

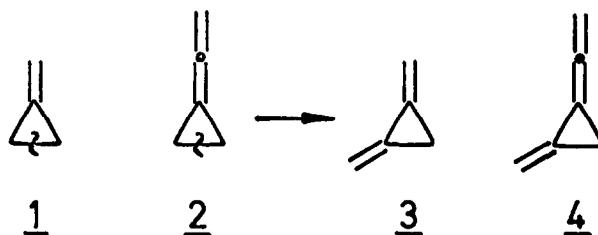
THERMISCHE UND KATALYTISCHE UMLAGERUNG VON
1-DIMETHYL VINYLIDEN-2-ISOPROPYLIDEN-3,3-DIMETHYL-CYCLOPROPAN

Gert Köbrich und Brigitte Rösner

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität D-3 Hannover

(Received in Germany 18 April 1973; received in UK for publication 25 April 1973)

Bei thermischen Ringöffnungen von Methylencyclopropanen (1)¹ und Vinylidencyclopropanen (2)² - die sich in Dimethylencyclopropane (3) umlagern können - wird nach eingehenden Studien der letzten Jahre stets die dem ungesättigten Zentrum gegenüberliegende Ringbindung gespalten. Als Zwischenprodukte werden allgemein nicht-ebene Diradikale angenommen. Wie verhält sich eine Verbindung des bisher nicht untersuchten Strukturtyps 4 mit Methylene- und Vinylidengruppe?



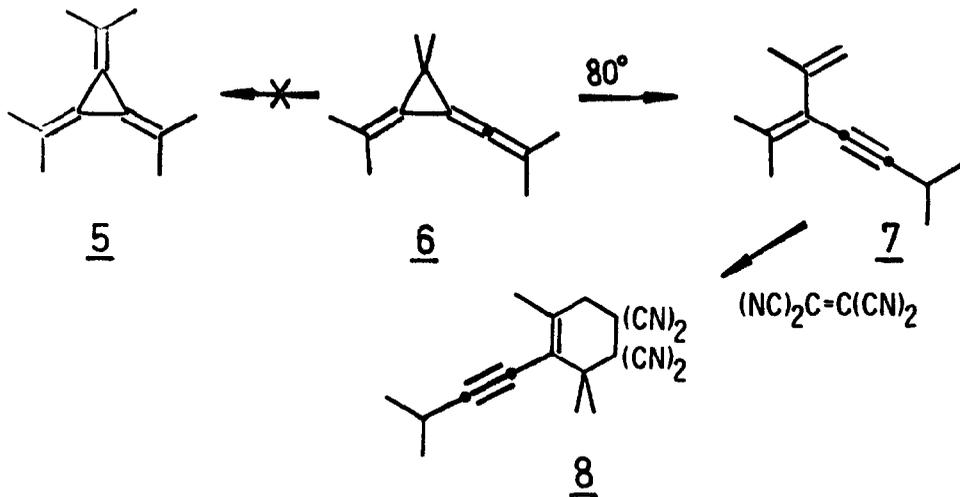
Das Hexamethyl-Derivat 6 isomerisiert sehr leicht, bildet jedoch nicht das unter gleichen Bedingungen stabile Radialen 5³, wie man im Hinblick auf die Umlagerung 2 \rightarrow 3 erwarten könnte. Vielmehr entsteht bei 80° (in CCl₄, 30 h) quantitativ das kreuzkonjugierte Dien-in 7. Bei 120-170° in der Gasphase oder in siedendem Diglyme erhält man zwei weitere Verbindungen, die unter gleichen Bedingungen auch aus 7 hervorgehen, also wahrscheinlich Sekundärreaktionen entstammen. Praktisch noch einfacher und gleichfalls quantitativ vollzieht sich die Isomerisierung 6 \rightarrow 7 bei der Chromatographie an neutralem Al₂O₃ (Akt.-St. I, mit Hexan).

7 wurde spektroskopisch identifiziert, seine Dienstruktur durch das mit Tetracyanäthylen (4 h bei 25° in Benzol, Ausb. 60%) gebildete Diels-Alder-Addukt 8 erhärtet.

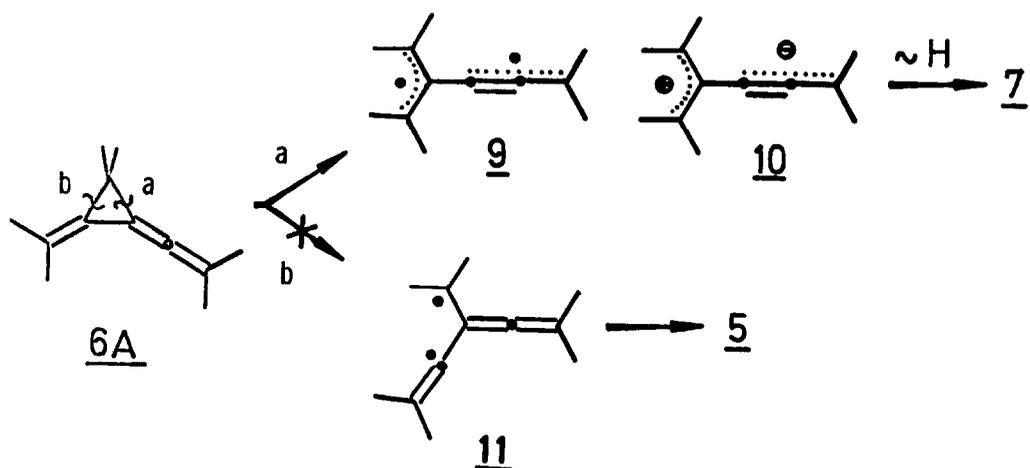
2.6-Dimethyl-3-isopropyliden-hept-1-en-4-in (7): Farblose, beim Stehen gilbende Flüssigkeit; Ber.

C 88.82, H 11.18, Gef. C 88.43, H 11.40; Mol.-Masse 162 (MS); UV-Max. (Cyclohexan): 250 nm (ϵ 9 300)⁴; IR (Kapillarfilm): 1640 (C=C) u. 900 cm^{-1} (C=CH₂); NMR(CCl₄, TMS, 100 MHz): C=CH₂ 4.81 u. 4.62 (je 1 H, m); Me₂CH 2.64 (1 H, hept) u. 1.16 (6 H, d, J 6.5 Hz); C=CMe₂ 1.86 u. 1.75 (je 3 H, verbr. s); C=C-Me 1.78 (3 H, m).

1-Isopropyläthynyl-2.6.6-trimethyl-4.4.5.5-tetracyan-cyclohexen (8): Schmp. 82⁰ (aus Äthanol u. i. Vak. subl.); Ber. C 74.45, H 6.24, N 19.31, Gef. C 74.23, H 6.12, N 19.04; Mol.-Masse 290 (MS); IR (KBr): 2260 u. 2220 (Dreifachbindung), 1640 cm^{-1} (C=C); NMR(CCl₄, TMS, 100 MHz): -CH₂- 3.09 (2 H, s); Me₂CH 2.70 (1 H, hept) u. 1.21 (6 H, d, J 6.5 Hz); C=C-Me 1.98 (3 H, s); Me₂C 1.64 (6 H, s).



Die Isomerisierung 6 \rightarrow 7 geschieht offensichtlich - analog zu Methylencyclopropanen 1 - durch einen Bindungsbruch bei "a" (Formel 6A). Sie ist über das Diradikal 9 (Thermolyse) oder Zwitterion 10 (an Al₂O₃) mit zwei mesomeriestabilisierten π -Systemen und deren H-Umlagerung formulierbar. Die Bildung eines Zwischenproduktes mit zueinander orthogonalen Allyl- und Allenyl-Gruppierungen (Formel 13) erfordert gemäß Formel 12 lediglich eine Drehung des gesättigten Ringatoms, dessen sich veränderndes Orbital sich hierbei coplanar zum π -System der Isopropylidengruppe einstellt, und eine geringe ebene Auslenkung der Allengruppe in die durch die beiden ungesättigten Ringatome gebildeten Achse.



Damit ist verständlich, warum sich die Isomerisierung unter so außergewöhnlich milden Bedingungen vollzieht, und warum die der Ringöffnung von Allenen 2 entsprechende Spaltung bei "b" (Formel 6A) unterbleibt: Sie ergäbe - als möglichen Vorläufer für das Radialen 5 - ein nur "einseitig" delokalisiertes und daher energetisch ungünstigeres Intermediat 11.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung.

Literatur

- 1 Zur Stereochemie: E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 505 (1960), E. F. Ullman u. W. J. Fanshawe, *ibid.* 83, 2379 (1961), J. J. Gajewski, *ibid.* 90, 7178 (1968), 93, 4450 (1971), W. v. E. Doering u. H. D. Roth, *Tetrahedron* 26, 2825 (1970), W. R. Dolbier, K. Akiba, J. M. Riemann, C. A. Harmon, M. Bertrand, A. Bezaguet u. M. Santelli, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3933 (1971), W. R. Roth u. Th. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 1971, 3639, M. J. S. Dewar u. J. S. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3081 (1971), P. Dowd, *Acc. Chem. Res.* 5, 242 (1972), W. v. E. Doering u. L. Birladeanu, *Tetrahedron* 29, 499 (1973).
Weitere einschlägige Lit.: J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2720 (1963), P. Dowd, *ibid.* 88, 2587 (1966), R. J. Crawford u. D. M. Cameron, *ibid.* 88, 2589 (1966), P. Dowd, A. Gold u. K. Sachdev, *ibid.* 90, 2715 (1968), G. Köbrich u. H. Heinemann, *Chem. Comm.* 1969, 493, J. C. Gilbert u. J. R. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2168 (1970).
- 2 J. K. Crandall u. D. R. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4302 (1968), D. R. Paulson, J. K. Crandall u. C. A. Bunnell, *J. Org. Chem.* 35, 3708 (1970), R. Bloch, P. Le Perchec u. J. M. Conia, *Angew. Chem.* 82, 810 (1970). Siehe auch I. H. Sadler u. J. A. G. Stewart, *Chem. Comm.* 1970, 1588, M. E. Hendrick, J. A. Hardie u. M. Jones, *J. Org. Chem.* 36, 3061 (1971), T. B. Patrick, E. Haynie u. W. J. Probst, *Tetrahedron Lett.* 1971, 423.
- 3 G. Köbrich, H. Heinemann u. W. Zündorf, *Tetrahedron* 23, 565 (1967). Siehe auch R. F. Bleiholder u. H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 5032 (1964), G. Köbrich u. H. Heinemann, *Angew. Chem.* 77, 590 (1965).
- 4 Der unmethylierte Grundkörper, 2-Äthynyl-1.3-butadien, besitzt ein Maximum bei 232 nm: H. Hopf, *Chem. Ber.* 104, 1499 (1971).