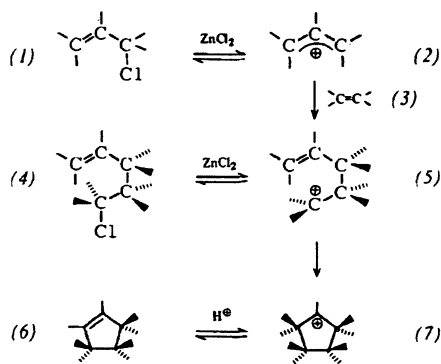


[3+2]-Cycloadditionen von Allylkationen - Synthese von Permethylcyclopenten und anderen hochsubstituierten Cyclopenten^[*]

Von Herbert Klein und Herbert Mayr^[*]

Während [3+4]-Cycloadditionen von Allylkationen an 1,3-Diene eines der wichtigsten Syntheseprinzipien für siebengliedrige Carbocyclen sind^[1a], wurde den [3+2]-Cycloadditionen von Allylkationen (2) bisher wenig Beachtung zuteil. Als konzertierte Reaktion sind [3+2]-Cycloadditionen Orbital-symmetrie-verboden^[1b]; ein stufenweiser Mechanismus erfordert einen Cyclisierungsschritt (5)→(7) (Schema 1), der nach den Baldwin-Regeln ungünstig sein sollte^[1c].



Schema 1.

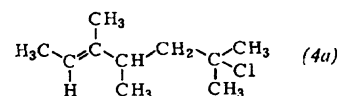
Sieht man von den Cyclopentanon-Synthesen über Carbonylisen-stabilisierte 2-Oxyallylkationen ab^[2a], wurden

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Hoechst AG und BASF AG unterstützt. Wir danken Dr. E. Wilhelm für die NMR-Spektren.

[3+2]-Cycloadditionen von Allylkationen an CC-Doppelbindungen bisher nur bei Gasphasenexperimenten^[2b] sowie als Nebenreaktion bei der Umsetzung von 2-Oxyallylkationen mit 1,3-Dienen^[2c] beobachtet^[2d]. Miller und Moore erhielten bei der ZnCl₂-katalysierten Umsetzung von Prenylchlorid (1-Chlor-3-methyl-2-buten) mit Alkinen lineare und cyclische Produkte^[3a], während die entsprechende Reaktion mit Alkenen ausschließlich acyclische Produkte ergibt^[3b].

Wir fanden nun, daß die Umsetzung 2-Methyl-substituierter Allylkationen vom Typ (2) mit Alkenen (3) einen einfachen Zugang zu hochsubstituierten Cyclopenten eröffnet. Läßt man Isobuten (3a) und das Allylchlorid (1a) bei -78 °C unter ZnCl₂-Et₂O-Katalyse^[4a] in Dichlormethan miteinander reagieren, erhält man das lineare Additionsprodukt (E)-6-Chlor-3,4,6-trimethyl-2-hepten (4a)^[5] in 81% Ausbeute.



Trotz des Olefinüberschusses ist die selektive Bildung des 1:1-Additionsprodukts (4a) möglich, weil (1a) rascher dissoziiert als (4a)^[3b,4b]. Bei Raumtemperatur cyclisiert (4a) in Gegenwart von Lewis-Säure zu den Pentamethylcyclopenten (6a) und (6b) (Schema 1, Tabelle 1). Zusätzliche Methylsubstituenten in (4) beschleunigen den Ringschluß (gem-Dialkyl-Effekt^[6]), so daß (1a) mit Dimethyl-2-buten (3c) bereits bei -78 °C das Cyclopenten (6d) ergibt. Häufig erhält man bei -78 °C Gemische aus Cyclopenten und Chlorcyclopentanen oder acyclischen Produkten, die erst beim Erwärmen auf 0-25 °C die in Tabelle 1 angeführten einheitlichen Produkte bilden. Die Ausbeuten an Cyclopenten lassen sich häufig dadurch steigern, daß während der Cyclisierung kurzzeitig Chlorwasserstoff eingeleitet wird; vermutlich können dadurch Chlorwasserstoff-Eliminierungen aus (4) verhindert werden.





















Ethylvinylether polymerisiert beim Versuch der ZnCl₂-katalysierten Umsetzung mit dem Allylchlorid (1a), weil das primär entstehende lineare Additionsprodukt (4), ein α-Chlorether, rascher mit Vinylether reagiert als (1a)^[3b,4b]. Dagegen bildet 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen (3d) mit Allylchloriden in hohen Ausbeuten 1:1-Produkte^[7]; durch den gem-Dialkyl-Effekt wird die intramolekulare Cyclisierung (5)→(7) so stark beschleunigt, daß die Polymerisation nicht mehr zum Zuge kommt.

Alle Befunde sind mit dem in Schema 1 gezeigten stufenweisen Reaktionsablauf in Einklang. Das Substituentenmuster in den Cyclopenten zeigt, daß unsymmetrische Allylkationen zunächst am weniger substituierten Ende angegriffen werden^[8]. Die Orientierung unsymmetrischer Olefine wird durch die Stabilität der Carbeniumionen (5) determiniert. Trotz gegenteiliger Voraussagen^[1c] läuft die Cyclisierung (5)→(7) glatt ab, wenn dabei ein tertiäres Carbeniumion entsteht^[9]. Die Deprotonierung der Cyclopentylkationen (7) ist schließlich ein reversibler Prozeß, so daß gezielt die thermodynamisch stabilsten Cyclopentene (6) erhalten werden.

Arbeitsvorschrift

2.2 g ZnCl₂ wurden in 2.6 mL Diethylether gelöst, mit 45 mL CH₂Cl₂ verdünnt und auf -78 °C gekühlt. Dazu wur-

Tabelle 1. Zinkchlorid-katalysierte Umsetzungen von Allylchloriden (1) mit Olefinen (3).

(1)	Edukte (3)	(1):(3)	T [°C]/t [h]	Produkte (6)	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr] [b]	¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ-Werte
 (1a)	 (3a)	1:4	-78/8 20/0.5 [c]	 (6a,b) [d]	61	48-54/20	(6a): 45.5, 133.3, 138.1 (s), 40.6 (d), 48.4 (t), 9.6, 12.1, 20.0, 26.3, 28.3 (q); (6b): 39.2, 128.5, 133.9 (s), 53.4 (d), 52.4 (t), 13.4, 14.0, 24.1, 29.7 (q), 2-CH ₃ verdeckt
	 (3b)	1:3	-78/15 25/2 [c]	 (6c)	70	55-60/12	47.0, 132.6, 138.6 (s), 47.5, 51.9 (d), 9.8, 11.9, 12.1, 17.3, 19.7, 26.3 (q)
	 (3c)	1:3	-78/15	 (6d)	86	49-50/2.5 [e]	44.7, 49.5, 131.1, 136.6 (s), 50.5 (d), 10.0, 12.1, 12.6, 19.5, 21.4, 21.9, 22.9 (q)
 (1b)	 (3a)	1:5	-78/15 25/0.5 [c]	 (6e) [g]	42	59-65/15	42.1, 49.8, 127.7, 137.2 (s), 51.2 (t), 9.9, 14.2, 21.3, 24.6 (q)
	 (3c)	1:3	-78/7.5 25/0.5 [c]	 (6f)	70	62-71/3	45.7, 49.8, 135.0 (s), 10.0, 21.7, 24.2 (q)
	 (3d)	1:1 [h]	-78/15	 (6g)	73	70-80/5	47.5, 134.7 (s), 95.8 (d), 67.6 (t), 9.7, 16.0, 21.3, 28.3 (q)
 (1c)	 (3d)	1:1 [h]	-78/15 0/0.2	 (6h)	76	65-75/2	47.2, 47.9, 135.5, 140.8 (s), 95.8 (d), 18.2, 67.7 (t), 9.6, 14.8, 16.0, 21.3, 22.3, 28.3, 28.7 (q)
	 (1d)	 (3d)	1:1 [h]	-78/15 0/0.2	 (6i)	81	53-58/1

[a] Bezogen auf (1). [b] Badtemperatur. [c] Cyclisierung nach Einleiten von HCl. [d] (6a) und (6b) im Verhältnis 3:1. [e] Tatsächlicher Kp. [f] Allylisomerenmisch. [g] Neben 15% 1,2,3,3,5,5-Hexamethylcyclopenten; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.7, 136.4 (s), 54.9 (t), 9.9, 28.8 (q). [h] (1) und (3) unter Kühlung gemeinsam zum Katalysator getropft.

den nacheinander Lösungen von 5.30 g (63.0 mmol) (3c) und 2.64 g (19.9 mmol) (1b) in je 10 mL CH₂Cl₂ getropft. Nach 7.5 h bei -78°C wurde der Katalysator mit konz. wäßriger NH₃-Lösung ausgewaschen, die organische Phase abgetrennt, über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Olefin im Vakuum abgezogen. Dieses Rohprodukt wurde bei 25°C in eine Lösung von 4.4 g ZnCl₂ in 5.2 mL Diethylether und 90 mL CH₂Cl₂ eingerührt. Es wurde ca. 1 min lang HCl-Gas durchgeleitet, 35 min bei Raumtemperatur belassen und nochmals wie oben mit wäßriger NH₃-Lösung aufgearbeitet. Destillation ergab 2.50 g (70%) reines Octamethylcyclopenten (6f).

Eingegangen am 22. Juli 1981 [Z 923]

- [1] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85, 877 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 819 (1973); b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *ibid.* 81, 797 (1969) bzw. 8, 781 (1969); c) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.
- [2] a) Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1791 (1978); b) M. W. E. M. van Tilborg, R. van Doorn, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 15, 152 (1980); c) H. M. R. Hoffmann, R. Chidgey, *Tetrahedron Lett.* 1978, 85; d) vgl. auch H. Sakurai, A. Shrahata, A. Hosomi, *Angew. Chem.* 91, 178 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 163 (1979).
- [3] a) A. Miller, M. Moore, *Tetrahedron Lett.* 1980, 577; b) H. Klein, A. Erbe, H. Mayr, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [4] a) Katalysatorsystem: H. Mayr, I. K. Halberstadt, *Angew. Chem.* 92, 840 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 814 (1980); b) Regeln zur selektiven Bildung von 1:1-Additionsprodukten: H. Mayr, *ibid.* 93, 202 (1981) bzw. 20, 184 (1981).
- [5] (6a): Kp = 55-65°C (Bad)/2 Torr; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.92, 13.20, 22.02, 31.85, 33.4 (5 q), 40.19 (d), 50.30 (t), 71.20 (s), 118.43 (d), 140.00 (s).
- [6] C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 119, 305 (1921); G. S. Hammond in M. S. Newman: *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956, S. 460 ff.; B. Capon, S. P. McManus: *Neighboring Group Participation*, Plenum Press, New York 1976, Vol. 1, S. 58 ff.
- [7] (3d) ergibt mit (1a) ein komplexes Gemisch an 1:1-Produkten.