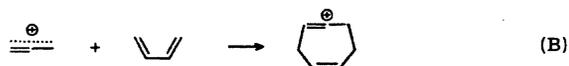
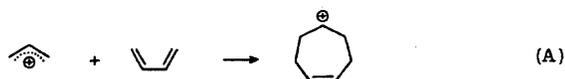


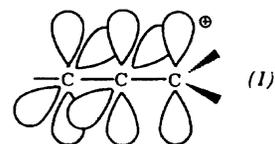
[4+3]-Cycloadditionen von Allenylkationen^[**]

Von Herbert Mayr und Bärbel Grubmüller^[*]

Cycloadditionsreaktionen von Allyl-Kationen mit Dienen (Gl. A) wurden von H. M. R. Hoffmann untersucht^[1].



Wir berichten erstmals über entsprechende Reaktionen von Allenyl-Kationen (1), die unter Bildung von Vinylkationen verlaufen (Gl. B).

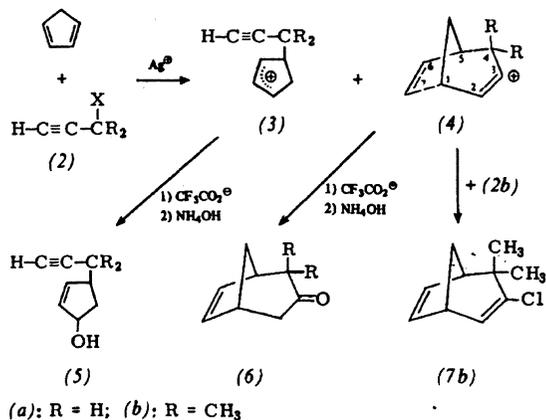


Behandelt man eine Lösung von Propargylbromid (2a), X=Br, und Cyclopentadien in Pentan mit Silber-trifluoracetat^[2], so erhält man nach Hydrolyse mit wäbrigem Ammoniak in 46 % Ausbeute ein Gemisch von 85 % 4-(2-Propinyl)cyclopent-2-en-1-ol (5a) und 15 % Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (6a). In gleicher Weise sind aus 3-Chlor-3-methyl-1-buten (2b), X=Cl, 28 % (5b), 35 % (6b) und 37 % 3-Chlor-4,4-dimethylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (7b) in einer Gesamtausbeute von 50 % erhältlich. Neben einem unbedeutenden Anteil höhermolekularer Verbindungen wurden nur die Alkohole (2), X=OH, als Nebenprodukte gefunden.

[*] Dr. H. Mayr, B. Grubmüller
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

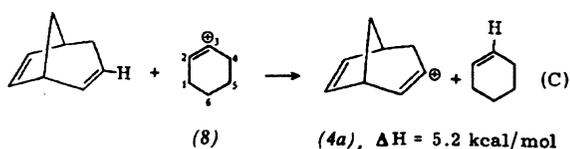
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Degussa, Frankfurt am Main, unterstützt.

Die Cyclopentenoie (5), die als Diastereomerenmischung entstehen, ließen sich durch CrO_3 -Oxidation zu den entsprechenden Cyclopentenonen identifizieren. Die spektroskopischen Daten der Ketone (6) stimmten mit Literaturangaben^[3] überein. Die Struktur von (7b) wurde durch ^{13}C -NMR- und Massenspektroskopie gesichert. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt drei olefinische Protonen [Quartett bei $\delta = 5.82$ und 6.30 (H^6 und H^7 ; $J_{6,7} = 6$, $J_{5,6} = J_{1,7} = 3$ Hz) sowie ein Dublett bei $\delta = 6.03$ (H^2 ; $J_{1,2} = 7$ Hz)]; beim Entkoppeln der Brückenkopfprotonen H^1 und H^5 beobachtet man im vinylischen Bereich erwartungsgemäß zwei Dubletts und ein Singulett. Ähnliche ^1H -NMR-Spektren sind von anderen 3-Halogencyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen bekannt^[4].



Die Bildung der Produkte (5) bis (7) läßt sich mit Allenylkationen (1) als Zwischenstufen aus der Reaktion von Ag^{\oplus} mit (2) deuten. Cyclopentadien kann (1) am sp^2 -Kohlenstoffatom angreifen und so zum Alkynylcyclopentenylkation (3) reagieren, das von $\text{CF}_3\text{CO}_2^{\ominus}$ abgefangen wird. Hydrolyse des dabei entstehenden Trifluoressigsäureesters liefert schließlich den Alkohol (5). Alternativ erscheint die Bildung von (3) dadurch möglich, daß Cyclopentadien schon das Alkynylhalogenid angreift, bevor die CX-Bindung vollständig gelöst ist.

Die bicyclischen Produkte (6) und (7b) leiten sich vom Vinylkation (4) ab, das durch konzertierte oder stufenweise Cycloaddition eines Allenylkations an Cyclopentadien entstehen kann. (4) ergibt mit $\text{CF}_3\text{CO}_2^{\ominus}$ einen Vinylester, dessen Hydrolyse zum Keton (6) führt. Andererseits kann (4) mit (2b) unter Bildung von (7b) und Freisetzung eines 1,1-Dimethylallenylkations reagieren. Die entsprechende Reaktion mit (2a) wird nicht beobachtet, wahrscheinlich weil das unsubstituierte Allenylkation zu wenig stabilisiert ist. In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus wird auch (7b) nicht gebildet, wenn die Konzentration an (2b) durch langsames Zutropfen klein gehalten wird.



Nach MINDO/3-Berechnungen^[5] ist das Vinylkation (4a) um 5 kcal/mol weniger stabilisiert als das monocyclische Vinylkation (8) (Gl. C) – vermutlich, weil der optimierte $\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4$ -Winkel (146°) in (4a) stärker von der linearen Idealgeometrie abweicht als der entsprechende Winkel (153°) in (8)^[6]. Für beide Vinylkationen (4a) und (8) findet man mit MINDO/3

eine Delokalisierung der positiven Ladung durch den hyperkonjugativen Effekt der C^1C^2 - und C^4C^5 -Bindungen.

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 889]

- [1] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85, 877 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 819 (1973).
 [2] Zur Bedeutung des Silber-Gegenions vgl. H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan, G. Greenwood, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2258.
 [3] (6a): N. A. LeBel, R. N. Liesemer, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4301 (1965); A. E. Hill, G. Greenwood, H. M. R. Hoffmann, *ibid.* 95, 1338 (1973). – (6b): N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R. Darling, W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2283 (1969); H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, R. H. Smithers, *ibid.* 94, 3940 (1972).
 [4] W. R. Moore, W. R. Moser, J. E. La Prade, *J. Org. Chem.* 28, 2200 (1963); C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. E. Gehret, nT. Kabengele, W. D. Graham, U. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2585 (1976).
 [5] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1285 (1975).
 [6] H. Fackler, P. v. R. Schleyer, H. Mayr, unveröffentlicht.