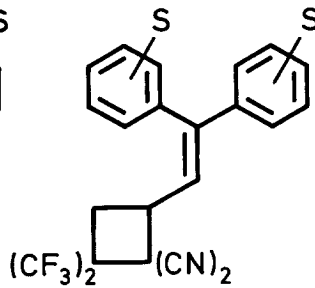
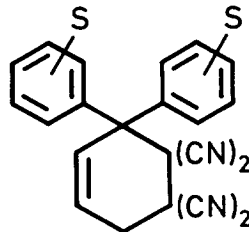
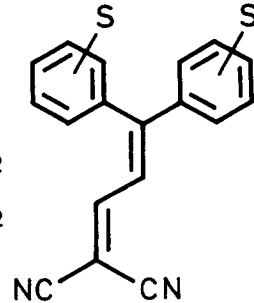
Wir berichten in dieser Arbeit über das Produktspektrum, in der anschließenden über kinetische Untersuchungen.

Die benötigten Diene 5 und 6 konnten in großer Reinheit (für 5 auch frei von cis-Isomeren) entsprechend der Methode von Holm ⁷ durch die Reaktionsfolge 1 → 2 → 3 → 4 → 5,6 in Kombination mit anderen literaturbekannten Verfahren gewonnen und spektroskopisch charakterisiert werden.

Relativ problemlos verliefen die Umsetzungen mit BTF 8 und den Dienen 5 und 6. Im Regelfall lagen die Rohausbeuten nahe oder über 90% der Theorie, die Reinausbeuten sind in Tab. 1 aufgeführt ⁸). Als Reinigungsmethode für die Rohprodukte bewährte sich die Flash-Chromatographie. In Acetonitril als Solvens lieferten die Diene 5a - 5h bei 20 °C erwartungsgemäß die Cyclohexen-Derivate 10a - 10h. In Benzol bei 20 °C reagierten 6c - 6g zu den Vinylcyclobutan-Derivaten 13c-13g. Das Dianisyl-Dien 6b dagegen lieferte das Substitutionsprodukt 11b. Aus der Umsetzung von 6a mit BTF konnten bis jetzt noch keine definierten Reaktionsprodukte erhalten werden.

12345/67891011

Schlüssel für
5, 6 und
9-15

12131415

Tab. 1 Reaktion der Diene 5 (CH_3CN , 20°C) und 6 (C_6H_6 , 20°C) mit BTF 8:
Isolierte Reinausbeuten an Produkten.

Dien <u>5</u> bzw. <u>6</u> S =	Reaktionsprodukte aus Umsetzung von			
	trans-1-Arylbutadien <u>5</u>		1,1-Diarylbutadien <u>6</u>	
<u>a</u> : p-NMe ₂	63%	<u>10a</u>		
<u>b</u> : p-OMe	82%	<u>10b</u>	95%	<u>11b</u>
<u>c</u> : p-Me	85%	<u>10c</u>	96%	<u>13c</u>
<u>d</u> : H	80%	<u>10d</u>	63%	<u>13d</u>
<u>e</u> : m-F	78%	<u>10e</u>	62%	<u>13e</u>
<u>f</u> : m-Cl	84%	<u>10f</u>	69%	<u>13f</u>
<u>g</u> : m-CF ₃	63%	<u>10g</u>	85%	<u>13g</u>
<u>h</u> : p-NO ₂	51%	<u>10h</u>	nicht umgesetzt	

Tab. 2 Reaktion der Diene 5 (CH_3CN , 20°C) und 6 (C_6H_6 , 20°C ; CH_3CN , 20°C) mit TCNE 7:
Isolierte Reinausbeuten an Produkten.

Dien <u>5</u> bzw. <u>6</u> S =	Reaktionsprodukte aus Umsetzung von			
	trans-1-Arylbutadien <u>5</u>		1,1-Diarylbutadien <u>6</u>	
<u>a</u> : p-NMe ₂	76%	<u>9a</u>	72%	<u>14a</u>
<u>b</u> : p-OMe	78%	<u>9b</u>	83%	<u>14b</u>
<u>c</u> : p-Me	86%	<u>9c</u>	71%	<u>12c</u>
<u>d</u> : H	100%	<u>9d</u>	85%	<u>12d</u>
<u>e</u> : m-F	76%	<u>9e</u>	92%	<u>12e</u>
<u>f</u> : m-Cl	75%	<u>9f</u>	91%	<u>12f</u>
<u>g</u> : m-CF ₃	78%	<u>9g</u>	59%	<u>12g</u>
<u>h</u> : p-NO ₂	78%	<u>9h</u>	nicht umgesetzt	

Die Umsetzungen der Diene 5a-5h mit TCNE in Acetonitril bei 20 °C verliefen uniform unter Bildung von Cyclohexen-Abkömmlingen 9a-9h (s. auch Tab. 2). Dagegen lieferte die Reaktion mit den 1,1-Diarylbutadienen ein breiteres Produktspektrum. Das Diamin-Derivat 6a ergab mit TCNE in Benzol spontan eine türkisschwarze Lösung; bei tiefer Temperatur läßt sich das TCNE-Anionradikal ⁹ nachweisen. Nach längerem Stehen der Lösung lassen sich keine definierten Produkte isolieren; rasches Arbeiten bei 0 °C unter Argon liefert 72% reines, fast farbloses (4+2)-Addukt 14a, das sich mit smaragdgrüner Farbe löst. Das Dianisyl-butadien 6b reagiert mit TCNE bei 20 °C zum (4+2)-Addukt 14b. Bis -30 °C läßt sich quantitativ das Cyclobutan-Derivat 12b nachweisen (¹H-NMR), das in Acetonitril bei 0 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 60 Minuten in das Cyclohexen-Derivat 14b übergeht. Wie Tab. 2 zeigt, können aus den übrigen Dienen 6c-6g in Benzol bzw. Acetonitril die Vinylcyclobutane 12c-12g gewonnen werden. Die zu Vergleichszwecken benötigten Cyclohexen-Derivate 14c-g können nur zum Teil aus den (2+2)-Cycloaddukten 12c-g in siedendem Benzol gewonnen werden. Die chromatographische Trennung der Gemische 12/14 macht jedoch zum Teil Schwierigkeiten. Aus diesem Grund wurden die Diene 6 mit TCNE 7 in siedendem Toluol umgesetzt. Unter diesen Bedingungen konkurrieren die Bildung von (2+2)-Addukt 12 und (4+2)-Addukt 14 mit der Cycloreversion der Vinylcyclobutane 12 zu 1,1-Dicyanoethylen und den Dienen 15e-15g, die chromatographisch leicht von 14e-14g abtrennbar sind.

Das Produktspektrum steht für die Reaktionen der monosubstituierten Diene 5 mit 7 und 8 in Einklang mit einer Einstufenreaktion. Die Umsetzungen der 1,1-Diarylbutadiene 6 mit den Dienophilen TCNE 7 und BTF 8 zeigen das bei 1,1-disubstituierten Dienen gewohnte Bild der mit der DIELS-ALDER-Reaktion konkurrierenden (2+2)-Cycloaddition ^{10, 11, 12}, das in der Literatur als Indiz für eine Zweistufenreaktion gewertet wird. Als neuer Produkttyp gesellt sich in unserem Fall noch das Substitutionsprodukt 11b hinzu. In der nachstehenden Arbeit ¹³ sind kinetische Studien und weitere mechanistische Untersuchungen zusammengefaßt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG danken wir für Sachspenden.

L I T E R A T U R

- 1) Herrn Professor R. Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet.
- 2) Dissertation J. Drexler, Universität Regensburg 1984.
- 3) Diplomarbeit R. Lindermayer, Universität Regensburg 1985.
- 4) J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92, 773 [1980]; *Int. Ed. Engl.* 19, 779 [1980].
- 5) R. Huisgen in "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", S. 1 Herausgeber H. Padwa, John Wiley, New York 1984.
- 6) K. N. Houk und K. Yamagudu, *ibidem* S. 407.
- 7) T. Holm, *Acta Chem. Scand.* 17, 2437 [1963].
- 8) Für alle Verbindungen wurden korrekte Werte bei der Elementaranalyse gefunden. Die spektroskopischen Daten (IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang. Die Regiochemie der Addukte 10 ist in Analogie zu 13 formuliert.
- 9) Herrn Professor R. Sustmann, Universität Essen, sei für orientierende Messungen gedankt.
- 10) C. A. Stewart, *J. Org. Chemistry* 28, 3320 [1963].
- 11) J. J. Eisch und G. R. Husk, *J. Org. Chemistry* 31, 589 [1966].
- 12) F. Kataoka, N. Shimizu und S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 711 [1980].
- 13) J. Drexler, R. Lindermayer und J. Sauer, *Tetr. Letters* nachstehend.

(Received in Germany 6 March 1985)