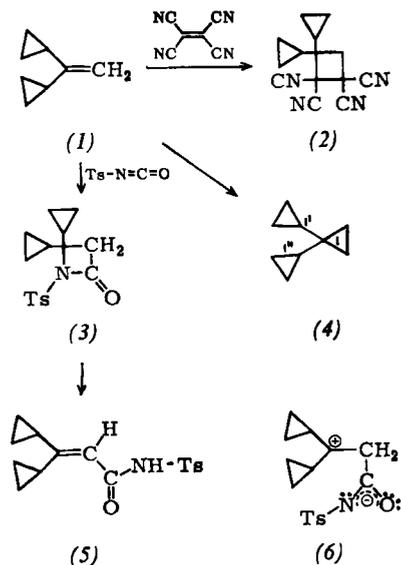


Cycloadditionen an 1,1-Dicyclopropyläthylen^[1]

Von F. Effenberger und W. Podszun^[*]

Die Stabilisierung kationischer Zentren durch α -ständige Cyclopropylgruppen ist durch viele Beispiele belegt^[2,3], dagegen ist unseres Wissens nichts über den Einfluß von Cyclopropylgruppen als Substituenten auf die Reaktionsweise von Mehrfachbindungen bekannt. Die Umlagerungsmöglichkeit eventuell gebildeter α -Cyclopropyl-carboniumionen^[4] sollte zusätzliche Aussagen über den Mechanismus von Cycloadditionen — synchroner oder polarer Verlauf — erlauben. Wir haben daher 1,1-Dicyclopropyläthylen (1) mit elektrophilen Reaktionspartnern umgesetzt. Mit Tosylisocyanat entsteht bei 0 °C in Äther das β -Lactam (3) (Ausbeute 50%; Fp = 93 °C; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ = 1788 cm^{-1}). Die Umlagerung in siedendem Benzol in das Acrylamid (5) (Ausbeute 109%; Fp = 98 °C; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ = 1704 cm^{-1} , ν_{NH} = 3276 cm^{-1}) ist nur über den Dipol (6) möglich. Führt man die Umsetzung von (1) mit Tosylisocyanat bei 20 °C durch, erhält man ein Gemisch von (3) und (5).



Tetracyanäthylen reagiert mit (1) bei 20 °C zum Cyclobutan-derivat (2). Die beim Zusammengeben der Reaktionspartner in Benzol kurzzeitig auftretende blutrote Färbung deutet auf eine vorgelagerte π -Komplex-Bildung. Die thermische Isomerisierung von (2) in ein dem Amid (5) entsprechendes Substitutionsprodukt gelingt nicht. Bei längerem Stehen in $[D_6]$ -DMSO nimmt die Intensität der Cyclopropylprotonen-Signale ab, was auf eine Umlagerung des (6) analogen Carboniumionen-Dipols schließen läßt.

Mit Diphenylketen reagiert (1) sehr viel langsamer als mit Tosylisocyanat. Aus einem Vergleich mit entsprechenden Cycloadditionen an Enoläther^[5] folgt: der Cyclopropylrest begünstigt, im Verhältnis zur stärker mesomer wirkenden R—O-Gruppe, Cycloadditionen mit polarem Übergangszustand eher als solche mit synchronem Verlauf.

Über eine Simmons-Smith-Reaktion $[CH_2J_2, Zn(Cu)]$ erhält man aus (1) in mäßiger Ausbeute das interessante 1,1-Dicycloporylcyclopropan (4), das gaschromatographisch abgetrennt werden kann [1H -NMR: $\tau \approx 8.95$ (m/2H an C1' u. C1''); ≈ 9.8 (m/8 H an C2', C3', C2'', C3''); 10.0 (s/4 H an C2 u. C3)].

Eingegangen am 1. September 1969 [Z 85]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und cand. chem. W. Podszun
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] Zusammenfassung: D. Bethell u. V. Gold: Carbonium Ions. Academic Press, New York 1967; M. Hanack u. H. J. Schneider, Angew. Chem. 79, 709 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 702 (1967); N. C. Deno, Progr. phys. org. Chem. 2, 129 (1964).

[3] S. A. Sherrod u. R. G. Bergman, J. Amer. chem. Soc. 91, 2115 (1969); M. Hanack u. T. Bässler, ibid. 91, 2117 (1969).

[4] R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Bd. 1, Interscience, New York 1963, Kap. 4.

[5] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); Tetrahedron Letters 1968, 4497; F. Effenberger, Angew. Chem. 81, 386 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 306 (1969), dort weitere Lit.