

pyl-Gruppe hat mit einem Diederwinkel von ca. 4° eine nahezu synplanare Konformation.

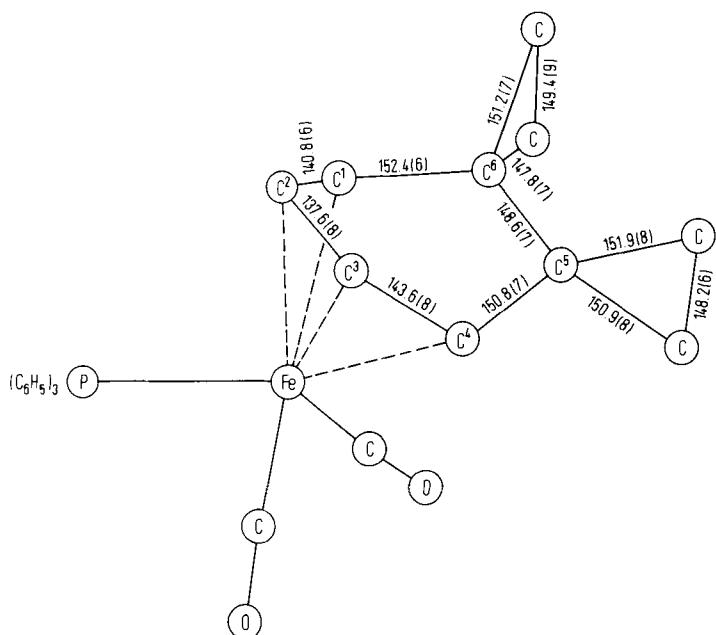
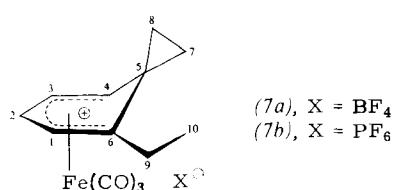


Abb. 1. Struktur von (4b) im Kristall (monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=871(1)$, $b=1542(1)$, $c=1867(2)$ pm; $\beta=97.3(1)$; 2478 ausgewertete Reflexe, verfeinert bis $R=0.041$).



Markanteste Eigenschaft von (4a) ist seine bei Raumtemperatur glatt verlaufende Umsetzung mit etherischer Tetrafluoroborsäure zum stabilen Kation-Komplex (7a), während der freie Ligand (1) mit Supersäuren selbst bei -80°C spontan polymerisiert^[9]. Die orangegelbe kristalline Verbindung (7b), die aus der wässrigen Lösung des ölichen (7a) mit Ammoniumhexafluorophosphat ausfällt, ist unseres Wissens der erste Komplex eines Ethylenbenzenium-Ions [numeriert in Analogie zu (2)]. In seinen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (siehe Tabelle 1) drückt sich deutlich aus, daß die positive Ladung – anders als beim unkomplexierten Ion^[10] – nicht bis in die Cyclopropylgruppe delokalisiert ist. Dementsprechend sollte (7) mit Nucleophilen wie ein Tricarbonyl(cyclohexadienyl)eisen-Kation^[11] und nicht wie ein Ethylenbenzenium-Ion reagieren.

Eingegangen am 12. Dezember 1981 [Z 809]

[1] a) A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1684 (1974); b) vgl. neuere Übersicht: Angew. Chem. 91, 867 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 809 (1979), zit. Lit.

[2] Vgl. Übersicht: R. Pettit, G. F. Emerson, Adv. Organomet. Chem. 1, 1 (1964).

[3] a) J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, J. Organomet. Chem. 39, 329 (1972); b) B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. R. Stephenson, E. J. S. Vichi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 369; c) A. J. Deeming, S. Ullah, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson, J. Lewis, ibid. 1974, 2093.

[4] Vgl. a) R. Aumann, H. Ring, Angew. Chem. 89, 47 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 50 (1977); b) S. Sarel, Acc. Chem. Res. 11, 204 (1978); c) P. Eilbracht, U. Mayser, Chem. Ber. 113, 2211 (1980), zit. Lit.

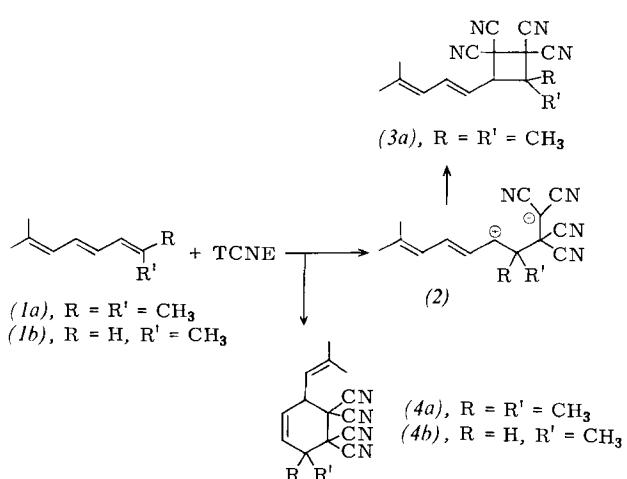
- [5] Vgl. dagegen: W. E. Bleck, W. Grimme, H. Günther, E. Vogel, Angew. Chem. 82, 292 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 303 (1970).
[6] D. Kaufmann, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1979, 779.
[7] R. Burton, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 594.
[8] F. M. Chaudhari, P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. 5, 73 (1973).
[9] A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1702 (1974).
[10] G. A. Olah, R. D. Porter, J. Am. Chem. Soc. 92, 7627 (1970).
[11] Vgl. A. J. Birch, I. D. Alpers in H. Alper: Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis, Academic Press, New York 1976, S. 1-82.

Isomerenbildung bei der Cycloadditionsreaktion von 2,7-Dimethyl-2,4,6-octatrien mit Tetracyanethylen

Von Alden D. Josey^[*]

Dimerisierung von Isopren an Maleinsäureanhydrid-bis(triphenylphosphoran)palladium(0) führt unter Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zu 2,7-Dimethyl-1,3,7-octatrien, das basekatalysiert zu 2,7-Dimethyl-2,trans-4,6-octatrien (1a) umgelagert werden kann^[1]. An dad-modifizierten Chromkatalysatoren (dad = 1,4-Diaza-1,3-dien) dimerisiert Isopren direkt zu (1a)^[2]. Bei der Reaktion von (1a) mit Tetracyanethylen (TCNE) wurde das „erwartete“ Diels-Alder-Addukt 3,3-Dimethyl-6-(2-methyl-1-propenyl)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (4a) gefunden^[2]. Das Cycloadditionsverhalten des Triens erweist sich jedoch als differenzierter: (1a) bildet mit TCNE zwei Cycloaddukte, deren Verhältnis von der Solvenspolarität abhängig ist.

In wasserfreien Lösungsmitteln entsteht aus äquimolaren Mengen (1a) und TCNE ein blauer Charge-Transfer-Komplex, dessen Farbintensität langsam abnimmt^[3]; sie nimmt wieder zu, wenn die Lösung eingeengt wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels ist auch die Farbe vollständig verschwunden, und aus dem kristallinen Rückstand lassen sich durch fraktionierende Extraktion mit Hexan zwei isomere Verbindungen – das weniger lösliche (3a), $\text{Fp}=140-141.5^{\circ}\text{C}$ (aus Ethanol), und (4a), $\text{Fp}=90-92^{\circ}\text{C}$ – isolieren. Die Umsetzung verläuft quantitativ.

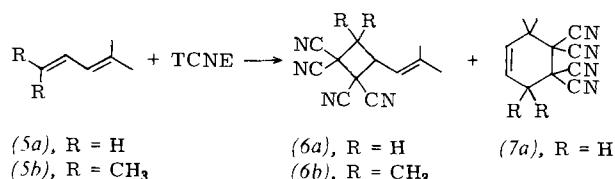


Die Isomere wurden durch NMR- und UV-Spektroskopie identifiziert^[4]. Wie die relative Intensität der ^1H -NMR-Signale bei $\delta=3.55$ (d, $J=10$ Hz) und 4.15 (d, $J=10$ Hz) für die nichtolefinischen Ring-H-Atome des [2+2]-Cycloaddukts (3a) bzw. des normalen [2+4]-Cycloaddukts (4a)

[*] Dr. A. D. Josey
Experimental Station, E. I. du Pont de Nemours and Co.
Wilmington, Delaware 19898 (USA)

im Produktgemisch zeigt, wird die Bildung von (3a) durch stärker polare Lösungsmittel begünstigt [(3a):(4a) ≈ 33:67 in Tetrahydrofuran (THF), 50:50 in Acetonitril], was auf die Zwischenstufe (2) schließen lässt.

Daß die Cycloaddition von TCNE an substituierte 1,3-Butadiene unter [2+2]/[2+4]-Konkurrenz ablaufen kann, ist bekannt, z. B. führt die Umsetzung von (5a) zu (6a) – wobei der Cyclobutanring am unsubstituierten Dien-Ende geschlossen wird – und zu (7a) [0% in Nitromethan, 30% in Cyclohexan]^[5]. Eigene Untersuchungen ergaben, daß vollständige Methylsubstitution beider Dien-Enden in (5b) die Reaktion nicht verhindert, die in CH₃CN quantitativ das [2+2]-Addukt (6b) ergibt^[6].



Bei der Bildung von (3a) können elektronische Faktoren (Hexadienyl-Kation in (2)) für die Regiospezifität der [2+2]-Cycloaddition an einer der sterisch ungünstigeren terminalen Doppelbindungen nicht allein ausschlaggebend sein, da die Reaktion des weniger substituierten Triens (1b) mit TCNE nur zum [2+4]-Addukt (4b) führt^[7].

Es scheint, daß die Fähigkeit des Dien-Teils von Polyenen, im Übergangszustand der Cycloaddition eine annähernd planare cisoide Konfiguration anzunehmen (gut bei (1b), schlecht bei (5b), mittel bei (1a)), mit der elektronischen Stabilisierung ionischer Zwischenstufen darum konkurriert, den Cycloadditionstyp entscheidend zu beeinflussen. Im Falle des ungewöhnlichen Triens (1a) sind diese beiden Effekte genügend ausbalanciert, um zwei Reaktionswege offenzuhalten.

Eingegangen am 25. Februar 1980 [Z 795]

- [1] A. D. Josey, J. Org. Chem. 39, 139 (1974).
- [2] H. tom Dieck, A. Kinzel, Angew. Chem. 91, 344 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 324 (1979).
- [3] 6.8 g (1a) und 6.4 g TCNE (je 0.05 mol) in 75 ml THF oder CH₃CN; die zunächst intensiv blaue Lösung wird bei 25°C unter N₂ nach 4 d blau-grün.
- [4] ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): (3a) δ = 1.48 (s, 3 H), 1.53 (s, 3 H), 1.82 (s, 6 H), 3.55 (d, 10 Hz, 1 H), 5.3–6.9 (m, 3 H); (4a) δ = 1.67 (s, 3 H), 1.78 (s, 3 H), 2.0 (m, 6 H), 4.15 (d, 10 Hz, 1 H), 5.35 (d, 10 Hz, 1 H), 5.4–5.95 (m, 2 H, AB-System, 10 Hz; Tief- und Hochfeldkomponente in Dubletts mit J = 2.0 bzw. 1.5 Hz aufgespalten). UV (CH₂Cl₂): (3a) λ = 263 nm (ε = 25 400).
- [5] C. A. Stewart, J. Org. Chem. 28, 3320 (1963); J. Am. Chem. Soc. 84, 117 (1962).
- [6] (6b), Fp = 128.5–129.5°C (aus Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 5.33 (d, 9.5 Hz, 1 H), 3.83 (d, 9.5 Hz, 1 H), 1.88 (d, 1 Hz, 3 H), 1.78 (d, 1 Hz, 3 H), 1.51 (s, 3 H), 1.49 (s, 3 H).
- [7] Umsetzung in THF; (4b), Fp = 104–104.5°C (aus Hexan/CH₂Cl₂); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ = 5.75 (s, 2 H), 5.33 (d, 10 Hz, 1 H), 3.99 (d, 10 Hz, 1 H), 3.24 (q, 7 Hz, 1 H), 1.88 (s, 6 H), 1.61 (d, 7 Hz, 3 H).

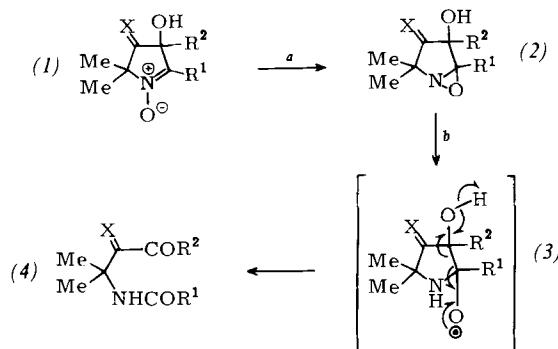
Doppelte Ringöffnung bicyclischer Oxaziridine zu N-(3-Oxopropyl)amiden mit Eisen(II)-sulfat

Von David St. C. Black und Lynn M. Johnstone^[1]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

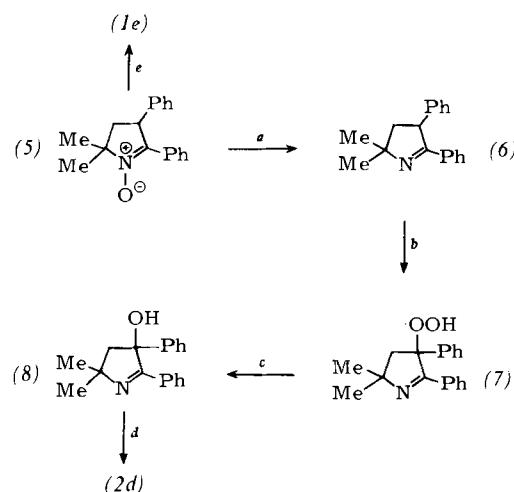
Eisen(II)-sulfat spaltet C-Alkyl-, C-Aryl-^[1, 2] und C-Cyan-substituierte^[3] Oxaziridine je nach ihrem Substitu-

tionsmuster. Wir fanden jetzt, daß Oxaziridine vom Typ (2), deren C-Hydroxymethyl-Substituent Teil eines Pyrrolidinringes ist, mit Eisen(II)-sulfat unter Öffnung beider Ringe die Oxoamide (4) ergeben (Schema 1). Ein einzelnes Beispiel einer ähnlichen Reaktion, die aber zu anderen Produkten führte, stammt von Bischoff^[4].



Schema 1. a: hν, Benzol, 1–12 h. b: FeSO₄, wässr. EtOH, 2 h.

Die Oxaziridine (2a–e) (Isomerengemische) entstehen durch Photoumlagerung ($\lambda_{\text{max}} = 254$ oder 300 nm) der Nitronen (1a–e). Die bekannten Nitronen (1a–d)^[5] sind durch Grignard-Reaktion aus den entsprechenden 3-Oxo-Derivaten zugänglich. (2d) ist besser nach Schema 2 zu erhalten. Beim Versuch der Umkristallisation aus Hexan an der Luft lagert sich das 1-Pyrrolin (6) schnell in das stabile Hydroperoxid (7) um. Anders als die 3H-Indolylhydroperoxide^[6] zerfällt (7) beim Erhitzen nicht unter CC-Spaltung, sondern bildet den Alkohol (8). Die Ausbeute wird durch Triethylphosphit stark erhöht. Durch Persäure-Oxidation entsteht aus (8) isomerenreines (2d) (mit cis-Phenylgruppen). – Das 4-Oxonitron (1e) ($\nu = 1776$ cm⁻¹ (CO)) kann in 36% Ausbeute nach Schema 2 hergestellt werden.



Schema 2. a: Fe(CO)₅, nBu₂O, Rückfluß, 24 h. b: O₂, Hexan, Rückfluß, 2 h. c: (EtO)₃P, Tetrahydrofuran, Raumtemperatur, 1 h. d: 2% CH₃CO₂H in CH₃CO₂H, Raumtemperatur, 16 h. e: HNO₃, CH₃CN, Rückfluß, 1 h.

[1] Dr. D. St. C. Black, L. M. Johnstone
 Department of Chemistry, Monash University
 Clayton, Vic. 3168 (Australien)