

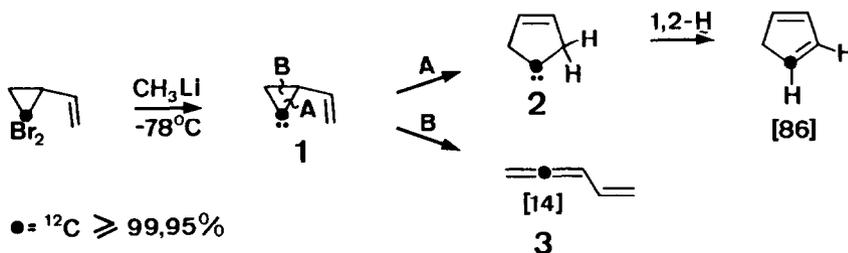
REGIOSPEZIFISCHES UMLAGERUNGSVERHALTEN BUTADIENYL- UND VINYLSUBSTITUIERTER CYCLOPROPYLIDENE

Ilona Fleischhauer und Udo H. Brinker*¹⁾

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 4630 Bochum, West-Germany

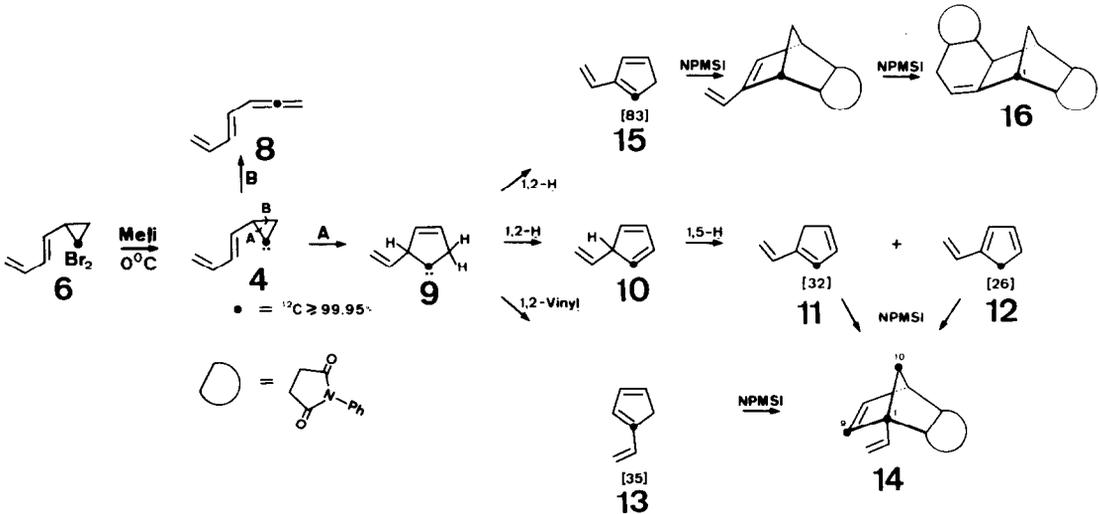
The reactions of the mono- and bis-dibromocarbene adducts of *trans*- and *cis*-hexatriene with methyl lithium proceed regioselectively. The results are supported by labelling (¹²C > 99.95 %) experiments.

Vinylcyclopropyliden (1) lagert sich durch 1,3-C-Verschiebung in 3-Cyclopentenyliden (2) unter Bruch der lateralen Bindung A des Cyclopropylidens um. 2 stabilisiert sich durch 1,2-H-Verschiebung zu Cyclopentadien.²⁾ Vinylallen (3), das Produkt der konkurrierenden Cyclopropyliden-Allen (C-A)-Umlagerung, entsteht dagegen durch Öffnung der distalen Bindung B.



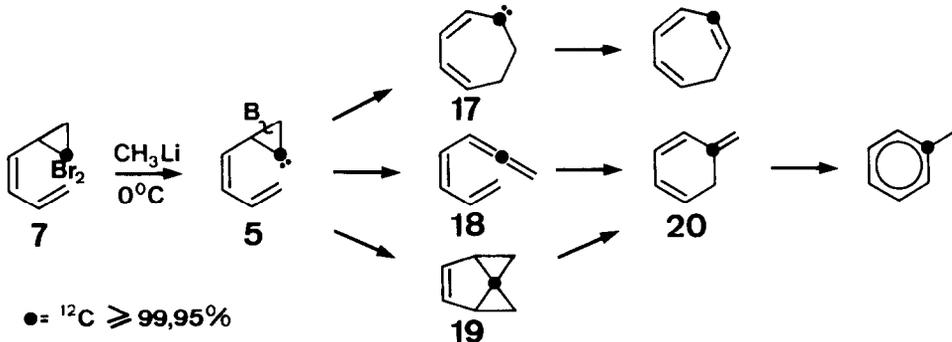
Die konfigurationsisomeren *trans*- und *cis*-1,3-Butadienylcyclopropylidene (4) und (5) sind Modellverbindungen zum Studium von Carben-Carben (C-C)-Umlagerungen mit 1,3- bzw. (und) 1,5-C-Verschiebungen.³⁾ Bei der Umsetzung von *trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (6) und (6) (C-1 = ¹²C > 99.95%) mit Methyl lithium entstehen *trans*-Heptatetraen (8) und 1- und 2-Vinylcyclopentadien. Letztere wurden mit N-Phenylmaleinsäureimid (NPMSI) als 1:1- bzw. 2:1-Diels-Alder-Addukt 14 bzw. 16 isoliert und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht.⁴⁾ Danach lagert sich 4 unter Bruch der lateralen Bindung A und 1,3-C-Verschiebung zu 2-Vinylcyclopent-3-enyliden (9) um, das sich auf drei verschiedenen Wegen stabilisiert: 1. 1,2-Verschiebung eines sekundären Wasserstoffs führt zu 5-Vinylcyclopentadien 10, aus dem durch rasche 1,5-H-Wanderungen die 1-Vinylcyclopentadiene 11 und 12 gebildet werden. 2. Ein weiteres 1-Vinylcyclopentadien 13 entsteht aus 9 durch 1,2-Vinylverschiebung.⁵⁾ 11, 12 und 13 ergeben mit NPMSI 14, in dem C-1 35 %, C-9 32 % und C-10 26 % (s = 5 %) der Markierung tragen. 3. Durch 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffs wird 2-Vinylcyclopentadien 15 (83 %, s = 8 %) gebildet, das zum 2:1-Addukt 16 abreagiert. Die Restmarkierungen (7 bzw. 17 %) können in den Adduk-

ten 14 und 16 nicht lokalisiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von markiertem 8 fehlt das Signal, das in der Verbindung mit natürlicher Isotopenverteilung dem zentralen Allenkohlenstoff zugeordnet wurde. Für die Bildung von 8 wird wie erwartet die distale Bindung des Cyclopropylidens geöffnet. Die gegenüber 1 zusätzlich vorhandene Doppelbindung in 4 übt demnach keinen signifi-



kanten Einfluß auf das Umlagerungsgeschehen aus.

Die Reaktionen der *cis*-Monoaddukte 7³⁾ und 7 ($\text{C}-1 = ^{12}\text{C} > 99.95\%$) ergeben unter den Bedingungen der Umsetzungen von 6 ein völlig anderes Produktspektrum. Neben Cycloheptatrien werden Toluol, Ethylbenzol und Benzaldehyd isoliert.

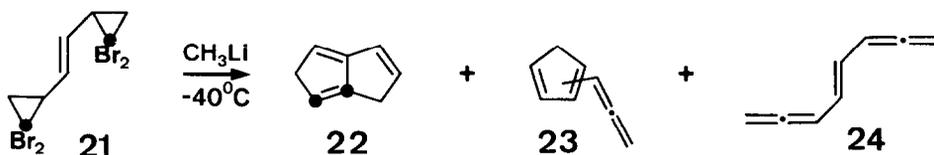


Die Reaktion von markiertem 7 liefert Cycloheptatrien, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum⁶⁾ eine Intensitätsabnahme des Signals für C-2 und C-5 bei $\delta = 126.6$ ppm um 53 % ($s = 13$ %) aufweist. Dies ist im Einklang mit einer im Rahmen der Fehlergenauigkeit vollständigen Überführung der Markierung durch $\text{C}-\text{C}$ -Umlagerung mit 1,5-C-Verschiebung unter Öffnung der distalen Bindung des Cyclopropylidens zu 17, das sich durch 1,2-H-Verschiebung zu Cycloheptatrien stabilisiert. Im Toluol und im Ethylbenzol befindet sich die Markierung vollständig (>95 %) in den quarternären Kohlenstoffen. Dies steht im Einklang

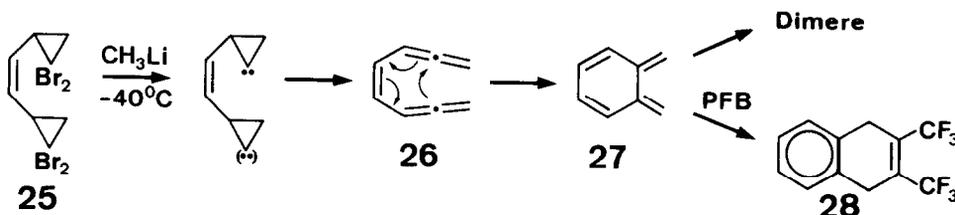
mit einem Reaktionsverlauf ausgehend von 5 sowohl via *cis*-Heptatetraen 18 als auch über Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en (19)⁷⁾ als Zwischenstufe. 18, das unter den Reaktionsbedingungen zu 20 cyclisiert, konnte IR-spektroskopisch [$\nu = 1940 \text{ cm}^{-1}$ (C=C=C)] nachgewiesen werden. Bei 25°C besitzt 18 eine Halbwertszeit von ca. 80 s. Es gelang bisher nicht, 19 mit einem Enophil direkt aus dem Reaktionsgemisch abzufangen.

Das Ausbleiben der $\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}$ -Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung in 5 kann auf den sterischen Einfluß der *cis*-ständigen terminalen Vinylgruppe zurückgeführt werden.^{8a)} So findet man im *cis*-2-(1-Propenyl)cyclopropyliden, das als Partialstruktur in 5 enthalten ist, keine $\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}$ -Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung statt.^{8b)} Die Verhinderung dieser Umlagerung kann für den Ablauf der $\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}$ -Umlagerung mit 1,5-C-Verschiebung zu 17 verantwortlich sein.

Bei der Umsetzung des *trans*-Bisdibromcarbenadduktes 21 mit Methyllithium^{9a,b)} entstehen 1,5-Dihydropentalen (22)^{9c)}, 1- und 2-Propadienylcyclopentadien (23) und *trans*-Octapentaen 24. 22 ist das Produkt konsekutiver $\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}$ -Umlagerungen mit 1,3-C- und anschließenden 1,2-H-Verschiebungen (Tandem- $\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}$ -Umlagerung). 1- und 2-Propadienylcyclopentadien (23) entstehen durch eine $\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}$ -Umlagerung mit 1,3-C- und nachfolgender 1,2-H- (und 1,5-H-)Verschiebung und einer C-A-Umlagerung. 24 wird durch konsekutive C-A-Umlagerungen gebildet.



● = ¹²C ≥ 99,95%



Die aus dem *cis*-Bisdibromcarbenaddukt 25 mit Methyllithium erzeugten Carbene gehen keine $\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}$ -Umlagerungen, sondern konsekutive C-A-Umlagerungen zum *cis*-Octapentaen 26 ein, denen der Ringschluß zum *o*-Chinodimethan (27) folgt. Aus 27 werden das [4+2]- und das [4+4]-Dimere¹⁰⁾ im Verhältnis 94:6 gebildet. In Gegenwart von Perfluorbutin (PFB) läßt sich 27 als 28 abfangen.

Das regiospezifische Umlagerungsverhalten der aus den Bisaddukten 21 und 25 erzeugten Carbene entspricht dem der aus den Monoaddukten generierten Butadienylcyclopropylidene 4 und 5. Die untersuchten Cyclopropylidene, die eine *cis*-konfigurierte Doppelbindung aufweisen, gehen keine $\ddot{\text{C}}\text{-}\ddot{\text{C}}$ -Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung ein.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Degussa AG und der Fa. E. Merck unterstützt. I.F. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) Carben-Carben-Umlagerungen, XIV.Mitteilung. Vorgetragen auf der Chemie-dozenten tagung, Dortmund, 17.März 1983.- XIII.Mitteilung: U.H.Brinker, M.Boxberger, *J.Chem.Res.* (S) 1983, 100.
- 2) K.H.Holm, L.Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2347; W.M.Jones, U.H.Brinker in A.P.Marchand, R.E.Lehr: "*Pericyclic Reactions*", Bd. I, Academic Press, New York 1977; bei den hier erzeugten Cyclopropylidenen handelt es sich um Carbenoide, siehe hierzu ^{9b}), Fußnote 7.
- 3) U.H.Brinker, I.Fleischhauer, *Angew.Chem.* 91 (1979), 424; *Angew.Chem.,Int.Ed. Engl.* 18 (1979), 396.
- 4) ¹³C-NMR-Daten (62.9 MHz) von 14 (CDCl₃): δ = 45.4 (d), 47.7 (d), 49.7 (d), 56.6 (t), 60.7 (s), 116.3 (t), 126.6 (d, 2C), 128.5 (d), 129.0 (d, 2C), 131.8 (s), 134.4 (d), 136.5 (d), 136.9 (d), 175.8 (s), 176.4 (s); 16 (CD₂Cl₂): δ = 23.8 (t), 38.9 (d), 40.2 (d), 41.8 (d), 43.3 (t), 44.9 (d), 48.7 (d), 48.9 (d), 119.4 (d), 126.8 (d, 2C), 127.0 (d, 2C), 129.0 (d), 129.3 (d), 129.4 (d, 2C), 129.5 (d, 2C), 132.3 (s), 132.5 (s), 144.3 (s), 176.1 (s), 176.7 (s), 176.9 (s), 178.5 (s); 8 (CDCl₃): δ = 77.2 (t), 93.6 (d), 116.7 (t), 128.1 (d), 131.5 (d), 136.7 (d), 212.8 (s).
- 5) W.M.Jones in "*Rearrangements in Ground and Excited States*", Kap. 3 (Hrsg. P. de Mayo), Academic Press, New York 1980.
- 6a) H.Günther, G.Jikeli, *Chem.Ber.* 106 (1973), 1863. b) R.Weher, H.Günther, *Chem.Ber.* 107 (1974), 3152.
- 7) Die 19 entsprechende benzenellierte Verbindung wurde auf analogem Weg synthetisiert: U.H.Brinker, J.Streu, *Angew.Chem.* 92 (1980), 641; *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* 19 (1980), 631.
- 8a) Eine *cis*-ständige terminale Methylgruppe übt auf den Ablauf der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung einen signifikanten Einfluß aus. Die Aktivierungsenergie der 1-Cyclopropyl-2-methylpropen-3,3-Dimethylcyclopenten-Umlagerung ist 5 kcal mol⁻¹ höher als die des Stammsystems: C.S.Elliot, H.M.Frey, *J.Chem.Soc.* 1961, 345. b) U.H.Brinker, K.Gomann, unveröffentlicht.
- 9a) U.H.Brinker, I.Fleischhauer, *Angew.Chem.* 92 (1980), 314; *Angew.Chem.,Int.Ed. Engl.* 19 (1980), 304; b) in "*Developments in Polycyclopentanoïd Chemistry*" (Hrsg. L.A.Paquette), *Tetrahedron Symposia-in-Print, Tetrahedron* 37 (1981), 4495.
c) Zweifach markiertes 21 lagert sich zu an C-6 und C-6a zu >95 % markiertem 22 um. ^{9a, b}
- 10) D.A.Ben-Efraim, F.Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* 1963, 313.

(Received in Germany 28 April 1983)