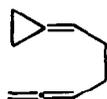


CYCLOPROPANIERUNG DES 1, 2, 6, 7-OCTATETRAENS,
DARSTELLUNG UND UMLAGERUNG
CYCLOPROPYLSUBSTITUIERTER 1, 5-HEXADIENE ^[++]

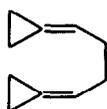
Dieter Kaufmann und Armin de Meijere ^[+]

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

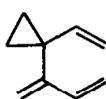
Seit der Entdeckung der Cope-Umlagerung vor mehr als 30 Jahren sind nach mechanistischen Untersuchungen an einer Vielzahl von Derivaten des 1, 5-Hexadiens teilweise widersprüchlich erscheinende Schlußfolgerungen über diesen Reaktionstyp publiziert worden. ^[1] Erst kürzlich aber wurde durch semiempirische quantenmechanische Rechnungen wahrscheinlich gemacht, daß die Umlagerung durchaus nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen kann ^[2]; denn der gleichmäßig flache Potentialverlauf entlang möglicher Reaktionswege auf der Energiehyperfläche dieses Systems zwischen dem 1, 4-Cyclohexadiyl und dem aromatischen Übergangszustand einer synchronen [3, 3]-Verschiebung (Energiedifferenz der Übergangszustände rd. 5 kcal/mol) läßt prinzipiell eine substituentenabhängige Verschiebung des Mechanismus in die eine oder die andere Richtung zu. - Ob die nachgewiesene geringe Fähigkeit von Cyclopropylgruppen ^[3] zur Stabilisierung α -ständiger Radikalzentren ebenfalls den Mechanismus der Cope-Umlagerung eines 1, 5-Hexadiensystems beeinflussen kann, sollte sich besonders gut an den Verbindungen 1 - 4 nachprüfen lassen.



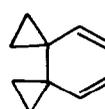
1



2



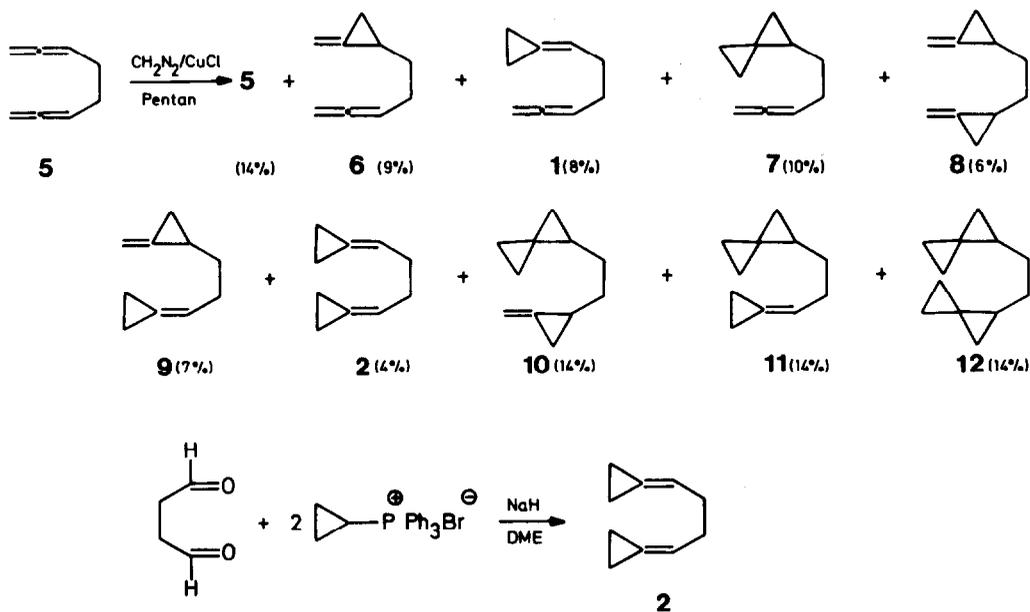
3



4

1 und 2 entstehen neben allen anderen möglichen Methylenierungsprodukten 6 - 12 ^[4] bei der Cyclopropanierung von 1, 2, 6, 7-Octatetraen (5) ^[5] mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid ^[6].

Sämtliche Kohlenwasserstoffe konnten durch zwei aufeinanderfolgende gaschromatographische Trennungen auf verschiedenen Säulen rein gewonnen werden. Ihre Relativanteile im Gemisch hingen von der Menge des eingesetzten Diazomethans ab; bei Verwendung eines 2.5fachen Überschusses pro Doppelbindung erhielt man die im Formelschema angegebene Produktverteilung. Die Konstitutionen aller Verbindungen konnten anhand ihrer C, H-



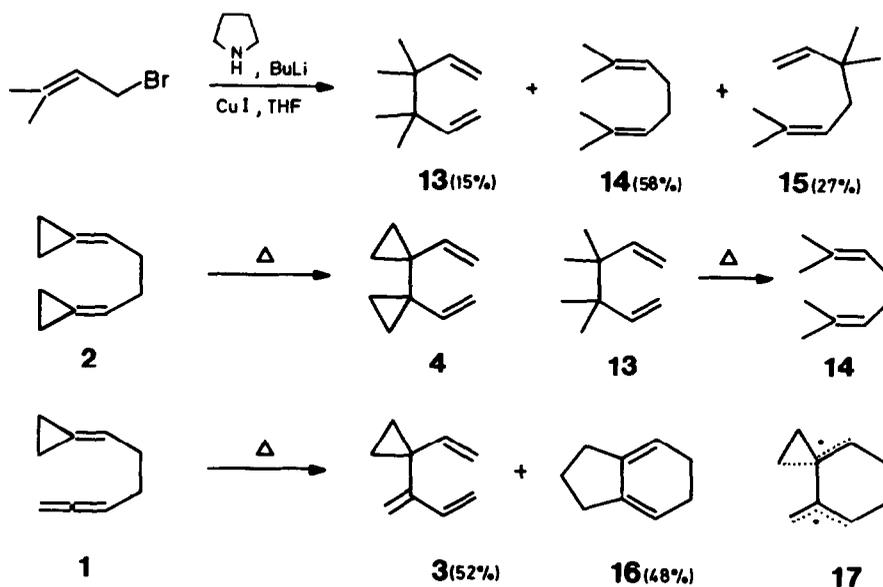
Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten ($\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$) der Cyclopropanierungsprodukte von 1, 2, 6, 7-Octatetraen (Angaben in τ , bei 100 MHz waren alle Signale Multipletts)

Verbindung	Allenylgruppe	2-Methylen-cyclopropylgruppe	4-Methylen-cyclopropylgruppe	Spiropentylgruppe	Ethano- gruppe
<u>5</u>	4.87 5.27				7.80
<u>6</u>	4.82 5.27	4.54 8.57 9.19			7.81 8.57
<u>1</u>	4.70 5.18		3.97 8.87		7.58
<u>7</u>	4.84 5.29			8.68 - 9.38 9.46	7.85 8.46
<u>8</u>		4.54 8.57 9.17			8.57
<u>9</u>		4.56 8.26-8.85 9.18	4.15 8.90		7.62 8.26 - 8.85
<u>2</u>			4.13 8.89		7.56
<u>10</u>		4.56 8.29 - 9.39		8.29 - 9.39 9.48	8.29 - 9.39
<u>11</u>			4.14 8.91	8.91 - 9.18 9.47	7.67 8.43
<u>12</u>				8.68 - 8.96 8.98 - 9.37 9.45	8.48

Analysen, Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Tab. 1) eindeutig zugeordnet werden.

Gezielt synthetisieren ließ sich das 1,2-Bis[4'-methylencyclopropyl]ethan (2) mit einer Ausbeute von 11 % durch Umsetzung von Succindialdehyd mit Triphenylcyclopropylidenphosphoran in Dimethoxyethan.

Um den rein elektronischen Einfluß der Cyclopropylgruppen auf die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung abschätzen, sterische und normale Alkylgruppeneffekte dabei aber eliminieren zu können, wurden das 3,3,4,4-Tetramethylhexa-1,5-dien (13) und das 2,7-Dimethylocta-2,6-dien (14) zum Vergleich hergestellt. Beide ließen sich neben 3,3,6-Trimethyl-hepta-1,5-dien (15) [7] durch Kupplung des 1-Brom-3-methylbut-2-ens mit dem Pyrrolidinlithium/Kupfer(I)iodid-Komplex [8] gewinnen.



Die thermische Umlagerung von 2 verläuft in Diphenylether schon bei 140°C mit einer Halbwertszeit von rd. 3 h [9] unter Bildung des offensichtlich thermodynamisch stabileren 1,1'-Divinylbicyclopropyls 4. Dagegen lagert sich 13 in Benzol unter vergleichbaren Bedingungen ($t_{1/2} \approx 16$ h bei 130°C) ausschließlich in 14 um, das mit seinen zwei trialkylsubstituierten Doppelbindungen um 4 - 5 kcal/mol stabiler sein dürfte als 13. [10] Auch das 4-[5'-Penta-1',2'-dienyl]methylencyclopropan (1), ein Monomethylierungsprodukt des Bisallens 5, besitzt noch eine intakte 1,5-Hexadieneinheit und ist damit prinzipiell zu einer Cope-Umlagerung befähigt. Höchstwahrscheinlich verläuft jedoch die beobachtete Umlagerung von 1 in Hexachlorbutadien bei 140°C (Halbwertszeit ≈ 95 min) nach einem Zweistufenmechanismus, denn die beiden Produkte

1-Vinyl-1[2'-buta-1', 3'-dienyl]cyclopropan (3) (52 % rel. Anteil; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 100 MHz): ($\tau = 3.27 - 3.79(\text{m}, 2\text{H})$, $4.28 - 5.13(\text{m}, 6\text{H})$, $9.07(\text{m}, 4\text{H})$) und Bicyclo-[4.3.0]nona-1², 5-dien (16) (48 %; $^1\text{H-NMR}$ (d_8 -Toluol, 270 MHz): $\tau = 4.53(\text{m}, 2\text{H})$, $7.63(\text{m}, 4\text{H})$, $7.90(\text{m}, 4\text{H})$, $8.46(\text{qui}, 2\text{H})$) entsprechen in ihrem Typ zwei Thermolyseprodukten des 1,2,6,7-Octatetraens [11]. Zwar wäre auch eine Bildung von 16 über 3 denkbar, doch ist 3 unter den verwendeten Bedingungen vollkommen stabil. Damit ist sichergestellt, daß 16 wie 3 direkt aus der Diradikal-Zwischenstufe 17 entsteht. Letztere ist offenbar vergleichbar gut stabilisiert wie das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl aus 1,2,6,7-Octatetraen [11].

Literaturzitate und Anmerkungen

- [+] Korrespondenzautor, neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.
- [++] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/7/9) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [1] Vgl. M. J. S. Dewar, L. E. Wade jr., J. Am. Chem. Soc. 99, 4417 (1975); R. Wehrli, H. Schmidt, D. Bellus, H. -J. Hansen, Helv. Chim. Act. 60, 1325 (1977) und dort. zit. Lit..
- [2] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa, L. E. Wade, J. Am. Chem. Soc. 99, 5069 (1975).
- [3] J. C. Martin, J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 92, 978 (1970).
- [4] D. Kaufmann, Dissertation, Göttingen 1975.
- [5] L. Skattebøl, J. Org. Chem. 29, 2951 (1964).
- [6] E. Müller, H. Kessler, B. Zeeh, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 128 (1966).
Variante nach W. von E. Doering, W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).
- [7] Alle neuen Verbindungen ergaben bei der Elementaranalyse sowie im Massen- und NMR-Spektrum Daten, die mit den vorgeschlagenen Konstitutionen im Einklang sind.
- [8] Y. Kitagawa, K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1975, 1859.
- [9] R. Srinivasan, J. Phys. Chem. 67, 1367 (1963).
Genauere kinetische Daten siehe: D. Kaufmann, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1978, nachstehende Mitteilung.
- [10] Vgl. H. M. Frey, R. K. Solly, Trans. Faraday Soc. 65, 1372 (1969).
- [11] W. R. Roth, M. Heiber, G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973); Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 12, 504 (1973); W. Grimme, H. J. Rother, Angew. Chem. 85, 512 (1973); Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 12, 505 (1973).

(Received in Germany 19 December 1978)