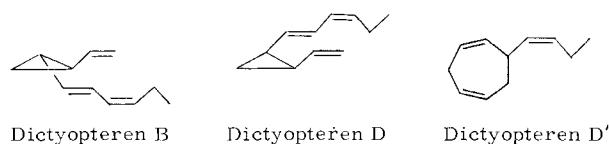


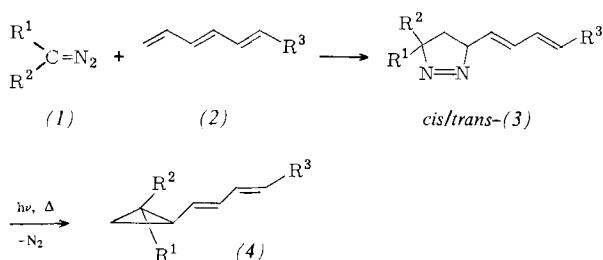
Einfache Synthese von Cyclopropylalkadienen^[**]

Von Manfred Schneider und Angelika Rau^[*]

Im Gegensatz zu Cyclopropylalkenen gibt es nur wenige Synthesemethoden für Cyclopropylalkadiene, die uns auf der Suche nach einfachen Wegen zu Algeninhaltsstoffen, z. B. den Dictyopterenen B, D und D' (= Ectocarpen)^[1], interessieren.

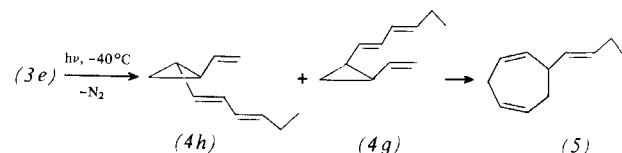


Cyclopropanierungen von 1,3,5-Trienen haben geringe synthetische Bedeutung, da wegen mangelnder Regiospezifität und Mehrfachadditionen nur Gemische entstehen^[2]. 1,3-dipolare Cycloadditionen von Diazoverbindungen (1) an 1,3,5-Triene (2) sollten nach Grenzorbitalbetrachtungen jedoch regiospezifisch die 1-Pyrazoline (3) ergeben; deren thermischer oder photochemischer Zerfall würde unter Stickstoffabspaltung ohne Nebenreaktionen die Cyclopropylalkadiene (4) liefern.



Die Reaktionen von Diazoverbindungen mit (*E,E*)-1,3,5-Octatrien (2a)^[3] und den (*Z*)- und (*E*)-1,3,5-Hexatrienen (2b) bzw. (2c)^[4] ergeben in der Tat die erwarteten 1-Pyrazoline (3) in befriedigenden Ausbeuten (Tabelle 1). Wie bei anderen vinylsubstituierten 1-Pyrazolinen^[5] erhält man beim Zerfall

von (3) ausschließlich und in praktisch quantitativer Ausbeute die gewünschten Cyclopropylalkadiene (4) (Tabelle 1)¹⁶¹. Eine Isolierung und Reindarstellung der 1-Pyrazoline (3) ist nicht unbedingt erforderlich; es genügt, die Rohprodukte zu photolysieren oder zu thermolysieren. Da sowohl die Diazo- als auch die Trienkomponenten vielfach variiert werden können, ist der Zugang zu einer großen Anzahl von Cyclopropylalkadienen erschlossen.



Tieftemperaturphotolyse von (3e) liefert *cis*- und *trans*-1-(*trans*-1,3-Hexadienyl)-2-vinylcyclopropan (4g) bzw. (4h) in praktisch quantitativer Ausbeute (Isomerenverhältnis siehe Tabelle 1). Während (4h) bei Raumtemperatur stabil ist, lagert sich (4g) rasch im Sinne einer $[\pi_{\sigma 2s} + \pi_{2s} + \pi_{2s}]$ -Cope-Umlagerung in 6-(*trans*-1-Butenyl)-1,4-cycloheptadien (5) um.

Bei der Thermolyse von (3e), welche wie bei 3,5-Divinyl-1-pyrazolin-5-enen^[5] bereits bei Raumtemperatur nachweisbar ist, lassen sich demnach nur (4h) und (5) isolieren. (4h), (4g)

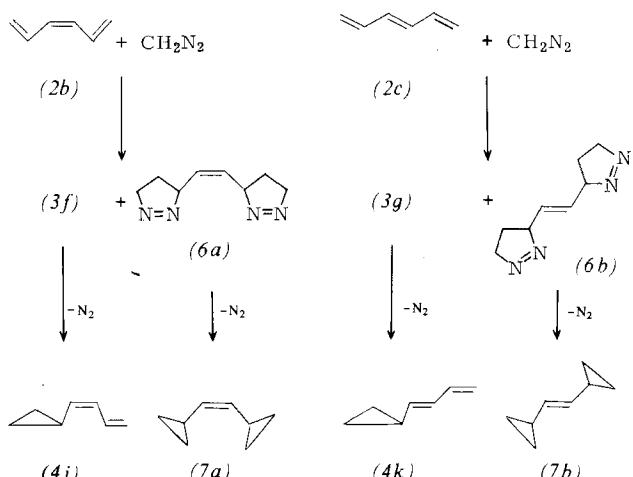


Tabelle 1. Cyclopropylalkadiene (4) aus Diazoverbindungen (1) und 1,3,5-Trienen (2); Zwischenprodukte: 1-Pyrazoline (3), (2a): (E,E)-1,3,5-Octatrien; (2b): (Z)-1,3,5-Hexatrien; (2c): (E)-1,3,5-Hexatrien.

(1)	(2)		R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	<i>cis/trans-(3)</i>		R ¹	R ²	R ³	<i>cis:trans</i>
							Zerfall [a]					
Diazomethan	(2a)	(3a),	H	H	Et	60	hv, Δ	(4a),	H	H	Et	...
Diazoethan	(2a)	(3b),	H	Me	Et	82	hv	(4b),	Me	H	Et	0.5:1.0
							Δ	(4c),	H	Me	Et	0.6:1.0
2-Diazopropan	(2a)	(3c),	Me	Me	Et	55	hv, Δ	(4d),	Me	Me	Et	...
Phenyl-diazomethan	(2a)	(3d),	H	Ph	Et	78	Δ	(4e),	Ph	H	Et	0.1:1.0
3-Diazo-1-propen	(2a)	(3e),	H	Vinyl	Et	20 [b]	hv	(4g),	Vinyl	H	Et	1.0:1.0
							Δ [c]	(4h),	H	Vinyl	Et	1.5:1.0
Diazomethan	(2b)	(3f),	H	H	H [e]	60	hv, Δ	(4i),	H	H	H [e]	...
Diazomethan	(2c)	(3g),	H	H	H	60	hv, Δ	(4k),	H	H	H	...

[a] Photolyse in Zwangsumlaufanlage, Lampe: Hanau TQ 150, Pyrexfilter, 18°C; statische Pyrolyse im Einschmelzrohr, 140°C. [b] Geschätzt, da wegen der Nebenreaktion von 3-Diazo-1-propen zu Pyrazol keine exakte Bestimmung möglich ist. [c] Pyrolyse in *n*-Pentan, 30°C. [d] Isoliert als (5). [e] 1-*cis*,3-Butadienyl-Seitenkette.

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Schneider, A. Rau
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
Postfach 106, D-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

und (5) sind – abgesehen von der Konfiguration der Doppelbindung in der Seitenkette –, identisch mit den Naturstoffen Dictyopteren B, D bzw. D' (= Ectocarpen).

Für die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoverbindungen an (2b) oder (2c) stehen zwei terminale Doppelbindungen

zur Verfügung. Die Umsetzung von Diazomethan mit (2b) bzw. (2c) im Molverhältnis 1:1 liefert jedoch nur die isomeren 3-Butadienyl-1-pyrazoline (3f) bzw. (3g), die zu den (Z)-bzw. (E)-Cyclopropylbutadienen (4i) bzw. (4k) zerfallen. Verwendung von Diazomethan und Trienen im Molverhältnis 2:1 führt neben (3f) und (3g) zu den Diadditionsprodukten (6a) bzw. (6b) in ca. 15 % Ausbeute, aus denen die (Z)- und (E)-1,2-Dicyclopropylethene (7a) bzw. (7b) leicht erhältlich sind.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

25 mmol 1,3,5-Triene (2) werden mit ca. 50 mmol Diazoverbindung (1) (gelöst in möglichst wenig Ether oder als Reinsubstanz) versetzt. Die so erhaltenen gelben bis tiefroten Mischungen werden bis zur vollständigen Entfärbung bei Raumtemperatur (bei Verwendung von 3-Diazo-1-propen bei +4°C) aufbewahrt (8 h bis 4 d je nach Reaktivität der Diazoverbindung). Danach wird mit *n*-Pentan aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer bei 0°C von den Lösungsmitteln befreit. Die so erhaltenen rohen 1-Pyrazoline (3) werden ohne weitere Reinigung in einer Zwangsumlaufanlage (Lampe: Hanau TQ 150 oder TQ 718, Pyrexfilter, 18°C, 2–3 h) photolysiert oder in Einschmelzrohren (Ölbad, 140°C, ca. 5 h) pyrolysiert. Die Produkte (4) werden nach destillativer Aufarbeitung oder Umkondensation auf konventionelle Art gereinigt.

Eingegangen am 29. Dezember 1978 [Z 158]

- [1] R. E. Moore, J. A. Pettus, Jr., J. Mistysyn, *J. Org. Chem.* 39, 2201 (1974); L. Jaenicke, D. G. Müller, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 30, 61 (1973).
- [2] W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* 19, 715 (1963); ähnlich geringe Ausbeuten liefert die Solvolyse von Homoallylhalogeniden: M. Hanack, H. Eggensperger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 663, 31 (1963).
- [3] Erhältlich durch Wittig-Reaktion aus (E,E)-2,4-Heptadienal.
- [4] (2b) + (2c): *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 608; (2b): Durch Entfernung von (2c) aus dem Gemisch mit Maleinsäureanhydrid; (2c): Durch I₂-katalysierte Isomerisierung der Mischung (2b) + (2c): *J. C. H. Hwa, P. L. de Benneville, H. J. Sims, J. Am. Chem. Soc.* 82, 2537 (1960).
- [5] R. J. Crawford, D. M. Cameron, *Can. J. Chem.* 45, 691 (1967); R. J. Crawford, M. Ohno, *ibid.* 52, 3134 (1974); M. Schneider, *Angew. Chem.* 87, 717 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 707 (1975); M. Schneider, A. Erben, *ibid.* 16, 192 (1977) bzw. 16, 192 (1977); bei alkylsubstituierten 1-Pyrazolinen entstehen dagegen stets größere Mengen an offenkettigen Olefinen.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert.

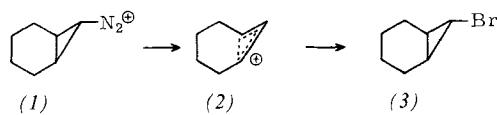
Stereochemie der nucleophilen Substitution an Cyclopropandiazonium-Ionen

Von Wolfgang Kirmse und Theodor Engbert^[*]

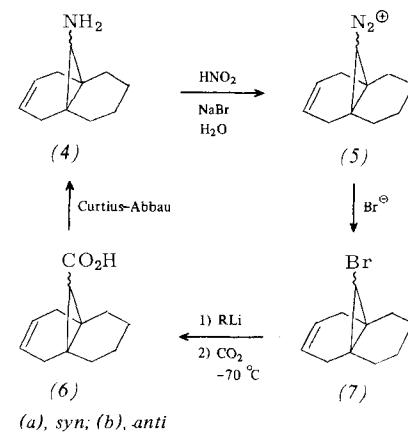
Nach MO-Berechnungen^[1] sollte an kleinen Ringen eine S_N2-Substitution mit Konfigurationserhaltung möglich sein. Während bei Cyclobutyltosylaten Inversion nachgewiesen wurde^[2], reagieren Cyclopropylhalogenide und -sulfonsäureester in der Regel unter Ringöffnung zu Allylderivaten^[3]. Wir berichten hier über das Verhalten von Cyclopropandiazonium-Ionen bei der nucleophilen Substitution.

Substitution mit Konfigurationserhaltung: Der Zerfall von *exo*-7-Norcarandiazonium-Ionen (1) in Gegenwart von Natriumbromid ergibt *exo*-7-Bromnorcaran (3) als Hauptprodukt

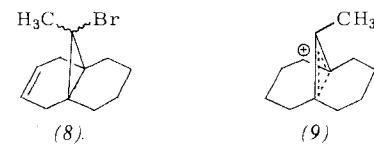
[4]. Die vollständige Retention wurde mit einem teilgeöffneten Cyclopropylkation (2)^[5a, 5] als Zwischenstufe erklärt.



Es war jedoch denkbar, daß auch ein „klassisches“ Norcarandiazonium aus sterischen Gründen nur *exo*-Produkte ergibt, oder daß eine S_N2-Substitution mit Retention stattfindet. Wir untersuchten daher ein Modell, bei dem die sterische Diskriminierung weitgehend entfällt, teilgeöffnete Zwischenstufen aber wahrscheinlich sind.



Die Desaminierung von *syn*- und *anti*-11-Aminotricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undec-3-en (4a, b) in Gegenwart von Natriumbromid ergab die Bromide mit hoher Ausbeute [(7a) bis 66 %, (7b) bis 84 %] und mit 97–99 % Retention. Wie Versuche in D₂O zeigen, stammt die geringe Menge (1–3 %) an Inversionsprodukt größtenteils aus einer Epimerisierung der Diazonium-Ionen (5a, b) über die Diazoverbindung. (Im invertierten Bromid wird 11-H bis zu 85 % gegen D ausgetauscht, im retentiv gebildeten Bromid nur zu 3–7 %.) Die Konfigurationen von (4) und (7) wurden über die Carbonsäuren (6) zugeordnet. Nur (6a) bildet ein Iodlacton^[6].



Das Verhalten der Diazonium-Ionen (5a, b) entspricht dem der tertären Bromide (8), die bei Ag⁺-katalysierter Methanolysen ebenfalls unter überwiegender Retention reagieren^[7]. Ursache der Konfigurationserhaltung ist sehr wahrscheinlich ein teilgeöffnetes Kation. Die delokalisierte, an C-11 nicht planare Struktur (9) konnte NMR-spektroskopisch in Supersäuren identifiziert werden^[8].

Substitution mit Konfigurationsumkehrung: Cyclopropandiazonium-Ionen, deren Ringöffnung unbehindert erfolgen kann, geben nur geringe Ausbeuten an Cyclopropanderivaten. Aus (E)-[2,2,3-D₃]-Cyclopropylamin (10)^[9] erhielten wir durch Desaminierung in Gegenwart von Natriumbromid 4 % [2,2,3-D₃]-Cyclopropylbromid (11) mit 94 ± 2 % Inversion. Die Stereochemie von (11) ist aus dem D-entkoppelten ¹H-NMR-Spektrum zu entnehmen: Die Kopplungskonstante der beiden Protonen beträgt in (Z)-(11) 7.1 Hz, in (E)-(11) 3.8 Hz^[9].

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. Th. Engbert
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1