

teten diese Reaktion durch [3 + 4]-Cycloaddition intermediärer Allenylkationen^[5].

Wir fanden jetzt, daß sich trisubstituierte Allenylkationen einfacher aus Propargylhalogeniden (3) und katalytischen Mengen Zinkchlorid erzeugen lassen; der Cycloadditionstyp hängt dabei von der Art der Substituenten ab.

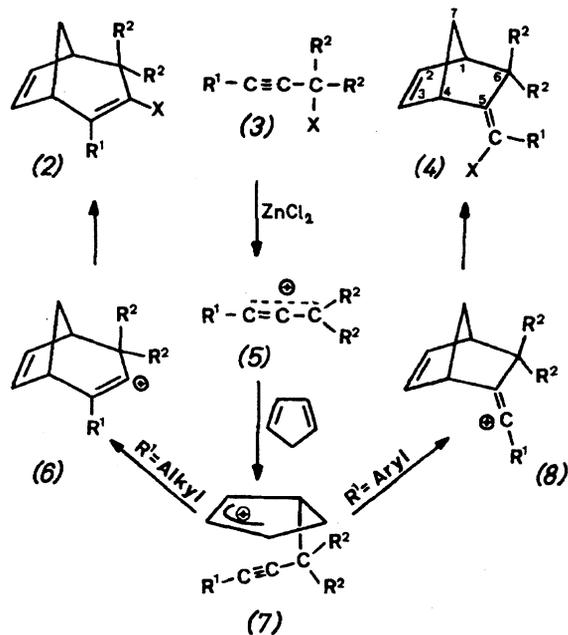
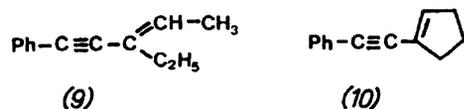


Tabelle 1. Additionsprodukte (2) und (4) von Propargylhalogeniden (3) an Cyclopentadien [a].

	R ¹	R ²	X	Ausb. [%] (2) (4)	Kp [°C/ Torr] [b] Fp [°C]
a	CH ₃	CH ₃	Cl	36 —	37/0.05
b	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	28 —	90-95/15
c	C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	— 65	79-80
d	C ₆ H ₅	CH ₃	Br	— 24	81.5-82.5
e [c]	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	— 35	110-115/0.02
f	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	CH ₃	Cl	— 38	74-75.5
g	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	CH ₃	Cl	— 40	101-102
h [d]	C ₆ H ₅	[e]	Cl	— 20	77-78.5

[a] Alle Reaktionsprodukte wurden durch IR-, NMR-, MS- und CH-Analyse gesichert. [b] Badtemperatur. [c] Nebenprodukt: 4% (9). [d] Nebenprodukt: 7% (10). [e] —R²—R²— = —(CH₂)_n—.

So entstanden aus (3a-h) und Cyclopentadien (Molverhältnis 1:1-2) bei -30 bis -50 °C in Gegenwart von Zinkchlorid-Ether, einem in Dichlormethan löslichen Komplex, die Vinylhalogenide (2a, b) und (4c-h) in 20-65% Ausbeute



(Tabelle 1). Außer höhermolekularen Verbindungen wurden als Nebenprodukte lediglich die Enine (9) und (10) beobachtet, die durch Chlorwasserstoff-Eliminierung aus (3e) bzw.

Konkurrenz zwischen [3 + 4]- und [2 + 4]-Cycloadditionen von Allenylkationen^[**]

Von Herbert Mayr und Inge K. Halberstadt^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Kationische Cycloadditionen gewinnen für die präparative Chemie zunehmend an Bedeutung. Während [3 + 4]-Cycloadditionen^[1] von Allenylkationen bereits eines der wichtigsten Syntheseprinzipien für siebengliedrige Carbocyclen sind^[2], ist es kürzlich zum ersten Mal gelungen, ein aus einem Vinylderivat erzeugtes Vinylkation in einer [2 + 2]-Cycloaddition an Cyclohexen zu addieren^[3]. Die Cyclodimerisierung von Acetylenen und Allenen zu Cyclobutanen verläuft ebenfalls über Vinylkationen^[4].

Wir zeigten kürzlich, daß beim Behandeln von Propargylhalogeniden (1) und Cyclopentadien mit äquimolaren Mengen Silbertrifluoracetat [3.2.1]-Bicyclen entstehen, und deu-

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

[**] Vorgetragen auf dem 1st European Symposium on Organic Chemistry, Köln, August 1979. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

(3h) entstanden. Unter heterogenen Bedingungen (Suspension von Zinkchlorid in Dichlormethan) waren spontane Temperaturerhöhungen beim Einsetzen der Reaktion nicht vermeidbar, und es wurden nur Spuren der Additionsprodukte erhalten.

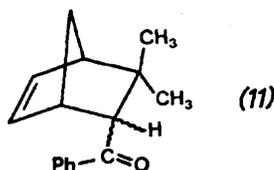
Die Bicyclooctadiene (2) haben ähnliche ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wie 3-Chlor-4,4-dimethyl-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien^[5]. Während beide Brückenkopfprotonen in (2a) und (2b) ähnliche chemische Verschiebungen zeigen ($\delta = 2.48-2.63$), ist in den Norbornenen (4) H-4 wesentlich stärker entschirmt als H-1 (Tabelle 2). Die starke Hochfeldverschie-

Tabelle 2. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen (δ -Werte) der Benzyliden-norbornene (4) in CCl₄.

	H-1	H-2, H-3	H-4	H-7a	H-7b	6-CH ₃
(4c) [a]	2.41	6.27	3.89	1.55	1.85	0.68, 1.09
(4d)	2.47	6.25	3.83	1.53	1.90	0.66, 1.09
(4e)	2.85	6.24	3.87	verdeckt		—
(4f)	2.41	6.23	≈ 3.80	1.54	1.86	0.69, 1.11
(4g) [a]	2.41	6.20	3.81	1.53	1.82	0.67, 1.08
(4h)	2.53	6.23	3.87	verdeckt		—

[a] In CDCl₃.

bung einer Methylgruppe in den 5-(α -Halogenbenzyliden)-6,6-dimethyl-norbornenen (4) werten wir als Indiz für das Vorliegen der (E)-Isomere; durch sterische Wechselwirkungen wird die Phenylgruppe aus der Ebene der CC-Doppelbindung verdrängt, so daß eine Methylgruppe in den positiven Abschirmbereich des Benzolrings gelangt^[6]. Durch Reaktion von (4c) mit Silbertrifluoracetat in siedendem Ether und alkalische Aufarbeitung erhält man *exo*- und *endo*-(11) mit einer Carbonylbande bei 1670 cm⁻¹.



Wir schlagen vor, daß die Propargylhalogenide (3) unter dem Einfluß von Zinkchlorid primär unter Bildung der Allenylkationen (5) dissoziieren. Cyclopentadien greift dann am sp²-Kohlenstoff von (5) an, wobei das Cyclopentenylkation (7) entsteht, das zu den Vinylkationen (6) oder (8) cyclisiert. Ein konzertierter Mechanismus, bei dem im Übergangszustand die Bindung zum sp²-Kohlenstoff von (5) weiter fortgeschritten ist als die zweite Bindung, ist ebenfalls denkbar. Angriff eines Halogenid-Ions von der sterisch weniger behinderten Seite ergibt selektiv schließlich die (E)-Vinylchloride (2) und (4).

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien [Typ (2)] ist nach Kraftfeldrechnungen um 9 kcal/mol stabiler als das isomere 5-Methylen-2-norbornen [Typ (4)]^[7]. Dieser Energieunterschied bewirkt, daß im Fall R¹ = Alkyl ausschließlich das cyclische Vinylkation (6) gebildet wird, obwohl hier die lineare Idealgeometrie des Vinylkation-Fragments nicht möglich ist^[8]. Eine Arylgruppe R¹ in α -Stellung zum kationischen Zentrum stabilisiert dagegen (8) so stark, daß die höhere Spannungsenergie des Norbornens überkompensiert wird. – Auf einer Isomerisierung von (3) zu Halogenallen und deren Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien kann das Entstehen von (4) nicht beruhen, da sich nicht aktivierte Allene erst bei hohen Temperaturen mit 1,3-Dienen umsetzen^[9]. Außerdem reagiert 3-Chlor-3-methyl-1-butin unter Zinkchlorid-Katalyse nicht mit Cyclopentadien, sondern bildet das unter diesen Bedingungen stabile 1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien.

Arbeitsvorschrift

1.2 g ZnCl₂ wurden in 1.5 ml Ether gelöst, in 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und auf –40 °C gekühlt. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung von 5.21 g (25.0 mmol) (3f) und 1.65 g (25.0 mmol) Cyclopentadien in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 1 h bei –40 °C wurde der Katalysator mit konz. wäßriger Ammoniaklösung ausgewaschen und die organische Phase über CaCl₂ getrocknet. Filtrieren über 10 g Silicagel ergab 2.62 g (38%) (4f) als NMR-spektroskopisch reines Öl, das beim Anreiben mit Petroether kristallisierte (farblose Prismen).

Eingegangen am 29. Februar 1980 [Z 575]

- [1] Ringgrößenklassifizierung nach Huisgen: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80, 329 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 321 (1968).
- [2] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85, 877 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 819 (1973); D. I. Rawson, B. K. Carpenter, H. M. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1786 (1979), zit. Lit.
- [3] G. Hammen, M. Hanack, *Angew. Chem.* 91, 649 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 614 (1979).
- [4] K. Griesbaum, *Angew. Chem.* 81, 966 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 933 (1969) sowie spätere Arbeiten.
- [5] H. Mayr, B. Grubmüller, *Angew. Chem.* 90, 129 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 130 (1978).
- [6] Die (E)-Konfiguration folgt weiterhin aus der chemischen Verschiebung von H-4, wie der Vergleich ähnlicher (E)- und (Z)-Isomere zeigt: H. Mayr, unveröffentlicht.
- [7] Berechnet nach N. L. Allinger, MMI Molecular Mechanics, QCPE Program No. 318, Indiana University, Bloomington, Indiana 1975. Wir danken cand. chem. D. Wilhelm für die Rechnungen.
- [8] W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1513 (1971); E. Lamparter, M. Hanack, *Chem. Ber.* 105, 3789 (1972).
- [9] H. Pledger, Jr., *J. Org. Chem.* 25, 278 (1960).