

THERMISCH INSTABILE Δ^1 -PYRAZOLINE DURCH REAKTION VON DIAZOMETHAN
MIT OLEFINEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN

H. Kisch und O. E. Polansky

Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

und

P. Schuster *)

Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

(Received in Germany 18 December 1968; received in UK for publication 26 January 1969)

Olefine vom Typ $RCH = CXY$ mit konjugierten Elektronenakzeptorgruppen (XY) reagieren bei Raumtemperatur mit Diazomethan zu stickstofffreien Verbindungen. Je nach ihrer Substitution entstehen u.a. Cyclopropane, Dihydrofurane und Produkte der Alkylierung des olefinischen Wasserstoff-Atoms^{1,2}). Die strenge Stereospezifität der letztgenannten Reaktion wird durch das Auftreten kurzlebiger Δ^1 -Pyrazoline erklärt^{3,4}). Da diese bisher nie gefaßt werden konnten, haben wir zunächst die Reaktionen (a) - (c) im Bereich zwischen -60° und -15°C untersucht und isolierten hierbei die Verbindungen 1 bis 9, die sich beim Aufwärmen zum Teil unter heftigem Verpuffen (besonders 1, 2, 6) zu den eingangs erwähnten Produkten zersetzen.

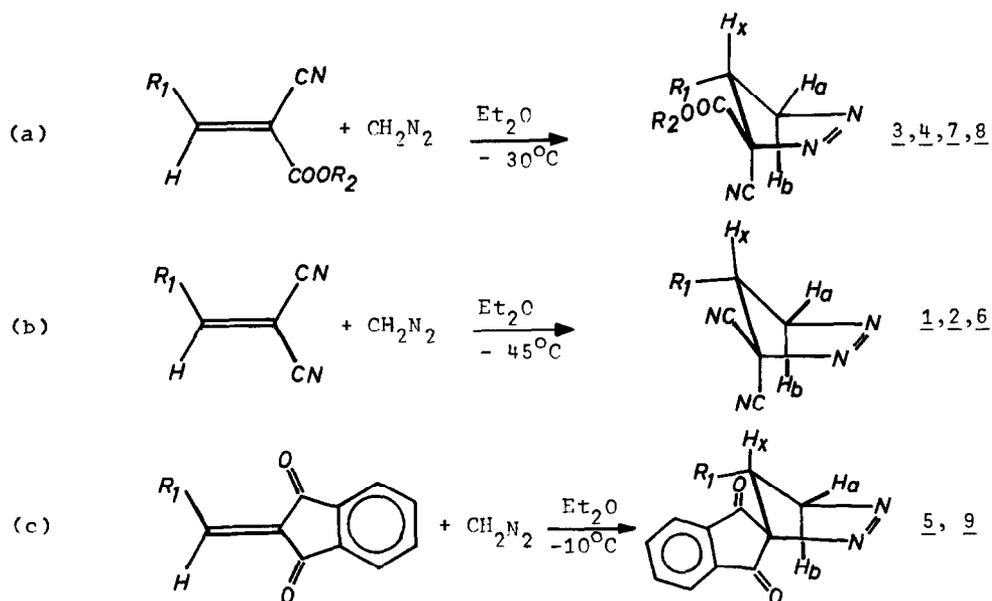
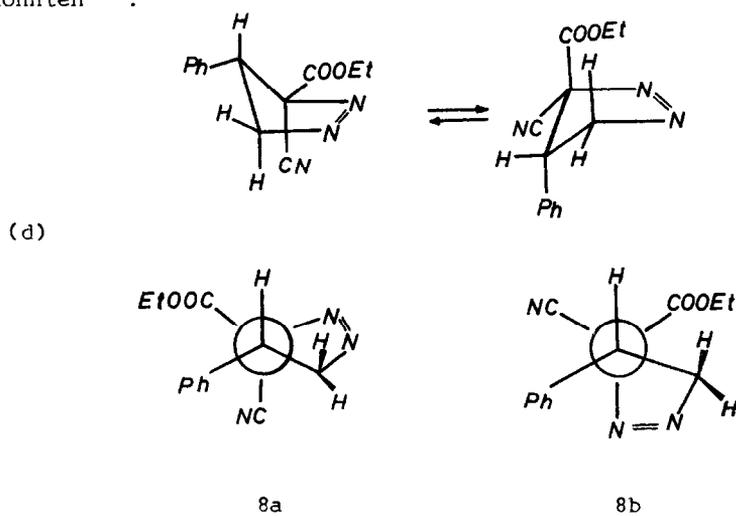


Tabelle 1

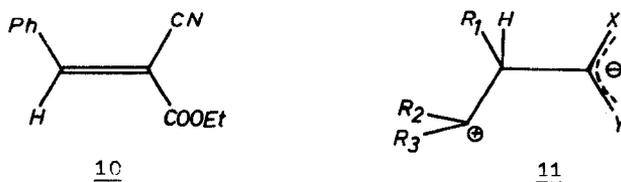
Verb.	R ₁	R ₂	δ (TMS)		Kopplungskonstanten [Hz]			Temp. [°C]	
			a	b	x	J _{ab}	J _{bx}		J _{ax}
1	Me ₃ C	-	5.24	4.58	2.56	18	10	7.6	- 55
2	Me ₂ CH	-	5.25	4.43	2.36	18	8.7	7.3	- 60
3	Me ₂ CH	Me	5.08	4.43	2.48	18	8.1	7.9	- 25
4	Me ₂ CH	Et	5.07	4.33	2.40	18	8.2	7.8	- 60
5	Me ₂ CH	-	5.35	4.58	2.6	18	11.1	8.9	- 55
6	Ph	-	5.35		3.97	-		6	- 42
7	Ph	Me	5.18		3.90	-		6	- 25
8	Ph	Et	5.23		3.91	-		5.6	- 55
9	Ph	-	5.41	5.08	4.07	17	9.3	9.1	- 37

Zur Bestimmung der Aktivierungsgrößen verfolgten wir die Zeitabhängigkeit der Bildung von 4 und 8 im Temperaturbereich von -48° bis -10°C . Die Aktivierungsenthalpien [4: 6,0 bei -40°C , 8: 6,4 kcal/Mol bei -48°C] und Aktivierungsentropien [4: $-36,0$, 8: $-36,4$ cal/Grad] entsprechen denen der 1.3-dipolaren Addition⁵⁾.

Die UV-Spektren von 1 bis 5 zeigen die der Azogruppe von Δ^1 -Pyrazolinen zugeordnete $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 324 nm ($\epsilon \sim 250$)⁶⁾. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Varian A 60 A, CDCl_3 , TMS als interner Standard) zeigen typische ABX-Muster, deren Kopplungskonstanten mit einer gefalteten Konformation des Pyrazolinringes übereinstimmen (Tab. 1)^{6,7,8,9)}. Bei den Verbindungen 6, 7, 8 vereinfacht sich der X-Teil zu einem Triplett, der AB-Teil zu einem Dublett, sodaß den Spektren nur die in Tabelle 1 angegebenen Werte von $1/2 (J_{\text{ax}} + J_{\text{bx}}) = 6$ bzw. 5.6 Hz entnommen werden konnten¹⁰⁾.



Im Konformergleichgewicht (d) der Verbindungen 3, 4, 7, 8 sollte wegen der geringeren sterischen Wechselwirkung die 8b entsprechende Konformation überwiegen. Sie wurde kürzlich als Zwischenstufe bei der stereospezifischen Methylierung des *trans*-Benzylidencyanessigesters (10) postuliert⁸⁾.



In früheren Arbeiten^{1,2)} erklärten wir die Bildung von stickstofffreien Produkten bei der Umsetzung von Olefinen des Typs $RCH=CXY$ mit Diazoalkanen bei Raumtemperatur durch die Annahme, daß sie sich von einem Zwitterion 11 ableiten, welches sich in Konkurrenz zur 1.3-dipolaren Addition primär bilden sollte. Die bei tiefen Temperaturen erzielten Ergebnisse stellen diese Annahme und einige andere Details in Frage; eine eindeutige Entscheidung hierüber ist zur Zeit noch nicht möglich.

Experimenteller Teil: Isobutylidenmalodinitril $(CH_3)_2CHCH=C(CN)_2$ ($K_{p11} = 79.5^\circ C$), Neopentylidenmalodinitril $(CH_3)_3CCH=C(CN)_2$ ($F_p = 62-64^\circ C$) und Isobutylidenindandion(1.3) ($F_p = 55-57^\circ C$) wurden nach dem Verfahren von A.C. Cope¹¹⁾ neu dargestellt. Alle präparativen Umsätze wurden in absolutem Äther durchgeführt, der nach Reaktionsende im Hochvakuum bei $-40^\circ C$ abdestilliert wurde. Bei den kinetischen Experimenten verfolgten wir die Konzentrationsabnahme von Diazomethan durch Messung der Extinktion seines $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 24000 cm^{-1} .

Literatur

- *) derzeit: Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen.
- 1) A. Eitel, Dissertation Universität Wien 1964, S. 53
 - 2) O.E. Polansky und P. Schuster, in "Chemische Elementarprozesse" Springer Verlag, Berlin, 1968, S. 309
 - 3) W.G. Young, L.J. Andrews, S.L. Lindenbaum und S.J. Cristol, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 810 (1944)
 - 4) J. Hamelin und R. Carrié, Bull. Soc. Chim. **1968**, 3000
 - 5) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963)
 - 6) R.J. Crawford, A. Mishra und R.J. Dummel, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1359 (1966)
 - 7) D.E. McGreer, R.S. McDaniel und M.G. Vinje, Canad.J.Chem. **43**, 1389 (1965)
 - 8) D.E. McGreer, N.W.K. Chiu, M.G. Vinje und K.C. Wong, Canad. J. Chem. **43**, 1407 (1965)
 - 9) D.E. McGreer und Weh-Sai Wu, Canad. J. Chem. **45**, 461 (1967)
 - 10) R.J. Abraham und H.J. Bernstein, Canad.J.Chem. **39**, 216 (1961)
 - 11) A.C. Cope, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3455 (1941)