

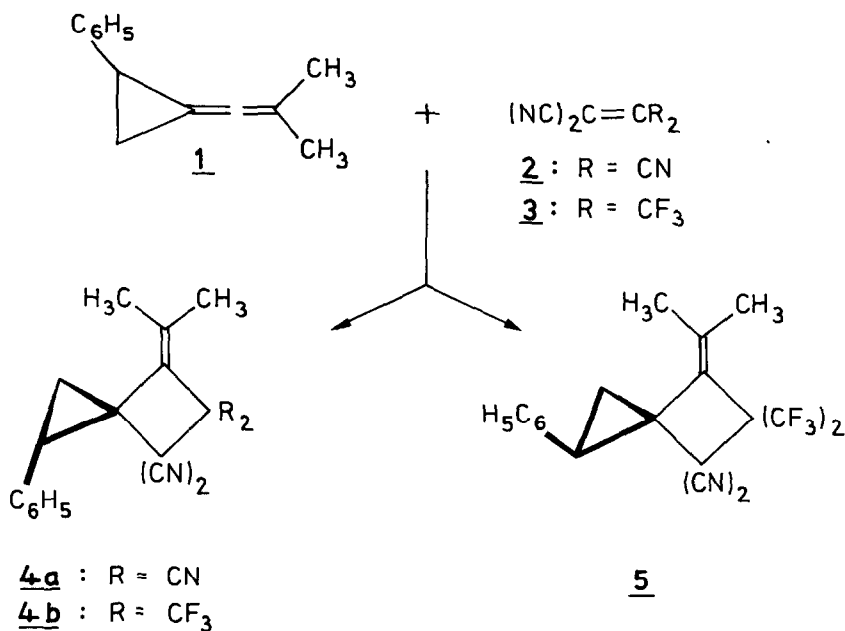
CYCLOADDITIONEN VON METHYLENMALODINITRILEN AN ALKENYLIDENCYCLOPROPANE

Rudolf Gompper und Dietrich Lach

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 29 May 1973; received in UK for publication 5 June 1973)

Die Additionsrichtung bei Cycloadditionen von elektronenreichen Olefinen an Heterokumulene und an Verbindungen vom Typ des Tetracyanäthylens wird fast ausnahmslos durch die Polarität der Reaktionspartner und - bei zweistufigen Reaktionen - durch die Ladungsverteilung in dipolaren Zwischenprodukten festgelegt (vgl. l.c.¹⁾). Die Beobachtung²⁾, daß die Regioselektivität der Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten an 1-(2-Methylpropenyliden)-2-phenyl-cyclopropan (1) nicht dieselbe ist wie die der an 7-(2-Methylpropenyliden)-bicyclo[4.1.0]heptan (6), veranlaßte uns, auch die Umsetzungen dieser beiden Allene mit Tetracyanäthylen (2) und 1,1-Bistrifluormethyl-2,2-dicyanäthylen (3) zu untersuchen.



Bei der Umsetzung des Allens 1 mit 2 erhält man das Cycloaddukt 4a, bei der von 1 mit 3 die beiden isomeren Cycloaddukte 4b und 5. Die Strukturvorschläge ergeben sich aus den spektralen Daten:

4a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , τ): 8.23 (S, 3H), 8.04 (S, 3H), 7.90 (M, 2H), 6.69 (M, 1H), 2.67 (M, 5H); IR (KBr, cm^{-1}): 2241, 1700, 1603.

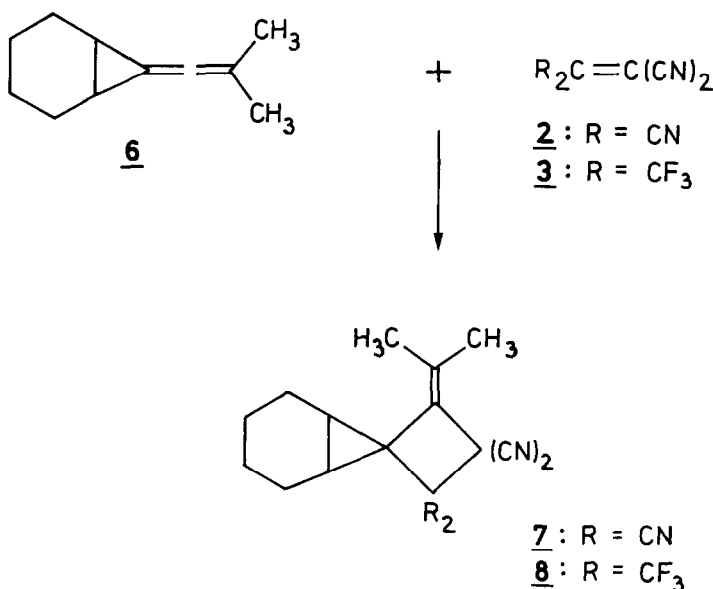
4b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , τ): 8.25 (S, 3H), 8.24 (S, 3H), 7.96 (M, 2H), 6.72 (M, 1H), 2.67 (M, 5H); IR (KBr, cm^{-1}): 2245, 1688, 1603.

5: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , τ): 9.19 (S, 3H), 8.34 (S, 3H), 7.95 (M, 2H), 7.00 (M, 1H), 2.67 (M, 5H); IR (KBr, cm^{-1}): 2243, 1684, 1603.

Die Reaktionen von 6 mit 2 und 3 liefern die Cycloaddukte 7 und 8, wobei 8 ein nicht trennbares Isomergemisch darstellt.

7: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , τ): 8.59 (M, 4H), 8.39 (S, 3H), 8.11 (S, 3H), 7.90 (M, 6H), IR (KBr, cm^{-1}): 2243.

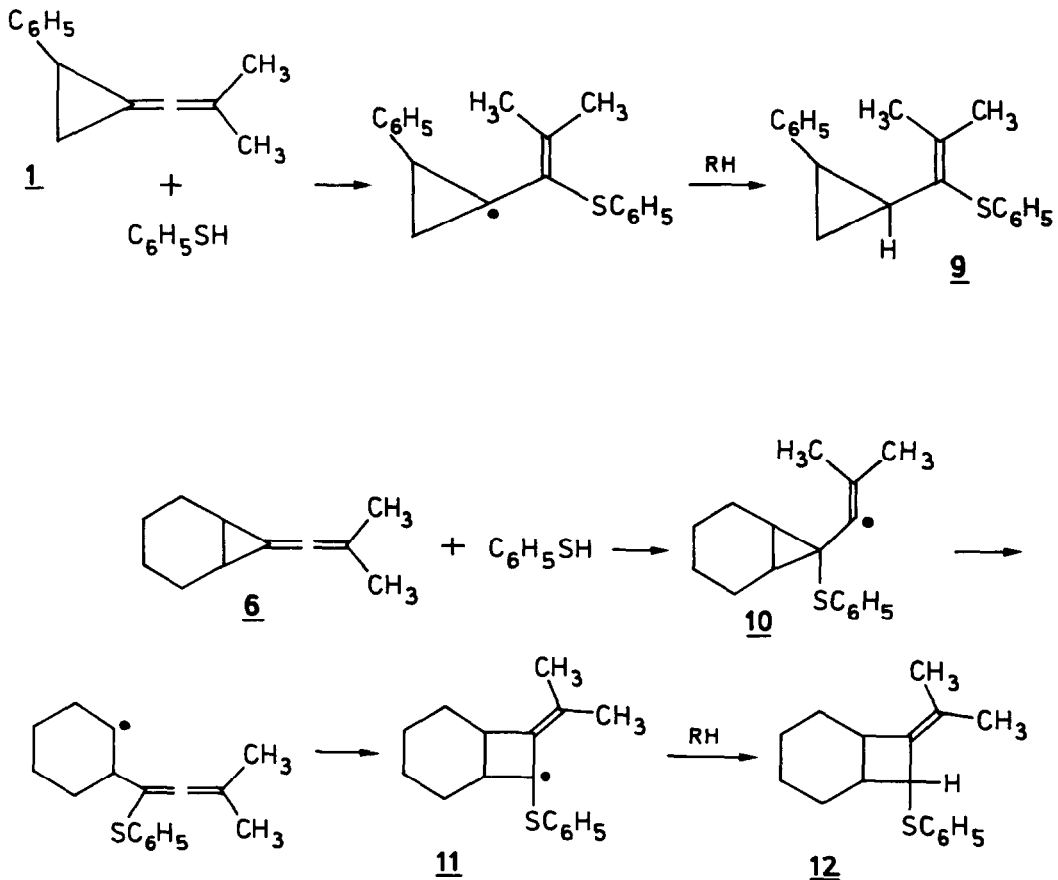
8: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , τ): 8.51 (M), 8.39 (S), 8.29 (S), 8.14 (S), 8.09 (S), 7.90 (M); IR (KBr, cm^{-1}): 2245.



Für die beschriebenen Reaktionen möchten wir einen Radikalmechanismus vorschlagen. Folgende Argumente lassen sich dafür ins Feld führen:

Bei den Umsetzungen von 1 mit 2 und 3 bleibt der Cyclopropanring im Gegensatz zu den entsprechenden Reaktionen mit Sulfonylisocyanaten²⁾ erhalten. Das weist auf das Auftreten eines Phenylcyclopropylradikals hin, von dem bekannt ist³⁾, daß es in Lösung nicht wie das Phenylcyclopropylkation⁴⁾ leicht Ringöffnung erleidet. Im Falle der Umsetzung von 6 mit 2 und 3 spricht für den Radikalprozess, daß in einem dipolaren Zwischenprodukt das leere p-Orbital zunächst senkrecht zur Ebene des Dreirings stehen würde. Eine Drehung in die günstige bisektische Konformation könnte erst zu einem späten Zeitpunkt der Reaktion erfolgen⁵⁾.

Als Stütze für den vorgeschlagenen Radikalmechanismus ist der Befund zu werten, daß bei der radikalischen Addition von Thiophenol an 1 und 6 die Produkte 9 und 12 entstehen. Die daraus abzuleitende Additionsrichtung des



Phenylthioradikals entspricht der, die man zur Erklärung der Bildung von 4, 5, 7 und 8 auch für den Angriff von 2 und 3 annehmen muß. Die einzige Abweichung besteht bei der Addition von Thiophenol an 6 in der Umlagerung von 10 in 11 (vgl. dazu l.c.⁶⁾).

Die unterschiedlichen Regioselektivitäten bei den Umsetzungen von 1 und 6 mit 2, 3 und Thiophenol entspricht den bei den Cycloadditionen mit Sulfonylisocyanaten²⁾ gemachten Beobachtungen.

Ein Synchronmechanismus, der zur Erklärung der Bildung von 4, 5, 7 und 8 ebenfalls herangezogen werden könnte⁷⁾, ist auf Grund neuester experimenteller Ergebnisse^{8,9)} wenig wahrscheinlich.

Wir sind für die Förderung dieser Arbeit der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu großem Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1) R.Gompper, *Angew.Chem.* 81, 348 (1969).
- 2) R.Gompper und D.Lach, *Tetrahedron Letters* 1973, voranstehend.
- 3) J.C.Chen, *Tetrahedron Letters* 1971, 3669.
- 4) W.Kirmse und H.Schütte, *Chem.Ber.* 101, 1674 (1968).
- 5) J.M.Bollinger, J.M.Brinich und G.Olah, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 4025 (1970).
- 6) N.Shimizu und S.Nishida, *Chem.Comm.* 1972, 389.
- 7) N.D.Epiotis, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 1924 (1972).
- 8) P.D.Bartlett, G.M.Cohen, S.P.Elliott, K.Hummel, R.A.Minns, C.M.Sharts und J.Y.Fukunaga, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 2899 (1972).
- 9) S.-H.Dai und W.R.Dolbier, Jr., *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 3946 (1972).