

Zum Substituenteneinfluß auf die Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadienen: cyclopropyl- und methylsubstituierte Modellsysteme

Dieter Kaufmann und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 3. Juni 1983

Die neuen 1,5-Hexadienderivate **1** und **2** werden neben allen anderen möglichen Produkten durch Methylierung von 1,2,6,7-Octatetraen (**5**) gewonnen; **2** ist gezielt auch zugänglich aus Succindialdehyd und Cyclopropylidetriphenylphosphoran. Die thermischen Umlagerungen von **1** und **2** verlaufen beide wie die von **5** zweistufig über 1,4-Cyclohexadiyle, aus **1** entsteht neben **3** noch **19**, aus **2** nur **4**. In dem deutlichen Unterschied der gasphasenkinetischen Parameter für **2** und **15** ($\ln k(\mathbf{2}) = 22.0 - 26200/RT$ bzw. $\ln k(\mathbf{15}) = 29.1 - 33300/RT$) kommt zum Ausdruck, daß der Mechanismus der Cope-Umlagerung sich von konzertiert (bei **15**) nach zweistufig (bei **2**) verschiebt, offenbar aufgrund des Cyclopropyl-Substituenteneffekts. Bei der sensibilisierten Bestrahlung von **2** entstehen die neuen Kohlenwasserstoffe **24**, **25** und **27**, bei der Nickel(0)-katalysierten Umlagerung ausschließlich **25**.

On the Influence of Substituents on the Cope Rearrangement of 1,5-Hexadienes: Cyclopropyl- and Methyl-substituted Model Systems

The new 1,5-hexadiene derivatives **1** and **2** are obtained along with all other conceivable products upon methylenation of 1,2,6,7-octatetraene (**5**); **2** is also accessible from succindialdehyde and cyclopropylidetriphenylphosphorane. The thermal rearrangements of **1** and **2** both proceed like that of **5** in two steps via 1,4-cyclohexadiyls, **1** yielding **3** and **19**, **2** only **4**. The distinct differences in the gas phase kinetic parameters for **2** and **15** ($\ln k(\mathbf{2}) = 22.0 - 26200/RT$ and $\ln k(\mathbf{15}) = 29.1 - 33300/RT$, respectively) indicate the change in mechanism of the Cope rearrangement from concerted (for **15**) to stepwise (for **2**), apparently due to the cyclopropyl substituent effects. Upon sensitized irradiation of **2** the new hydrocarbons **24**, **25**, and **27** are formed, whereas nickel(0)-catalyzed rearrangement of **2** yields **25** exclusively.

Seit ihrer Entdeckung vor rund 40 Jahren ist die Cope-Umlagerung¹⁾ immer wieder in den Blickpunkt des mechanistisch und des synthetisch orientierten Chemikers gerückt. Mit ihrem Namen verbunden sind so unterschiedliche Aspekte wie die Entdeckung fluktuierender Strukturen²⁾ oder die Entwicklung stereospezifischer Synthesen terpenoider Naturstoffe³⁾.

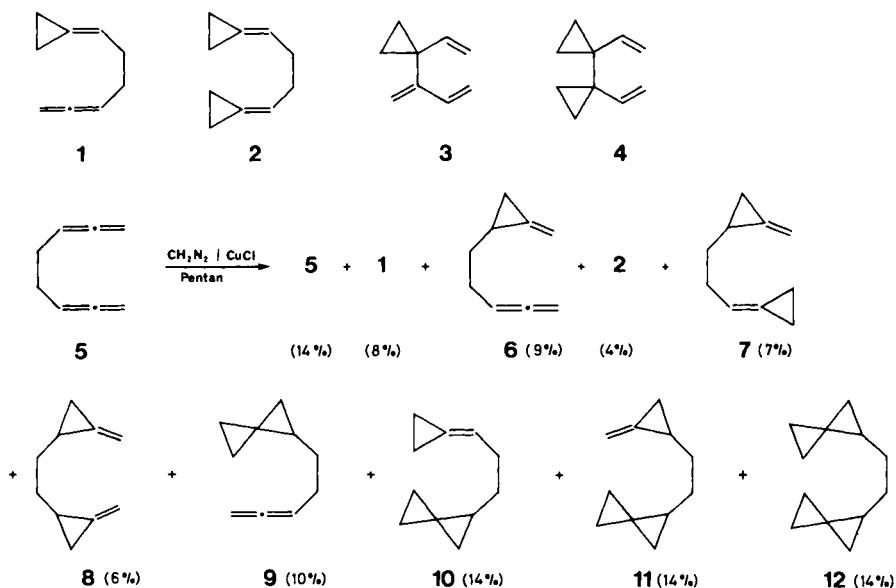
Allgemein gilt für die Cope-Umlagerung nur, daß sie intramolekular und nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft. Der Mechanismus kann dagegen abhängen von der Umlagerungstemperatur sowie der Art und der Stellung der Substituenten am 1,5-Hexadiensystem; er kann offenbar ein ganzes Spektrum zwischen den drei Grenzfällen eines synchronen (supra- oder antarafacial⁴⁾), eines zweistufigen Verlaufs über ein 1,4-Cyclo-

hexadiyl-Sesselkonformerer und gar eines Verlaufs über ein Radikalpaar widerspiegeln⁵⁾. Anhand thermochemischer und kinetischer Daten kann gezeigt werden, daß die Aktivierungsenthalpie des diradikaloiden Übergangszustandes um etwa 17–25 kJ/mol über der des pericyclischen liegt. Da sich außerdem nach semiempirischen quantenmechanischen Rechnungen der Potentialverlauf entlang möglicher Reaktionswege auf der Energiehyperfläche des Cope-Systems zwischen dem 1,4-Cyclohexadiyl und dem aromatischen Übergangszustand einer synchronen [3,3]-Verschiebung stetig ändert⁶⁾, sollte durch radikalstabilisierende Substituenten in 2- bzw. 5-Stellung der pericyclische Mechanismus des Stammsystems in Richtung auf einen diradikaloiden Verlauf zu verschieben sein. Tatsächlich erniedrigen Phenyl- oder Cyangruppen in 2,5-Stellung⁷⁾ und besonders auch 1,6-ständige zusätzliche Methylengruppen⁸⁾ die Aktivierungsenergie der Umlagerung offenbar durch Stabilisierung intermediärer 1,4-Diradikale.

Der Einfluß von Cyclopropylsubstituenten an einem 1,5-Hexadien-System auf dessen Cope-Umlagerung ist bisher nicht untersucht worden. Ob deren Fähigkeit zur Stabilisierung α -ständiger Radikalzentren⁹⁾ ausreicht, auch den mechanistischen Verlauf maßgeblich zu beeinflussen, sollte sich besonders gut an den neuen 1,5-Hexadienderivaten **1**–**4** prüfen lassen.

Synthese der 1,5-Hexadienderivate **1**–**4**

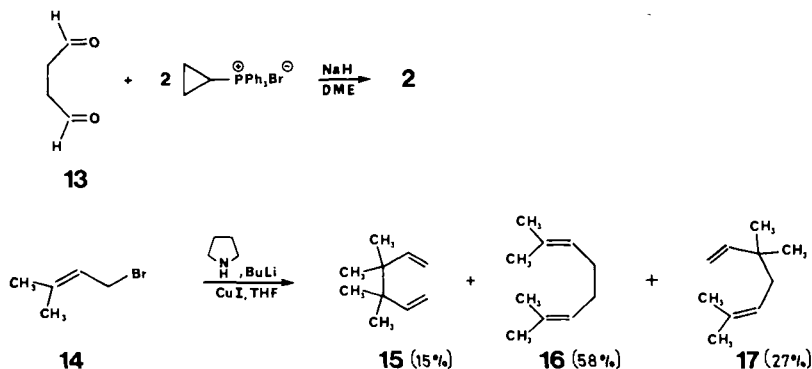
Die Kohlenwasserstoffe 6-Cyclopropyliden-1,2-hexadien (**1**) und 1,4-Dicyclopropylidenbutan (**2**) entstehen neben allen anderen möglichen Methylenierungsprodukten bei der Cyclopropanierung von 1,2,6,7-Octatetraen (**5**) mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid¹⁰⁾. **5** ist gut zugänglich aus dem Produkt der zweifachen Dibromcarben-Addition an 1,5-Hexadien¹¹⁾, welches in höherer als der beschriebenen Ausbeute^{11a)} bei phasentransfer-katalysierter Erzeugung des Dibromcarbens erhalten wird.



Sämtliche Kohlenwasserstoffe konnten durch zwei aufeinanderfolgende gaschromatographische Trennungen rein gewonnen werden. Ihre Relativanteile im Gemisch hingen von der Menge des eingesetzten Diazomethans ab; die angegebenen Anteile beziehen sich auf die Verwendung eines 2,5fachen Überschusses Diazomethan pro Doppelbindung. Alle Konstitutionen **1**–**12** konnten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eindeutig zugeordnet werden, die Daten geben keine Anhaltspunkte für eine merkliche Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Molekülhälften in diesen Verbindungen.

Bei der Cyclopropanierung von **5** entstand **2** mit nur 4% Relativanteil in der geringsten Ausbeute von allen Produkten. Dieser Befund war nicht unerwartet, da einerseits allgemein die alkylsubstituierte Doppelbindung in einem endständigen Allen bevorzugt angegriffen wird und andererseits eine bereits gebildete Methylen-cyclopropyl-Einheit leichter weiterreagiert als eine noch nicht homologisierte Alleneinheit¹².

Gezielt synthetisieren ließ sich **2** durch Umsetzung von Succindialdehyd (**13**) mit Cyclopropylidientriphenylphosphoran¹³ in Dimethoxyethan. Die hierbei erzielte, ebenfalls nur geringe Ausbeute von 11% dürfte auf der extremen Basenempfindlichkeit des Dialdehyds beruhen; 11% werden überhaupt nur erreicht beim Einsatz einer eiskalten, verdünnten Lösung von frisch destilliertem **13** in Dimethoxyethan; die Ausbeute ließe sich evtl. steigern durch Verwendung eines basenfreien Wittig-Reagens¹⁴.



Um den rein elektronischen Einfluß der Cyclopropylgruppen auf die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung abschätzen, sterische und elektronische Alkylgruppeneffekte dabei aber eliminieren zu können, wurden die Umlagerungen von 3,3,4,4-Tetramethyl-1,5-hexadien (**15**)¹⁵ und 2,7-Dimethyl-2,6-octadien (**16**)¹⁵ zum Vergleich untersucht. Beide ließen sich neben dem Kopf-Schwanz-Produkt 3,3,6-Trimethyl-1,5-heptadien (**17**) durch Kupplung von 1-Brom-3-methyl-2-buten (**14**) mit dem 1-Lithio-pyrrolidin/Kupfer(I)-iodid-Komplex¹⁶ herstellen. Erwartungsgemäß entsteht dabei das Kopf-Kopf-Kupplungsprodukt mit 58% in der besten, das Schwanz-Schwanz-Produkt mit 15% in der geringsten Ausbeute.

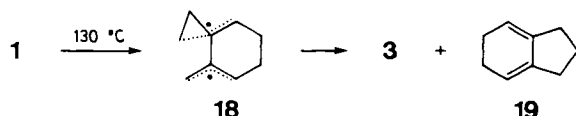
Thermische Umlagerungen

Gajewski¹⁷ hat thermochemische Argumente dagegen angeführt, daß die Isomerisierung der Grundkörper 1,5-Hexadien und Bicyclo[2.2.0]hexan über dasselbe Sessel-1,4-

Cyclohexadiyl als Zwischenprodukt verlaufen kann. Doch konnte bei der Thermolyse von 1,2,6,7-Octatetraen (**5**) und von 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan die gleiche diradikalische Zwischenstufe nachgewiesen werden¹⁸⁾.

Da **1** und **2** ein 1,5-Hexadiensystem mit dem gleichen Substitutionsmuster enthalten wie **5**, könnte man aufgrund des allgemeingültigen Prinzips der Homologie von Dreiring und Doppelbindung¹⁹⁾ erwarten, daß ihre Cope-Umlagerung zu **3** bzw. **4** ebenfalls über Substituenten-stabilisierte 1,4-Cyclohexadiyle verläuft. Immerhin ist bei der Thermolyse von Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexan-3',1''-cyclopropan] eine deutliche Stabilisierung des intermediären 1,4-Diradikals nachgewiesen worden⁹⁾.

Beim Erhitzen auf 130 °C in [D₈]Toluol lagerte sich **1** innerhalb von 9 h vollständig in ein Gemisch aus 55% 1-(1-Methylen-2-propenyl)-1-vinylcyclopropan (**3**) und 45% 2,3,5,6-Tetrahydroinden (**19**) um. Nach dem Produktspektrum verläuft damit diese Umlagerung analog der von **5**⁸⁾, d. h. nach einem Zweistufenmechanismus: Einerseits kann die gut stabilisierte Diradikal-Zwischenstufe **18**, die je eine Allyl- und eine Cyclopropylmethyl-Radikal-Untereinheit enthält, unter Öffnung einer Sechsringbindung **3** bilden. Da **18** in Lösung nicht stark schwingungsangeregt sein kann, kann die Cyclopropylmethyl-Homoallylradikal-Umlagerung²⁰⁾ konkurrieren; die intramolekulare Radikalkombination führt dann zu **19**. Dabei steht fest, daß die Umlagerung von **1** zu **19** nicht über **3** verläuft, denn **3** ist unter den Reaktionsbedingungen stabil.



Die thermische Umlagerung von **2** verläuft in [D₈]Toluol schon bei 140 °C mit einer Halbwertszeit von etwa 3 h zu **4**. Die kinetischen Parameter dieser und der Umlagerung von **15** wurden in der Gasphase in einem laminaren Strömungssystem mit Reaktor aus Pyrex-Glas²¹⁾ bestimmt.

Die Arrhenius-Aktivierungsenergie der Umlagerung von **2** (s. Tab. 1) ist mit 109.6 kJ/mol nur wenig höher als diejenige von **5** (103.8 kJ/mol⁸⁾). Zwar darf man aus der Ähnlichkeit der Aktivierungsenergien in diesem Fall nicht unbedingt auf eine vergleichbare Stabilisierung eines intermediären 1,4-Cyclohexadiyls durch Vinyl- und Cyclopropylgruppen schließen, denn bei **2** könnte ein durch die Aufhebung der Methylencyclopropan-Gruppierungen zusätzlich freigesetzter Spannungsenergiebeitrag²²⁾

Tab. 1. Kinetische Daten der Umlagerungsreaktionen einiger 1,5-Hexadien-Derivate

Verbindung	Temp.-Bereich [°C]	log A	E _a [kJ/mol]	Lit.
5	80 – 150	9.95	103.8 ± 0.8	8)
2	210 – 259	9.57	109.6 ± 2.9	a)
21		11.10	148.5	23)
20	217 – 282	11.13	144.8 ± 0.8	24)
15	205 – 253	12.62	139.3 ± 5.0	a)

a) Diese Arbeit.

(**24**) (33%), Spiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[3.3.0]oct-5-en] (**25**) (23%) und 3-Cyclopropyl-2-vinyl-1-cyclopenten (**27**) (17%), die gaschromatographisch isoliert werden konnten.

Der erste Schritt der Photoreaktion dürfte damit demjenigen bei der gekreuzten intramolekularen [2 + 2]-Addition des unsubstituierten 1,5-Hexadiens²⁶⁾ entsprechen und zu dem Diradikal **23** führen. Diesem stehen dann offenbar zwei Reaktionswege offen: Ringschluß führt zu dem Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivat **24**, in einer Konkurrenzreaktion kann das Cyclopropylmethyl-Radikal zum Homoallyl-Radikal **26** umlagern ($E_a = 24.9 \text{ kJ/mol}^{20,27)$), und dieses 1,5-Diradikal kann seinerseits zum Bicycloocten-Derivat **25** cyclisieren oder sich nach 1,2-Wasserstoffverschiebung zu einem Allylcyclopropyl-Diradikal und anschließender 1,5-Wasserstoffverschiebung zu **27** stabilisieren.

Photochemisch verhält sich also **2** im Prinzip wie das unsubstituierte 1,5-Hexadien²⁶⁾; ein Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivat als Produkt einer intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition entstand nicht. Auch Nickel(0)-katalysiert reagierte **2** nicht zum Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivat⁹⁾, sondern ausschließlich zu **25**.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian HA-100 und Bruker WH 270; $\delta = 0$ für Tetramethylsilan und $\delta = 7.26$ für Benzol. – ¹³C-NMR: Bruker WH 270. – IR: Perkin Elmer 127, 225 und 399. – MS: Varian CH-7 mit Varian Aerograph 1740 bzw. Varian MAT 112 mit Varian Aerograph 1400 (GC-MS-Kopplung) und Varian MAT SM 1 bzw. MAT 311 A (Hochoauflösung). – GC analytisch: Siemens L 402 und Hewlett Packard 5710 A; präparativ: Varian Aerograph 90 P bzw. 920.

1,2,6,7-Octatetraen (5) wurde nach Skattebøl¹¹⁾ aus 20.0 g (47.0 mmol) 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethan, das allerdings in besserer Ausbeute (38%) durch phasentransferkatalysierte Addition von Dibromcarben an 1,5-Hexadien erhalten wurde, mit Methyllithiumlösung in Ether dargestellt. Aus dem rohen Kohlenwasserstoffgemisch (3.2 g \pm 65%) mußte **5** gaschromatographisch von dem parallel gebildeten 2-Methylen-tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan abgetrennt werden (GC 90 P, 3 m 3/8"-Teflon-Säule, 10% SE 30, 45°C), um die nach der folgenden Homologisierung nötige, ohnehin schon schwierige gaschromatographische Trennung der Produkte nicht noch zusätzlich zu erschweren. Ausb. 1.13 g (23%) **5**, das bei –30°C unter Stickstoff längere Zeit haltbar ist.

Cyclopropanierung von 5: In einem Cyclopropaniergefäß nach v. E. Doering und Roth²⁸⁾ wurden 300.0 mg (2.8 mmol) **5**, 1 ml *n*-Pentan und 30.0 mg frisch hergestelltes Kupfer(I)-chlorid vorgelegt. Gasförmiges Diazomethan, erzeugt durch Zutropfen einer Lösung von 8.6 g (40.0 mmol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid in 13 ml Anisol zu einer 50–60°C warmen Mischung von 4.0 g Kaliumhydroxid, 4 ml Wasser und 35 ml Diglyme, wurde mit einem langsamen N₂-Strom innerhalb 5 h durch eine Kapillare in die magnetisch gerührte Mischung getrieben. Nach 2 h gab man weitere 20.0 mg Kupfer(I)-chlorid hinzu. Die flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung wurden i. Vak. in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle umkondensiert. Nach dem Gaschromatogramm (GC L 402, 1.5 m 1/8"-Stahl-Säule, 3% SE 30, 50–70°C) waren neben unumgesetztem **5** acht neue Verbindungen mit vergleichbaren Anteilen entstanden. Die präparative Trennung (GC 90 P, 5 m 3/8"-Teflon-Säule, 10% SE 30, 90°C) war sehr langwierig und verlustreich, da jeweils nur kleine Mengen eingespritzt werden konnten:

I (rel. Anteil 14%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 28.0 mg (9%) **5**.

II (9%, 1.22): 20.0 mg (6%) *1-Methylen-2-(3,4-pentadienyl)cyclopropan* (6). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.69$ (m, 1H), 1.05–1.61 (m, 4H), 2.08 (m, 2H), 4.61 (m, 2H), 5.06 (m, 1H), 5.37 (m, 2H). – MS (70 eV): $m/e = 120$ (M^+).

C_9H_{12} (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 6: Gef. C 90.00 H 9.99
1: Gef. C 89.91 H 10.08

III (8%, 1.58): 18.0 mg (5%) *6-Cyclopropyliden-1,2-hexadien* (1). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol/TMS}$): $\delta = 0.90$ (m, 4H), 2.10 (m, 2H), 2.29 (m, 2H), 4.59 (m, 2H), 5.07 (m, 1H), 5.82 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 120$ (M^+).

IV (6%, 1.73): 15.0 mg (4%) *1,2-Bis(2-methylencyclopropyl)ethan* (8). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.71$ (m, 2H), 1.21 (m, 4H), 1.45 (br. s, 4H), 5.34 (m, 4H). – MS (70 eV): $m/e = 134$ (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 8: Gef. C 89.53 H 10.56
9: Gef. C 89.52 H 10.55
7: Gef. C 89.62 H 10.50

V (10%, 2.00): 25.0 mg (7%) *1-(3,4-Pentadienyl)spiropentan* (9). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.44$ (m, 1H), 0.51–1.22 (kompl. m, 6H), 1.44 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), 4.60 (m, 2H), 5.06 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 134$ (M^+).

VI (7%, 2.22): 18.0 mg (5%) *1-(3-Cyclopropylidenpropyl)-2-methylencyclopropan* (7). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.71$ (m, 1H), 0.87–1.64 (kompl. m, 8H), 2.28 (m, 2H), 5.33 (m, 2H), 5.75 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 134$ (M^+).

Die nächste Fraktion (rel. Anteil 18%, rel. Ret.-Zeit 2.93) war nicht einheitlich, sondern bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus zwei Verbindungen, die nach erneuter Einspritzung auf einer 3 m 3/8"-Teflon-Säule mit 10% PMPE bei 100°C getrennt werden konnten:

VII (14%, 1.00 (PMPE)): 39.0 mg (9%) *1-[2-(2-Methylencyclopropyl)ethyl]spiropentan* (11). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.43$ (m, 1H), 0.51–1.62 (kompl. m, 13H), 5.34 (m, 2H). – MS (70 eV): $m/e = 148$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (148.3) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 89.14 H 10.77

VIII (4%, 1.15 (PMPE)): 10.0 mg (3%) *1,4-Dicyclopropylidenbutan* (2). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 1.05$ (m, 8H), 2.33 (m, 4H), 5.77 (m, 2H). – MS (70 eV): $m/e = 134$ (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.45 H 10.55

IX (14%, 3.77): 39.0 mg (9%) *1-(3-Cyclopropylidenpropyl)spiropentan* (10). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.45$ (m, 1H), 0.54–0.83 (m, 4H), 0.83–1.22 (m, 6H), 1.49 (m, 2H), 2.26 (m, 2H), 5.76 (m, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 148$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (148.3) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 89.10 H 10.75

X (14%, 4.84): 43.0 mg (9%) *1,2-Bis(spiropentyl)ethan* (12). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.41$ (m, 2H), 0.49–1.17 (kompl. m, 12H), 1.38 (m, 4H). – MS (70 eV): $m/e = 162$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 87.65 H 11.33

2 durch Wittig-Olefinierung von Succindialdehyd mit Cyclopropylidetriphenylphosphoran: In einen i. Vak. ausgeheizten Kolben gab man unter Stickstoff nacheinander 66.0 g (147.0 mmol) trockenes (3-Brompropyl)triphenylphosphonium-bromid, 330 ml wasserfreies (LiAlH_4) 1,2-Dimethoxyethan, 8.82 g 80proz. (294.0 mmol) Natriumhydrid (stabilisiert mit Paraffinöl) und 3 Tropfen Ethanol und rührte die Mischung magnetisch 5 h bei 70°C, um das Cyclopropylidenphosphoran zu erzeugen. Dabei färbte sie sich zuerst gelb und dann dunkelrotbraun, Natrium-

bromid fiel aus. Nach 4.5 h erhitzte man bei Normaldruck den durch saure Spaltung aus 66.0 g (0.50 mol) 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran hergestellten²⁹⁾, mittlerweile polymeren Succindialdehyd (12.9 g \pm 30%) unter magnetischem Rühren auf etwa 200°C. Der entstehende monomere Succindialdehyd wurde in eine Vorlage mit 40 ml eisgekühltem wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan kurzwegdestilliert. Dabei wurde der Inhalt der Vorlage magnetisch gerührt. Die so bereitete Lösung von 7.0 g (81.0 mmol) Succindialdehyd tropfte man innerhalb von 2 h zu dem Ylid; die Reaktionsmischung blieb dabei dunkelbraun. Man ließ anschließend noch 12 h bei 70°C rühren, goß nach Abkühlen auf Raumtemp. vorsichtig auf Eis, verdünnte mit Wasser auf 1.5 l und extrahierte 7 mal mit je 70 ml *n*-Pentan. Die Pentanextrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend destillierte man das Pentan über eine 30-cm-Füllkörperkolonne langsam ab und kondensierte den Rückstand zuerst im Wasserstrahl- und dann im Ölpumpenvakuum zwischen 20 und 70°C in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle um. Nach dem Gaschromatogramm (GC L 402, 1.5 m 1/8"-Stahl-Säule, 3% SE 30, 80°C) hatte sich außer vier Nebenprodukten, von denen eines laut ¹H-NMR-Spektrum 4-Cyclopropylidenbutyraldehyd gewesen sein könnte, nur ein Hauptprodukt gebildet. Es wurde gaschromatographisch abgetrennt (GC 90 P, 1 m 3/8"-Teflon-Säule, 10% SE 30, 75°C) und erwies sich laut ¹H-NMR-Spektrum als **2**, Ausb. 1.08 g (11%).

Thermische Umlagerungen

2: Eine Lösung von 15.0 mg **2** in 400 μ l [D₈]Toluol und 10.0 mg Benzol (zur Feldoptimierung) wurde unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Das Röhrchen wurde in einem mit Silikonöl gefüllten Thermostaten, der die Badflüssigkeit auf \pm 0.5°C konstant hielt, auf 140°C erhitzt. In regelmäßigen Zeitabständen entfernte man das Röhrchen aus dem Heizbad und brachte es durch Abschrecken in Eiswasser jeweils schnell (in ca. 10 s) auf Raumtemp. Der Fortgang der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Besonders gut ließen sich die Intensitäten der Cyclopropylprotonen von Edukt und Produkt getrennt messen und ins Verhältnis setzen. Die Reaktion verlief einheitlich zu 1,1'-Divinyl-1,1'-bicyclopropyl (**4**) mit einer Halbwertszeit von etwa 3 h.

1: Eine Lösung von 30.0 mg **1** in 400 μ l [D₈]Toluol wurde unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und dieses in einem Thermostatenbad auf 130°C erhitzt. Nach 9 h war mehr als 97% Umsatz erreicht. Nach dem Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 1/8"-Stahl-Säule, 3% SE 30, 50°C) waren zwei neue Produkte entstanden, die abgetrennt wurden (GC 90 P, 4 m 3/8"-Teflon-Säule, 10% SE 30, 65°C):

I (rel. Anteil 55%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 10.0 mg (33%) *1-(1-Methylen-2-propenyl)-1-vinylcyclopropan* (**3**). – ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]Toluol/TMS): δ = 0.66 (m, 2H), 0.76 (m, 2H), 4.83–5.11 (kompl. m, 5H), 5.32–5.53 (kompl. m, 2H), 6.18–6.32 (kompl. m, 1H). – MS (70 eV): m/e = 120 (M⁺). C₉H₁₂ (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.97 H 10.02

II (45%, 3.46): 9.0 mg (30%) 2,3,5,6-Tetrahydroinden (**19**). – ¹H-NMR (270 MHz, [D₈]Toluol/TMS): δ = 1.54 (m, 2H), 2.10 (m, 4H), 2.24 (m, 4H), 5.47 (m, 2H). – MS (70 eV): m/e = 120 (M⁺). C₉H₁₂ Ber. 120.1960 Gef. 120.1956 (MS)

3: Eine Lösung von 10.0 mg **3** in 400 μ l [D₈]Toluol wurde unter Stickstoff in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen und in einem Thermostatenbad auf 160°C erhitzt. Nach 60 h lag das Edukt noch unverändert vor.

Blitzthermolyse von 1,1'-Divinyl-1,1'-bicyclopropyl (**4**): 100.0 mg **4** wurden langsam bei 0.2 Torr aus einem bei –30°C gehaltenen Vorratskolben durch ein auf 500°C geheiztes Quarzrohr verdampft und die Produkte in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle kondensiert. Das

Thermolysat wurde gaschromatographisch getrennt (GC 90 P, 1 m 3/8"-Teflon-Säule, 10% SE 30, 80 °C):

I (rel. Anteil 26%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 15.0 mg (15%) **4**.

II (27%, 2.93): 16.0 mg (16%) einer Flüssigkeit, die laut ¹H-NMR-Spektrum aus mehreren Substanzen bestand; für eine weitere Trennung und Identifizierung der einzelnen Produkte reichte die Menge nicht aus.

III (47%, 4.64): 30.0 mg (30%) *Bi-1-cyclopenten-1-yl* (**22**). Dessen Hydrierung über 10proz. Palladium/Aktivkohle führte zu 1,1'-Bicyclopentyl.

Kupplung von 1-Brom-3-methyl-2-buten (14): Eine magnetisch gerührte, -5 °C kalte Lösung von 1.9 g (26.8 mmol) wasserfreiem Pyrrolidin in 150 ml wasserfreiem THF wurde unter Argon mit 14 ml einer 1.8 M Lösung von Butyllithium in Hexan (25.2 mmol) versetzt. Danach setzte man gleichzeitig mit einem Tropftrichter 3.73 g (25.0 mmol) **14** und mit einem Feststoffdosiertrichter 4.8 g (25.2 mmol) Kupfer(I)-iodid innerhalb von 30 min zu. Die Mischung wurde anschließend noch 15 h bei -5 °C gerührt, sodann bis zur schwach sauren Reaktion mit wäßriger Ammoniumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 70 ml *n*-Pentan extrahiert. Die Pentanphase wurde mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Pentan langsam über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch getrennt (GC 90 P, 5 m 3/8"-Teflon-Säule, 10% SE 30, 70 °C); er enthielt die drei bekannten isomeren Kupplungsprodukte¹⁵:

I (rel. Anteil 15%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 203.0 mg (12%) *3,3,4,4-Tetramethyl-1,5-hexadien* (**15**).

II (27%, 1.11): 365.0 mg (21%) *3,3,6-Trimethyl-1,5-heptadien* (**17**).

III (58%, 2.19): 783.0 mg (45%) *2,7-Dimethyl-2,6-octadien* (**16**).

Photolyse von **2**

a) **Direkt**: 15 ml einer 0.2proz., stickstoffgesättigten Lösung von **2** in *n*-Pentan wurden in einem verschlossenen Quarzröhrchen 24 h bei 30 °C mit UV-Licht (150-Watt-Hg-Mitteldruck-Lampe TQ 150) bestrahlt. Da der Umsatz zu diesem Zeitpunkt laut Gaschromatogramm (1.5 m 1/8"-Stahl-Säule, 3% SE 30, 60 °C) unter 5% lag (3 Produkte), wurde die Bestrahlung abgebrochen.

b) **Sensibilisiert**: In einer Fallfilm-Bestrahlungsapparatur³⁰⁾ mit angesetzter Fritte zum Gaseinleiten, Rückflußkühler mit Trockenrohr und einem Quarztauchkühler für die UV-Lampe (150-Watt-Hg-Mitteldruck-Lampe TQ 150) wurde eine Lösung von 200.0 mg **2** in 200 ml Benzol bei 20 °C bestrahlt. Die Lösung färbte sich dabei langsam gelb. Der Fortgang der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt (s. o.). Nach 4 h wurde die Photolyse abgebrochen, das Benzol unter vermindertem Druck über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne langsam abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt (GC 920, 2 m 3/8"-Teflon-Säule, 10% SE 30, 70 °C):

I (rel. Anteil 33%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 45.0 mg (23%) *Dispiro[cyclopropan-1,5'-bicyclo[2.1.1]-hexan-6',1''-cyclopropan]* (**24**). - ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 (m, 4H), 0.75 (m, 4H), 1.54 (s, 2H), 1.71 (s, 4H). - ¹³C-NMR (67.88 MHz, CDCl₃): δ = 2.48, 6.48, 26.48, 35.60, 48.32. - MS (70 eV): *m/e* = 134 (M⁺).

C₁₀H₁₄ Ber. 134.2231 Gef. 134.2235 (MS)

II (40%, 2.02): Laut ¹H-NMR-Spektrum Mischung aus Verbindungen, die auf einer 2 m 3/8"-Teflon-Säule mit 10% FFAP bei 85 °C getrennt werden konnten:

IIa (23%, 1.00 (FFAP)): 28.0 mg (14%) *Spiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[3.3.0]oct-5-en]* (**25**). - ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.12-0.24 (m, 1H), 0.34-0.59 (kompl. m, 3H), 1.13-1.31 (m, 1H), 1.61-1.78 (m, 2H), 1.99-2.16 (m, 1H), 2.16-2.36 (m, 2H), 2.36-2.64 (kompl. m,

2 H), 2.99 (m, 1 H), 5.28 (m, 1 H). – ^{13}C -NMR (67.88 MHz, CDCl_3): δ = 9.92 (t, $^2J(^{13}\text{C}-\text{H})$ = 158 Hz), 10.51 (t, 2J = 161 Hz), 24.34 (s), 24.86 (t, 2J = 126 Hz), 28.49 (t, 2J = 126 Hz), 36.54 (t, 2J = 127 Hz), 39.72 (t, 2J = 129 Hz), 54.94 (d, 2J = 126 Hz), 117.59 (d, 2J = 161 Hz), 154.39 (s). – IR (Film): 3070, 3055, 3000, 2940, 2850, 1665, 1455, 1440, 1425, 1320, 1010, 905, 795, 675 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e = 134 (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ Ber. 134.2231 Gef. 134.2229 (MS)

IIb (17%, 1.38 (FFAP)): 18.0 mg (9%) 3-Cyclopropyl-2-vinyl-1-cyclopenten (27). – ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (m, 1 H), 0.27 (m, 1 H), 0.37 (m, 1 H), 0.50 (m, 1 H), 0.75 (m, 1 H), 1.69–1.84 (m, 1 H), 1.96–2.15 (m, 1 H), 2.15–2.51 (kompl. m, 3 H), 4.98–5.13 (m, 1 H), 5.26–5.39 (m, 1 H), 5.76 (s, 1 H), 6.41–6.61 (m, 1 H). – MS (70 eV): m/e = 134 (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ Ber. 134.2231 Gef. 134.2233 (MS)

III (27%, 3.21): 36.0 mg (18%) 2.

Nickel(0)-katalysierte Reaktion von 2: Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 100.0 mg (0.36 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel in 5 ml wasserfreiem Benzol wurde unter Stickstoff innerhalb von 100 min eine Lösung von 367.0 mg (1.4 mmol) Triphenylphosphan und 362.0 mg (2.7 mmol) 2 getropft. Die Mischung färbte sich dabei dunkelrotbraun. Man ließ bei Raumtemp. weitere 40 h rühren und kondensierte dann alle leichtflüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. bei 20–80°C in eine Vorlage um. Nach Ausweis des Gaschromatogramms (GC 90 P, 2 m 3/8"-Teflon-Säule, 10% PMPE, 70°C) enthielt das Kondensat außer Lösungsmittel zwei Komponenten:

I (rel. Anteil 26%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 25.0 mg 1,5-Cyclooctadien.

II (74%, 1.71): 120.0 mg (33%) 25.

- 1) A. C. Cope und E. M. Hardy, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1684 (1944).
- 2) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Angew. Chem. **75**, 27 (1963).
- 3) S. J. Rhoads und N. R. Raulins, Org. React. **22**, 1 (1975).
- 4) Siehe z. B. F. W. Otterbacher, Dissertation, Indiana University 1980; Diss. Abstr. Int. B **41**, 3452 (1981).
- 5) Vgl. D. C. Wigfield und K. Taymaz, Tetrahedron Lett. **1975**, 3121; M. J. Goldstein und M. R. DeCamp, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7356 (1974); R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus und H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta **60**, 1325 (1977).
- 6) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa und L. E. Wade, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5069 (1975).
- 7) R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen und H. Schmid, Chimia **30**, 416 (1976).
- 8) W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker, Angew. Chem. **85**, 511 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 504 (1973); W. R. Grimme und H. J. Rother, Angew. Chem. **85**, 512 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 505 (1973); L. Skattebøl, J. Org. Chem. **31**, 2789 (1966).
- 9) D. Kaufmann und A. de Meijere, Chem. Ber. **117**, (1984), im Druck, und dort zit. Lit. Vorläufige Mittel.: D. Kaufmann und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1979**, 787.
- 10) Vorläufige Mittel.: D. Kaufmann und A. de Meijere, Tetrahedron Lett. **1979**, 783.
- 11) 11a) L. Skattebøl, J. Org. Chem. **29**, 2951 (1964). – 11b) L. Skattebøl, J. Org. Chem. **31**, 2789 (1966).
- 12) F. Heinrich und W. Lüttke, Angew. Chem. **84**, 263 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 234 (1972).
- 13) H. J. Bestmann und Th. Denzel, Tetrahedron Lett. **1966**, 3591; modifizierte Methode nach K. Utimoto, M. Tamura und K. Sisido, Tetrahedron **29**, 1169 (1973).
- 14) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).
- 15) A. F. Thomas und W. Pawlack, Helv. Chim. Acta **54**, 1822 (1971).
- 16) Y. Kitagawa, K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki, Tetrahedron Lett. **1975**, 1859.
- 17) J. J. Gajewski und N. D. Conrad, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6268 (1978).
- 18) W. R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. **85**, 510 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 503 (1973); W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker und K. Jelich, Chem. Ber. **113**, 586 (1980). Vgl. auch K. Jug und R. Iffert, Theoret. Chim. Acta (Berlin) **62**, 183 (1982).

- 19) Vgl. *A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **91**, 867 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 809 (1979), und dort zit. Lit.
- 20) *B. Maillard, D. Forrest* und *K. U. Ingold*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7024 (1976); *A. Effio, D. Griller, K. U. Ingold, A. L. J. Beckwith* und *A. K. Serelis*, ebenda **102**, 1734 (1980), und dort zit. Lit.; vgl. auch *P. S. Engel* und *D. E. Keys*, ebenda **104**, 6860 (1982).
- 21) *L.-U. Meyer* und *A. de Meijere*, *Chem. Ber.* **110**, 2545 (1977).
- 22) *R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn, jr.* und *M. Pomerantz*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4315 (1968).
- 23) *V. Toskano* und *W. v. E. Doering*, unpublizierte Ergebnisse, zitiert in *H. E. O'Neal* und *S. W. Benson*, *J. Phys. Chem.* **71**, 2903 (1967).
- 24) *H. M. Frey* und *R. K. Solly*, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1372 (1969).
- 25) *W. Hartmann, H.-G. Heine, J. Hinz* und *D. Wendisch*, *Chem. Ber.* **110**, 2986 (1977).
- 26) *R. Srinivasan*, *J. Phys. Chem.* **67**, 1367 (1963).
- 27) Vgl. *R. A. Sheldon* und *J. K. Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5175 (1970).
- 28) *E. Müller, H. Kessler* und *B. Zeeh*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 128 (1966). Variante nach *W. v. E. Doering* und *W. R. Roth*, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
- 29) *J. Fakstorp, D. Raleigh* und *L. E. Schniepp*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 869 (1950).
- 30) Fa. Otto Fritz GmbH (NORMAG), Hofheim/Taunus, Typ A 9356.

[197/83]