

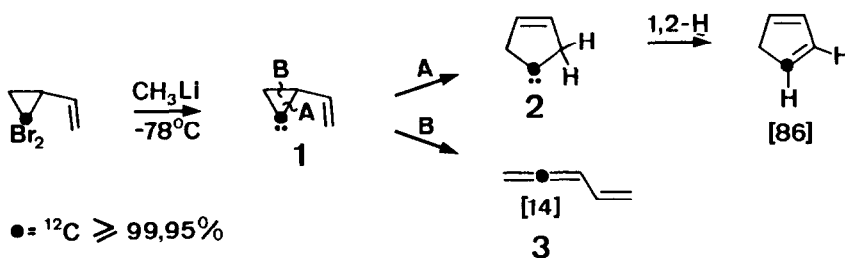
REGIOSPEZIFISCHES UMLAGERUNGSVERHALTEN BUTADIENYL- UND VINYLSUBSTITUIERTER CYCLOPROPYLIDENE

Ilona Fleischhauer und Udo H. Brinker\*<sup>1)</sup>

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

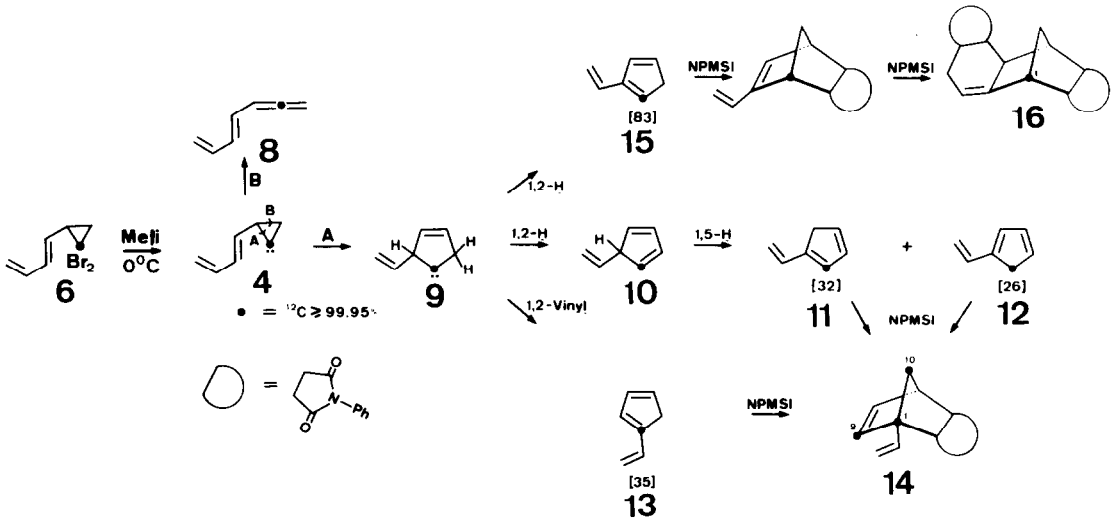
The reactions of the mono- and bis-dibromocarbene adducts of *trans*- and *cis*-hexatriene with methyl lithium proceed regioselectively. The results are supported by labelling (<sup>12</sup>C > 99.95 %) experiments.

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.<sup>2)</sup> Vinylallen (3), das Produkt der konkurrierenden Cyclopropyliden-Allen (C-A)-Umlagerung, entsteht dagegen durch Öffnung der distalen Bindung B.



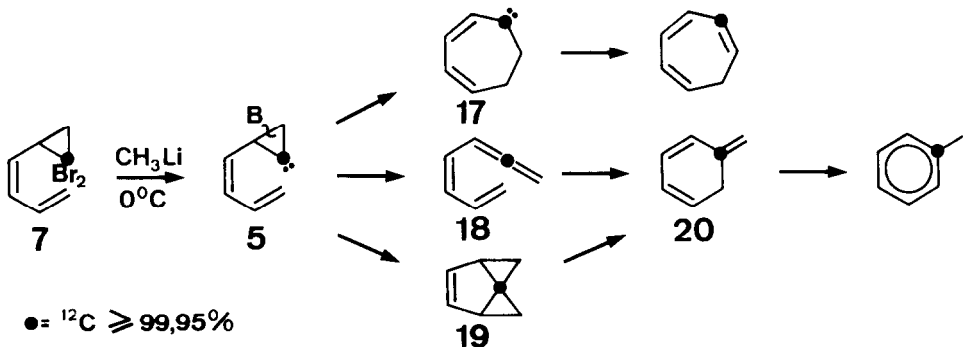
Die konfigurationsisomeren *trans*- und *cis*-1,3-Butadienylcyclopropylidene (4) und (5) sind Modellverbindungen zum Studium von Carben-Carben (C-C)-Umlagerungen mit 1,3- bzw. (und) 1,5-C-Verschiebungen.<sup>3)</sup> Bei der Umsetzung von *trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (6) und (6) (C-1 = <sup>12</sup>C > 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 <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersucht.<sup>4)</sup> 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.<sup>5)</sup> 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  $^{13}\text{C}$ -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 7<sup>3)</sup> 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.

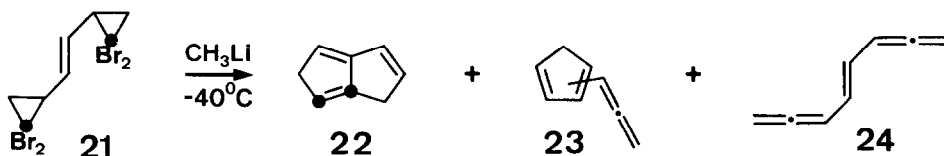


Die Reaktion von markiertem 7 liefert Cycloheptatrien, dessen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum<sup>6)</sup> eine Intensitätsabnahme des Signals für C-2 und C-5 bei  $\delta = 126.6$  ppm um 53 % ( $s = 13$  %) aufweist. Dies ist im Einklang mit einer im Rahmen der Fehlergenauigkeit vollständigen Überführung 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

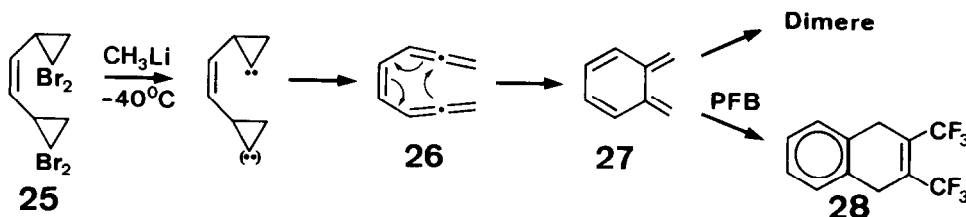
mit einem Reaktionsverlauf ausgehend von 5 sowohl via *cis*-Heptatetraen 18 als auch über Tricyclo[4.1.0.0<sup>1,3</sup>]hept-4-en (19)<sup>7)</sup> als Zwischenstufe. 18, das unter den Reaktionsbedingungen zu 20 cyclisiert, konnte IR-spektroskopisch [ $\nu = 1940 \text{ cm}^{-1}$  (C=C=C)] nachgewiesen 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.<sup>8a)</sup> 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.<sup>8b)</sup> 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<sup>9a,b)</sup> entstehen 1,5-Dihydropentalen (22)<sup>9c)</sup>, 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.



● = <sup>12</sup>C ≥ 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]-Dimere<sup>10)</sup> 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 <sup>9b</sup>, Fußnote 7.
- 3) U.H.Brinker, I.Fleischhauer, *Angew.Chem.* 91 (1979), 424; *Angew.Chem.,Int.Ed. Engl.* 18 (1979), 396.
- 4) <sup>13</sup>C-NMR-Daten (62.9 MHz) von 14 (CDCl<sub>3</sub>): 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 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 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 (CDCl<sub>3</sub>): 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.Wehtner, H.Günther, *Chem.Ber.* 107 (1974), 3152.
- 7) Die 19 entsprechende benzanellierte 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<sup>-1</sup> 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. <sup>9a,b</sup>
- 10) D.A.Ben-Efraim, F.Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* 1963, 313.

(Received in Germany 28 April 1983)