

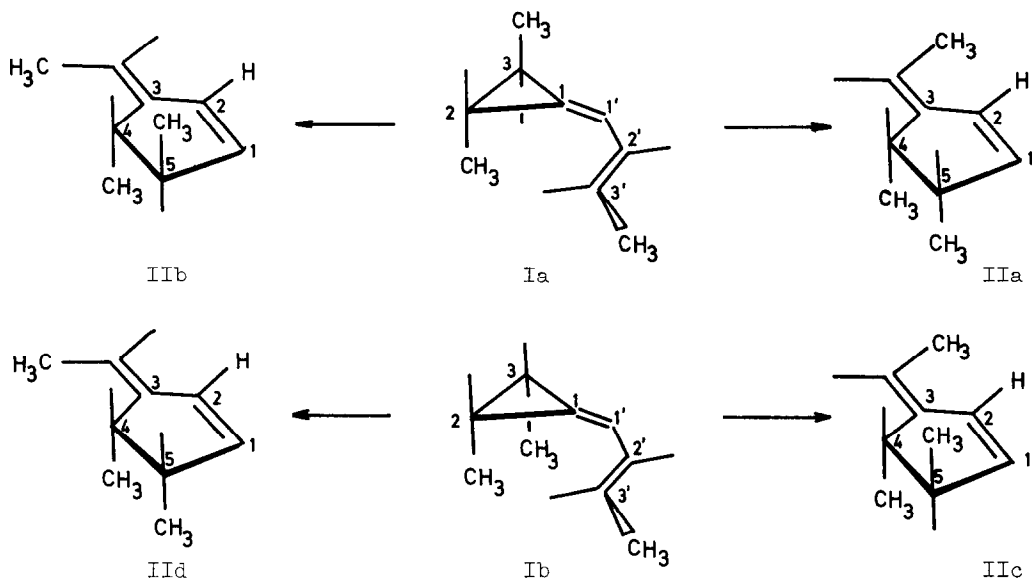
ZUR STEREOCHEMIE DER ALLYLIDENCYCLOPROPAN-UMLAGERUNG

W. R. Roth und Th. Schmidt

Abteilung für Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 463 Bochum, W. Germany

(Received in Germany 18 August 1971; received in UK for publication 31 August 1971)

Die Umlagerung des 2,2-Dimethylallylidencyclopropans zum 3-Isopropylidencyclopenten<sup>1)</sup> ist im Zusammenhang mit der Methylencyclopropan-Umlagerung<sup>2)</sup> von aktuellem Interesse. Die Reaktion erfolgt bei überraschend niedrigen Temperaturen, die als Ausdruck eines synchronen Reaktionsverlaufs gedeutet werden könnten. Diese Möglichkeit haben wir durch eine stereochemische Analyse geprüft.



Die Allylidencyclopropan-Umlagerung kann als eine [1.5]-sigmatrope Verschiebung<sup>3)</sup> klassifiziert werden: Unter Verschiebung des Diensystems wandert der Kohlen-

stoff C-2 vom Cyclopropankohlenstoff C-3 zum olefinischen Kohlenstoff C-3'. Sollte der Reaktionsverlauf durch die Orbitalsymmetrie<sup>4)</sup> kontrolliert sein, dann dürfte die Umlagerung der Isomeren Ia und Ib jeweils nur zu einem Paar unterschiedlicher Umlagerungsprodukte Anlaß geben, nämlich zu IIa und IIb bzw. zu IIc und IId, respektive deren Enantiomeren.

Die Ausgangsprodukte Ia und Ib wurden ausgehend von trans- bzw. cis-1.2-Dimethylcyclopropylbromid<sup>5)</sup> durch eine Wittigreaktion mit Crotonaldehyd dargestellt. Die aufgrund des Syntheseweges erwartete trans-Konfiguration des Butenylidenrestes wird durch die IR-Spektren von Ia und Ib bestätigt, die beide eine intensive, charakteristische Bande bei  $960\text{ cm}^{-1}$  aufweisen.

Beim Erhitzen von Ia und Ib auf  $125^{\circ}$  in der Gasphase wurden die in Tabelle 1 angegebenen Produktgemische erhalten.

Tabelle 1

Produktverteilung bei der Thermolyse von Ia und Ib bei  $125^{\circ}$

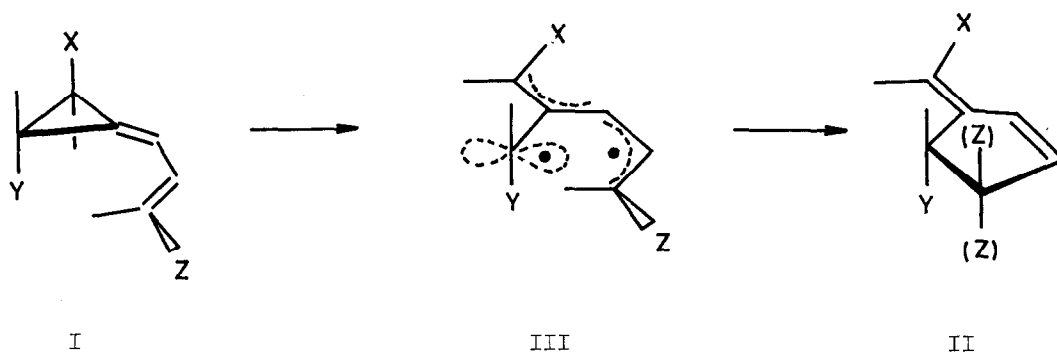
	<u>IIa</u>	<u>IIb</u>	<u>IIc</u>
Ia	6.2 %	3.3 %	90.5 %
Ib	11.5 %	7.0 %	81.5 %

Die Strukturen der Umlagerungsprodukte können aus den NMR-Spektren abgeleitet werden. In Analogie zu den Beobachtungen beim 3-Äthylidencyclohexen<sup>6)</sup> ergibt sich die Stereochemie an der exocyclischen Doppelbindung aus der chemischen Verschiebung des Vinylprotons H-2, das im Falle einer syn-Konfiguration der Methylgruppe (IIa bzw. IIc) bei tieferem Feld ( $\tau$  3.75 bzw. 3.77) als bei einer anti-Konfiguration (IIb) ( $\tau$  4.15) erscheint. Die tertiären Wasserstoffe an den Kohlenstoffen C-4 und C-5 erfahren ebenfalls, je nachdem sie cis- bzw. transständig angeordnet sind, eine sehr unterschiedliche Abschirmung. In Analogie zum cis- bzw. trans-Dimethylcyclobuten und cis- bzw. trans-Dimethylcyclohexadien-1.3 wurde das bei höherer Feldstärke ( $\tau$  7.68 bzw. 7.83) erscheinende

Signal den trans-ständigen Wasserstoffen und das bei tieferer Feldstärke erscheinende Signal ( $\tau$  7.25) den cis-ständigen Wasserstoffen zugewiesen. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung ergab der oxidative Abbau (Ozonolyse, Oxidation mit  $H_2O_2/CH_3CO_2H$ , Decarboxylierung) von IIc rac. Dimethylbernsteinsäure.

Die ähnliche Produktverteilung bei der Thermolyse von Ia und Ib ist nicht durch eine Äquilibrierung der Umlagerungsprodukte bedingt; diese erwiesen sich unter den Reaktionsbedingungen als stabil. Auch die Ausgangsprodukte erfuhren bei der Umlagerung keine nennenswerte wechselseitige Isomerisierung. Bei  $125^\circ$  lagerten sich Ia und Ib mit vergleichbarer Geschwindigkeit ( $k_1/k_2 = 1/1.2$ ) um, und nach 25 % Umsatz waren unter den Reaktionsprodukten ausgehend von Ia das Isomere Ib zu  $< 1\%$  und ausgehend von Ib das Isomere Ia zu nur 2.3 % vorhanden.

Die Umlagerung zeigt also nicht die für eine durch die Orbitalsymmetrie kontrollierte Reaktion zu fordernde Stereochemie und verlangt einen mehrstufigen Reaktionsverlauf. Naheliegend ist die Annahme eines intermediären 2-Methylen-pentadienyldiradikals III, das möglicherweise nicht planar ist<sup>7)</sup>, und dessen hohe Stabilität für die milden Reaktionsbedingungen verantwortlich sein müßte.



Die bevorzugte Bildung der syn- gegenüber den anti-Isomeren deutet an, daß wie beim Methylencyclopropan<sup>2)</sup> und Alkenylidencyclopropan<sup>8)</sup> die Ringöffnung mit hoher Stereoselektivität erfolgt, wobei der in die Ringebene einschwenkende Substituent sich bevorzugt vom wandernden Kohlenstoff fort dreht. Die bevorzugte Bildung

der trans- gegenüber den cis-Isomeren dürfte durch die sterisch günstigeren Voraussetzungen bei der Cyclisierung des intermediären Diradikals III bedingt sein. Ob in der Tat die Umlagerung auch hier unter Inversion des wandernden Kohlenstoffs erfolgt<sup>2,8)</sup>, wird zur Zeit geprüft.

## L I T E R A T U R

- 1) T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, J. Amer. chem. Soc. 90, 4749 (1968).
- 2) W. v. E. Doering und H. D. Roth, Tetrahedron 26, 2825 (1970) und dort angegebene Lit.
- 3) R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 2511 (1965).
- 4) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- 5) D. T. Longone und W. D. Wright, Tetrahedron Letters 2859 (1969).
- 6) C. G. Cárdenas, Tetrahedron Letters 4013 (1969).
- 7) M. J. S. Dewar und J. S. Wasson, J. Amer. chem. Soc. 93, 3081 (1971).
- 8) W. R. Roth und G. Ruf, in Vorbereitung.