

### CYCLOALKIN-VINYLIDENCYCLOALKAN-UMLAGERUNGEN

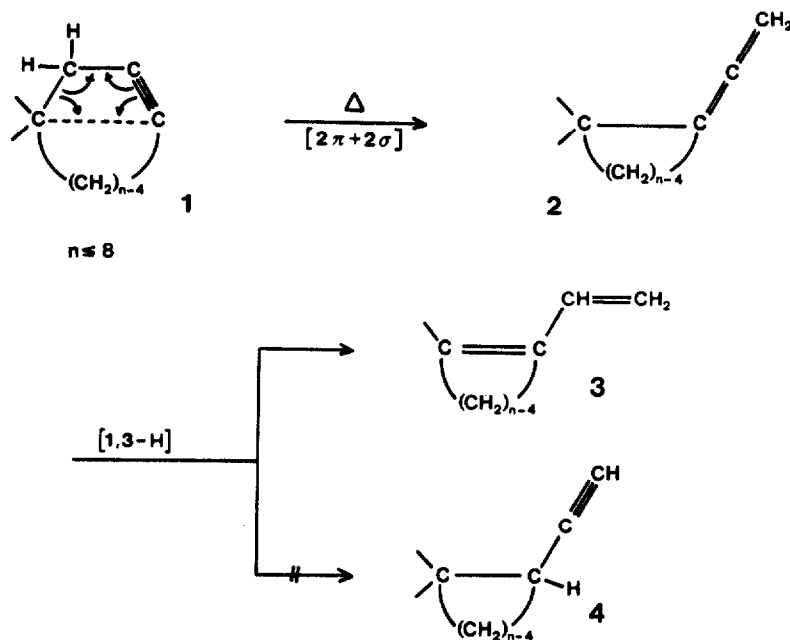
Herbert Meier\*, Markus Schmitt

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

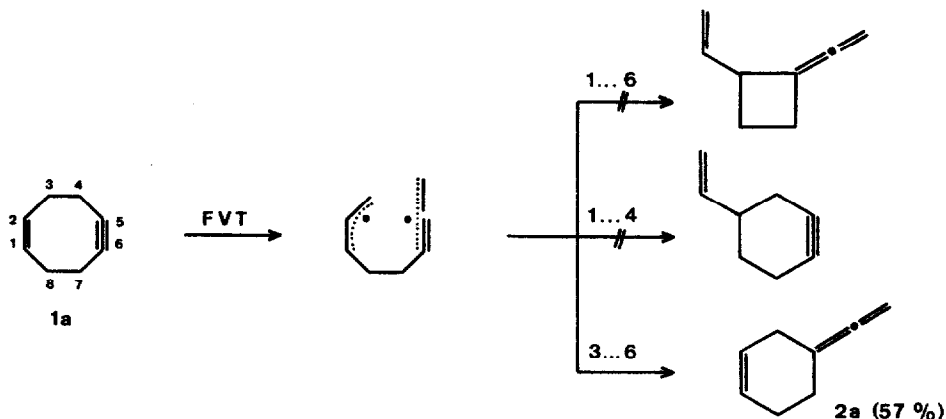
J.J. Becherweg 18 - 22, D-6500 Mainz, BRD

**Summary:** Flash pyrolysis of the strained cyclic alkynes **1** leads to ring systems **2** with an exocyclic allene group and in a further isomerization step to the conjugated vinyl compounds **3**.

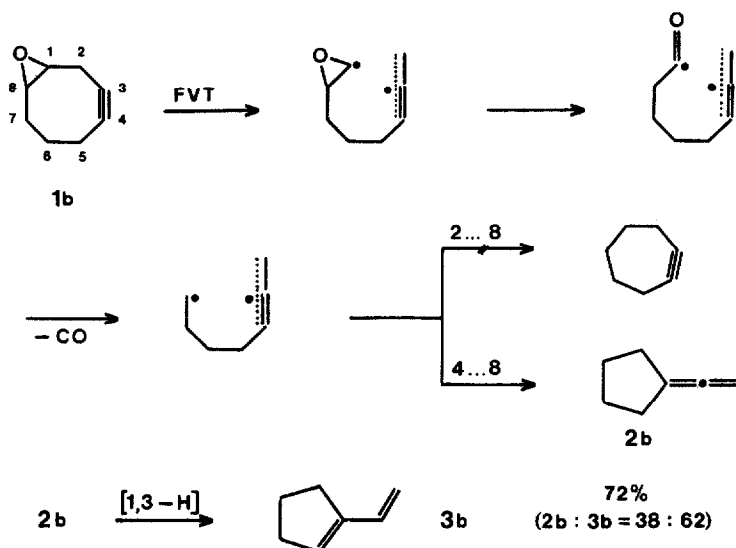
Acetylen-Allen-Umlagerungen sind für viele Synthesen von hohem präparativen Nutzen<sup>1)</sup>. In der Regel werden sie basekatalysiert durchgeführt und verlaufen unter Erhalt der Kohlenstoffkette. Auch an Cycloalkinen kennt man diesen Reaktionstyp seit langem<sup>2,3)</sup>. Rein thermische Acetylen-Allen-Isomerisierungen wurden bisher im Zuge von Cope-Umlagerungen ([3.3]-Verschiebungen) beobachtet<sup>4)</sup>. Wir berichten nun über einen neuen thermischen Alkin-Allen-Umlagerungsprozeß, der von gespannten Cycloalkinen **1** zu Vinylidencycloalkanen **2** führt, also eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts beinhaltet. Als Folgeaktion kann eine Umwandlung der kumulierten Doppelbindungen in konjugierte Doppelbindungen stattfinden (**2** → **3**).



Eine "Rückisomerisierung" des Allens in ein Alkin ( $2 \rightarrow 4$ ), das dann allerdings die Dreifachbindung in der Seitenkette besitzt, kann bei thermischer Reaktionsführung nicht beobachtet werden<sup>5)</sup>. Formal handelt es sich bei  $1 \rightarrow 2$  um eine 1,3-C-Verschiebung, für die man auf Grund der Reaktionsbedingungen einen diradikalischen Mechanismus annehmen kann. Ein charakteristisches Beispiel stellt 1-Cycloocten-5-in (**1a**) dar, das unter Blitzpyrolysebedingungen (560 °C,  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) 4-Ethenyliden-1-cyclohexen (**2a**) liefert.



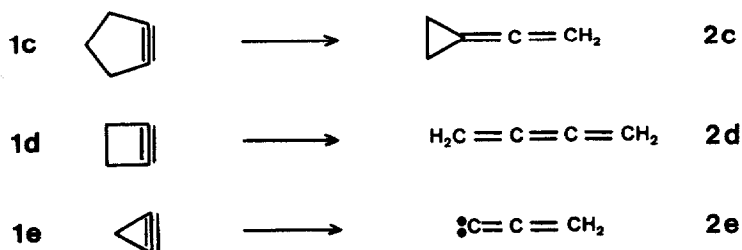
Homolytische Spaltung der C-3—C-4-Bindung führt zu einem Diradikal mit Mesomeriestabilisierung der Radikalstellen (Allyl- und Propargyl-System). Einschließlich der Rückreaktion gibt es vier mögliche Radikalrekombinationen, von denen die energetisch weitaus günstigste realisiert wird. Auf diese Weise verengt sich der Achtring zum Sechsring. Kommt eine zusätzliche Decarboxylierung in Frage, dann können sogar Fünfring-Systeme entstehen. Ein Beispiel dafür ist die Blitzpyrolyse von **1b** (540 °C,  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar).



Das bicyclische Alkin **1b** erfährt eine homolytische Ringöffnung analog zu **1a**, verliert dann aber nach einer 1,2-H-Verschiebung CO und cyclisiert sich wiederum auf dem energetisch günstigsten Weg. Wie oben schon erwähnt, tritt hier eine teilweise Isomerisierung zum konjugierten Dien ein (**2b**→**3b**)<sup>6)</sup>.

Die Cycloalkin-Vinylidencycloalkan-Umlagerung ist ein allgemeiner Reaktionstyp, in den sich weitere Beispiele zwanglos einordnen lassen, z. B. die Blitzpyrolysen von 1,3-Cyclooctadien-5-in und 1,3-Cyclooctadien-6-in, die über 6-Ethenyliden-1,3-cyclohexadien unter Aromatisierung zu Styrol führen<sup>7)</sup>. Verwandte thermische Isomerisierungen auf der C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Energiehyperfläche verlaufen über Cyclooctatetraen, Dihydropentalene bzw. Vinylfulvene zu Styrol<sup>8)</sup>. All diese Intermediate konnten wir bei der Styrolbildung aus den beiden Cyclooctadieninen ausschließen.

Die generelle Bedeutung der Umlagerung wird noch klarer, wenn man Cycloalkine mit kleiner Ringgröße einbezieht. So haben Chapman, Regitz et al.<sup>9)</sup> gefunden, daß Cyclopentin (**1c**) bei der photochemischen Erzeugung in einer Argon-Matrix in Ethenylidencyclopropan (**2c**) übergeht. Da unter den Belichtungsbedingungen eine elektronische Anregung von **1c** ganz unwahrscheinlich ist, sollte der letzte Schritt eine thermische Umlagerung sein, die schneller verläuft als der Energietransfer auf die Argon-Umgebung. Cyclobutin (**1d**) und Cyclopropin (**1e**) konnten bisher trotz vielfältiger Anstrengungen experimentell nicht nachgewiesen werden. Bei **1d** mündet der hier beschriebene Reaktionstyp in die elektrocyclische Vierringöffnung **1d**→**2d**, und für **1e** haben ab initio-Rechnungen<sup>10)</sup> ergeben, daß im Singulettzustand sogar eine spontane Isomerisierung zu Propadienyliden (**2e**) erfolgen sollte. **1e** ist kein relatives Minimum auf der C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Energiehyperfläche, sondern ein Sattelpunkt, der den Übergangszustand für die Automerisierung des Propadienylidens darstellt.



Thermische Cycloalkin-Umlagerungen wurden bis dato wenig untersucht. Wir sind überzeugt, daß noch zahlreiche weitere Beispiele dieses Reaktionstyps gefunden werden. Die Grenzen dieser Umlagerung werden vor allem dann erreicht sein, wenn - wie bei Cyclooctin - Cycloallenbildungen und transannulare CC-Verknüpfungen möglich sind<sup>11)</sup>.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **2a,b** und **3b** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Danksagung:** Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

**Tabelle 1:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 4-Ethenyliden-1-cyclohexen (**2a**), Ethenylidencyclopentan (**2b**) und 1-Ethenyl-1-cyclopenten (**3b**) in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ -Werte bez. auf das  $\text{CHCl}_3$ - bzw.  $\text{CDCl}_3$ -Signal, Zuordnungen mit Hilfe von homonuclearen Doppelresonanz-Messungen)<sup>12)</sup>

	sp-C	sp <sup>2</sup> -C	sp <sup>2</sup> -CH	sp <sup>2</sup> -CH <sub>2</sub>	sp <sup>3</sup> -CH <sub>2</sub>
<b>2a</b>			5.67(2-H), 5.72(1-H)	4.60	2.77(3-H), 2.25(5-H), 2.16(6-H)
	203.9	97.4	125.3, 126.9	73.6	29.4, 27.4, 26.1
<b>2b</b>				4.61	2.35(2,5-H), 1.64(3,4-H)
	202.1	102.6		74.9	27.1, 23.0
<b>3b</b>			6.56, 5.70(2-H)	5.02, 5.01	2.40(3,5-H), 1.90(4-H)
		143.1	133.7, 131.0	113.5	32.8, 31.0, 30.7

#### Literatur und Anmerkungen:

- 1) L. Brandsma, H.D. Verkruijsse, Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes, Elsevier, Amsterdam 1981, S. 87.
- 2) W.R. Moore, H.R. Ward, J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 86.
- 3) Vgl. A. Krebs, J. Wilke, Top. Curr. Chem. **109** (1963) 189 und dort zitierte Literatur.
- 4) H. Hopf, Chem. Ber. **104** (1971) 1499, Tetrahedron Lett. **1972**, 3571; W.D. Huntsman, H.J. Wristers, J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 3308, **89** (1967) 342.
- 5) Vgl. aber die Photoisomerisierungen von Cycloalkeninen: H. Meier, P. König, Nouv. J. Chim. **10** (1986) 437.
- 6) Völlig anders verläuft die Thermolyse von **1b** bei 180°C auf Kupferpulver. Unter Erhalt des Achtrings entsteht dabei 2,4-Cyclooctadien-1-on.
- 7) H. Meier, N. Hanold, T. Molz, H.J. Bissinger, H. Kolshorn, J. Zountsas, Tetrahedron **42** (1986) 1711.
- 8) Vgl. A. Pauli, H. Kolshorn, H. Meier, Chem. Ber. **120** (1987) 1611 und dort zitierte Literatur.
- 9) O.L. Chapman, J. Gano, P.R. West, M. Regitz, G. Maas, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 7033.
- 10) P. Saxe, H.F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) 3239, G. Fitzgerald, H.F. Schaefer III, Isr. J. Chem. **23** (1983) 93, Chem. Abstr. **100** (1983) 67488s.
- 11) G.J. Baxter, R.F.C. Brown, Austr. J. Chem. **31** (1978) 327.
- 12) **2a** ist nicht literaturbekannt; die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **2b** und **3b** stimmen mit Literaturwerten hinreichend überein: M. Hanack, K.-A. Fuchs, C.J. Collins, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 4008; vgl. auch T.J. Stierman, R.P. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 3971.

(Received in Germany 7 August 1989)