

auch als „Eintopfverfahren“ durchführen, indem man in eine Suspension von 2-Cyananiliniumchloriden (4) in Di-n-butyläther bei 120 °C zunächst Phosgen (ca. 1 Std.) und anschließend bei 80 °C Chlorwasserstoff einleitet (ca. 7 Std.). In (3) lassen sich die Halogenatome an C-4 leicht nucleophil substituieren.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.01 mol (1), Z = O oder S, werden in 50 ml Di-n-butyläther suspendiert. Bei 80 °C wird 7 Std. lang HCl oder HBr eingeleitet. Der Niederschlag wird abgesaugt, 3 Std. bei 100 °C im Vakuum getrocknet und aus Brom- oder Chlorbenzol umkristallisiert.

Eingegangen am 20. April 1970 [Z 210]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Simchen, Dipl.-Chem. G. Entenmann und cand. chem. R. Zondler
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

[1] G. Simchen u. J. Wenzelburger, Chem. Ber. 103, 413 (1970), und frühere Arbeiten.

[2] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1952, Bd. 8, S. 115; Bd. 9, S. 829 (1955).

Cycloadditionen mit Vinylcarbenen

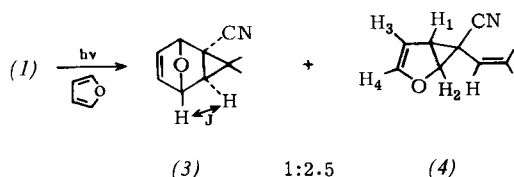
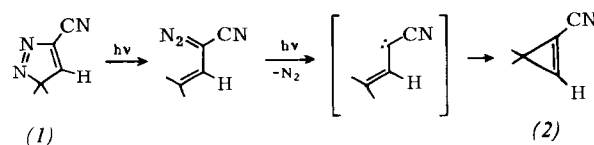
Von Michel Franck-Neumann und Christiane Buchecker[*]

Carbene, die sich intramolekular stabilisieren können, reagieren im allgemeinen nur sehr träge mit andern Molekülen^[1]. Dies scheint z.B. bei Vinylcarbenen der Fall zu sein, die durch intramolekulare Addition in Cyclopropane übergehen können^[2,3] und bei denen man unseres Wissens keine intermolekularen Additionen kennt, die die Carbenstruktur sichern^[4].

Wir konnten nun die vermutlichen Vinylcarbene, die bei der Photolyse von 5-Cyan-3H-pyrazolen^[5] über Diazoalkene^[3] zu Cyclopropanen führen, durch intermolekulare Cycloaddition an Alkene, Alkine und Diene abfangen und erhielten dabei Vinylcyclopropane, Vinylcyclopropene bzw. Divinylcyclopropane.

Als Beispiele sollen zwei Sonderfälle beschrieben werden: die stereospezifische Addition an Furan und die Addition an Benzol, die ein neues stabiles Norcaradienderivat liefert.

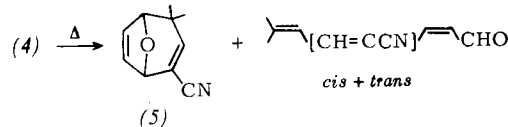
Wird die Belichtung des 5-Cyan-3H-pyrazols (1), die in ätherischer Lösung nur das sehr unbeständige 3,3-Dimethyl-1-cyancyclopropen (2) [$\nu(\text{C}=\text{C}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$] ergibt, in Furan durchgeführt, so entsteht neben dem Diels-Alder-Addukt (3) des Cyclopropens (Fp = 52 °C; J < 0.4 Hz) ausschließlich das 1,2-Divinylcyclopropanderivat (4) (cis oder trans).



6-Cyan-6-(2-methyl-1-propenyl)-2-oxabicyclo[3.1.0]hex-3-en (4), $\nu(\text{C}=\text{C})$ (Vinyläther) = 1685 cm^{-1} ; $\delta = 1.67 \text{ ppm}$ (3H/d), J = 1.4 Hz; 1.78 (3H/d), J = 1.2 Hz; 4.54 (1 Vinyl-H/Heptuplett); 3.04 (H¹/dd), J = 2.8 und 5.5 Hz; 4.94 (H²/d), J = 5.5 Hz; 5.16 (H³/t), J = 2.8 Hz; 6.24 (H⁴/d), J = 2.8 Hz^[6].

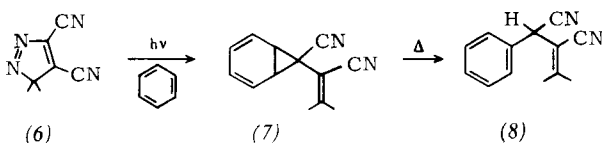
(4) ist beständig genug, um in reiner Form isoliert werden zu können (Ausbeute 42%), obwohl es sich langsam schon bei Raumtemperatur in drei neue Substanzen umlagert (Halb-

wertszeit 65 min bei 50 °C, 23 min bei 60 °C). Dabei entstehen durch Divinylcyclopropanumlagerung^[7] das 2-Cyan-4,4-dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (5), $\delta = 0.88$ (3H); 1.28 (3H); 4.52 (1 Brückenkopf-H/t), J = 2 Hz; 4.68 (1 Brückenkopf-H/m); 5.95–6.70 (3 Vinyl-H/m), und durch Furanocyclopropanumlagerung^[8] ein cis-trans-Gemisch (1 : 3.4) von zwei Trienaldehyden, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1600$ und 1640 cm^{-1} ; λ_{max} (CH₃OH) = 330 nm ($\epsilon = 8050$); δ (o-Dichlorbenzol) = 9.60 ppm (Aldehyd-H/d), J = 7.4 Hz; 10.10 (Aldehyd-H/d), J = 6.4 Hz.



Die leicht verlaufende Divinylcyclopropanumlagerung kann in diesem Fall (Cyansubstituent, gleichzeitige Isomerisierungen) aber nicht als Beweis für die cis-Struktur von (4) gelten.

Das 4,5-Dicyan-3H-pyrazol (6) gibt durch Photolyse ein viel reaktionsfähigeres Vinylcarben, das sich schon mit Äther unter C-H-Insertion umsetzt. Auch reagiert es mit Benzol, im Gegensatz zu dem aus (1) erzeugten Carben, und liefert dabei neben dem nicht isolierten Cyclopropan [$\delta(\text{CH}_3) = 1.53 \text{ ppm}$] das stabile Norcaradienderivat (7) (ein Isomeres, Reinausbeute 45%), das erst bei höherer Temperatur (Halbwertszeit bei 160 °C ca. 60 min) zum größten Teil zu (8) isomerisiert.



7-Cyan-7-(1-cyan-2-methyl-2-propenyl)norcaradien (7), farblose Kristalle, Fp = 91 °C (aus Dimethoxyäthan), spektroskopische Eigenschaften ähneln denen des 7,7-Dicyannorcaradiens^[9]: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1630 \text{ cm}^{-1}$; λ_{max} (CH₃OH) = 265 nm ($\epsilon = 3320$); $\delta = 2.07 \text{ ppm}$ (3H); 2.12 (3H), 2.93 (2 Cyclopropan-H/m); 6.20 (4 Vinyl-H/m).

1,2-Dicyan-3-methyl-1-phenyl-2-buten (8), $\delta = 2.03 \text{ ppm}$ (3H), 2.15 (3H); 4.95 (1 Allyl-H), 7.36 (5 arom. H).

Eingegangen am 29. April 1970,
in veränderter Form am 21. Mai 1970 [Z 221]

[*] Dr. M. Franck-Neumann und C. Buchecker
Institut de Chimie, Université de Strasbourg
1, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)

[1] W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964.

[2] G. L. Closs, Advances alicyclic Chem. 1, 53 (1966), S. 62.

[3] G. L. Closs u. W. A. Böll, J. Amer. chem. Soc. 85, 3904 (1965); A. C. Day u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) C 1966, 1719; G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn u. V. Dev, J. Amer. chem. Soc. 90, 173 (1968); M. Franck-Neumann u. C. Buchecker, Tetrahedron Letters 1969, 15; A. C. Day u. R. N. Inwood, J. chem. Soc. (London) C 1969, 1065.

[4] Die Belichtung von 3H-Indazolen verläuft über 1,3-Di-radikale, die mit Butadien abgefangen wurden; G. L. Closs, L. R. Kaplan u. V. I. Bendall, J. Amer. chem. Soc. 89, 3376 (1967).

[5] Die hier beschriebenen 5-Cyan-3H-pyrazole (1) und (6) sind aus 2-Diazopropan und Cyanacetylen (Ausb. 70%) bzw. Dicyanacetylen (Ausb. 62%) gewonnen worden (M. Franck-Neumann u. C. Buchecker, noch unveröffentlicht). Allein der Cyansubstituent erlaubt intermolekulare Reaktionen mit guten Ausbeuten: Die Estergruppe wirkt viel schlechter, und Oxy-pyrazole scheinen anders zu reagieren.

[6] L. M. Jackman: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, London 1959, S. 87.

[7] E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962); J. M. Brown, Chem. Commun. 1965, 226.

[8] G. O. Schenk u. R. Steinmetz, Liebigs Ann. Chem. 668, 19 (1963).

[9] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 87, 652 (1965).