

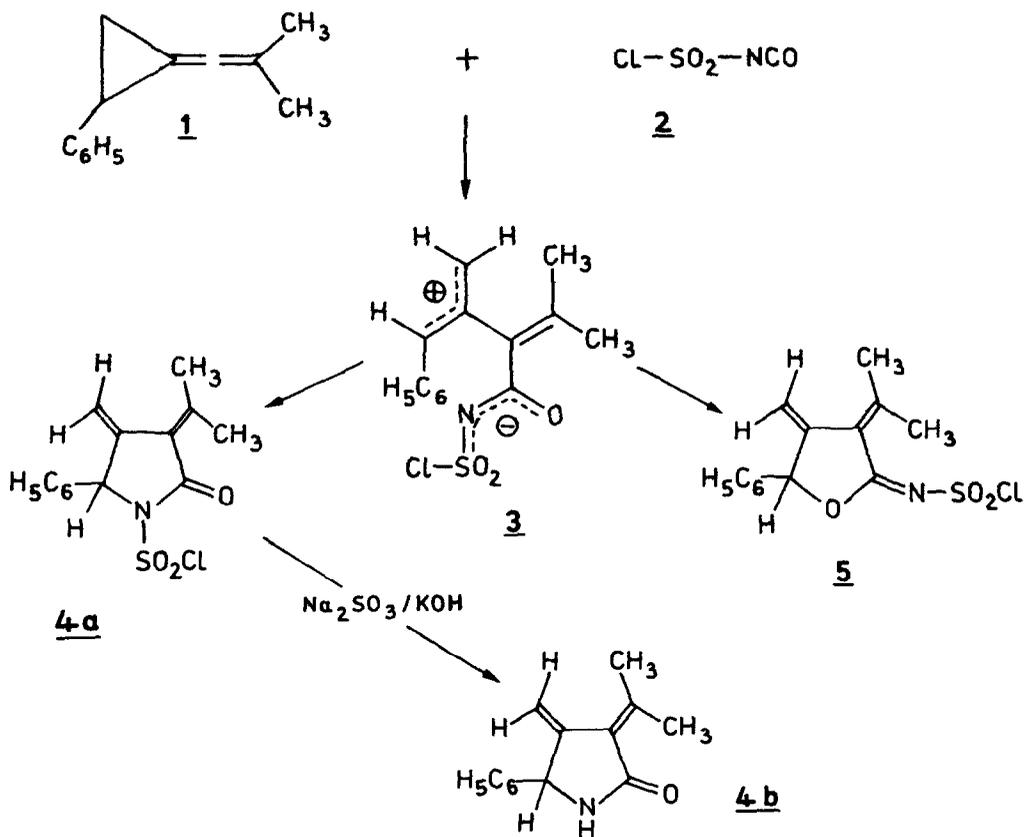
CYCLOADDITIONEN VON SULFONYLISOCYANATEN AN ALKENYLIDENCYCLOPROPANE

Rudolf Gompper und Dietrich Lach

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 19 May 1973; received in UK for publication 5 June 1973)

(2 + 2)-Cycloadditionen einfacher Allene können über radikalische<sup>1)</sup> oder dipolare<sup>2)</sup> Zwischenprodukte verlaufen. Bei (2 + 2)-Cycloadditionen an Alkenylidencyclopropane sind die Ergebnisse einerseits mit der Annahme dipolarer Zwischenprodukte<sup>3)</sup>, andererseits auf der Basis eines Synchronprozesses interpretiert worden<sup>4)</sup>. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über



Cycloadditionen an elektronenreiche<sup>2,5)</sup> und elektronenarme<sup>6)</sup> Allene haben wir auch die Umsetzungen der Alkenylidencyclopropane 1<sup>7)</sup> und 6<sup>7)</sup> mit den Sulfonylisocyanaten 2 und 7 studiert<sup>8)</sup>.

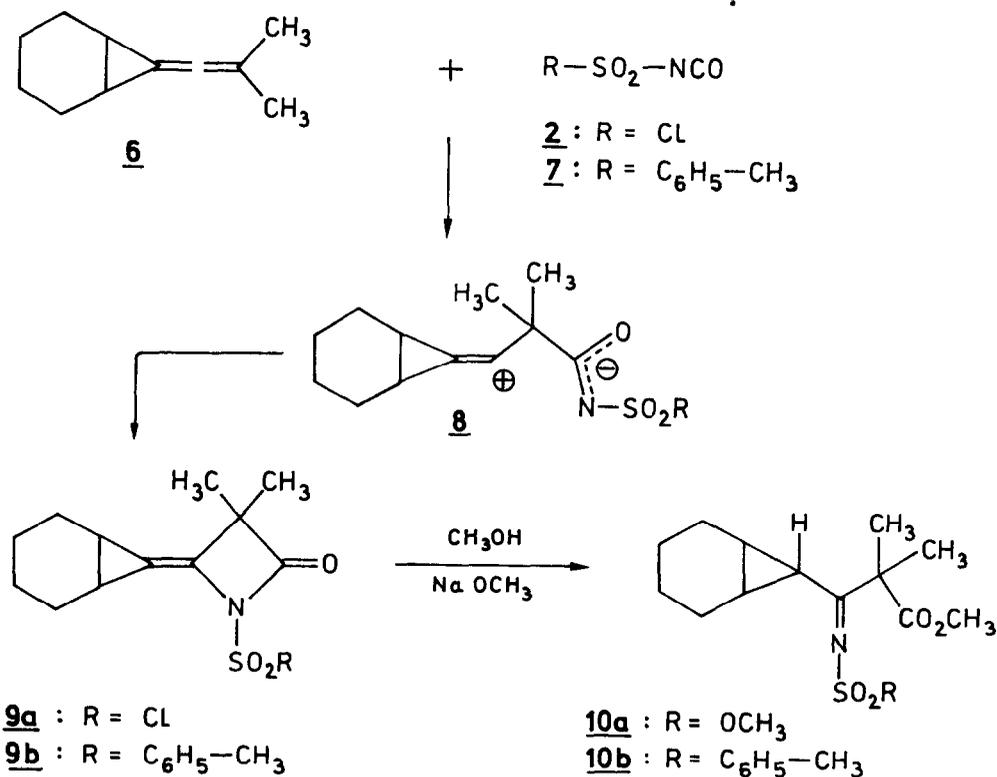
Das Allen 1 liefert mit 2 (CSI) als Hauptprodukte etwa gleiche Mengen des  $\gamma$ -Lactams 4a (charakterisiert als 4b) und des  $\gamma$ -Lactonimins 5.

4b: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 7.95 (s, 3H), 5.02 (s, 1H), 4.98 (s, 1H), 4.70 (s, 1H), 2.70 (s, 5H); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3180, 1685, 1630, 1600.

5: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 7.68 (s, 3H), 7.38 (s, 3H), 4.82 (s, 1H), 4.47 (s, 1H), 2.60 (s, 5H); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1640, 1620, 1547.

Die Reaktionen des Allens 6 mit CSI (2) und Tosylisocyanat 7 ergeben die Lactame 9, deren Strukturen aus den spektralen Daten und dem Verlauf der Methanolyse hervorgehen.

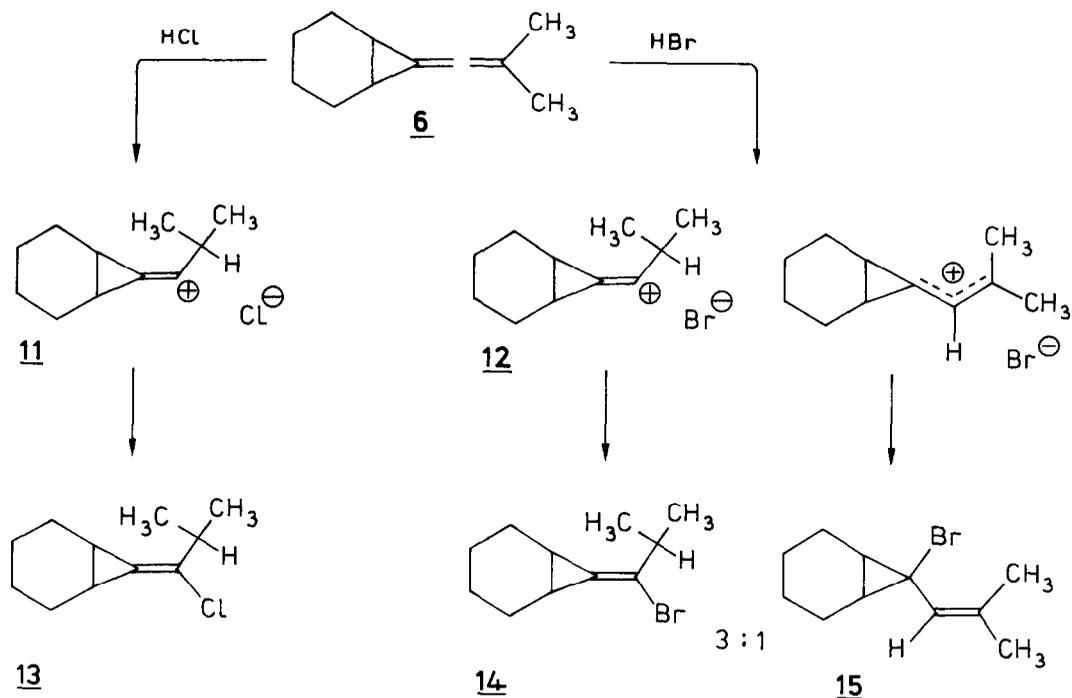
9a: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$ ): 8.69 (m, 4H), 8.52 (s, 3H), 8.48 (s, 3H), 8.07 (m, 6H); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1843, 1829, 1779.



9b:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ ): 8.82 (s, 3H), 8.71 (m, 4H), 8.65 (s, 3H), 8.19 (m, 6H), 7.53 (s, 3H), 2.65 (d, 2H), 2.09 (d, 2H); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1843, 1809, 1768, 1595.

Die Tatsache, daß sich aus 1 und 2 nebeneinander die 5-Ringe 4a und 5 bilden, erfordert die Annahme des dipolaren Zwischenprodukts 3 (vgl. dazu auch l.c.<sup>9</sup>). Damit in Einklang steht der Befund, daß in 4a und 5 der Phenylrest jeweils an C-5 gebunden ist: Bei einem ladungskontrollierten Ringschluß ist zu erwarten, daß diejenige Position im Allylkation-Teil von 3 durch das Anion angegriffen wird, der die höchste positive Ladungsdichte zuzuschreiben ist.

Die Bildung von 9 aus 6 und 2 bzw. 7 läßt sich mit der Annahme erklären, daß intermediär das dipolare Addukt 8 auftritt, das ein Vinylkation enthält. Vinylkationen (Ionenpaare 11 und 12) werden auch bei der ionischen Addition von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff an 7 durchlaufen, bei der 13 bzw. eine 3:1-Mischung von 14 und 15 gebildet werden. Solvolyseexperimente<sup>10,11</sup>) mit Brommethylencyclopropanen weisen gleichfalls auf die Möglichkeit der



Bildung von Vinylkationen hin. Die sich von Methylencyclopropanen ableitenden Vinylkationen (z.B. 8, 11 und 12) sind durch die günstige Anordnung von leerem p-Orbital und Dreiring stabilisiert.

Der Grund für die unterschiedliche Reaktionsweise von 1 und 6 (1 wird von den eingesetzten Elektrophilen am mittleren C-Atom des Allensystems, 6 vorzugsweise an einem der terminalen C-Atome angegriffen) ist im Einfluß des Phenylrestes in 1 zu suchen. Die große Labilität des Cyclopropanringes von 1 ist auch aus anderen Reaktionen bekannt<sup>12)</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- 1) a) S.-H.Dai und W.R.Dolbier, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 94, 3946 (1972);  
b) W.R.Moore, P.D.Mogolesko und D.D.Traficante, J.Amer.Chem.Soc. 94, 4753 (1972).
- 2) R.Gompper und D.Lach, Angew.Chem. 83, 46 (1971).
- 3) M.L.Poutsma und P.Ibarbia, J.Amer.Chem.Soc. 93, 440 (1971).
- 4) a) D.J.Pasto und A.Chen, J.Amer.Chem.Soc. 93, 2562 (1971); b) D.J.Pasto, A.Chen und G.Binsch, J.Amer.Chem.Soc. 95, 1553 (1973).
- 5) H.G.Viehe und Z.Janousek, R.Gompper und D.Lach, Angew.Chem., im Druck.
- 6) R.Gompper und D.Lach, Angew.Chem., im Druck.
- 7) H.D.Hartzler, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4990 (1961).
- 8) D.Lach, Dissertation Universität München, 1972.
- 9) P.Goebel und K.Clauß, Liebigs Ann.Chem. 722, 122 (1969).
- 10) M.Hanack und T.Bäßler, Tetrahedron Letters 1971, 2171.
- 11) W.E.Heyd und M.Hanack, Angew.Chem. 85, 309 (1973).
- 12) M.E.Hendrick, J.A.Hardie und M.J.Jones, Jr., J.Org.Chem. 36, 3061 (1971).