

UMLAGERUNG INTERMEDIAERER 1,4-DIRADIKALE BEI DER PHOTOSENSIBILISIERTEN

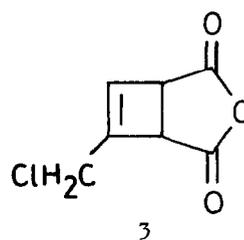
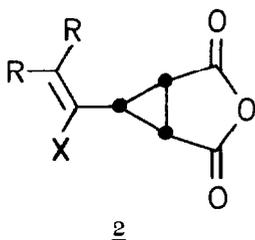
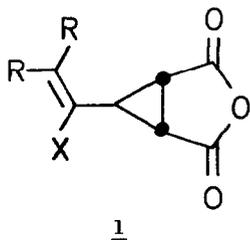
ADDITION VON MALEINSÄUREANHYDRID AN PROPARGYLHALOGENIDE

Willy Hartmann* und Detlef Wendisch

Zentrale Forschung und Entwicklung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG, Postfach 116, D-4150 Krefeld-Uerdingen, und Zentrale Dienste Forschung, Bayer AG, D-5090 Leverkusen-Bayerwerk, Germany

Summary: Photosensitized addition of maleic anhydride to propargyl bromides and tertiary propargyl chlorides gives rise to formation of vinylcyclopropane derivatives. Results are discussed in terms of a mechanism involving rearrangement of intermediate 1,4-alkyl-vinyl-diradicals.

Über triplett-sensibilisierte [2 + 2]-Cycloadditionen von Maleinsäureanhydrid (MA) und alkylsubstituierten Derivaten an terminale Alkine ist mehrfach berichtet worden¹⁻⁶. Dem Prinzip der Spinerhaltung folgend wird für diese Reaktionen ein mehrstufiger Mechanismus mit intermediärer Bildung von Alkyl-Vinyl-1,4-Diradikalen formuliert^{2,4-6}. Zu erkennen geben sich solche Zwischenstufen in intra- und intermolekularen Nebenreaktionen, wie H-Übertragungen⁴⁻⁷ oder Additionen^{1,2} an MA im Grundzustand. Im folgenden berichten wir über die photosensibilisierte Addition von MA an Propargylhalogenide, deren überraschende Ergebnisse auch in diesen Fällen die intermediäre Bildung von Alkyl-Vinyl-1,4-Diradikalen anzeigen.



a : R = H ; X = Br
b : R = CH₃ ; X = Br

c : R = CH₃ ; X = Cl
d : R = -(CH₂)₅- ; X = Cl

Belichtung einer Lösung von MA und überschüssigem 3-Brompropin in Aceton in Gegenwart von Acetophenon liefert statt des zu erwartenden Cyclobutens die beiden stereoisomeren Vinylcyclopropan-Derivate 1a und 2a zu 55%.

Analog verläuft die Reaktion von MA mit 3-Brom-3-methyl-1-butin, die zu den Addukten 1b und 2b führt.

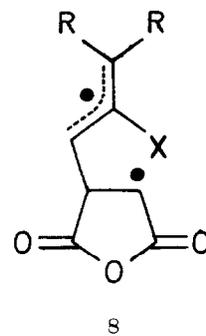
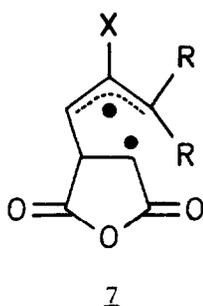
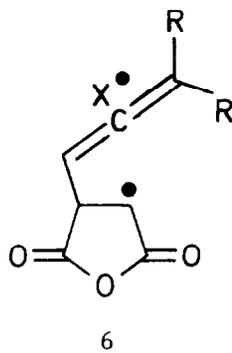
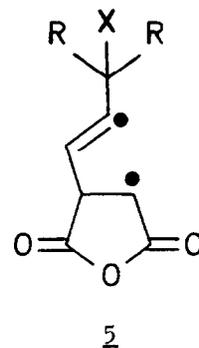
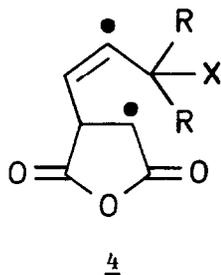
Tabelle 1. Vinylcyclopropane aus MA und Propargylhalogeniden

<u>1</u>	Fp, [°C]	<u>2</u>	Fp, [°C]	Ausb. <u>1</u> + <u>2</u> [%]	<u>1</u> : <u>2</u> [a]
<u>a</u>	135-136	<u>a</u>	103-104	55	62 38
<u>b</u>	120-121	<u>b</u>	97- 98	41	67 33
<u>c</u>	125-126	<u>c</u>	80- 82	81	65 35
<u>d</u>	134-135	<u>d</u>	133-134	84	72 28

[a] Gaschromatographisch bestimmt.

Im Unterschied zur Addition an 3-Brompropin reagiert MA mit 3-Chlorpropin ausschließlich in einer [2 + 2]-Cycloaddition unter Bildung von 1-Chlormethyl-1-cyclobuten-3,4-carbonsäureanhydrid (3) (Fp. 81 °C) in einer Ausbeute von 78 %. Hingegen liefern tertiäre Propargylchloride wiederum Vinylcyclopropane. 3-Chlor-3-methyl-1-butin ergibt dabei das Isomergemisch 1c/2c und 1-Chlor-1-ethinylcyclohexan 1d/2d in jeweils guter Ausbeute. Die Strukturen von 1-3 folgen aus den ¹H-360 MHz-NMR-Spektren ⁸. Sie sind ferner durch die Ozonolyse der Dimethylester von 1 bzw. 2 zum trans-⁹ bzw. cis-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuretrimethylester ¹⁰ sowie durch die Ueberführung von 3 in d,1-3-Methyladipinsäure ¹¹ gesichert.

Für die Bildung der Vinylcyclopropane schlagen wir in Anlehnung an frühere Arbeiten ^{2,5,6} den folgenden Mechanismus vor. Triplett-angeregtes MA addiert danach regioselektiv und trans-stereospezifisch ^{2b} zum Diradikal 4. Eliminierung eines Chlor- bzw. Bromatoms, die vor oder nach der Inversion von 4 zu 5 erfolgen kann, führt zum Radikalpaar 6. Readdition des Halogenatoms im Solvenskäfig läßt die diradikalische Zwischenstufe 7 und/oder 8 entstehen, deren Termination 1 und 2 liefert. Die hier diskutierte Umlagerung der Haloalkyl-Vinyl-Radikale in 4 bzw. 5 ist von der radikalischen Hydrobromierung von Allen ¹² und 3-Brompropin ¹³ bekannt. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß die 1-Bromomethyl-Vinyl-Radikale eine β -Spaltung zu Allen bzw. Bromoallen und einem Bromradikal erleiden. Diese Fragmentierung ist mit einer Aktivierungsenergie von nur 8-9 kcal/Mol belastet. Sie kann selbst bei -78 °C noch mit der bekannt schnellen ¹² H-Uebertragung erfolgreich konkurrieren. Es erscheint daher zulässig, in den Zwischenstufen 4 bzw. 5 eine solche Fragmentierung als die überlegene Konkurrenzreaktion zur Inversion 4 \rightarrow 5 bzw. zur Termination von 5 anzusehen.



Völlig analog läßt sich unter Berücksichtigung der relativ schwachen C-Cl-Bindung in 4 bzw. 5 (R = Alkyl) eine formale 1,2-Chlorwanderung formulieren. Hingegen ist in 4 bzw. 5 mit R = H die Dissoziationsenergie der C-Cl-Bindung naturgemäß größer, so daß bei der Addition von MA an 3-Chlorpropin ausschließlich das Cyclobuten 3 entsteht. Diradikale vom Typ 7 bzw. 8 sind sowohl bei der thermischen¹⁴ als auch der photochemischen¹⁵ Isomerisierung von Vinylcyclopropanen bzw. deren Umlagerung zu Cyclopenten allgemein akzeptiert. Cyclopentene lassen sich jedoch bei den hier beschriebenen Photoadditionen nicht nachweisen. Ein Grund dafür könnte sein, daß 6 nur 8, nicht aber das allein zum Cyclopentenringschluß befähigte Diradikal 7 liefert. Dann müßte aber die Readdition des Halogenatoms in 6 hoch stereoselektiv erfolgen, was jedoch aus sterischen Gründen und nach den Ergebnissen der Hydrobromierung von 3-Brompropin¹³ nicht unbedingt zu fordern ist. Besser erklärt wird die ausschließliche Bildung von 1 und 2 durch eine sehr viel raschere Termination der Diradikale 7 bzw. 8 zum Vinylcyclopropan als zum Cyclopenten¹⁶. Außerdem scheint in den diradikalischen Zwischenstufen eine Substituentenhäufung an der Doppelbindung die Wahrscheinlichkeit der Cyclopentenbildung zu verringern¹⁷.

Literaturhinweise und Fußnoten

- 1 G. Koltzenburg, P.G. Fuss, J. Leitich, Tetrahedron Lett. 1966, 3409.
- 2 a) W. Hartmann, Chem.Ber. 102, 3974 (1969); b) ebenda 104, 2864 (1971).
- 3 G. Maier, Angew.Chem. 86, 491 (1974); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 13, 425 (1974).
- 4 H.-D. Scharf, J. Mattay, Liebigs Ann.Chem. 1977, 772.
- 5 W. Mayer, D. Wendisch, W. Hartmann, Tetrahedron Lett. 1977, 1277.
- 6 W. Mayer, D. Wendisch, L. Born, W. Hartmann, ChemBer. 114, 1287 (1981).
- 7 K.-H. Scholz, L. Schrader, D. Wendisch, W. Hartmann, Publikation in Vorbereitung.
- 8 (1a) ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 6.23, 5.78$ (2 d, $J = 2.5$ Hz, 2 H), 3.30, 3.25 (AB_2 , $J_{AB} = 3.0$ Hz, 3 H). (2a) ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 5.91, 5.84$ (2 d, $J = 2.8$ Hz, 2 H), 3.36, 3.31 (AB_2 , $J_{AB} = 8.0$ Hz, 3 H). (1b) ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 3.42, 3.18$ (AB_2 , $J_{AB} = 3.2$ Hz, 3 H), 2.07 (s, 3 H), 1.95 (s, 3 H). (2b) ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 3.37, 3.35$ (AB_2 , $J_{AB} = 8.2$ Hz, 3 H), 1.94 (s, 3 H), 1.88 (s, 3 H). (1c) ($CDCl_3$): $\delta = 3.10, 2.99$ (AB_2 , $J_{AB} = 3.0$ Hz, 3 H), 1.97 (s, 3 H), 1.93 (s, 3 H). (2c) ($CDCl_3$): $\delta = 3.11, 2.95$ (AB_2 , $J_{AB} = 8.4$ Hz, 3 H), 1.92 (s, 3 H), 1.88 (s, 3 H). (1d) ($CDCl_3$): $\delta = 3.12, 3.02$ (AB_2 , $J_{AB} = 3.1$ Hz, 3 H), 2.41 (m, 4 H), 1.61 (m, 6 H). (2d) ($CDCl_3$): $\delta = 3.10, 2.91$ (AB_2 , $J_{AB} = 8.5$ Hz, 3 H), 2.37 (m, 4 H), 1.56 (m, 6 H). (3) ($CDCl_3$): $\delta = 6.57$ (d, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 4.32 (s, 2 H), 4.25 (d, $J = 3.0$ Hz, 1 H), 4.11 (dd, $J = 1.3$ Hz, 1 H). Vorhandene long-range-Kopplungen sind nicht berücksichtigt.
- 9 E. Buchner, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 2637 (1888); W. Braren, E. Buchner, ebenda 34, 982 (1901).
- 10 M.G. Ettliger, J. Kagan, Chemistry and Industry (London) 1962, 1574.
- 11 F. Rochussen, J. Prakt. Chem. [Reihe 2] 105, 120 (1922/23).
- 12 E.I. Heiba, W.O. Haag, J. Org. Chem. 31, 3814 (1966).
- 13 K.R. Kopecky, S. Grover, Can. J. Chem. 47, 3153 (1969).
- 14 F.C. Flowers, H.M. Frey, J. Chem. Soc. 1961, 3547; P.H. Mazzocchi, H.J. Tamburin, J. Am. Chem. Soc. 92, 7220 (1970); W.v.E. Doering, K. Sachdev, ebenda 97, 5512 (1975); M.R. Wilcott III, V.H. Cargle, ebenda 91, 4310 (1969); W.R. Dolbier, Jr., Acc. Chem. Res. 14, 195 (1981).
- 15 S.S. Hixson in A. Padwa, Organic Photochemistry, Vol. 4, Marcel Dekker, New York 1979, S. 218 ff.
- 16 M.R. Wilcott, V.H. Cargle, J. Am. Chem. Soc. 89, 723 (1967); R.J. Crawford, D.M. Cameron, Can. J. Chem. 45, 691 (1967).
- 17 S. Sarel, J. Yovell, M. Sarel-Imber, Angew. Chem. 80, 592 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 577 (1968).

(Received in Germany 17 March 1982)