

## ÜBER DEN ISOMERISIERUNGSMECHANISMUS PHENYLSUBSTITUIERTER CYCLOPROPENE

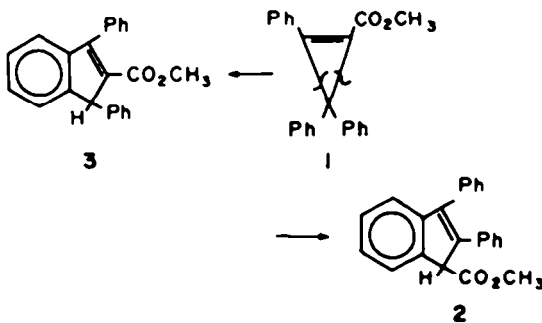
M. I. KOMENDANTOV, R. R. BEKMUKHAMEDOV, I. N. DOMININ\*  
 Institut für Chemie der Universität Leningrad, 199164, Leningrad, Ud.S.S.R.

(Received in Germany 23 November 1977; Received in the UK for publication 11 April 1978)

**Abstract**—The thermal and thermocatalytic isomerisations of methyl 2,3,3-triphenylcyclopropene-1-carboxylate to methyl 2,3-diphenylindene-1-carboxylate have been studied. The rate constants of cyclopropene ring opening were determined and parameters of activation were calculated for the thermal process. The formation of cyclopropene and indene derivatives under the photochemical decomposition of methyl 3,3,5-triphenylpyrazolene-4-carboxylate is discussed.

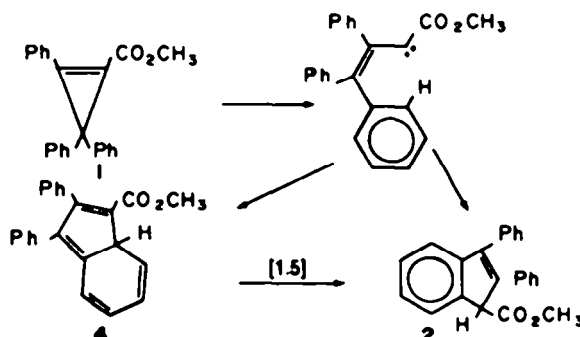
Früher wurde gezeigt, dass die 3-phenylsubstituierten Cyclopropene beim Erhitzen zu den entsprechenden Indenen isomerisiert werden.<sup>1,2</sup> Dabei wurde angenommen, dass diese Isomerisierung Biradikale als Zwischenstufen hat.<sup>1</sup> Es gab aber keine experimentellen Beweise für diese Annahme.

Um den Mechanismus der Umwandlung der Cyclopropene zu Indenen zu klären, haben wir die thermische, thermokatalytische und photolytische Isomerisierung des 2,3,3-Triphenylcyclopropen-1-carbonsäuremethylesters<sup>3,4</sup> untersucht. Man kann erwarten, dass bei der Isomerisierung des verschiedenen Substituenten an der Doppelbindung enthaltenden Cyclopropens 1 mindestens zwei isomere Indene entstehen. Dies hängt davon ab, ob der Cyclopropening zwischen C-1 und C-2 oder C-2 und C-3 gespalten wird.



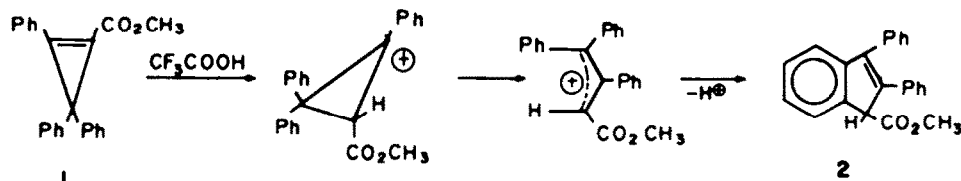
Es wurde festgestellt, dass sich 2,3-Diphenylinden-1-carbonsäuremethylester (2) beim Erwärmen des Cyclopropens 1 in Tetrachlorethylen-Lösung im Einschlußrohr bei 180°C im Verlauf von 30 Minuten in quantitativer Ausbeute bildet (s. auch Lit.<sup>3</sup>). Diese Regioselektivität der Isomerisierung zeigt, dass im

Cyclopropening von 1 ausschliesslich die C-1-C-3-Bindung gespalten wird, was wahrscheinlich durch die Carboxymethylgruppe bedingt ist. Es wurde auch gezeigt, dass sich unter den Versuchsbedingungen das Inden 3 nicht in das Inden 2 umwandelt. Die thermische Isomerisierung des Cyclopropens 1 zum Inden 2 wurde auch kinetisch verfolgt. Die kinetischen Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhrchen mit 0.05 M Lösungen des Cyclopropens in Tetrachlorethylen durchgeführt. Die Isomerisierung wurde mit Hilfe der für das Cyclopropen 1 charakteristischen IR-Bande bei 1822 cm<sup>-1</sup> kontrolliert. Die Geschwindigkeitskonstanten der Öffnung des Cyclopropenrings wurden im Bereich zwischen 413-433°K bestimmt:  $K_{1,2} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-3} \text{ Sek.}^{-1}$ ,  $K_{2,3} = (2.7 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ Sek.}^{-1}$ ,  $K_{3,2} = (5.5 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ Sek.}^{-1}$ . Hieraus wurden folgende Aktivierungsparameter berechnet:  $E_A = 25 \pm 1 \text{ Kcal/mol}$ ,  $H^\ddagger = 24 \pm 1 \text{ Kcal/mol}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -22.4 \pm 2.4 \text{ e.u./r} = 0.98$ . Die Verwendung des polaren Lösungsmittels Benzonnitril anstatt des unpolaren Tetrachlorethylens beschleunigt den Prozess nicht [ $K_{2,3} = (0.99 \pm 0.09) \times 10^{-3} \text{ Sek.}^{-1}$ ], was für einen unpolaren Charakter des Übergangszustandes spricht<sup>5</sup> und mit der Annahme der Bildung eines Vinylcarbens als Zwischenstufe übereinstimmt.<sup>6,7</sup> Die stark negative Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  steht in Widerspruch zu einem Mechanismus der Cyclopropenringöffnung über Biradikale als Zwischenstufen und spricht für einen Weg,<sup>6</sup> bei dem die Wanderung der Doppelbindung beim Ring-Öffnungsprozess mit der Drehung des C-3 Atoms um die C-2-C-3-Bindung um 90° verknüpft ist; d.h. die Reaktion besitzt ein Vinylcarben als Zwischenstufe. Neuere quantenchemische Berechnungen haben deutlich gezeigt, dass das Vinylcarben im Vergleich zum Biradikal die kleinere Energie hat.<sup>8</sup> Man kann demnach aus den genannten Daten folgern, dass die thermische Isomerisierung des Cyclopropens 1 zum Inden 2 über ein Vinylcarben als Zwischenstufe verläuft:



Das Inden 2 entsteht entweder unmittelbar durch die intramolekulare Einschlebungreaktion des Vinylcarbens in die C-H-Bindung des Phenylrings<sup>9</sup> oder aus dem Isoinden-Zwischenprodukt 4 durch 1,5-sigmatrope Verschiebung. Das Isoinden 4 kann sich durch intramolekulare 1,1-Addition des Vinylcarbens an eine Doppelbindung des Benzolringes bilden.<sup>10</sup>

Ausser der thermischen Isomerisierung wurde von uns auch die thermokatalytische Isomerisierung des Cyclopropens 1 in Anwesenheit von katalytischen Mengen Cu-(I)-Stearat oder Trifluoressigsäure untersucht. Beim Erhitzen einer Lösung von 1 in Cyclohexan bei Zugabe einer katalytischen Menge Cu-(I)-Stearat bei 60° entsteht im Laufe von 30 Minuten in quantitativer Ausbeute das Inden 2. Es ist möglich, dass auch unter diesen Bedingungen die Thermolyse über das Vinylcarben verläuft und die Zugabe des Katalysators nur zu einer Herabsetzung der Aktivierungsbarriere durch Komplexbildung mit der Doppelbindung des Cyclopropens führt,<sup>1</sup> was die Lockerung der Einfachbindung im Dreiring bedingt und damit eine Ringspaltung begünstigt. Das Inden 2 entsteht auch in guter Ausbeute beim Erwärmen (bis 40°) der Lösung des Cyclopropens 1 in Dichlormethan in Anwesenheit von katalytischen Mengen Trifluoressigsäure. Unter Berücksichtigung der Daten von Lit.<sup>12</sup> kann man eine solche Isomerisierung als Ergebnis der Protonierung des Cyclopropens mit nachfolgender Ringöffnung und Bildung eines Homoallylkations auffassen.



Die Photolyse des 3,3,5-Triphenylpyrazolenin-4-carbonsäure-methylester (5)<sup>6</sup> führt zu ungefähr gleichen Mengen des Cyclopropens 1 und des 1,3-Diphenylinden-2-carbonsäuremethylesters (3). Die Bildung von Indenen bei der Photolyse der Pyrazoleninen erklärt man durch die photolytische Isomerisierung der Cyclopropene.<sup>13</sup> Wir haben die Möglichkeit einer solchen Isomerisierung untersucht und dabei festgestellt, dass bei der Belichtung des Cyclopropens 1 unter gleichen Bedingungen kein Inden entsteht.

Auf diese Weise wurde gezeigt, dass die Bildung des Cyclopropens 1 und des Indens 3 bei der Photolyse des Pyrazolenins 5 unabhängig voneinander stattfindet. Im ersten Fall verläuft der Prozess durch die intramolekulare

1,1-Cycloaddition des intermediären Vinylcarbens, im zweiten Fall durch dessen intramolekulare Einschlebung in die C-H Bindung des Phenylrings oder durch intramolekulare 1,1-Addition an eine Doppelbindung der Phenylgruppe.

Die Richtung der Reaktion hängt von der Struktur des intermediären Vinylcarbens ab.<sup>14</sup> Vielleicht kann die hohe Ausbeute an Inden 3 bei der Photolyse des Pyrazolenins 5 auf die Herabsetzung des Anteils der intramolekularen 1,1-Cycloaddition des Vinylcarbens infolge Desaktivierung der Doppelbindung durch Estergruppe zurückgeführt werden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CCl<sub>4</sub>): VARIAN HA 100/15 D. UV-Spektren (CH<sub>3</sub>OH): PERKIN-ELMER M-402. IR-Spektren: Spektrometer UR-20.

2,3,3 - Triphenylcyclopropensäure - 1 - methylester (1) synthetisierte man durch die Photolyse des 3,3,5-Triphenylpyrazolenin-4-carbonsäure-methylesters.<sup>6</sup>

2,3-Diphenylinden-1-carbonsäuremethylester (2). (A) Die Lösung von 0,5 g des Cyclopropens 1 in 5 ml Tetrachlorethylen erhitzte man 30 Min. im Einschlusrohr auf 180°C. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und der Niederschlag aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 0,45 g (90%) an Inden 2. Schmp. 148-149°C.<sup>2</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (δ): 3,52s (3H, OCH<sub>3</sub>), 4,88s (1H, CH), 7,1-7,3 m (14H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

(B) Die Lösung von 0,5 g Cyclopropen 1 und 0,05 g Kupfer(I)-stearat in 50 ml Cyclohexan wurde im Laufe von 30 Min. auf

60°C unter Argon erwärmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und nach der Umkristallisation des Niederschlags aus Methanol erhält man 0,4 g (80%) 2.

(C) Eine Lösung von 0,5 g Cyclopropen 1 in 20 ml Dichlormethan und 0,05 g Trifluoressigsäure wurde im Laufe von 30 Min. auf 40°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und nach der Umkristallisation des Niederschlags aus Methanol erhält man 0,45 g (90%) 2. Die kinetische Untersuchung der thermischen Isomerisierung des Cyclopropens 1 wurde folgendermassen durchgeführt: Eine 0,05 M Lösung des Cyclopropens 1 in C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN erwärmt man im zugeschmolzenen Röhrchen im Thermostaten (±0,1°). Zu bestimmten Zeiten öffnete man das Röhrchen und nahm IR-Spektren auf. Die Konzentration wurde mit Hilfe der Intensität der Bande bei 1822 cm<sup>-1</sup>, die charakteristisch für 1 ist, bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante berechnete man nach der Gleichung:

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{D_0}{D}$$

D<sub>0</sub> = Konzentration bei t<sub>0</sub>

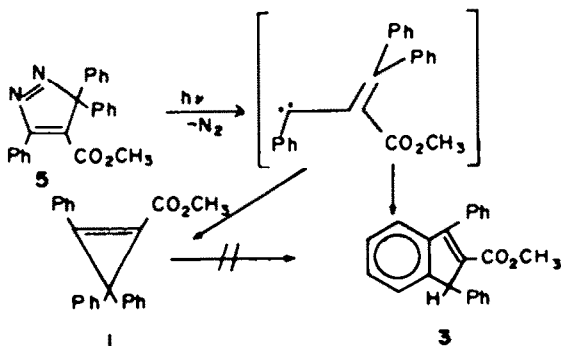
D = Konzentration bei t

Die Aktivierungsparameter wurden aus den folgenden Gleichungen ermittelt:

$$\lg k = \frac{\alpha}{T} + \beta$$

$$\Delta H^\ddagger = -4.576 \alpha - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 (\beta - \lg T) - 49.2$$



Die Berechnungen der Reaktionskonstanten und Aktivierungsparameter wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt.

*Die photolytische Zersetzung des 3,3,5-Triphenylpyrazolenin-4-carbonsäuremethylesters (5):* Die Lösung von 1.0 g Pyrazolenin 5 in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  belichtete man 30 Min. mit einer Tauchlampe (Hochvakuum-Quecksilberlampe 250 wt). Es wurden 60 ml Stickstoff entwickelt ( $0^\circ$ , 760 mm, 95% d.Th.). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. eingedampft, der Rest wurde an Aluminiumoxid (Aktivität 2-3) chromatographiert mit Hexan-Äther (7:3). Es wurden 0.5 g (54%) Cyclopropen 1 und 0.4 g (43%) 1,3-Diphenylinden-2-carbonsäure-methylester (3) erhalten: Schmp.  $75^\circ\text{C}$  (aus Hexan).  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  ( $\delta$ ): 3.34 s (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.94 s (1H, CH), 7.1-7.4 m (14H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). IR-Spektrum ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1716 (C=O). UV-Spektrum  $\lambda_{\text{max}}$ , nm (lg  $\epsilon$ ): 242 (4.20), 300 (4.11).  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. C, 84.64; H, 5.56; Gef. C, 84.66; H, 5.56.

## LITERATUR

- <sup>1</sup>M. Battiste, B. Halton und R. H. Grubbs, *Chem. Comm.* 907 (1967).  
<sup>2</sup>V. V. Razin und E. M. Rudb, *Zh. Org. Khim. UdSSR* 12, 689 (1976).  
<sup>3</sup>V. V. Razin und V. I. Gupalo, *Ibid.* 10, 2342 (1974).  
<sup>4</sup>M. I. Komendantov und R. R. Bekmukhametov, *Khim. geterotsikl, Sodin.* 79 (1975).  
<sup>5</sup>E. Amis, *Der Lösungsmittelauffluss auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen*, S. 195. Verlag MIR (UdSSR), (1968).  
<sup>6</sup>R. D. Streeper und P. D. Gardner, *Tetrahedron Letters*, 767 (1973).  
<sup>7</sup>E. J. Jork, W. D. Dittmar, J. R. Stevenson und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5680 (1973).  
<sup>8</sup>J. A. Pincock und R. J. Boyd, *Canad. J. Chem.* 55, 2482 (1977).  
<sup>9</sup>R. N. Warrener und J. B. Brenner, *Rev. Pure Appl. Chem.* 16, 117 (1966).  
<sup>10</sup>M. Franck-Neumann und C. Buchecker, *Angew. Chem.* 82, 549 (1970).  
<sup>11</sup>M. I. Komendantov, I. N. Dommín und E. V. Bulusheva, *Tetrahedron* 31, 2495 (1975).  
<sup>12</sup>G. A. Kudrjavitzeva und O. A. Nesmejanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 2357 (1974).  
<sup>13</sup>L. Schrader, *Chem. Ber.* 104, 941 (1971).  
<sup>14</sup>R. R. Bekmukhametov, *Die modernen Probleme der organischen Chemie*, Band 5, S. 105. Leningrad Universität Verlag (1976).