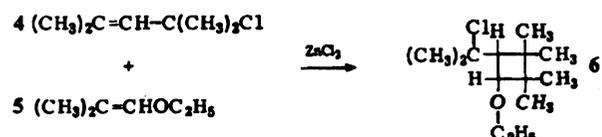
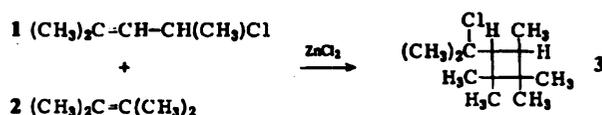
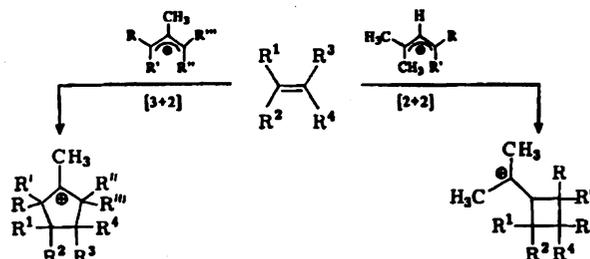


in 72% Ausbeute^[2]. Analog reagiert 4-Chlor-2,4-dimethyl-2-penten **4** mit 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen **5** in 80% Ausbeute zu **6**^[3b]. NMR-spektroskopisch ist in beiden Fällen nur ein Isomer zu beobachten, das aus sterischen Gründen *trans*-konfiguriert sein sollte. Lineare Zwischenstufen sind nicht nachweisbar. Die Lewis-Säure-katalysierte Umlagerung von **3** und **6** zu den thermodynamisch stabileren Cyclopentan-Derivaten, die über sekundäre Carbenium-Ionen verlaufen müßte, gelang nicht. **3** setzt sich mit Zinkchlorid-Ether bei 20 °C zu einem komplexen Produktgemisch um, in dem 2-Chlor-2,3-dimethylbutan (Addition von HCl an das durch [2+2]-Cycloreversion entstehende **2**) nachweisbar ist.



2-Alkyl-substituierte Allylkationen reagieren mit Alkenen in einer [3+2]-Cycloaddition zu tertiären Cyclopentylkationen^[2a]. Durch Umsetzung von Alkenen mit 1,1-dialkylierten, 2-unsubstituierten Allylkationen erhielten wir nun Cyclobutane. Hier sind die [2+2]-Cycloadditionen bevorzugt, weil sie zu tertiären Carbenium-Ionen führen, während die [3+2]-Cycloadditionen sekundäre Carbenium-Ionen ergäben.



[2+2]-Cycloadditionen von Allylkationen**

Von Herbert Klein, Gerhard Freyberger und Herbert Mayr*

Allylkationen eignen sich als Bausteine zur Konstruktion von Carbocyclen. Hoffmann berichtete über die Herstellung sechs- und siebengliedriger Ringe durch [2+4]- bzw. [3+4]-Cycloadditionen von Allylkationen an 1,3-Diene^[1]. Wir fanden in der [3+2]-Cycloaddition von Allylkationen an Alkene eine einfache Cyclopenten-Synthese^[2a] und berichten nun über [2+2]-Cycloadditionen von Allylkationen, die zu Cyclobutan-Derivaten führen.

Behandelt man ein Gemisch aus 4-Chlor-2-methyl-2-penten **1** und 2,3-Dimethyl-2-buten **2** mit Zinkchlorid-Ether bei -78 °C, erhält man das Cyclobutan-Derivat **3**^[3a]

1,1-Dialkylierte, 2-unsubstituierte Allylkationen ergeben jedoch nicht generell Cyclobutan-Derivate. Die Addition von 1-Chlor-3-methyl-2-buten an Isobuten, 2-Methyl-2-buten und 2,3-Dimethyl-2-buten ergibt unter den gleichen Bedingungen ausschließlich lineare Addukte^[2b]. Nach Kraftfeld-Rechnungen^[4] sind die dabei entstehenden acyclischen Addukte stabiler als die isomeren Cyclobutan-Derivate. Dagegen berechnet man für **3** eine um 3.8 kcal/mol negativere Bildungswärme als für das entsprechende lineare Addukt 6-Chlor-2,4,5,5,6-pentamethyl-2-hepten^[5]. Die Gruppenhäufung in diesem System destabilisiert das lineare Isomer durch *gauche*-Wechselwirkungen stärker als das cyclische Isomer (*gem*-Dialkyl-Effekt^[5]). Da sich die sterischen Effekte im gleichen Sinn auch auf die entsprechenden Carbenium-Ionen auswirken sollten, ist das unterschiedliche Ergebnis der Additionen von **1** und 1-Chlor-3-methyl-2-buten an **2** erklärbar.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Mayr, H. Klein, G. Freyberger
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2+2]-Cycloadditionen des hier beschriebenen Typs sind daher zu erwarten, wenn sie elektronisch gegenüber den [3+2]-Cycloadditionen bevorzugt sind, und wenn sterische Effekte die linearen Addukte gegenüber den isomeren Cyclobutan-Derivaten destabilisieren.

Eingegangen am 22. September,
in veränderter Fassung am 27. Oktober 1982 [Z 154]

- [1] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 819; H. M. R. Hoffmann, H. Vathke-Ernst, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2208.
- [2] Experimentelle Details siehe a) H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1027; b) H. Klein, A. Erbe, H. Mayr, *ibid.* 94 (1982) 63 bzw. 21 (1982) 82; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 105.
- [3] a) 3-(1-Chlor-1-methylethyl)-1,1,2,2,4-pentamethylcyclobutan 3; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): $\delta = 0.81, 0.88, 0.96, 1.08$ (4s; 15 H, 1- CH_3 , 2- CH_3 , die beiden mittleren Signale sind durch d von 4- CH_3 überlagert), 1.50 (s; 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$), 1.82–2.14 (m; 2H, 3-H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.71, 19.44, 20.63, 22.75, 25.54, 32.18, 32.64$ (7q), 38.65 (s), 39.10 (d), 42.86 (s), 60.33 (d), 72.93 (s); b) 3-(1-Chlor-1-methylethyl)-4-ethoxy-1,1,2,2-tetramethylcyclobutan 6; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 0.98$ (s, CH_3), 1.00 (s, 2 CH_3 und rechter Ast des OCH_2CH_3 -Triplets), 1.13 (s, CH_3), 1.15 (t, $J = 7$ Hz; OCH_2CH_3), 1.57 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 2.06 (d, $J = 10$ Hz; 3-H), 3.46 (q, $J = 7$ Hz; OCH_2H_3), 3.59 (d, $J = 10$ Hz; 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.59, 18.93, 21.23, 23.60, 25.84, 32.67, 32.91$ (7q), 37.40, 42.50 (2s), 59.30 (d), 65.73 (t), 71.71 (s), 81.42 (d).
- [4] N. L. Allinger, Y. Yuh, *MM2 Molecular Mechanics, Programm Nr. 395 QCPE*, Indiana University, Bloomington 1980; N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127.
- [5] N. L. Allinger, V. Zalkow, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 701; B. Capon, S. P. McManus: *Neighboring Group Participation, Vol. 1*, Plenum Press, New York 1976, S. 58 ff.