

[2+2]-CYCLOADDITIONEN VON VINYLKATIONEN

Michael Hanack*, Ingo Harder und Klaus-Rainer Bofinger

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

Lehrstuhl für Organische Chemie II, 7400 Tübingen, Germany

Abstract: The vinylbromides 1a and 1b are allowed to react with AgBF_4 and AgPF_6 in the presence of various olefins in CH_2Cl_2 as the solvent. Except for the reaction of cyclopentene with 1a all other olefins used, react with vinyl cation 2 to form the cycloaddition products 7, 8a and 8b in high yields.

Kürzlich berichteten wir über die erste Cycloaddition eines Vinylkations, das aus einem Vinylhalogenid durch Solvolyse unter Zusatz eines Silbersalzes erzeugt wurde¹⁾. Als Vinylkomponente diente dabei 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (1a), das leicht zum Vinylkation 2a solvolysiert^{2),3)}. Bei der Umsetzung von 1a in Cyclohexen mit Silbertetrafluoroborat und Pyridin als Puffer (Molverhältnis 1.0:1.6:2.0) entstand in 70-80% Ausbeute ein Gemisch aus 82% 8-(4-Methoxyphenyl)-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (8a), 11% 1-Fluor-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (3a) und 7% 1-(2-Fluorcyclohexyl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (9a)¹⁾.

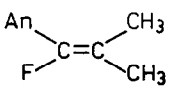
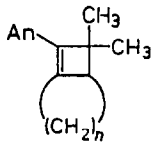
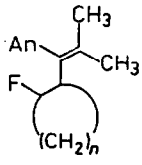
Unter Beibehaltung der Vinylkomponente wurden jetzt die Olefine Cyclohepten, Cyclopenten und ein Gemisch aus (Z)- und (E)-2-Buten umgesetzt. Da Silbertetrafluoroborat in diesen Olefinen unlöslich ist, wurde Methylenchlorid als inertes Lösungsmittel verwendet. Als Vinylbromid wurde zusätzlich das (Z)- und (E)-1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (1b) eingesetzt, um zu prüfen, ob das entstehende Vinylkation 2b ebenfalls eine Cycloaddition eingeht oder durch Eliminierung des β -ständigen Protons bevorzugt zu 1-(4-Methoxyphenyl)-1-propin (4) reagiert.

Die Ergebnisse der Reaktionen von 1a und 1b sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Identifizierung der in Tab. 1 und 2 aufgeführten Produkte erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie durch Massenspektren. Für die Cyclobutene 8a und 8b diente auch deren thermische Valenzisomerisierung bei 150°C zu den entsprechenden Butadienderivaten als zusätzlicher Struktur- beweis.

Tabelle 1:

Reaktionen von 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (1a), AgBF_4 und Olefinen in Methylenechlorid als Lösungsmittel. Reaktionsdauer: 24 h. Temperatur: 20°C.

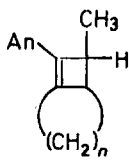
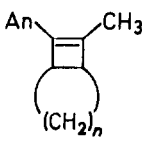
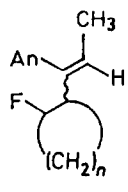
Olefin	Reaktionsprodukte in %*		
	 <u>3a</u>	 <u>8a</u>	 <u>9a</u>
Cyclopenten	8	-	47
Cyclohexen	25	25	50
Cyclohepten	12	73	-
2-Buten**	2	40	-

*gaschromatographisch bestimmt, SE-30 - Kapillarsäule

**25°C Reaktionstemperatur

Tabelle 2:

Reaktion von (E)- und (Z)-1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (1b) mit AgBF_4 und Olefinen in Methylenechlorid als Lösungsmittel. Reaktionsdauer: 24 h. Temperatur: 20°C.

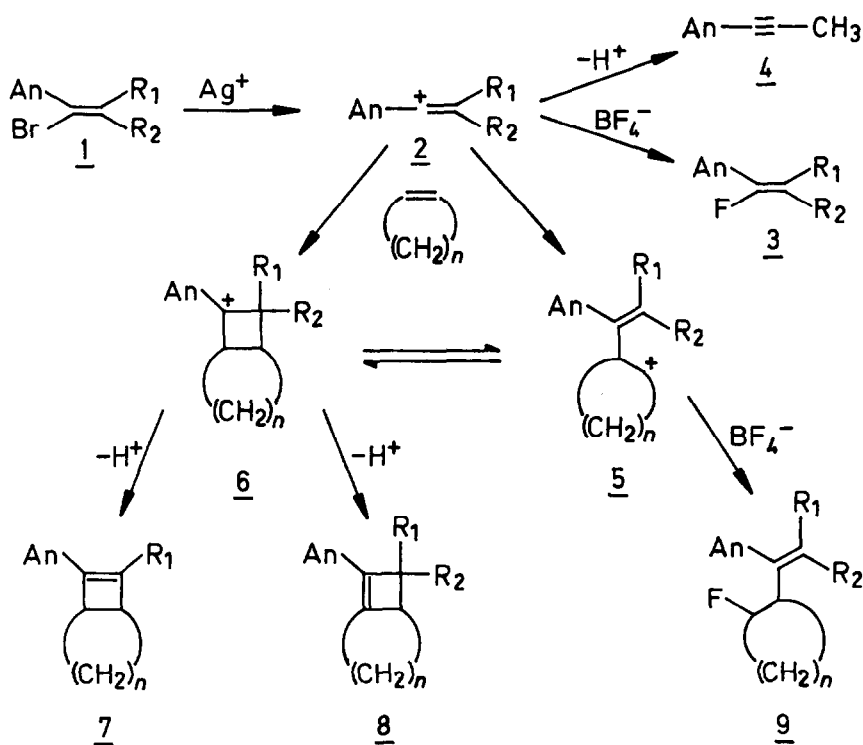
Alkenyl- bromid <u>1b</u> , E bzw. Z	Olefin	Reaktionsprodukte in %*			
		$\text{An-C}\equiv\text{C-CH}_3$ <u>4</u>	 <u>8b</u>	 <u>7</u>	 <u>9b</u>
E	Cyclopenten	12,1	-	69,6	10,3
Z	Cyclopenten	19,2	-	57,5	8,9
E	Cyclohexen	14,5	18,8	56,6	5,3
Z	Cyclohexen	16,5	18,2	55,3	4,1
E	Cyclohepten	13,9	18,5	49,2	-
Z	Cyclohepten	13,8	17,2	46,8	-
E	2-Buten**	10,4	-	78,1	-
Z	2-Buten**	10,6	-	75,2	-

*gaschromatographisch bestimmt, SE-30 - Kapillarsäule

**25°C Reaktionstemperatur

Wie aus Tab. 1 und 2 hervorgeht, tritt außer bei der Reaktion des Vinylbromides 1a mit Cyclopenten mit cyclischen und acyclischen Olefinen überwiegend Cycloaddition unter Bildung der Cyclobuten-derivate 8a, 8b und 7 ein. Bei den Reaktionen mit Cyclopenten entsteht mit 1a ohne Cycloaddition nur das Fluorid 9a, dagegen bildet sich mit 1b in hohen Ausbeuten das Cycloadditionsprodukt 7. In beiden Fällen wird der Bicyclus 8 mit einem sp^2 -hybridisierten Brückenkohlenstoffatom nicht gefunden. Wird als Olefin Cyclohexen oder Cyclohepten verwendet, so entstehen sowohl bei der Reaktion mit 1a als auch mit 1b zusätzlich zu den genannten Produkten auch Cycloaddukte der Struktur 8.

Schema 1



a: $R_1 = R_2 = CH_3$; b: $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$ (E und Z); $n = 3, 4, 5$.

Entsprechend Schema 1 reagiert das aus dem Vinylbromid 1 und $AgBF_4$ erhaltene Vinylkation 2 mit dem Olefin stufenweise oder synchron zum Cyclobutylkation 6, mit BF_4^- zum Fluorid 3 oder im Fall von 2b unter β -Eliminierung eines Protons zum Anisylpropin 4. Durch Protoneliminierung aus 6a entsteht das Cyclobuten 8a, während aus 6b bei der Eliminierung des Protons sowohl 7 als auch 8b erhalten werden kann.

Die Zusammensetzung der Cycloadditionsprodukte in Tab. 1 und Tab. 2 zeigt, daß die Eliminierung eines Protons aus dem Cyclobutylkation 6 in Richtung auf den Brückenkopf von der Spannung im bicyclischen System bestimmt wird. Mit Cyclopenten als Reaktionspartner weicht das System auf Derivate der Struktur 7 und 9 aus. Mit steigender Ringgröße des Olefins vermindert sich die Spannung des Bicyclus, sodaß die Bildung von Cycloadditionsprodukten der Struktur 8 möglich wird.

Trotz der Möglichkeit zur β -Eliminierung unter Bildung des Anisylpropins 4 reagiert das Vinylkation 2b mit allen verwendeten Olefinen bevorzugt unter Cycloaddition. Die E- und Z-Alkenylbromide 1b zeigen dabei keine auffälligen Unterschiede in der Produktzusammensetzung.

Bei Verwendung von AgPF_6 an Stelle von AgBF_4 und 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (1a) als Vinylkomponente ist es möglich, die Bildung der Fluoride 3 und 9a weitgehend zu unterdrücken. Dieses Verhalten ist auf eine größere Stabilität des PF_6^- -Ions zurückzuführen, welches im Gegensatz zu BF_4^- nur wenig unter Bildung von Fluoridionen dissoziiert⁴⁾.

Mit Cyclohexen bildet sich zu 95% das Cyclobuten 8a und nur zu 5% das Fluorid 9a. Bei Cyclohepten entsteht das Cyclobuten 8a zu einem Anteil von 84%, während das Fluorid 3 auf 6% absinkt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1) G. Hammen und M. Hanack, *Angew. Chem.* 91, 649 (1979); *Int. Ed.* 18, 614 (1979).
- 2) Z. Rappoport und A. Gal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1973, 301.
- 3) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, 1979.
- 4) R. Schmutzler, *Adv. Fluor. Chem.* 5, 31 (1965).

(Received in Germany 12 November 1980)