

UNGEWÖHNLICHE REAKTION EINES
 1-CYCLOPROPYLVINYL-KATIONS

Werner Brennenstuhl und Michael Hanack*

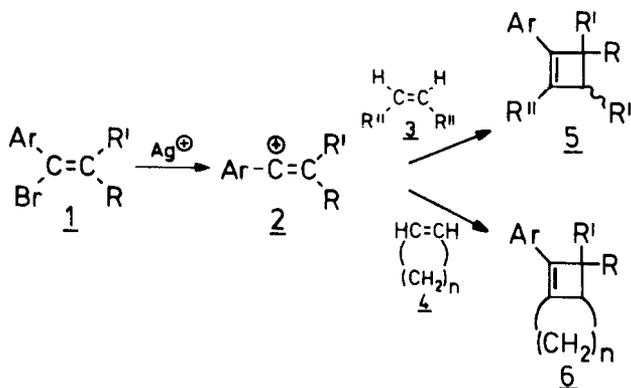
Institut für Organische Chemie

Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen

Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen / West-Germany

Abstract: 1-Bromo-1-cyclopropyl-2-methyl-1-propene (7) does not react with cyclohexene and AgSbF_6 with formation of the expected cycloadduct 9. The first generated cyclopropylvinyl-cation 8 rearranges to the allyl-cation 10 which after addition to the olefins cyclohexene and 2,3-dimethyl-2-butene (19) via unusual rearrangements gives the dienes 17 and 20 respectively.

Arylsubstituierte Vinylbromide 1 ($\text{Ar} = \text{Anisyl, TolyI}$; $\text{R} = \text{H, R}' = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$) reagieren mit acyclischen und cyclischen Olefinen 3 ($\text{R}'' = \text{CH}_3$) bzw. 4 ($n = 4, 5, 6$) in Gegenwart von Silbersalzen ($\text{AgBF}_4, \text{AgSbF}_6$) unter Cycloaddition des intermediär entstehenden Vinylkations 2 überwiegend zu den Cyclobutenen 5 bzw. 6¹⁾.



1-Anisyl-1-brom-1-propen (1, $\text{Ar} = \text{Anisyl, R} = \text{H, R}' = \text{CH}_3$) reagiert mit Z- und E-2-Buten (3, $\text{R}'' = \text{CH}_3$) stereospezifisch zu den entsprechenden Cyclobutenen 5, was auf einen synchronen Ablauf der Reaktion zwischen 2 und 3 deutet²⁾.

Als stabilisierender Substituent für das intermediär entstehende Vinylkation wurde jetzt die Cyclopropylgruppe³⁾ verwendet und 1-Brom-1-cyclopropyl-2-methyl-1-propen (7) mit Olefinen und Silberhexafluoroantimonat in Dichlormethan als Lösungsmittel umgesetzt.

7 reagiert im Gegensatz zu den arylsubstituierten Vinylbromiden 1 unter den gleichen Bedingungen mit Cyclohexen 4 ($n = 4$) nicht zum erwarteten Cycloadditionsprodukt 9, sondern wir erhielten ausschließlich 1-(1-Cyclobutenyl)-1-isopropenylcyclohexan (17). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25 - 1.55$ (m, 10H, H-2 - H-6), 1.72 (t, $J=7.4$ Hz, 2H, H-10), 1.90 (s, 3H, H-12), 2.47 (t, $J=7.4$ Hz, d, $J=1.5$ Hz, 2H, H-9), 4.86 (s, 1H, H-13a), 4.87 (s, 1H, H-13b), 5.66 (s, breit, 1H, H-8). $^{13}\text{C-NMR}$ (22.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.5$ (C-12) 23.6, 26.2, 30.8, 35.7, 37.5, (C-2 - C-6, C-9, C-10), 49.7 (C-1), 112.2 (C-13), 136.7 (C-8), 140.4 (C-11), 141.7 (C-7). MS: $m/e = 176$ (M^+ , 67%) 133 (100) 120 (50) 105 (28) 91 (26) 41 (38). Die Umsetzung von 7 mit 2,3-Dimethyl-2-buten (19) und AgSbF_6 führte entsprechend zu 3-(1-Cyclobutenyl)-2,3,4,4-tetramethyl-1-penten (20). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (s, 9H, H-5), 0.98 (s, 3H, H-7), 1.42 - 1.49 (m, 1H, H-11a), 1.90 (s, 3H, H-6), 1.95 - 2.02 (m, 1H, H-11b), 2.37 - 2.54 (m, 2H, H-10), 4.83 (s, 1H, H-1a), 4.85 (s, 1H, H-1b), 5.63 (s, 1H, H-9). $^{13}\text{C-NMR}$ (22.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.6$ (C-6), 22.4 (C-7), 26.2 (C-5), 31.8; 33.1 (C-10, C-11), 35.7 (C-4), 55.3 (C-3), 111.8 (C-1), 135.1 (C-9), 140.4 (C-2), 141.7 (C-8). MS: $m/e = 178$ (M^+ , 8%) 122 (46) 121 (100) 92 (70) 79 (52) 41 (57).

Eine Erklärung für die Bildung der Produkte 17 und 20 erscheint nur möglich, wenn das im Primärschritt aus 7 entstehende Cyclopropylvinylkation 8 vor der Weiterreaktion quantitativ in das Allylkation 10 umlagert. Diese Umlagerung wurde auch bei den silbersalzkatalysierten Solvolysen von 7 in Trifluorethanol, Ethanol und Essigsäure gefunden. So ergab z.B. die Solvolyse von 7 in Trifluorethanol ausschließlich 2-(2,2,2-Trifluorethoxy)-isopropylidencyclobutan⁴⁾.

Ausgehend von Isopropylidencyclobutan synthetisierten wir 2-Brom-isopropylidencyclobutan (18) und setzten es unter den gleichen Bedingungen wie 7 mit Cyclohexen und 2,3-Dimethyl-2-buten (19) um. Erhalten wurden ebenfalls ausschließlich die Produkte 17 bzw. 20.

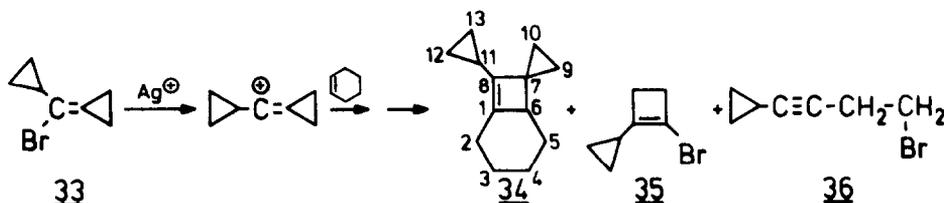
Für die ungewöhnliche Entstehung der Diene 17 und 20 wäre der in Schema 1 dargestellte Mechanismus denkbar. Die angenommenen kationischen Zwischenstufen 11 - 16 konnten jedoch bisher nicht nachgewiesen werden.

Das aus 8 durch Umlagerung oder aus 18 direkt entstehende Isopropylidencyclobutylkation 10 reagiert mit Cyclohexen unter den angewandten nicht nucleophilen Reaktionsbedingungen zum sekundären Kation 11, aus dem durch 1,2-Wasserstoffverschiebung das tertiäre Kation 12 erhalten wird. Durch Homoallylumlagerung entsteht als kurzlebige Zwischenstufe das Bicyclo[2.2.0]hexylkation 13, das über eine Cyclobutyl-Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung über 15 nach 16 reagiert. Denkbar wäre auch der Weg über das Cyclopropylmethylkation 14, das sich über eine Cyclopropylmethyl-Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung über 15 nach 16 stabilisieren kann⁵⁾. Durch Protoneneliminierung aus 16 wird das Dien 17 erhalten.

Die Reaktion der Bromide 7 bzw. 18 mit 2,3-Dimethyl-2-buten (19) wird nach dem gleichen Mechanismus ablaufen. Anstelle der 1,2-Wasserstoffverschiebung (11 \rightarrow 12) bei der Reaktion mit Cyclohexen, muß hier zur Erklärung des Endproduktes eine 1,2-Methylverschiebung (21 \rightarrow 22) angenommen werden. Die weiteren Reaktionsschritte verlaufen analog und führen zu 20 (Schema 1).

Andere, offenkettige Allylbromide mit gleichem oder ähnlichem Substitutionsmuster wie 18 reagieren mit 2,3-Dimethyl-2-buten (19) jedoch nicht zu entsprechenden Produkten. So erhält man z.B. bei der Umsetzung von 4-Brom-2-methyl-2-penten (23) mit 19 und AgSbF_6 in Dichlormethan das Isopropenylcyclobutanderivat 25, mit 4-Brom-2,3-dimethyl-2-penten (28) das Methylen-cyclopentanderivat 30, während bei den ZnCl_2 -katalysierten Umsetzungen von 19 mit den entsprechenden Allylchloriden 26 und 31 die Produkte 27 bzw. 32 entstehen⁶⁾ (Schema 2).

Als zweites Cyclopropylvinylbromid wurde (Bromcyclopropylmethyl)cyclopropan (33) mit AgSbF_6 , Cyclohexen und Pyridin als Pufferbase umgesetzt. Neben den umgelagerten Bromiden 35 (13%) und 36 (14%)⁷⁾ wurde zu 55% das Cycloadditionsprodukt 34 erhalten. 34 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.26 - 0.7$ (m, 8H, H-9, H-10, H-12, H-13) $0.8 - 2.5$ (m, 10H, H-2 - H-6, H-11). - $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.9, 4.7, 4.8, 6.6, 7.0$, (C-9 - C-13) 24.7, 25.7, 27.5, 31.2, (C-2 - C-5) 34.6 (C-7), 45.4 (C-6), 137.5, 141.3 (C-1, C-8). MS: $m/e = 174$ (M^+ , 22%) 131 (60) 117 (76) 91 (100) 79 (56).



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) G. Hammen und M. Hanack, *Angew. Chem.* 91, 649 (1979); M. Hanack, I. Harder und K.-R. Bofinger, *Tetrahedron Lett.* 1981, 553; I. Harder und M. Hanack, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2) K.-R. Bofinger und M. Hanack, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 3) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York 1979.
- 4) W. Brennenstuhl, Dissertation, Universität Tübingen, in Vorbereitung.
- 5) G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Vol. III, Wiley Interscience, New York 1979; R. Maurin, M. Chorro und J. L. Gilles, *Tetrahedron* 38, 1253 (1982).
- 6) H. Klein, G. Freyberger und H. Mayr, *Angew. Chem.* 95, 62 (1983); H. Klein und H. Mayr, *Angew. Chem.* 93, 1069 (1981).
- 7) R. Kopp und M. Hanack, *Chem. Ber.* 112, 2453 (1979).

(Received in Germany 12 April 1984)