

Cycloadditionsreaktionen von Allenyl-Kationen mit Cyclopentadien

Herbert Mayr* und Inge K. Halberstadt-Kausch

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 1. März 1982

Propargylhalogenide $R^1-C\equiv C-CR^2R^3X$ (**14**) und Cyclopentadien reagieren in Gegenwart von Zinkhalogeniden in Ether/Dichlormethan unter Bildung von 3-Halogenbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen **13** ($R^1 = \text{Alkyl}$) oder 5-(α -Halogenbenzyliden)norborenen **15** ($R^1 = \text{Aryl}$). Die Reaktionen werden durch stufenweise [3 + 4]- bzw. [2 + 4]-Cycloadditionen intermediärer Allenyl-Kationen **1** erklärt, wobei die Propargylcyclopentenyl-Kationen **5** sowie die bicyclischen Vinyl-Kationen **9** oder **12** als Zwischenstufen durchlaufen werden. Initiiert man diese Reaktionen durch äquimolare Mengen Silbertrifluoracetat, lassen sich Abfangprodukte aller postulierten Zwischenstufen isolieren. Die relativen Energieinhalte der intermediären Carbenium-Ionen werden mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen unter Verwendung von Gasphasenstabilitäten einfacher Carbokationen ermittelt. Stereochemische Untersuchungen zeigen, daß die Additionsreaktionen den kompakten Übergangszustand **42** gegenüber **41** bevorzugen. Bei der Umsetzung des Propargylchlorids **14e** mit Cyclopentadien erhält man unter Zinkchloridkatalyse außer dem 1:1-Produkt **15e** noch ein pentacyclisches 2:1-Produkt **17**, das durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Seine Bildung läßt sich durch [2 + 2]-Cycloaddition eines Allenyl-Kations mit Cyclopentadien erklären.

Cycloaddition Reactions of Allenyl Cations with Cyclopentadiene

Propargyl halides $R^1-C\equiv C-CR^2R^3X$ (**14**) and cyclopentadiene react with zinc halide catalysis in ether/dichloromethane solution to give 3-halogenobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienes **13** ($R^1 = \text{alkyl}$) or 5-(α -halogenbenzylidene)norborenes **15** ($R^1 = \text{aryl}$). The reactions are interpreted by stepwise [3 + 4]- and [2 + 4]-cycloadditions of intermediate allenyl cations **1**, proceeding via propargylcyclopentenyl cations **5** and bicyclic vinyl cations **9** or **12**. If the reactions are initiated by equimolar amounts of silver trifluoroacetate, quenching products of all postulated intermediates are isolated. The relative energies of the intermediate carbenium ions are estimated on the basis of force field calculations and of gas phase stabilities of simple carbocations. Stereochemical studies indicate that the addition reactions proceed via the compact transition state **42** rather than **41**. The zinc chloride catalysed reaction of propargyl chloride **14e** with cyclopentadiene yields the 2:1 product **17** (structurally assigned by X ray analysis) in addition to the 1:1 product **15e**. The formation of **17** is rationalised by a [2 + 2]-cycloaddition of allenyl cation **1** with cyclopentadiene.

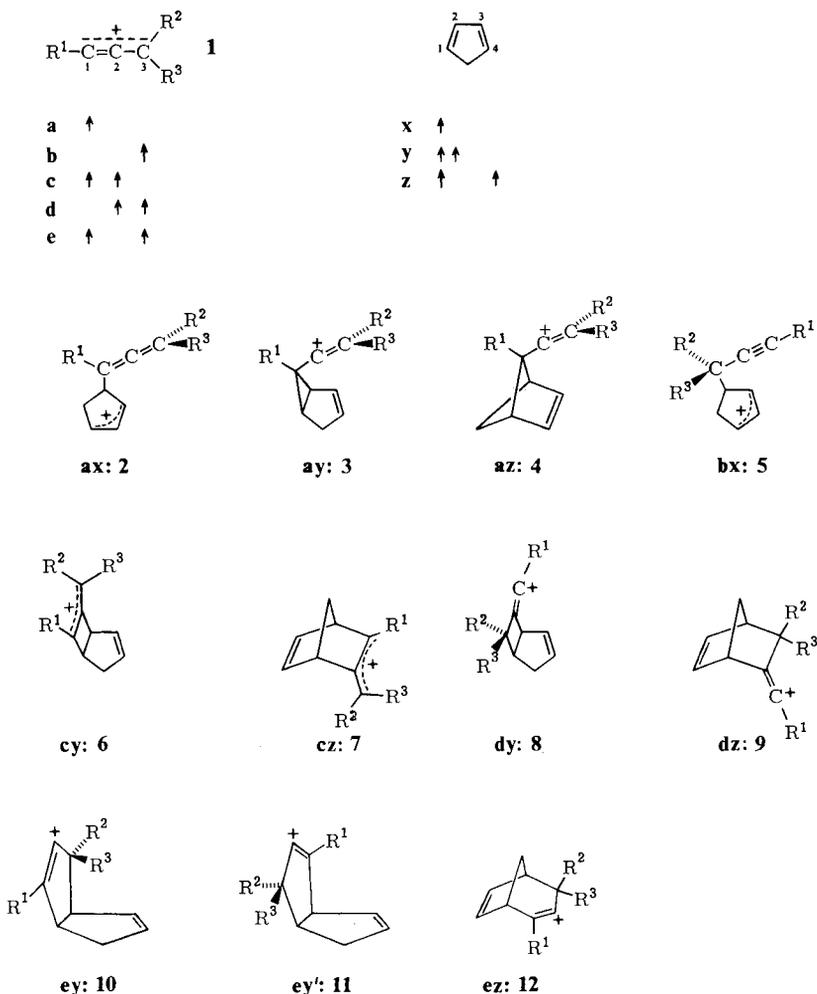
Cycloadditionsreaktionen von Allyl-Kationen wurden 1968 von *Hoffmann* entdeckt¹⁾ und seitdem eingehend studiert^{2,3)}. Zehn Jahre später fanden wir, daß Allenyl-Kationen (Dehydroallyl-Kationen) mit Cyclopentadien ähnliche Cycloadditionen eingehen und einen einfachen Zugang zu bicyclischen Verbindungen eröffnen⁴⁾. Wir berichten nun über den Verlauf dieser Reaktionen in

Abhängigkeit von Substituenten und Reaktionsbedingungen⁵⁾ und diskutieren die Reaktionsmechanismen.

1. Mögliche Addukte aus Allenyl-Kationen und Cyclopentadien

Im oberen Teil von Schema 1 sind die verschiedenen Möglichkeiten des nucleophilen Angriffs an Allenyl-Kationen und des elektrophilen Angriffs an Cyclopentadien durch Pfeile gekennzeichnet. Allenyl-Kationen können entweder an C-1 (**a**) oder C-3 (**b**) nucleophil angegriffen werden. Weiterhin gibt es drei verschiedene Möglichkeiten der Addition an zwei Zentren, C-1 und C-2 (**c**), C-2 und C-3 (**d**) sowie C-1 und C-3 (**e**). Cyclopentadien wird entweder an C-1 elektrophil angegriffen (**x**), oder es geht eine 1,2-Addition (**y**) bzw. 1,4-Addition (**z**) ein.

Schema 1



Die im unteren Teil von Schema 1 gezeigten Ionen **2** – **12** stellen alle möglichen Kombinationen von **a** – **e** mit **x** – **z** dar, wenn man berücksichtigt, daß die elektrophilen Zentren C-1 und C-3 des Allenyl-Kations Cyclopentadien immer an C-1 angreifen. Einige der hier aufgeführten Bicyclen könnten durch konzertierte Cycloaddition entstehen; alle lassen sich als Folgeprodukte der monocyclischen Ionen **2** und **5** formulieren. Tricyclische Verbindungen, die durch π -Cyclisierung der bicyclischen Ionen entstehen könnten, sind in dieser Systematik nicht erfaßt.

2. Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen von Propargylhalogeniden mit Cyclopentadien

a) Reaktionsbedingungen

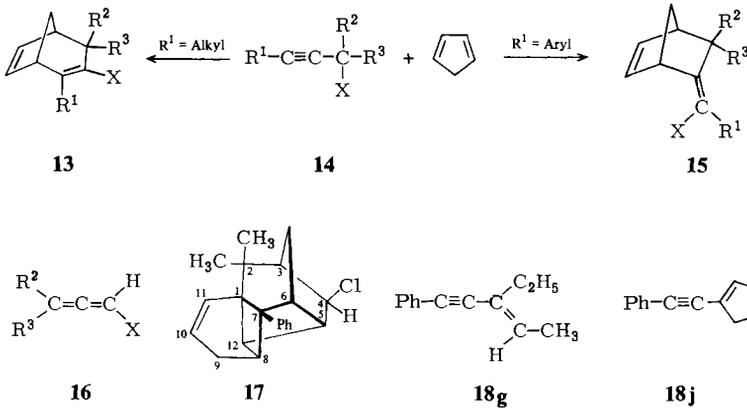
Die in-situ-Erzeugung von Allenyl-Kationen aus Propargylhalogeniden und Lewis-Säuren in Gegenwart von Cyclopentadien erschien uns die einfachste Möglichkeit, die gewünschten Cycloadditionen zu erzielen. Wegen der ausgeprägten Säure-Labilität von Cyclopentadien war die Auswahl an Lewis-Säuren beträchtlich eingeschränkt. Versuche mit starken Lewis-Säuren wie Titan-tetrachlorid, Zinn-tetrachlorid und Aluminiumchlorid führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Auch bei Verwendung einer Zinkchlorid-Suspension in Methylenchlorid erhielten wir nur Spuren an 1:1-Additionsprodukten, da die Reaktion meist nach einer Induktionsperiode von 10 – 30 Minuten spontan einsetzte und dann keine Temperaturkontrolle mehr zuließ. Als Katalysator der Wahl erwies sich schließlich ein homogenes System Zinkchlorid/Ether/Dichlormethan, das durch Auflösen von Zinkchlorid in 1.5 Moläquivalenten Ether und Verdünnen mit Methylenchlorid erhalten wurde. Setzt man bei Raumtemperatur größere Mengen an Methylenchlorid zu, treten Trübungen auf, die jedoch meist beim Abkühlen wieder verschwinden. Dieses Katalysatorsystem hat selbst bei tiefen Temperaturen (-30 bis -78°C) noch hohe Aktivität, während die Lewis-Acidität verdünnter Lösungen von Zinkchlorid in Ether zu gering ist, um die hier untersuchten Reaktionen zu katalysieren.

Die Reaktionstemperatur ließ sich am einfachsten dadurch kontrollieren, daß ein Gemisch beider Reaktionspartner langsam in die Katalysator-Lösung eingebracht wurde.

b) Reaktionsprodukte und Strukturaufklärung

Tropft man ein Gemisch von Cyclopentadien und einem der Propargylhalogenide **14c, d** ($R^1 = \text{Alkyl}$) bei -30°C unter Rühren zu einer Lösung von Zinkchlorid in Ether/Methylenchlorid, erhält man als einzige niedrigmolekulare Produkte die Bicyclo-octadiene **13c** und **d**⁶. In ähnlicher Weise liefern die Propargylhalogenide **14e** – **k** ($R^1 = \text{Aryl}$) die Norbornenderivate **15e** – **m** (Tab. 1). Als Nebenprodukte ließen sich lediglich die 2:1-Verbindung **17** sowie die Chlorwasserstoff-Eliminierungsprodukte **18g** und **18j** nachweisen. In einem unabhängigen Experiment wurde gezeigt, daß die Bildung der Enine **18** beim Behandeln der Propargylchloride mit ZnCl_2 erfolgt und nicht erst während der Aufarbeitung mit wäßrigem Ammoniak.

Die Propargylhalogenide **14a** und **b** konnten unter diesen Bedingungen nicht mit Cyclopentadien zur Reaktion gebracht werden. Bei schonender Behandlung mit Zinkhalogeniden wurde Umlagerung zu den Allenisomeren **16a** und **b** beobachtet; unter schärferen Bedingungen erfolgte Polymerisation.

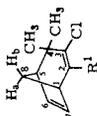


Tab. 1. Reaktionsprodukte der Zinkhalogenid-katalysierten Umsetzungen von Cyclopentadien mit Propargylhalogeniden

Propargylhalogenid	R ¹	R ²	R ³	X	1:1-Additionsprodukt (Ausb.)	Sonstige Produkte
14a	H	CH ₃	CH ₃	Cl		16a ^{b)}
14b	H	CH ₃	CH ₃	Br		16b ^{b)}
14c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	13c (36%)	
14d	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	13d (28%)	
14e	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	15e (65%)	17 (6%)
14f	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Br	15f (24%)	
14g	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	15g (35%)	18g (4%)
14h	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	Cl	15h (38%)	
14i	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	Cl	15i (40%)	
14j	C ₆ H ₅	-[CH ₂] ₄ -		Cl	15j (20%)	18j (7%)
14k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Cl	15k, l, m (28%) ^{a)}	

^{a)} **15k** (12%): R² = H, R³ = C₆H₅; **15l** (8%): R² = C₆H₅, R³ = H; **15m** (8%): R² = H, R³ = C₆H₅, (Z)-konfigurierte *exo*-Doppelbindung. - ^{b)} Ausbeute hängt von Reaktionsbedingungen ab.

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene: Die Reaktionsprodukte aus **14c, d** und Cyclopentadien waren aufgrund des schwer ionisierbaren Chlorids (kein AgCl mit ethanolischer AgNO₃-Lösung) und der vier Vinylabsorptionen im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 2) eindeutig als bicyclische Vinylchloride erkennbar. Damit kommen Folgeprodukte der Ionen **3** und **8–12** (Schema 1) in Frage. Durch das ¹H-NMR-Spektrum mit zwei Doppeldoublets im Vinylbereich (Tab. 2) lassen sich Derivate von **3**, **8**, **10** und **11** ausschließen, und es verbleiben nur die von **9** und **12** abgeleiteten Bicyclen **13** und **15**. Die Entscheidung zugunsten von **13c, d** gelingt schließlich durch Vergleich mit den NMR-Spektren von **13a** (Herstellung vgl. Abschnitt 3). Diese Verbindung kann eindeutig als 3-Chlor-4,4-dimethylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien identifiziert werden, weil im ¹H-NMR-Spektrum außer den beiden olefinischen Doppeldoublets noch ein weiteres Vinyl-doublet (2-H, *J* = 6.8 Hz) auftritt. Läge Struktur **15a** vor, müßte das zusätzliche Vinyl-

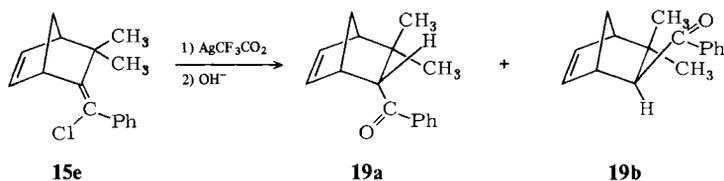
Tab. 2. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Bicyclo[3.2.1]octadiene **13** in CCl₄ (¹H) bzw. CDCl₃ (¹³C) (δ, J (Hz))

R ¹	1	2	3	4	5	6	7	8	Sonstige
13a H	2.79 (mc)	6.03 (d) $J = 6.8$	—	—	2.60 (mc)	6.30 (dd) $J_{6,7} = 5.6; J_{1,7} = J_{5,6} = 2.8$	5.83 (dd)	1.93 (mc)	0.99 (s), 1.27 (s)
13c CH ₃	2.55 (mc)	—	—	—	2.55 (mc)	6.33 (dd) $J_{6,7} = 5.5; J_{1,7} = J_{5,6} = 3$	5.83 (dd)	≈ 1.8 (part. verdeckt)	0.99 (s), 1.25 (s), 1.82 (s)
13d C ₂ H ₅	2.48 (mc) ^{a)}	—	—	—	2.63 (mc) ^{a)}	6.23 (dd) $J_{6,7} = 6; J_{1,7} = J_{5,6} = 3$	5.77 (dd)	1.86 (mc)	0.99 (s), 0.99 (t), 1.25 (s), 2.17 (q)
13a H	40.1 (d)	129.9 (d) ^{a)}	139.7 (s)	41.2 (s)	51.5 (d)	131.3 (d) ^{a)}	140.7 (d) ^{a)}	39.8 (t)	22.5 (q), 27.9 (q)
13c CH ₃	46.5 (d)	136.0 (s)	133.3 (s)	40.6 (s)	51.9 (d)	132.3 (d) ^{a)}	139.4 (d) ^{a)}	39.3 (t)	19.9 (q), 23.2 (q), 28.3 (q)
13d C ₂ H ₅	44.6 (d)	141.4 (s)	132.9 (s)	40.3 (s)	51.9 (d)	131.9 (d) ^{a)}	139.9 (d) ^{a)}	39.5 (t)	11.8 (q), 23.1 (q), 26.9 (t), 28.4 (q)

a) Zuordnung nicht eindeutig.

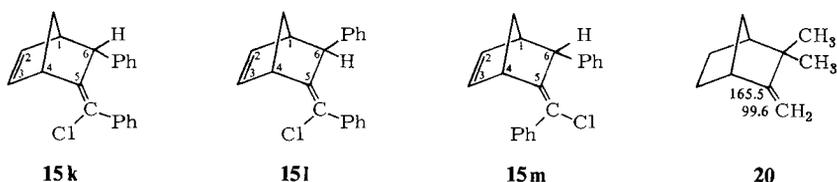
proton als Singulett absorbieren. Entkoppelt man in **13a** gleichzeitig beide Brückenkopf-Protonen 1- und 5-H, so verschmelzen die beiden Doppeldubletts zu einem AB-System, und 2-H absorbiert als Singulett. Ähnliche $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei halogenierten Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen beobachtet⁷⁾. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **13a**, **c** und **d** zeigen die auf der Basis von Inkrement-Systemen⁸⁾ erwarteten Unterschiede (Tab. 2).

5-Arylidenebicyclo[2.2.1]hept-2-ene: Aus Propargylhalogeniden mit $\text{R}^1 = \text{Aryl}$ und Cyclopentadien erhält man bicyclische Vinylhalogenide, die nach ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 3, 4) Derivate von **15** sind. Mehrtägiges Erhitzen von **15e** mit Silbertrifluoracetat in siedendem Ether liefert einen Trifluoressigsäure-vinylester, dessen Hydrolyse die Arylketone **19a** und **b** mit einer Carbonylbande bei 1670 cm^{-1} ergibt. Damit sind die Verbindungen **15** als Norbornen-Derivate charakterisiert.

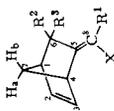


Während die Brückenkopfprotonen der Bicyclo[3.2.1]octadiene **13** ähnliche chemische Verschiebungen besitzen, unterscheiden sich die entsprechenden Wasserstoffe der Norbornene **15e–l** beträchtlich (1–1.5 ppm, Tab. 3). Die ungewöhnlich starke Tieffeldverschiebung von 4-H in **15e–l** ist ein Indiz für das Vorliegen einer (*E*)-konfigurierten *exo*-Doppelbindung (Halogen in der Nähe von 4-H), wie der Vergleich mit analogen [2.2.2]- und [3.2.2]-Bicyclen zeigt⁹⁾.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß aus Cyclopentadien und **14c–j** nur jeweils ein einziges 1:1-Produkt gebildet wird, während mit dem Diphenylpropargylchlorid **14k** drei isomere Norbornene **15k, l** und **m** entstehen.

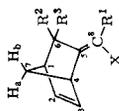


Aus drei voneinander unabhängigen NMR-Kriterien läßt sich ableiten, daß die 6-Phenylgruppe in **15k** und **m** *endo*- und in **15l** *exo*-ständig ist. In **15k** und **m** absorbiert 6-H als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 3.6 bzw. 3.8 Hz, wie für ein *exo*-Proton zu erwarten¹⁰⁾. Dagegen absorbiert das *endo*-ständige 6-H in **15l** als Singulett, weil die Kopplung zum Brückenkopf 1-H wegen des Diederwinkels von etwa 90° annähernd 0 wird¹⁰⁾. Diese Zuordnung wird durch die chemische Verschiebung von 6-H bestätigt: Das *endo*-Proton in **15l** ist um etwa 0.5 ppm stärker abgeschirmt als das *exo*-Proton in **15k** und **m**¹¹⁾. Schließlich sind die beiden Vinylprotonen 2- und 3-H in **15l** annähernd äquivalent, während 2-H in **15k** und **m** durch den Anisotropie-Effekt der *endo*-ständigen Phenylgruppe um 0.5 ppm hochfeldverschoben ist. Eine eindeutige Zuordnung der Signale von 2- und 3-H gelang durch Entkopplung der Brückenkopf-Protonen.

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren der 5-Arylidendicyclo[2.2.1]hept-2-ene **15** (δ, J^a) in Hz)

Formel	R ¹	R ²	R ³	X	1-H	2-H	3-H	4-H	7-H _a	7-H _b	R ²	R ³	R ¹
15e ^{b)}	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	2.41 br. q, 1.8		6.27 t, 1.7	3.89 q, 1.8	1.55 dt 9, 1.7, 1.7	1.85 br. d, 9	1.09 s	0.68 s	7.3 s
15f ^{c)}	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Br	2.47 q, 1.8		6.25 t, 1.8	3.83 q, 1.8	1.53 dt 9.0, 1.7, 1.7	1.90 br. d, 9	1.09 s	0.66 s	7.21 s
15g ^{c)}	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	2.85 q, 1.8		6.24 t, 1.8	3.87 q, 1.8	0.6–1.2 (m, 8H)	1.3–1.9 (m, 4H)			7.20 s
15h ^{c)}	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	Cl	2.41 mc		6.23 mc	≈3.8 mc	1.54 br. d, 9	1.86 br. d, 9	1.11 s	0.69 s	3.77 s (3H) ^{d)}
15i ^{b)}	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	Cl	2.41 mc		6.20 t, 1.8	3.81 mc	1.53 dt 9, 1.7, 1.7	1.82 br. d, 9	1.08 s	0.67 s	e)
15j ^{c)}	C ₆ H ₅	- [CH ₂] ₄ -		Cl	2.53 mc		6.23 mc	3.87 mc	1–2, m mit Maxima bei 1.24 und 1.63			1.63 s	7.22 s
15k ^{b)}	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	Cl	3.04 mc	5.81 dd 5.4, 2.7	6.35 dd 5.4, 3.3	4.03 mc	1.74 t, 1.5		4.16 d, 3.6	6.6–7.3, m mit Maximum bei 6.8	
15l ^{b)}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Cl	2.80 mc		6.37 br. s	4.00 mc	1.45 br. d, 9	1.83 br. d, 9	7.16 mc	3.63 br. s	7.16 mc
15m ^{b)}	Cl	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3.12 mc	5.84 dd 5.4, 3.0	6.31 dd 5.4, 3.3	3.56 mc	1.67 t, 1.7		4.18 d, 3.8	7.15 und 7.35 mc	

a) Bei Spektren höherer Ordnung werden die scheinbaren Kopplungen angegeben. – b) CDCl₃. – c) CCl₄. – d) 6.75 und 7.12 AA'BB'-Spektrum mit J_{AB} = 9 Hz. – e) 7.05 und 7.37 AA'BB'-Spektrum mit J_{AB} = 8 Hz.

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Spektren einiger 5-Arylidencyclo[2.2.1]hept-2-ene **15** in CDCl_3 (δ)

Formel	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	Sonstige
15e	56.4 d	133.4a) d	138.4a) d	52.1 d	148.4 s	45.5 s	47.1 t	122.2 s	28.3, 28.6 (CH_3), 127.8, 129.9 (C_o , C_m) 128.0 (C_p), 139.5 (C_l)
15f	56.9a) d	133.3b) d	138.5b) d	55.3a) d	151.1 s	46.8 s	47.1 t	112.4 s	28.3, 28.5 (CH_3), 127.8, 129.6 (C_o , C_m), 127.8 (C_p), 141.1 (C_l)
15h	56.3 d	133.3b) d	138.3b) d	52.1 d	148.4 s	45.5 s	47.0 t	122.3 s	28.2, 28.5 (CH_3), 55.0 (OCH_3), 113.1 (C_m), 131.0 (C_o), 131.9 (C_l), 159.1 (C_p)
15k	51.2a) d	132.9b) d	135.4b) d	52.1a) d	143.0c) s	52.1a) s	49.7 t	123.5 s	125.5 (C_p), 127.0, 127.2, 128.1, 128.3 (C_o , C_m), 138.8, 140.9 (C_l) ^c , 127.1 (?), C_p) 125.7 (C_p), 127.5, 127.7, 128.0, 128.3 (Überlagerung von Signalen), 141.7 (C_l) ^c
15l	50.3a) d	135.7b) d	138.9b) d	52.2a) d	142.7c) s	52.7a) d	44.5 t	123.5 s	125.8 (C_p), 127.6, 128.0, 128.5 (Überlagerung von Signalen), 139.0, 141.8 (C_l) ^c
15m	51.2a) d	132.8b) d	137.0b) d	49.6a) d	142.7c) s	52.5a) d	50.6 t	124.8 s	

a,b,c) Spezifische Zuordnung nicht möglich.

Die ähnliche chemische Verschiebung von 4-H in **15k** und **l** zeigt an, daß beide Verbindungen gleiche Konfiguration an der *exo*-Doppelbindung besitzen; aufgrund der chemischen Verschiebung schließen wir auf die (*E*)-Isomeren⁹⁾. In der entsprechenden (*Z*)-Verbindung **15m** ist 4-H um 0.5 ppm stärker abgeschirmt. Diese Zuordnung ist im Einklang mit der Hochfeldverschiebung eines Teils der Aromatenprotonen in **15k**, die durch Wechselwirkung von zwei Benzolringen zustandekommen muß, wie sie nur in einer (*E*)-Verbindung möglich ist.

Es läßt sich eindeutig ausschließen, daß der relativ kleine Unterschied der chemischen Verschiebung der Brückenkopfprotonen in **15m** das Vorliegen eines [3.2.1]-Bicyclus anzeigt, da im ¹H-NMR-Spektrum des 2,4-Diphenylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-diens beide Brückenkopfwasserstoffe oberhalb von $\delta = 3$ absorbieren¹²⁾.

In den ¹³C-NMR-Spektren können aufgrund von chemischer Verschiebung und Multiplizität C-7 sowie C-6 (in **15e – h**) eindeutig identifiziert werden. Die Resonanzen von C-5 und C-8 lassen sich aus den chemischen Verschiebungen von Camphen (**20**)¹³⁾ mit Hilfe von Inkrementen⁸⁾ abschätzen. Läßt man den geringen Einfluß der 2,3-Doppelbindung unberücksichtigt, berechnet man für **15e** Werte von 148.4 (C-5) und 114.7 (C-8), für **15f** 153.1 (C-5) und 104.2 (C-8). Während die berechneten und experimentellen Werte für C-5 gut übereinstimmen, treten für C-8 Abweichungen von 8 ppm auf. Der Unterschied der chemischen Verschiebung von C-8 in **15e** und **f** entspricht jedoch ziemlich genau der Differenz der α -Effekte von Brom und Chlor⁸⁾, so daß die in Tab. 4 getroffene Zuordnung eindeutig ist.

Ersetzt man Chlor durch Brom (**15e** \rightarrow **15f**), wird die Absorption bei $\delta = 56.4$ kaum beeinflusst, während das Signal bei $\delta = 52.1$ um 3–4 ppm nach tiefem Feld verschoben wird. Da C-4 näher am Ort des Substituentenwechsels ist als C-1, kann die Resonanz bei $\delta = 52.1$ dem Brückenkopf 4 zugeschrieben werden. Das Dublett bei $\delta = 56.4$ in **15e** muß demnach von C-1 stammen.

In den 6-Phenyl-substituierten Systemen **15k – m** sind die Signale von C-1 und C-5 verglichen mit **15e – h** um ca. 5–7 ppm hochfeldverschoben, in Einklang mit dem Wegfall eines β -Substituenten. Wegen der ähnlichen chemischen Verschiebungen und der zusätzlichen Phenylgruppe ist hier eine spezifische Zuordnung jedoch nicht mehr möglich.

2: 1-Produkt 17: Aus dem Destillationsrückstand der Umsetzung von Cyclopentadien mit **14e** wurden chromatographisch 6% **17** isoliert, das aus einem Molekül **14e** und zwei Cyclopentadien-Einheiten aufgebaut ist. Da **17** bereits im Rohprodukt NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, läßt sich ausschließen, daß es erst während der Destillation durch thermische Umlagerung aus einem Primärprodukt entsteht. **17** zeigte im ¹³C-NMR-Spektrum außer den aromatischen Kohlenstoffen nur noch zwei Signale im Vinylbereich (Dubletts), woraus auf eine pentacyclische Struktur geschlossen werden konnte. Da wir mit Hilfe der NMR-Spektren nicht in der Lage waren, zwischen verschiedenen Strukturvorschlägen zu entscheiden, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

17 bildet farblose, monokline Kristalle. Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$, Gitterkonstanten $a = 818.7(2)$, $b = 1540.5(3)$, $c = 2582.6(4)$ pm, $\beta = 91.38(3)^\circ$, $Z = 8$. Insgesamt 9056 Reflexe wurden auf einem Hilger & Watts Y 290 Diffraktometer vermessen (Mo- K_α -Strahlung). Durch Mittelung symmetrisch äquivalenter Messungen erhielt man 3052 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde automatisch durch das Programm-System CRYSTAN¹⁴⁾ gelöst und nach der

Tab. 5. Atomparameter von 17 (vor den thermischen Parametern ist 0.0 einzusetzen)

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}									
CL 1	.4667	1	.36080	8	.19878	4	2123	0	0576	0	0224	0	-0063	0	0026	0	-0196	0
CL 2	.9507	1	.07677	8	.43654	4	2522	0	0532	0	0179	0	-0010	0	-0153	0	-0293	0
C101	.5980	5	.4566	2	.1972	1	1412	0	0381	0	0201	0	-0055	0	-0018	0	-0037	0
C102	.6048	5	.4996	2	.2509	1	1650	0	0448	0	0113	0	-0050	0	0005	0	0077	0
C103	.7077	5	.4333	2	.2820	1	2000	0	0443	0	0120	0	-0011	0	0005	0	-0065	0
C104	.8472	5	.4146	2	.2454	1	1855	0	0316	0	0151	0	0021	0	0019	0	-0036	0
C105	.7738	5	.4303	2	.1893	1	1896	0	0420	0	0111	0	-0017	0	-0072	0	0072	0
C106	.8745	5	.5101	2	.1749	1	1701	0	0408	0	0122	0	-0007	0	0003	0	0004	0
C107	.0495	5	.4827	2	.1922	1	1636	0	0413	0	0154	0	0008	0	-0012	0	0007	0
C108	.9752	5	.4884	2	.2479	1	1507	0	0352	0	0123	0	0007	0	0002	0	0167	0
C109	.8723	5	.5674	2	.2253	1	1945	0	0324	0	0125	0	-0001	0	-0017	0	-0017	0
C110	.7000	5	.5866	2	.2465	1	1913	0	0442	0	0120	0	-0070	0	0032	0	-0066	0
C111	.6066	5	.6485	3	.2090	1	1963	0	0492	0	0218	0	0011	0	-0097	0	0108	0
C112	.7047	5	.6304	3	.2999	1	2197	0	0661	0	0152	0	-0104	0	-0097	0	0013	0
C113	.9784	5	.6462	2	.2177	1	2477	0	0323	0	0137	0	0013	0	-0043	0	0081	0
C114	.1210	5	.6383	3	.1965	1	2321	0	0524	0	0157	0	0036	0	0033	0	-0117	0
C115	.1794	5	.5501	2	.1825	1	1505	0	0569	0	0166	0	0004	0	0052	0	0054	0
C116	.0909	5	.4889	2	.2943	1	1688	0	0561	0	0107	0	0049	0	-0081	0	-0174	0
C117	.1126	5	.5610	3	.3263	1	2288	0	0570	0	0195	0	-0010	0	-0207	0	0042	0
C118	.2246	6	.5585	3	.3677	1	2974	0	0822	0	0173	0	-0110	0	-0325	0	0084	0
C119	.3146	5	.4863	3	.3762	1	1730	0	0941	0	0213	0	0072	0	-0116	0	0031	0
C120	.2962	5	.4150	3	.3445	1	2342	0	0602	0	0224	0	0150	0	0151	0	0282	0
C121	.1835	5	.4133	3	.3025	1	1358	0	0676	0	0186	0	0197	0	-0068	0	0245	0
C201	.0792	5	.1244	2	.4877	1	1673	0	0424	0	0110	0	-0021	0	-0111	0	-0234	0
C202	.0842	5	.2232	2	.4829	1	1803	0	0267	0	0148	0	0009	0	-0053	0	-0038	0
C203	.1921	5	.2347	2	.4351	1	2188	0	0427	0	0113	0	0039	0	-0051	0	-0174	0
C204	.3321	5	.1711	2	.4469	1	1943	0	0384	0	0120	0	-0028	0	-0049	0	0004	0
C205	.2551	5	.0979	2	.4812	1	1867	0	0296	0	0129	0	-0003	0	-0014	0	-0141	0
C206	.3517	5	.1148	2	.5319	1	1622	0	0285	0	0146	0	0027	0	-0102	0	-0040	0
C207	.5282	5	.1255	2	.5125	1	1814	0	0337	0	0148	0	0036	0	-0108	0	0004	0
C208	.4561	5	.2100	2	.4866	1	1807	0	0331	0	0093	0	0006	0	0009	0	-0100	0
C209	.3459	5	.2169	2	.5365	1	1389	0	0340	0	0124	0	0003	0	-0014	0	-0068	0
C210	.1759	5	.2589	2	.5318	1	1838	0	0300	0	0122	0	-0018	0	0003	0	-0069	0
C211	.0770	5	.2383	3	.5802	1	2124	0	0582	0	0142	0	-0089	0	0096	0	-0162	0
C212	.1836	5	.3582	3	.5268	1	2304	0	0376	0	0240	0	-0022	0	-0065	0	0100	0
C213	.4467	5	.2437	2	.5838	1	2220	0	0316	0	0122	0	-0017	0	-0042	0	-0128	0
C214	.5916	5	.2078	2	.5928	1	2606	0	0407	0	0144	0	0021	0	-0164	0	-0057	0
C215	.6552	5	.1431	2	.5551	1	1948	0	0416	0	0164	0	-0012	0	-0074	0	0094	0
C216	.5683	5	.2788	2	.4675	1	1891	0	0357	0	0112	0	0014	0	-0016	0	-0076	0
C217	.5998	5	.3561	2	.4937	1	2580	0	0417	0	0178	0	0000	0	0125	0	-0274	0
C218	.7098	6	.4155	2	.4744	1	2884	0	0416	0	0209	0	0015	0	0030	0	-0221	0
C219	.7913	5	.3990	2	.4300	1	2326	0	0609	0	0192	0	0133	0	0025	0	-0220	0
C220	.7623	5	.3226	2	.4034	1	2210	0	0560	0	0146	0	0050	0	0017	0	0041	0
C221	.6519	5	.2635	2	.4222	1	2170	0	0442	0	0117	0	0030	0	0025	0	-0135	0

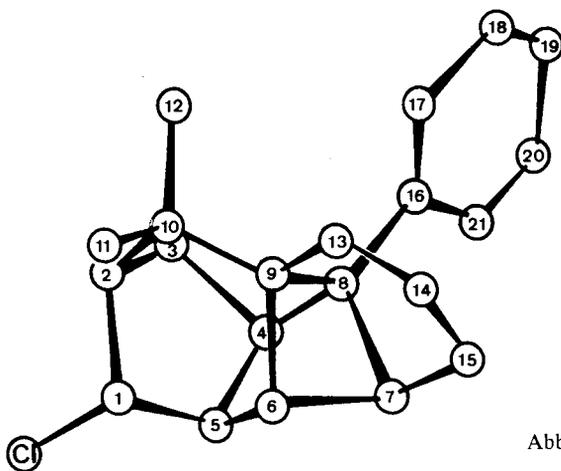


Abb. 1. Struktur des 2:1-Adduktes 17 (Molekül 2)

Tab. 6. Abstände und Winkel im 2:1-Addukt 17

a) Abstände (\AA) $\sigma = \pm 0.004 \text{\AA}$ für C-C1; $\pm 0.005 - 0.006 \text{\AA}$ für C-C

	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
C1-C1	1.827	1.824	C8-C9	1.584	1.594
C1-C2	1.535	1.529	C8-C16	1.510	1.495
C1-C5	1.515	1.510	C9-C10	1.554	1.537
C2-C3	1.538	1.547	C9-C13	1.508	1.516
C2-C10	1.556	1.554	C10-C11	1.549	1.536
C3-C4	1.527	1.534	C10-C12	1.535	1.536
C4-C5	1.575	1.575	C13-C14	1.307	1.325
C4-C8	1.546	1.546	C14-C15	1.488	1.494
C5-C6	1.530	1.537	C16-C17	1.392	1.391
C6-C7	1.549	1.550	C16-C21	1.403	1.389
C6-C9	1.574	1.578	C17-C18	1.391	1.385
C7-C8	1.578	1.571	C18-C19	1.350	1.367
C7-C15	1.512	1.521	C19-C20	1.376	1.380
			C20-C21	1.407	1.379

b) Winkel $\sigma = \pm 0.3^\circ$

C1-C1-C2	109.7	111.0	C9-C8-C16	127.3	125.8
C1-C1-C5	110.4	110.2	C6-C9-C8	81.8	81.7
C2-C1-C5	102.9	103.5	C6-C9-C10	115.3	116.3
C1-C2-C3	101.1	101.3	C6-C9-C13	109.0	108.3
C1-C2-C10	108.3	107.4	C8-C9-C10	119.7	119.6
C3-C2-C10	109.9	109.6	C8-C9-C13	111.3	111.2
C2-C3-C4	102.2	101.8	C10-C9-C13	115.0	115.0
C3-C4-C5	105.4	105.2	C2-C10-C9	108.8	109.5
C3-C4-C8	110.6	111.1	C2-C10-C11	109.6	109.5
C5-C4-C8	99.7	99.9	C2-C10-C12	108.4	107.6
C1-C5-C4	105.0	105.4	C9-C10-C11	109.6	110.1
C1-C5-C6	109.7	109.4	C9-C10-C12	113.4	112.8
C4-C5-C6	98.7	98.8	C11-C10-C12	107.0	107.4
C5-C6-C7	102.2	101.9	C9-C13-C14	120.2	119.7
C5-C6-C9	103.5	102.5	C13-C14-C15	118.8	119.3
C7-C6-C9	86.7	87.0	C7-C15-C14	110.9	110.3
C6-C7-C8	82.8	83.3	C8-C16-C17	123.0	123.6
C6-C7-C15	114.5	114.2	C8-C16-C21	116.2	118.5
C8-C7-C15	113.7	113.8	C17-C16-C21	120.8	117.9
C4-C8-C7	101.4	101.2	C16-C17-C18	120.4	120.3
C4-C8-C9	101.3	100.7	C17-C18-C19	119.6	121.0
C4-C8-C16	116.6	117.1	C18-C19-C20	120.6	119.6
C7-C8-C9	85.4	85.7	C19-C20-C21	122.3	119.7
C7-C8-C16	118.4	120.1	C16-C21-C20	116.3	121.6

„block-diagonal least-squares Methode“ verfeinert. Der endgültige *R*-Wert, basierend auf 2253 Reflexen mit $\Theta \leq 18^\circ$, beträgt 0.08. Es befinden sich zwei enantiomere Moleküle in der asymmetrischen Einheit, zwischen denen keine bemerkenswerten geometrischen Unterschiede bestehen. Die endgültigen Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel befinden sich in Tab. 5 und 6. Das Enantiomere 17'' ist in Abb. 1 dargestellt*).

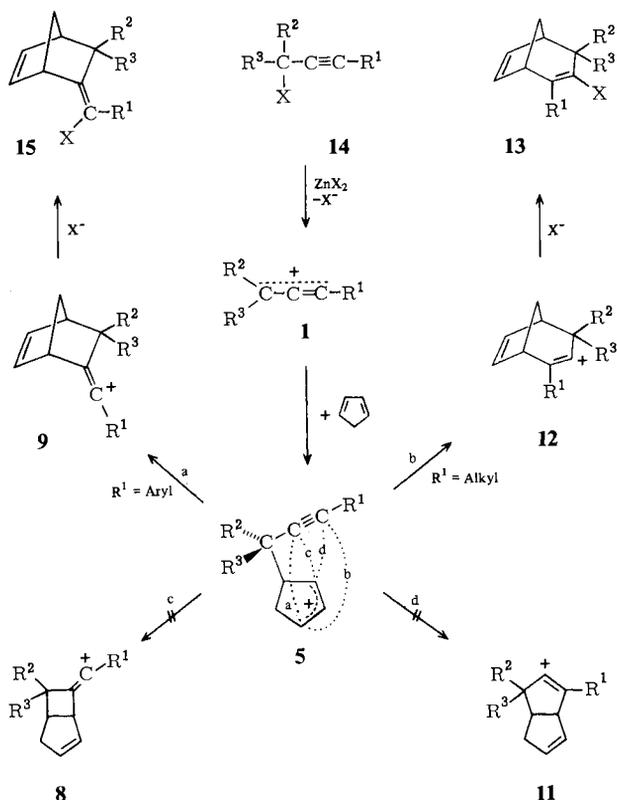
c) Diskussion

Angehts der geringen Stabilität von Vinyl-Kationen¹⁵⁾ ist es zunächst überraschend, daß bei diesen Versuchen vorwiegend die von **9** und **12** abgeleiteten Vinylhalo-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50190, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

genide **13** und **15** gefunden werden. Eine Erklärung dafür findet sich in Schema 2. Das primär gebildete Allenyl-Kation **1** wird von Cyclopentadien zunächst am sp^2 -Kohlenstoff, der Position mit dem größten LUMO-Koeffizienten, angegriffen¹⁶⁾. Dabei resultiert das Cyclopentenyl-Kation **5**. Wie durch die gepunkteten Linien in Formel **5** (Schema 2) angedeutet ist, muß nun jeder weitere Bindungsschluß zu einem Vinyl-Kation führen. Wird die Reaktion von **1** mit Cyclopentadien durch Grenzorbital-Wechselwirkungen determiniert, ist somit der Zugang zu den energetisch günstigen Allyl-Kationen **6** und **7** versperrt.

Schema 2



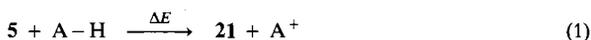
Während bei der Addition von X^- an **12** nur ein Produkt (**13**) entstehen kann, sind als Folgeprodukte von **9** zwei (*E*)-(*Z*)-isomere Vinylhalogenide denkbar. Tab. 1 zeigt, daß fast ausschließlich die (*E*)-Vinylhalogenide **15** gefunden werden, die durch Angriff des Halogenids auf die sterisch weniger abgeschirmte Seite des Vinyl-Kations entstehen. Lediglich im Fall $R^2 = H$, $R^3 = Ph$ wurde die Bildung beider Isomeren beobachtet. Sterische Kontrolle bei der Addition von Nucleophilen an Vinyl-Kationen wurde früher bereits bei der Addition von Chlorwasserstoff an Alkine beobachtet¹⁷⁾.

Eine alternative Entstehungsweise für **15** – Isomerisierung der Propargylhalogenide zu Allenylhalogeniden und anschließende Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien – kann ausgeschlossen werden, da Allen erst bei 200 °C mit Cyclopentadien reagiert¹⁸. Außerdem erhielten wir beim Versuch der Umsetzung von **14a** und **b** mit Cyclopentadien die Allene **16a** und **b** (Tab. 1), die unter unseren Reaktionsbedingungen nicht mit Cyclopentadien reagierten.

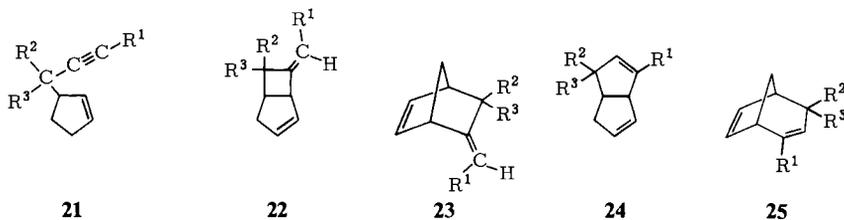
Warum werden von den vier Cyclisierungsmöglichkeiten a – d, die in Schema 2 formuliert sind, nur entweder a oder b realisiert? Da alle fraglichen Reaktionen vom gleichen Edukt **5** ausgehen, sollten die relativen Stabilitäten der Vinyl-Kationen die energetische Abstufung der Übergangszustände widerspiegeln. Das Problem reduziert sich damit auf die Ermittlung der relativen Energie der Carbenium-Ionen **8**, **9**, **11** und **12**. Ein direkter Vergleich quantenmechanisch errechneter Energieinhalte ist dazu nicht geeignet, da zuverlässige Verfahren für Teilchen dieser Größenordnung zu aufwendig sind. Außerdem erhielte man dabei relative Gasphasenstabilitäten, die für das Verhalten in Lösung nicht repräsentativ sind. Wir verwenden daher ein anderes Verfahren, das auf Kraftfeldberechnungen der Grundkörper sowie auf experimentellen oder berechneten Gasphasenstabilitäten von Modell-Carbenium-Ionen beruht und außerdem die Einbeziehung von empirischen Solvatationseffekten ermöglicht.

Abschätzung der relativen Energie von Carbenium-Ionen

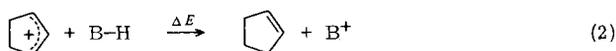
Wie sich später zeigen wird, ist es für die Diskussion günstiger, als Bezugspunkt nicht eines der Vinyl-Kationen **8**, **9**, **11** oder **12** zu wählen, sondern deren gemeinsame Vorstufe **5**. Der Energieunterschied zwischen **5** und einem beliebigen Carbenium-Ion A^+ läßt sich nach Gl. (1) bestimmen, wenn ΔE sowie der Unterschied der Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe $A-H$ und **21** bekannt sind.



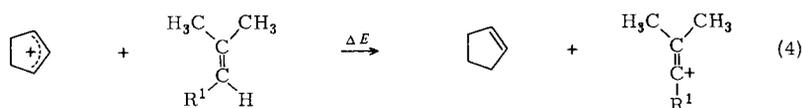
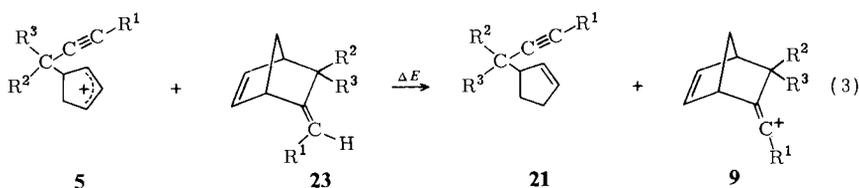
Die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe **21** und **22** – **25** ($A-H$) ermittelten wir mit Allingers Kraftfeldmethode MM 1^{19,20}. Da Variation von $R^1 - R^3$ die relative Energie von **21** – **25** nicht wesentlich beeinflussen sollte, führten wir die Rechnungen nur für $R^1 - R^3 = H$ durch.



Die kationische Stabilisierungsenergie ΔE (= Reaktionsenthalpie von Gl. 1) bestimmten wir aus der Modellreaktion (2). Dabei werden die Carbenium-Ionen **5** und A^+ durch einfache, ähnlich strukturierte Carbenium-Ionen (B^+) ersetzt, deren Bildungswärmen aus Gasphasenexperimenten oder zuverlässigen Berechnungen bekannt sind. Zur Aufrechterhaltung der Stöchiometrie werden gleichzeitig die Kohlenwasserstoffe $A-H$ durch $B-H$ ersetzt.

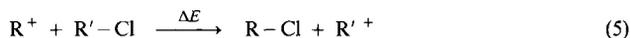


Dieses Vorgehen soll an einem Beispiel erläutert werden. Gl. (3), die Gl. (1) entspricht, dient zur Ermittlung der relativen Energie von **5** und **9**. Den Energieunterschied zwischen **21** und **23** erhält man aus Kraftfeld-Rechnungen, und als Modellreaktionen zur Bestimmung von ΔE verwenden wir Gl. (4) (\cong Gl. 2), die nur noch Teilchen mit bekannten Bildungswärmen enthält. Das Propargylcyclopentenyl-Kation **5** ist hier durch das unsubstituierte 2-Cyclopentenyl-Kation ersetzt, und Carbenium-Ion **9** wird durch ein ähnlich substituiertes Vinyl-Kation ersetzt.



Tab. 7 zeigt die Modellsysteme, die für die anderen Carbenium-Ionen (**8**, **11**, **12**) verwendet wurden und die damit erhältlichen Stabilisierungsenergien ΔE . Aus den Bildungswärmen von **21**–**25** sowie den ΔE -Werten erhält man nun die Energieunterschiede zwischen **5** und A^+ in der Gasphase (Tab. 7, vorletzte Spalte).

Arnett und Petro²⁴) haben kürzlich Dissoziationsenergien von Alkylhalogeniden in verschiedenen Solventien kalorimetrisch bestimmt. Sie beobachteten dabei, daß der für Gl. (5) ermittelte ΔE -Wert in Methylchlorid-Lösung nur etwa halb so groß ist wie in der Gasphase.



Wir können dieser Erfahrung Rechnung tragen, indem wir den aus Gl. (2) für die Gasphase berechneten ΔE -Wert vor Einsetzen in Gl. (1) halbieren. Nun sollten wir relative Energiewerte erhalten, die für unser Lösungsmittelsystem repräsentativ sind (Tab. 7, letzte Spalte).

Tab. 7 zeigt, daß die Vinyl-Kationen **8**, **9**, **11** und **12** im Vergleich zum Allyl-Kation **5** energetisch keineswegs ungünstig sind. Zwar ist die Stabilisierung der positiven Ladung meist geringer (ΔE positiv), doch wirkt diesem Term die höhere Stabilität des zugehörigen Kohlenwasserstoffs entgegen ($\Delta\Delta H$, eine zusätzliche σ -Bindung). In Lösung, wo Solvatationseffekte die Unterschiede der kationischen Stabilisierungsenergien nivellieren, sind die bicyclischen Vinyl-Kationen fast durchwegs stabiler als das monocyclische Allyl-Kation **5**.

Tab. 7. Abschätzung der relativen Energie (kcal/mol) verschiedener Carbenium-Ionen in der Gasphase und in Lösung

Carbenium-Ion	R ¹	$\Delta\Delta H^{\ddagger}$ a)	B-H (ΔH_f^{\ddagger}) ^{b)}	B ⁺ (ΔH_f^{\ddagger}) ^{c)}	ΔE d)	Relative Stabilität (Gasphase) ^{e)} (Lösung) ^{f)}
8	H	-4.9	(CH ₃) ₂ C=CH ₂ (-4.3)	(CH ₃) ₂ C=CH ⁺ (234)	+45.8	+41
	CH ₃	-4.9	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₃ (-10.1)	(CH ₃) ₂ C=C ⁺ CH ₃ (205)	+22.6	+18
	Ph	-4.9	(CH ₃) ₂ C=CHPh (19.9)	(CH ₃) ₂ C=C ⁺ Ph (209)	-3.4	-8
9	H	-19.4	(CH ₃) ₂ C=CH ₂ (-4.3)	(CH ₃) ₂ C=CH ⁺ (234)	+45.8	+26
	CH ₃	-19.4	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₃ (-10.1)	(CH ₃) ₂ C=C ⁺ CH ₃ (205)	+22.6	+3
	Ph	-19.4	(CH ₃) ₂ C=CHPh (19.9)	(CH ₃) ₂ C=C ⁺ Ph (209)	-3.4	-23
11	H	-28.8	Cyclopenten (8.2)	1-Cyclopentenyl (255)	+54.3	+25
	CH ₃	-28.8	1-Methyl-1-cyclopenten (-0.6)	2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl (240)	+48.1	+19
	Ph	-28.8	1-Methyl-1-cyclopenten (-0.6)	2-Methyl-1-cyclopenten-1-yl (240)	+48.1	+19
12	H	-28.4	Cyclohexen (-1.1)	1-Cyclohexen-1-yl (236)	+44.6	+16
	CH ₃	-28.4	1-Methyl-1-cyclohexen (-10.3)	2-Methyl-1-cyclohexen-1-yl (222)	+39.8	+11
	Ph	-28.4	1-Methyl-1-cyclohexen (-10.3)	2-Methyl-1-cyclohexen-1-yl (222)	+39.8	+11

a) $\Delta\Delta H = \Delta H_f^{\ddagger}(A-H) - \Delta H_f^{\ddagger}(21)$ berechnet mit MM 1 für R¹-R³ = H; $\Delta H_f^{\ddagger}(21)$, R¹-R³ = H) = 60.9 kcal/mol; siehe Text. - b) Lit. 21). -
 c) Lit. 22). - d) Aus Gl. (2); ΔH_f^{\ddagger} (Cyclopenten) = 8.2 kcal/mol; Lit. 21); ΔH_f^{\ddagger} (2-Cyclopentenyl-Kation) = 200.7 kcal/mol; Lit. 23). - e) $\Delta\Delta H + \Delta E$.
 - f) $\Delta\Delta H + 0.5 \Delta E$.

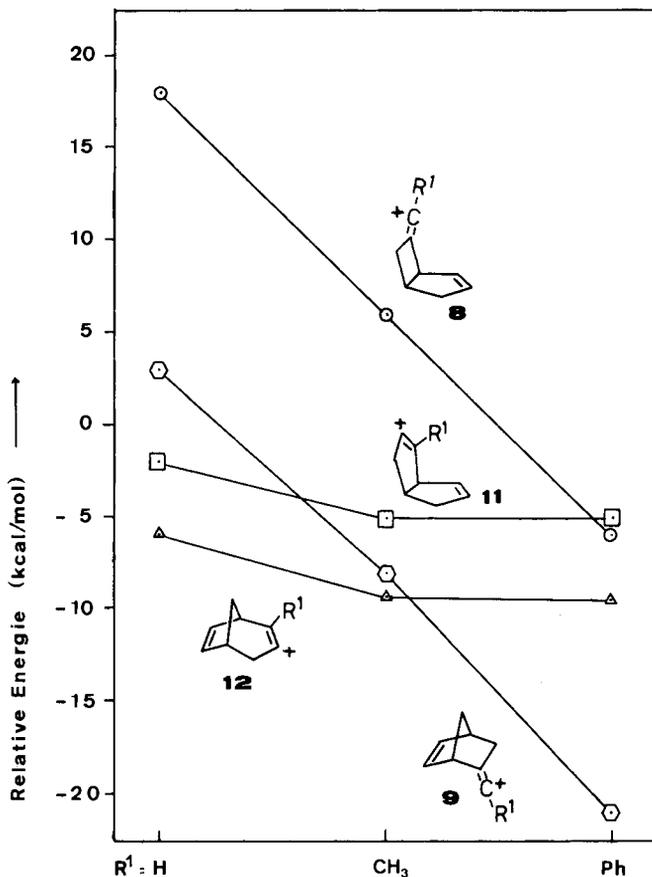


Abb. 2. Relative Stabilität einiger Vinyl-Kationen in Lösung (Nulllinie: 5)

Abb. 2 zeigt den Einfluß des Substituenten R^1 auf die relative Stabilität der verschiedenen Vinyl-Kationen. Die Kationen **8** und **11** sind bei keinem Substitutionsmuster besonders attraktiv. Während **8** an der Ringspannung des [3.2.0]-Bicyclus leidet, ist **11** wegen der starken Abwinkelung des Vinyl-Kation-Fragments ungünstig.

Im Fall $R = H$ ist der Bicyclus **12** am stabilsten (Abb. 2). Daher liefern Allenyl-Kationen $H\overset{+}{C}=C=CR_2$ mit Cyclopentadien Folgeprodukte von **12** (Abschnitt 3). Für $R = CH_3$ sind **9** und **12** etwa gleich stabil. **9** enthält ein lineares Vinyl-Kation-Fragment, wird aber durch die größere Ringspannung destabilisiert. **12** leitet sich vom stabileren Kohlenwasserstoff ab, doch ist am kationischen Zentrum eine Abwinkelung erforderlich. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß **12** bevorzugt gebildet wird. Ein Substituent $R^1 = Ph$ stabilisiert das Vinyl-Kation **9** so stark, daß die größere Ringspannung des [2.2.1]-Bicyclus überkompensiert wird und ausschließlich von **9** abgeleitete Produkte gefunden werden.

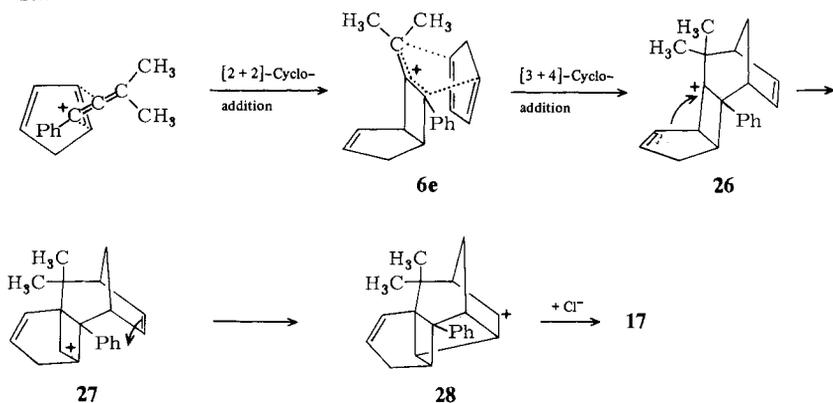
„Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an CC-Mehrfachbindungen können nur dann zu 1:1-Produkten führen, wenn die Edukte rascher dissoziieren als die Produkte“²⁵). In Einklang mit dieser Voraussage liefern die oben diskutierten Reaktionen als 1:1-Produkte ausschließlich die langsam dissoziierenden Vinylhalogenide **13** und **15**. Würden sich Allenyl-Kationen **1** mit Cyclopentadien unter Bildung von **6** oder **7** vereinigen, könnten nach obigem Postulat keine davon abgeleiteten 1:1-Produkte isoliert werden, weil Allylhalogenide rascher dissoziieren als entsprechend substituierte Propargylhalogenide²⁶). Diese Erwartung wird durch das Auffinden von **17** bestätigt.

Bildungsmechanismus des 2:1-Produkts **17**

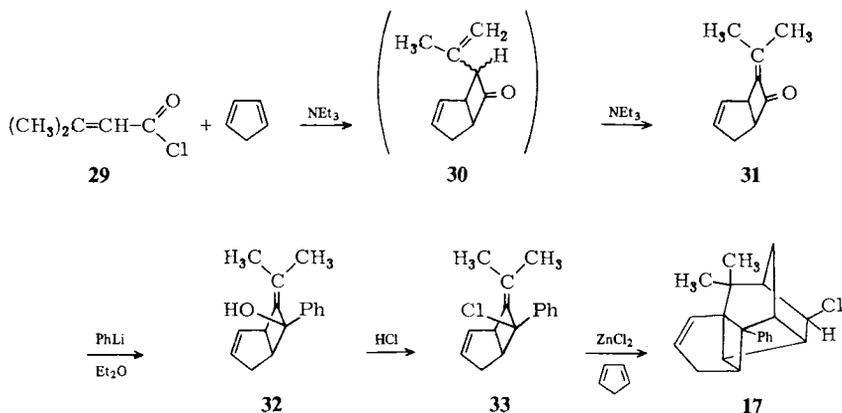
Der erste Schritt des mechanistischen Vorschlags in Schema 3 ist eine [2 + 2]-Cycloaddition des Allenyl-Kations **1** an Cyclopentadien unter Bildung des Allyl-Kations **6e**. Dieser Schritt entspricht den bekannten Cycloadditionen von Ketenen an 1,3-Diene²⁷). **6e** kann aus den erwähnten Gründen nicht irreversibel durch Halogenid-Ionen abgefangen werden und reagiert mit weiterem Cyclopentadien unter [3 + 4]-Cycloaddition²⁾ zu dem Brückenkopfcarbenium-Ion **26**. 1,2-Alkylverschiebung, möglicherweise über ein Cyclopropylcarbinyl-Kation, liefert **27**, das durch π -Cyclisierung in das pentacyclische Carbenium-Ion **28** übergeht. Modelle zeigen, daß das kationische Zentrum und die Doppelbindung in **27** so nahe benachbart sind, daß dieses Ion möglicherweise keine Zwischenstufe darstellt, so daß 1,2-Alkylverschiebung und π -Cyclisierung konzertiert verlaufen könnten. Kombination von **28** mit einem Chlorid-Ion liefert schließlich das sekundäre Alkylchlorid **17**, das langsamer dissoziiert als **14e** und daher als Reaktionsprodukt „erlaubt“ ist²⁵).

Wir können ausschließen, daß das tetracyclische Carbenium-Ion **26** durch [2 + 2]-Cycloaddition des Vinyl-Kations **12** mit Cyclopentadien entsteht, weil hierbei eine andere Regioselektivität zu erwarten wäre. Die Doppelbindung in **26** und folglich auch im Produkt **17** müßte eine andere Position einnehmen.

Schema 3



Der in Schema 3 vorgeschlagene Mechanismus läßt sich durch Erzeugung des Allyl-Kations **6e** in Gegenwart von Cyclopentadien prüfen. Aus 3-Methyl-2-butenoylchlorid (**29**), Cyclopentadien und Triethylamin erhielten wir über intermediäres Isopropenylketen²⁸ ein Gemisch der Bicyclo[3.2.0]heptenone **30** und **31**, das sich bei Raumtemperatur innerhalb von einigen Tagen vollständig in **31** umwandelte. Addition von Phenyllithium ergab den Allylalkohol **32**, der beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Pentan in das leicht zersetzliche Allylchlorid **33** überging. Die Zinkchlorid-katalysierte Umsetzung von **33** mit Cyclopentadien lieferte schließlich bei -60°C den Pentacyclus **17** mit 52% Ausbeute. Dieser Befund stützt die in Schema 3 formulierte [2 + 2]-Cycloaddition des Allenyl-Kations **1** mit Cyclopentadien.



Möglicherweise liefert der erste Reaktionsschritt in Schema 3 auch eine Erklärung für den hohen Prozentsatz an Oligomeren bzw. Polymeren, von denen die 1:1-Produkte der Tab. 1 stets begleitet sind. Es ist denkbar, daß aus **1** und Cyclopentadien neben **5** und seinen Folgeprodukten (Grenzorbitalkontrolle) auch die thermodynamisch stabilen Allyl-Kationen **6** und **7** gebildet werden, die nun nicht durch Halogenid-Ionen abgefangen werden können, sondern als Initiatoren der kationischen Polymerisation fungieren.

3. Silbertrifluoracetat-initiierte Reaktionen von Propargyl- und Allenylhalogeniden mit Cyclopentadien

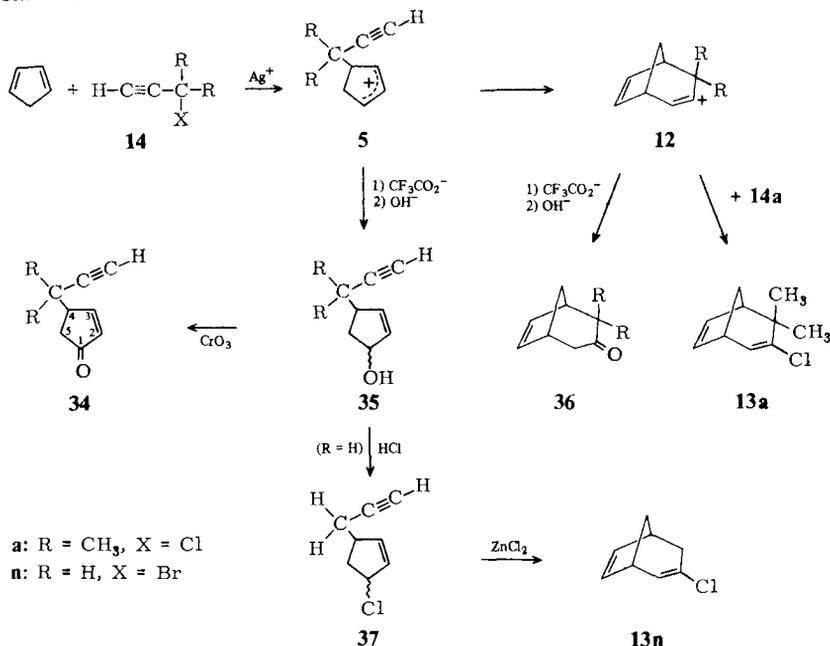
In Schema 2 wurde die Bildung der Vinyl-Kationen **9** und **12** durch einen zweistufigen Mechanismus mit **5** als Zwischenstufe erklärt. Ein konzertierter Mechanismus, bei dem im Übergangszustand die Bindung zum sp^2 -Kohlenstoff des Allenyl-Kations weiter fortgeschritten ist als die zweite Bindung, ist mit den obigen Befunden ebenfalls zu vereinbaren. Außerdem wurde bisher **2** als potentielle Vorstufe von **12** nicht diskutiert. Die Anwendung von Hoffmanns Silbertrifluoracetat-Methode^{1,29} lieferte zusätzliche Informationen zur Beantwortung dieser Fragen.

Propargylhalogenide

Behandelt man eine Lösung von Propargylbromid (**14n**) und Cyclopentadien in Pentan bei 0°C mit Silbertrifluoracetat, erhält man nach Hydrolyse mit ethanolischem Kaliumhydroxid mit 46% Ausbeute ein Gemisch aus 85% **35n** (Diastereomerengemisch) und 15% **36n**. In gleicher Weise entstehen aus 3-Chlor-3-methyl-1-butin (**14a**) und Cyclopentadien 28% **35a** (Diastereomerengemisch), 35% **36a** und 37% **13a** in einer Gesamtausbeute von 50%. Neben einer vernachlässigbar geringen Menge an höhermolekularen Produkten wurden nur 2-Propin-1-ol bzw. 2-Methyl-3-butin-2-ol als Nebenprodukte gefunden (Abfangen intermediärer Allenyl-Kationen durch das Trifluoracetat-Ion).

Die Stereoisomerengemische der Alkohole **35** wurden durch Chromtrioxid-Oxidation zu den stereochemisch einheitlichen Ketonen **34** identifiziert. Im ¹H-NMR-Spektrum von **34** absorbiert der Vinylwasserstoff 3-H als Doppeldublett, womit die Stellung des Propargylrests in 4-Position bewiesen ist. Die spektroskopischen Daten der Ketone **36a**³⁰⁾ und **36n**³¹⁾ stimmen mit Literaturdaten überein, und die Identifizierung von **13a** wurde bereits im Abschnitt 2 erläutert.

Schema 4



Diese Befunde lassen sich einfach mit dem in Schema 4 vorgeschlagenen Mechanismus erklären. Aus Cyclopentadien und Allenyl-Kation bildet sich zunächst das Propargylcyclopentenyl-Kation **5**, das entweder zu **12** cyclisiert oder von Trifluoracetat unter Bildung von Trifluoressigsäure-allylestern abgefangen wird, deren Hydrolyse die Cyclopentenole **35** ergibt. Das Vinyl-Kation **12** liefert mit Trifluoracetat einen Vinyl-

ester, aus dem die Ketone **36** hervorgehen. Alternativ kann **12** von **14a** ein Chlorid-Ion abstrahieren, wobei das Vinylchlorid **13a** sowie das 3,3-Dimethylallenyl-Kation entstehen. Die entsprechende Reaktion von **12** mit Propargylbromid (**14n**) wird nicht beobachtet, weil hierbei das energetisch ungünstige unsubstituierte Allenyl-Kation entstehen müßte. Die Bildung von **13a** kann verhindert werden, indem die Konzentration an **14a** durch langsames Zutropfen zu den anderen Komponenten klein gehalten wird.

Warum werden hier, anders als bei den in Abschnitt 2 beschriebenen Versuchen, auch Abfangprodukte von **5** isoliert? Arbeitet man unter Zinkhalogenid-Katalyse, werden eventuell auftretende 2-Cyclopentenylhalogenide durch die Lewis-Säure reionisiert, so daß sie in die thermodynamisch stabileren Vinylhalogenide **13** und **15** umlagern. Bei den Silbertrifluoracetat-initiierten Reaktionen wird dagegen keine zusätzliche Lewis-Säure verwendet, so daß die aus **5** und dem Trifluoracetat-Ion in Pentan anfallenden Allyltrifluoracetate unter den Reaktionsbedingungen kinetisch stabil sind. Diese Erklärung ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß das durch Behandeln von **35n** mit Chlorwasserstoff in Pentan erhaltene **37** unter Zinkchlorid-Katalyse bei -60°C in das Vinylchlorid **13n** übergeht.

Obwohl alle bisher beschriebenen Versuche für den in Schema 2 und 4 formulierten stufenweisen Cycloadditionsmechanismus sprechen, ist uns ein definitiver Beweis nicht gelungen. Beim Behandeln von **37** mit Silbertrifluoracetat und nachfolgender Hydrolyse erhielten wir nämlich nicht ein Gemisch aus **35n** und **36n**, wie in Schema 4 beschrieben, sondern ausschließlich die Alkohole **35n**. Offensichtlich führt die Reaktion von **37** mit AgCF_3CO_2 zu einem anderen Ionenpaar $5/\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ als die in Schema 4 beschriebene Reaktion, so daß die Zusammensetzung der Folgeprodukte unterschiedlich ist³².

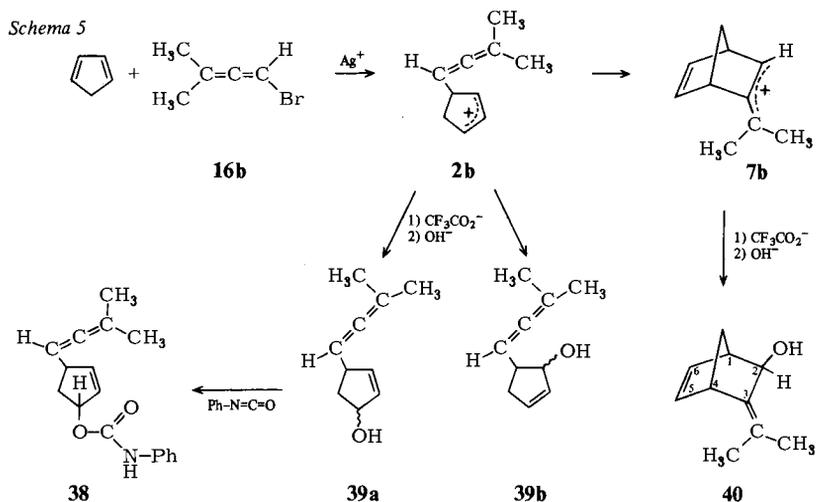
1-Brom-3-methyl-1,2-butadien

Anders als die Propargylhalogenide **14a** und **n** liefert das Allenylbromid **16b** bei der Silbertrifluoracetat-initiierten Umsetzung mit Cyclopentadien eine große Menge an Polymeren, und es konnten nur insgesamt 15% an 1:1-Produkten isoliert werden. Durch Säulenchromatographie erhielt man ein Gemisch der Cyclopentenole **39a, b** mit einer Spur **35a** und das Norbornenol **40** im Verhältnis 83:17.

39a und **b** können aufgrund der OH-Absorption bei 3320, einer schwachen Allenbande bei 1970 cm^{-1} sowie der Lage der Methylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ ($\delta = 1.6-1.7$) als Allenylcyclopentenole identifiziert werden. Da eine vollständige Trennung nicht gelungen ist, wurde das Hauptprodukt, *trans*-**39a**, als Phenylurethan **38** aus dem Gemisch abgetrennt und als solches identifiziert.

40 ließ sich durch die Ähnlichkeit seiner NMR-Spektren mit denen von **15** (Tab. 3, 4) leicht identifizieren. Singulets bei $\delta = 1.70$ und 1.75 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weisen auf zwei an einer Doppelbindung befindliche Methylgruppen hin. Während 1-H ($\delta = 2.80$) eine ähnliche chemische Verschiebung aufweist wie in den Norbornenen **15**, ist 4-H ($\delta = 3.32$) in **40** um etwa 0.5 ppm stärker abgeschirmt als in **15e-h**, wie für den Austausch von Chlor gegen Methyl an der exocyclischen Doppelbindung zu erwarten (vgl. auch **15k,l** \rightarrow **15m**, Tab. 3). Das zur OH-Gruppe geminale Proton koppelt nur sehr schwach mit 1-H und absorbiert daher als verbreitertes Singulett, woraus seine *endo*-Position hervorgeht.

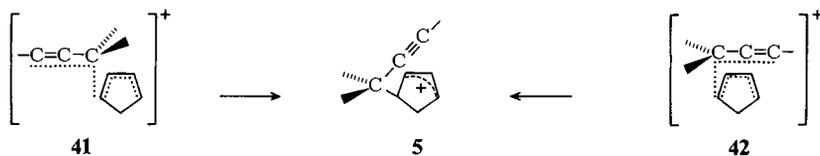
14a und **16b**, beide potentielle Vorstufen des 3,3-Dimethylallenyl-Kations, liefern somit unter identischen Reaktionsbedingungen ein völlig unterschiedliches Produktspektrum. Ionenpaareffekte sind vermutlich dafür verantwortlich, daß Cyclopentadien bevorzugt an der Position des Allenyl-Kations angreift, an der Halogenid austritt. Ähnliche Effekte haben wir früher bei der Addition niedrig substituierter Allenyl-Kationen an Styrol beobachtet³⁹⁾.



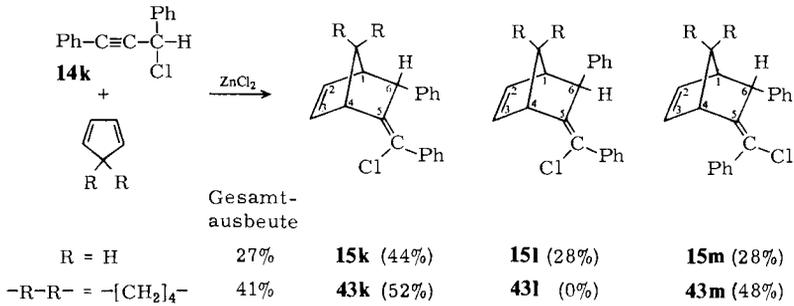
In Schema 5 formulieren wir das Cyclopentenyl-Kation **2b** als gemeinsame Vorstufe von **7b** und **39**, können aber die Bildung von **7b** durch konzertierte Cycloaddition nicht ausschließen. Wenn auch die Ergebnisse der Umsetzung von **16b** wegen der niedrigen Ausbeute mit Vorsicht zu interpretieren sind, läßt sich doch die Entstehung von **12** durch Cyclisierung von **2** eindeutig widerlegen. Nähme man in Schema 4 **2** als Vorstufe von **12** an, müßte die Cyclisierung von **2** viel rascher sein als die Abfangreaktion mit Trifluoracetat. Diese Hypothese läßt sich nun ausschließen, weil nach Schema 5 die Cyclopentenoile **39** als Abfangprodukte von **2** isoliert werden, ohne daß gleichzeitig Folgeprodukte von **12** auftreten.

4. Übergangszustand der Cycloadditionsreaktionen

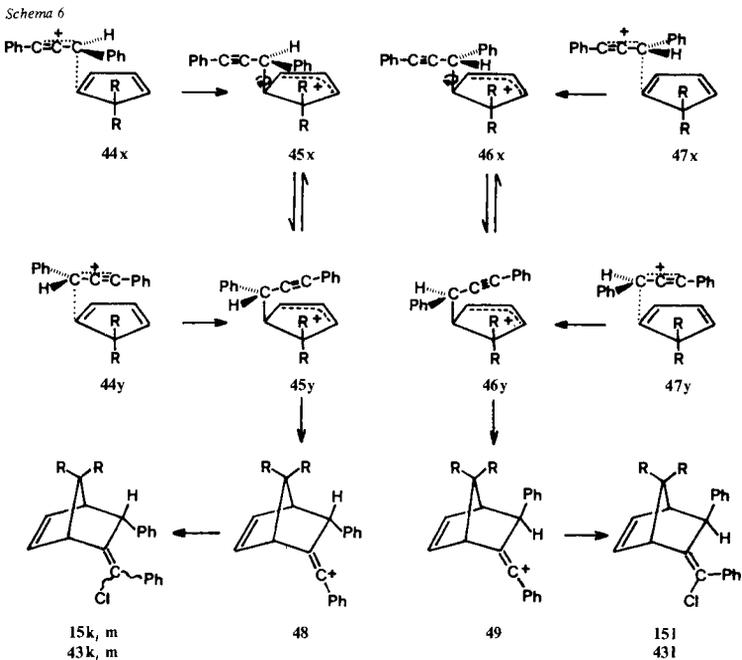
Durch die bisherigen Untersuchungen wurde **5** als Vorstufe von **9** und **12** sehr wahrscheinlich gemacht. Es stellt sich daher die Frage, ob **5** über einen kompakten oder gedehnten Übergangszustand gebildet wird. Die Orientierungskomplexe **41** und **42**, idealisierte Grenzfälle der verschiedenen Annäherungsmöglichkeiten, werden dabei als Modelle für die Übergangszustände angesehen.



Wir analysierten dieses Problem durch Vergleich der Additionsprodukte des 1,3-Diphenylallenyl-Kations an Cyclopentadien und Spiro[4.4]nona-1,3-dien, das wir als 5,5-disubstituiertes Cyclopentadien betrachten.



Wie in Tab. 1 gezeigt wurde, liefert die Zinkchlorid-katalysierte Umsetzung von **14k** mit Cyclopentadien die drei Additionsprodukte **15k**, **l** und **m**. Unter den gleichen Bedingungen erhält man mit dem Spiro[4.4]nona-1,3-dien nur zwei 1:1-Produkte, **43k** und **m**. Die Strukturzuordnung dieser beiden Isomeren gelang durch Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektren von **15k** und **m**. Die Einführung des Spiranrings verschiebt die Signale der Brückenkopfwasserstoffe um jeweils 0.3 – 0.4 ppm zu höherem Feld, während sich die von 2-, 3- und 6-H in den einander entsprechenden Isomeren um maximal 0.05 ppm unterscheiden. In **43k** ist wie in **15k** ein Teil der Aromatenprotonen auffällig hochfeldverschoben.



In Schema 6 wird gezeigt, daß **15k,m** und **43k,m** entweder über den gedehnten Orientierungskomplex **44x** oder den kompakten Komplex **44y** entstehen können. Das Konformere **45x**, das aus **44x** hervorgeht, muß eine Rotation um die neu geknüpfte CC-Bindung eingehen, bevor es die Möglichkeit zur Cyclisierung hat. Dabei wird das Konformere **45y** durchlaufen, das auch direkt aus **44y** entstehen kann. In gleicher Weise kann das Vinylchlorid **15l** entweder aus dem Orientierungskomplex **47x** oder aus **47y** hervorgehen.

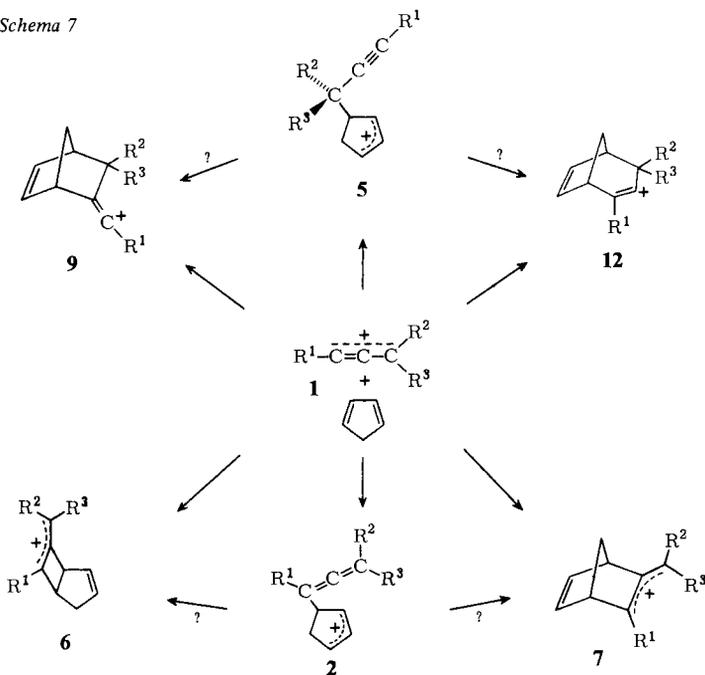
Nimmt man nun an, daß die Additionen über die gedehnten Orientierungskomplexe **44x** und **47x** verlaufen, sollte eine Vergrößerung von R (Cyclopentadien → Spirodien) zu einer Zunahme an l-Isomeren führen, da in **44x** wegen der Wechselwirkung zwischen R und Phenyl die sterische Behinderung stärker zunimmt als in **47x**. Das Gegenteil ist der Fall: Aus dem Spiro[4.4]nonadien erhält man ausschließlich die Vinylchloride **43k** und **43m**. Dies ist im Einklang mit einem kompakten Übergangszustand, weil nun Vergrößerung von R aus sterischen Gründen **44y** gegenüber **47y** begünstigt.

Die Frage, ob **45y** eine Delle im Energieprofil zwischen **44y** und **48** darstellt, muß wiederum unbeantwortet bleiben. Es ist durchaus denkbar, daß ein im nucleophilen Reaktionssystem stufenweiser Mechanismus im weniger nucleophilen Medium in einen konzertierten Mechanismus übergeht.

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

In Schema 7 sind alle Reaktionsmöglichkeiten von Allenyl-Kationen mit Cyclopentadien zusammengestellt, die im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen worden sind. Sechs der in Schema 1 angeführten Kombinationen wurden damit experimentell verifiziert. Von den verbleibenden fünf

Schema 7



Ionen sind **4**, **8**, **10** und **11** energetisch so ungünstig³⁴), daß wir deren Bildung auch bei anderer Substitution des Allenyl-Kations oder unter anderen Reaktionsbedingungen für unwahrscheinlich halten. Lediglich das Cyclopropylvinyl-Kation **3** liegt im Bereich des energetisch Möglichen und ist als potentielle Zwischenstufe weiterhin in Betracht zu ziehen.

Im allgemeinen werden Allenyl-Kationen primär am sp^2 -Kohlenstoff angegriffen (Grenzorbital-Kontrolle) und liefern über **5** die Vinyl-Kationen **9** ($R^1 = H, \text{Alkyl}$) oder **12** ($R^1 = \text{Aryl}$). Ein konzertierter Cycloadditionsmechanismus scheint unter gewissen Reaktionsbedingungen möglich, wird aber durch keines dieser Experimente zwingend gefordert. Der Einfachheit halber bevorzugen wir daher einen stufenweisen Cycloadditionsmechanismus, weil damit alle experimentellen Ergebnisse, auch die mit anderen cyclischen Dienen⁹) sowie mit acyclischen Dienen³⁵), durch einen einzigen Mechanismus erklärbar sind.

Erfolgt der nucleophile Angriff primär am sp -Kohlenstoff des Allenyl-Kations, erhält man **2** bzw. dessen Folgeprodukte **6** oder **7**, wobei wiederum nicht eindeutig zwischen einem stufenweisen oder konzertierten Cycloadditionsmechanismus unterschieden werden kann. In Übereinstimmung mit unseren Voraussagen²⁵) können 1:1-Additionsprodukte, die sich von den Allyl-Kationen **6** und **7** ableiten, nicht isoliert werden, wenn unter Lewis-Säure-Katalyse gearbeitet wird; hierbei entstehen nämlich Allylhalogenide, die spontane Folgereaktionen eingehen, weil sie rascher dissoziieren als die Propargylhalogenide, aus denen sie hervorgehen. Ist unter den Reaktionsbedingungen die Redissoziation der Primärprodukte allerdings nicht möglich, können auch Allylderivate isoliert werden.

Wir danken *D. Wilhelm*, *F. Schütz*, *C. Kaliba* und *B. Grubmüller* für Mitarbeit an diesem Projekt im Rahmen ihres organischen Fortgeschrittenenpraktikums bzw. Zulassungsarbeit (B. G.). Herrn Dr. *E. Wilhelm* danken wir für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, der *BASF AG* und der *Degussa AG* für Chemikalienspenden und schließlich der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und 3; innerhalb einer Gruppe sind die IR-Banden nach fallender Intensität geordnet. – ¹H-NMR-Spektren: JEOL JNM-C-60-HL und JEOL PMX-60. – ¹³C-NMR-Spektren: JEOL JNM-PS-100. – UV-Spektren: Leitz-Unicam SP 800. – Massenspektren: Varian MAT CH 4 und Varian MAT 311 A. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

I. Synthese der Propargyl- und Allenylhalogenide

1. Alkinole

Propargylalkohol und 2-Methyl-3-butin-2-ol wurden von der *BASF AG* erhalten.

2-Methyl-3-pentin-2-ol: Zu 800 ml Ammoniak gab man 0,5 g Eisen(III)-nitrat und anschließend bei –40 bis –50°C portionsweise 18,3 g (2,64 mol) Lithium, wobei man vor Zugabe eines neuen Stückes jeweils die Entfärbung der Lösung abwartete. Bei –50°C wurden dann 100,8 g (1,20 mol) 2-Methyl-3-butin-2-ol in 400 ml absol. Ether innerhalb von 1 h zugetropft und danach 1 h bei –40°C gerührt. Mit einem Tropftrichter *ohne* Druckausgleich (Vermeidung eines frühzeitigen Kontakts von NH₃ mit CH₃I) wurden dann bei –40°C 187,4 g (1,32 mol) Methyljodid in 300 ml absol. Ether zugetropft. Anschließend entfernte man die Kühlung und ließ das Ammoniak über Nacht verdampfen. Es wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt und dann langsam so lange Wasser zugetropft, bis der Feststoff aufgelöst war. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 150 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden dann mit 200 ml Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers

bei Normaldruck erhielt man 94–99 g (80–84%) 2-Methyl-3-pentin-2-ol als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 70–75°C/80 Torr (Lit.³⁶⁾ 75–77°C/15 Torr).

2-Methyl-3-hexin-2-ol konnte in gleicher Weise aus 2-Methyl-3-butin-2-ol (100.8 g, 1.20 mol), Lithiumamid (18.3 g Li, 2.64 mol) und Ethylbromid (144 g, 1.32 mol) mit 84% Ausb. dargestellt werden. Sdp. 65–68°C/35 Torr (Lit.³⁷⁾ 75°C/60 Torr bzw. 144°C/760 Torr).

2-Methyl-4-phenyl-3-butin-2-ol wurde aus Phenylacetylen und Aceton in Gegenwart von gepulvertem KOH mit 79% Ausb. erhalten³⁸). Schmp. 53–54°C (Lit.³⁸) 49–51°C).

3-Ethyl-1-phenyl-1-pentin-3-ol wurde in gleicher Weise aus Phenylacetylen und 3-Pentanon mit 76% Ausb. hergestellt. Farblose Flüssigkeit mit Sdp. 89–91°C/0.15 Torr. – IR (Film): 3360 (OH), 2950, 2920, 2860, 3040 (CH), 1490, 1600 (Aromaten-Gerüst), 760, 690 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.08 (t, *J* = 7 Hz; 6H, CH₃), 1.73 (q, *J* = 7 Hz; 4H, CH₂), 3.07 (s; 1H, OH), 7.1–7.5 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 188 (39%, M⁺), 160 (50), 159 (100).

4-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-3-butin-2-ol: Aus 2.80 g (115 mmol) Magnesium und 13.6 g (125 mmol) Bromethan wurde in 65 ml Ether das Grignard-Reagens bereitet. Dazu wurde eine Lösung von 11.5 g (87 mmol) 4-Methoxyphenylacetylen³⁹) in 40 ml Ether getropft und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Unter Kühlen (Eis) wurden 6.70 g (115 mmol) Aceton in 45 ml Ether tropfenweise zugesetzt, anschließend wurde 1.5 h bei Raumtemp. und 0.5 h unter Rückflußkochen gerührt, danach mit 200 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 11.0 g (66%) farblose Nadeln mit Schmp. 52–52.5°C (aus Petrolether). – IR (KBr): 3440 (OH), 3000, 2950, 2840 (CH), 1510, 1605 (Aromaten-Gerüst), 830 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.58 (s; 6H, CH₃), 2.81 (s; 1H, OH), 3.73 (s; 3H, OCH₃), 6.73 und 7.29 (AA'BB'-System mit *J*_{AB} = 9 Hz; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 190 (68%, M⁺), 175 (100), 172 (19).

C₁₂H₁₄O₂ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.58 H 7.31

4-(4-Bromphenyl)-2-methyl-3-butin-2-ol wurde in gleicher Weise durch Umsetzung von 4-Bromphenylethynylmagnesiumbromid mit Aceton in 40proz. Ausb. gewonnen. Grünlich schimmernde Nadeln mit Schmp. 50–50.5°C (Petrolether). – IR (KBr): 3400, 3250 (OH), 2980, 2930 (CH), 2200 (C≡C), 1480 (Aromaten-Gerüst), 1160 (C–O), 820 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.55 (s; 6H, CH₃), 2.53 (s; 1H, OH), 7.21 und 7.37 (AA'BB'-System mit *J*_{AB} = 9 Hz; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 240, 238 (76%, M⁺), 225, 223 (100), 209, 207 (21), 182, 180 (44), 159 (28).

C₁₁H₁₁BrO (239.1) Ber. C 55.25 H 4.64 Gef. C 55.08 H 4.45

1-(Phenylethynyl)cyclopentanol wurde aus Phenylethynylmagnesiumbromid und Cyclopentanone mit 72% Ausbeute erhalten. Farblose verfilzte Nadeln mit Schmp. 34–35°C (Petrolether). – IR (KBr): 3300 (OH), 2960, 2870 (CH), 1490, 1600 (Aromaten-Gerüst), 760, 695 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.0 (mc; 9H, Aliphaten-H und OH), 7.3 (br. s; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 186 (38%, M⁺), 185 (100).

C₁₃H₁₄O (186.2) Ber. C 83.83 H 7.58 Gef. C 83.90 H 7.54

1,3-Diphenyl-2-propin-1-ol erhielt man entsprechend aus Phenylethynylmagnesiumchlorid und Benzaldehyd mit 55% Ausbeute. Farbloses Öl mit Sdp. 150–155°C/0.15 Torr (Lit.³⁸) 165–168°C/5 Torr).

2. Propargyl- und Allenylhalogenide

3-Chlor-3-methyl-1-butin (14a): Durch Modifizierung einer Literaturvorschrift⁴⁰) konnte die dort erforderliche komplizierte Aufarbeitung umgangen werden: 84.1 g (1.00 mol) 2-Methyl-3-

butin-2-ol wurden in 420 ml kalte konz. Salzsäure eingetragen. Unter Eiskühlung wurden 111 g CaCl_2 und 1 g Hydrochinon zugegeben und solange wurde gerührt, bis das Calciumchlorid gelöst war. Die Kühlung wurde entfernt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Bei der ersten Destillation wurde das gesamte Material bis $35^\circ\text{C}/110$ Torr gesammelt und erneut destilliert. Ausb. 46.3 g (45%) mit Sdp. $75-76^\circ\text{C}/760$ Torr (Lit.⁴⁰) $74-75^\circ\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.85$ (s; 6H, CH_3), 2.50 (s; 1H, CH).

3-Brom-3-methyl-1-butin (14b): Aus 168 g (2.00 mol) 2-Methyl-3-butin-2-ol und 288 g (1.06 mol) Phosphortribromid erhielten wir nach Lit.⁴¹) 64.0 g (22%) Rohprodukt: Destillation bei 100 Torr lieferte bei $36-40^\circ\text{C}$ (Lit.⁴⁰) $97^\circ\text{C}/760$ Torr ein reines, isomerenfreies Produkt, so daß auf das aufwendige Reinigungsverfahren⁴¹) verzichtet werden konnte. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.01$ (s; 6H, CH_3), 2.63 (s; 1H, CH).

4-Chlor-4-methyl-2-pentin (14c) entstand mit 71% Ausb., als Chlorwasserstoff in Gegenwart von Calciumchlorid durch eine Lösung von 2-Methyl-3-pentin-2-ol in Petrolether geleitet wurde⁴²). Sdp. $60-63^\circ\text{C}/100$ Torr (Lit.⁴²) $55^\circ\text{C}/70$ Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.81$ (s; 6H, CH_3), 1.87 (s; 3H, CH_3).

2-Chlor-2-methyl-3-hexin (14d): Beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung von 15.0 g (79.7 mmol) 2-Methyl-3-hexin-2-ol in Petrolether erhielten wir nach Lit.³⁷) 14.1 g (86%) **14d**, das geringfügig durch eine Substanz mit olefinischen Protonen verunreinigt ist. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.17$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, 6- H_3), 1.81 (s; 6H, CH_3), 2.25 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2).

3-Chlor-3-methyl-1-phenyl-1-butin (14e) bildete sich in quantitativer Ausb. beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine Suspension von 2-Methyl-4-phenyl-3-butin-2-ol in der zehnfachen Menge Petrolether bei 0°C . Im Gegensatz zu Literaturangaben⁴³) störte es nicht, daß Chlorwasserstoff im Überschuß eingesetzt wurde. **14e** fällt nach Abziehen des Petrolethers NMR-spektroskopisch rein an. Bei Destillationsversuchen erfolgte Zersetzung. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.93$ (s; 6H, CH_3), 7.33 (mc; 5H, Aromaten-H).

3-Brom-3-methyl-1-phenyl-1-butin (14f): 10.0 g (62.4 mmol) 2-Methyl-4-phenyl-3-butin-2-ol wurden in 100 ml Petrolether suspendiert und bei 0°C mit 130 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach 35 min Rühren bei 0°C wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Petrolethers verblieben 13.2 g (95%) an Produkt. Im IR (Film) war eine wenig intensive Allenbande (1950 cm^{-1}) neben einer stärkeren $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande (2220 cm^{-1}) zu erkennen. Da bei isomeren Propargylallenylhalogeniden stets die Allenbande intensiver ist als die Acetylenbande, muß das Propargylbromid das Hauptprodukt darstellen. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt sich das Verhältnis **14f** (s bei $\delta = 2.09$) zu 1-Brom-3-methyl-1-phenyl-1,2-butadien (s bei $\delta = 1.92$) = 80:20 bestimmen.

3-Chlor-3-ethyl-1-phenyl-1-pentin (14g): 20.0 g (0.106 mol) 3-Ethyl-1-phenyl-1-pentin-3-ol in 150 ml Pentan lieferten beim 30 min Durchleiten von HCl bei 0°C nach Trocknen und Abziehen des Pentans 21.9 g (100%) **14g**. Das NMR-spektroskopisch reine Produkt konnte nicht unzersetzt destilliert werden. – IR (Film): 2970, 2940, 2920, 2880, 3060 (CH), 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1490, 1600 (Aromat), 750, 675 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, CH_3), 2.03 (q, $J = 7$ Hz; 4H, CH_2), 7.37 (mc; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 206$ (0.3%, M^+), 177 (2), 170 (100).

3-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-1-butin (14h) entstand in quantitativer Ausb. als durch eine Suspension von 5.0 g 4-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-3-butin-2-ol in 50 ml Petrolether 10 min bei 0°C HCl-Gas geleitet wurde. – IR (Film): 2950, 2770 (CH), 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1500, 1600, 1570 (Aromaten-Gerüst), 830, 785 cm^{-1} (CH-wagging, C–Cl). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.95$ (s; 6H,

CH₃), 3.78 (s; 3H, OCH₃), 6.80 und 7.36 (AA'BB'-System mit $J_{AB} = 9$ Hz; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 210, 208$ (2%, 7%, M⁺), 195 (4), 193 (12), 173 (67), 172 (100).

1-(4-Bromphenyl)-3-chlor-3-methyl-1-butin (14i): Durch eine Suspension von 2.00 g (8.36 mmol) 4-(4-Bromphenyl)-2-methyl-3-butin-2-ol in 20 ml Pentan wurde bei 0°C 15 min ein HCl-Strom geleitet. Nach Trocknen und Einengen der Pentan-Phase im Rotationsverdampfer verblieben 2.14 g (99%) eines grünlichen Öls, das beim Abkühlen erstarrte. Umkristallisieren aus Petrolether lieferte blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 43.5–45°C. – IR (KBr): 2980, 2930 (CH), 1485 (Aromaten-Gerüst), 820, 720 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.93$ (s; 6H, CH₃), 7.34 und 7.48 (AA'BB'-System mit $J_{AB} = 9$ Hz; 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 260, 258, 256$ (3%, 12%, 9%, M⁺), 225 (18), 224 (27), 223 (100), 222 (39), 221 (87), 220 (13).

C₁₁H₁₀BrCl (257.6) Ber. C 51.29 H 3.91 Gef. C 51.36 H 4.03

1-Chlor-1-(phenylethynyl)cyclopentan (14j) wurde nach der für **14g** beschriebenen Methode mit 85% Ausb. hergestellt (farbloses Öl). – IR (Film): 2970, 2880, 3060 (CH), 2230 (C≡C), 1495, 1600 (Aromaten-Gerüst), 760, 695 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.7–2.7$ (m mit Maxima bei $\delta = 1.9$ und 2.3; 8H, Aliphaten-H), 7.3 (mc; 5H, Aromaten-H).

3-Chlor-1,3-diphenyl-1-propin (14k): Ein HCl-Strom wurde 40 min durch eine Lösung von 30.0 g (0.144 mol) 1,3-Diphenyl-2-propin-1-ol in 360 ml Pentan geleitet. Trocknen über CaCl₂ und Entfernen des Pentans im Rotationsverdampfer lieferten analysenreines **14k** (32.7 g, 100%) als farbloses Öl, das im Tiefkühlfach (-25°C) kristallisierte. – IR (Film): 3050, 3020 (CH), 2220 (C≡C), 1485, 1590 (Aromaten-Gerüst), 685, 750 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 5.83$ (s; 1H, CH), 7.2–7.7 (m; 10H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 228, 226$ (5%, 15%, M⁺), 191 (100).

C₁₅H₁₁Cl (226.7) Ber. C 79.47 H 4.89 Gef. C 79.09 H 4.81

1-Brom-3-methyl-1,2-butadien (16b) wurde nach Literaturvorschrift⁴⁴⁾ aus 2-Methyl-3-butin-2-ol, Bromwasserstoffsäure und Kupferbromid mit 75% Ausb. erhalten. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.87$ (d, $J = 2$ Hz; 6H, CH₃), 5.82 (sept., $J = 2$ Hz; 1H, CH).

II. Zinkhalogenid-katalysierte Umsetzungen von Alkinylhalogeniden mit Cyclopentadien

1) *3-Chlor-3-methyl-1-butin (14a) und Cyclopentadien*: 4.60 g (44.8 mmol) **14a** und 5.94 g (89.9 mmol) Cyclopentadien wurden bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung aus 5.0 g Zinkchlorid in 6.0 ml Ether und 20 ml Methylenchlorid getropft. Nach 2 h bei 0°C wurde mit konz. wäbr. Ammoniak durchgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und eingedampft (Rotationsverdampfer). Neben breiten Polymerensignalen erhielt man ein scharfes Dublett ($J = 2$ Hz), bei $\delta = 1.83$ und ein Septett bei 5.86, wodurch die Entstehung von *1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien (16a)* indiziert wird.

2) *3-Brom-3-methyl-1-butin (14b) und Cyclopentadien*: Zu einer Lösung von 600 mg Zinkbromid und 2.0 ml Ether in 20 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei Raumtemp. 4.41 g (30 mmol) **14b** und 3.96 g (60 mmol) Cyclopentadien innerhalb von 60 min getropft. Die dunkelrote Lösung wurde über Nacht gerührt, mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben Cyclopentadien-Polymeren (wenig intensive, breite Signale bei $\delta = 5.6$ und 1.5–2.9) ausschließlich *1-Brom-3-methyl-1,2-butadien (16b)*. Wurden **14b** und Cyclopentadien bei -18°C zur Katalysatorlösung getropft und anschließend 2 h bei Raumtemp. gerührt, erhielt man nach Aufarbeiten neben polymerem Cyclopentadien ein 2:1-Gemisch aus **16b** und **14b**.

3) *4-Chlor-4-methyl-2-pentin (14c) und Cyclopentadien*: Die Lösung von 3.0 g (22 mmol) Zinkchlorid in 3.6 ml Ether wurde mit 65 ml Methylenchlorid versetzt und auf -30°C gekühlt. Inner-

halb von 30 min wurde eine Lösung aus 7.00 g (60.0 mmol) **14c** und 4.36 g (66.0 mmol) Cyclopentadien in 35 ml Methylenchlorid zutropft. Nach 3 h Rühren bei -30°C wurde die tiefrote Lösung in konz. wäbr. Ammoniak eingerührt, die organische Phase abgetrennt und nochmals mit wäbr. Ammoniaklösung gewaschen. Nach 30 min Trocknen über CaCl_2 wurde das Lösungsmittel abgezogen und destilliert: 3.93 g (36%) **13c** als farbloses Öl mit Sdp. 37°C (Bad)/0.05 Torr.

3-Chlor-2,4,4-trimethylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (13c)⁴⁵⁾: IR (Film): 2960, 2930, 2860, 3060 (CH), 1635 (C=C), 720, 780 cm^{-1} (CH-wagging, C-Cl). – ^1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 2. – MS (70 eV): m/e = 184, 182 (18%, 51%, M^+), 169 (18), 167 (54) 147 (69), 131 (64), 119 (58), 117 (51), 115 (40), 105 (71), 91 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (182.7) Ber. C 72.31 H 8.28 Gef. C 71.52 H 8.04

4) **2-Chlor-2-methyl-3-hexin (14d)** und Cyclopentadien: Aus 3.91 g (29.9 mmol) **14d** und 2.18 g (33.0 mmol) Cyclopentadien erhält man in gleicher Weise innerhalb von 4 h bei -30°C 1.62 g (28%) **13d** als farbloses Öl mit Sdp. $90-95^{\circ}\text{C}$ (Bad)/15 Torr.

3-Chlor-2-ethyl-4,4-dimethylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (13d): IR (Film): 2960, 2930, 2870, 3060 (CH), 1630 (C=C), 725, 735, 790 cm^{-1} (CH-wagging, C-Cl). – ^1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 2. – MS (70 eV): m/e = 198, 196 (33%, 100%, M^+), 183 (21), 181 (57), 169 (46), 167 (75), 161 (61), 155 (14), 153 (25), 145 (22), 133 (17), 131 (38).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (196.7) Ber. C 73.26 H 8.71 Gef. C 72.88 H 8.75

5) **3-Chlor-3-methyl-1-phenyl-1-butin (14e)** und Cyclopentadien: Die Lösung von 2.0 g ZnCl_2 in 2.4 ml Ether und 35 ml CH_2Cl_2 wurde auf -60°C gekühlt. Innerhalb von 30 min wurde eine Lösung von 4.82 g (27.0 mmol) **14e** und 2.97 g (45.0 mmol) Cyclopentadien in 15 ml CH_2Cl_2 zutropft und noch 30 min nachgerührt, wobei die Temperatur auf -45°C anstieg. Die dunkelrote Lösung wurde auf konz. wäbr. Ammoniak gegossen, und die Phasen wurden getrennt. Nach Trocknen über CaCl_2 wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand rasch bei 0.05 Torr bis zu einer Badtemp. von 140°C aufgeheizt, wobei 4.30 g (65%) eines farblosen Öls übergangen, das beim Abkühlen kristallisierte.

5-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-6,6-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (15e): Aus Ethanol farblose Prismen mit Schmp. $79-80^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 2980, 2960, 3010, 2920, 3070 (CH), 1665 (C=C), 705, 740, 865, 755, 695, 775 cm^{-1} (CH-wagging und C-Cl). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 226 (3.73), 249 nm (3.45). – ^1H -NMR: Tab. 3. – ^{13}C -NMR: Tab. 4. – MS (70 eV): m/e = 246, 244 (28%, 75%, M^+), 209 (58), 208 (26), 193 (35), 180 (34), 179 (34), 178 (77), 167 (53), 165 (53), 144 (42), 143 (100), 128 (76).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (244.8) Ber. C 78.51 H 7.00 Gef. C 78.46 H 7.01

Der oben erhaltene Destillationsrückstand wurde in Petrolether aufgenommen und über Kiesels gel filtriert. Nach Einengen des Petrolethers erhielten wir 510 mg (1.64 mmol, 6%) eines kristallinen Produkts, das durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt wurde.

4-Chlor-2,2-dimethyl-7-phenylpentacyclo[6.3.1.1^{3,6}.0^{1,7}.0^{5,12}]tridec-10-en (17): Farblose Prismen mit Schmp. $106.5-108^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 2950, 2910, 3040 (CH), 750, 700, 665, 770 cm^{-1} (CH-wagging und C-Cl). – ^1H -NMR (CCl_4): δ = 0.93 (s; 3H, CH_3), 1.11 (s; 3H, CH_3), 1.3–2.3 (m; 7H, 3-, 5-, 6-, 8-, 12-, 13-H), 2.8 (mc; 2H, 9-H), 4.47 (s; 1H, 4-H), 5.46 und 5.88 (AB-System mit J = 9 Hz; 10- und 11-H; Verbreiterung der Signale durch schwache Kopplung mit 9-H), 7.18 (s; 5H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 24.2 (q; CH_3), 26.2 (q; CH_3), 25.9, 26.8 (2 t; C-9, -13), 37.9 (s; C-2), 46.6, 48.6, 50.0, 50.1, 54.1 (5 d; C-3, -5, -6, -8, -12), 52.3, 58.0 (2 s; C-1, -7), 64.7 (d; C-4), 124.6, 125.6 (2 d; C-10, -11), 127.6, 128.0 (2 d; C_{ortho} , C_{meta}).

129.5 (d; C_{para}), 140.3 (s; C_{ipso}). – MS (70 eV): $m/e = 312$ (32%), 310 (100, M^+), 297 (13), 295 (40), 275 (49), 259 (19), 205 (47), 91 (68).

$C_{21}H_{23}Cl$ (310.9) Ber. C 81.14 H 7.46 Gef. C 81.10 H 7.25

Strukturbeweis für 15e: 2.00 g (8.17 mmol) **15e** wurden mit 1.96 g (8.87 mmol) Silbertrifluoracetat in 25 ml Ether 3 d unter Rückfluß gekocht, das ausgeschiedene Silberchlorid wurde abfiltriert und 1 h mit methanolischer KOH-Lösung (50 mmol) gerührt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde die etherische Phase über $CaCl_2$ getrocknet, der Ether im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand (1.4 g) durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Methylenchlorid 80:20) aufgetrennt. Man erhielt 378 mg **15e** (Zone 1) und 851 mg (57%, bezogen auf umgesetztes **15e**) eines 2:3-Gemisches aus **19a** und **b** (Zone 2).

(3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-endo-2-yl)phenylmethanon (**19a**) konnte durch fraktioniertes Umkristallisieren rein gewonnen werden. Farblose langgestreckte Prismen mit Schmp. 54–56°C (Petrolether). – IR (KBr): 2960, 2870, 3050 (CH), 1670 (C=O), 1590, 1575 (Aromaten-Gerüst), 730, 695, 715, 745 cm^{-1} (CH-wagging). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.58$ (s; 3H, *endo*- CH_3), 1.43 (s; 3H, *exo*- CH_3), 1.43 und 1.74 (AB-System mit $J = 9$ Hz; 2H, teilweise verdeckt, 7-H), 2.36 (mc; 1H, 4-H), 3.02 (mc; 1H, 1-H), 3.67 (d, $J = 3$ Hz; 1H, 2-H), 6.06 (dd, $J_{5,6} = 6$, $J_{1,6} = 3$ Hz; 1H, 6-H), 6.50 (dd, $J_{5,6} = 6$, $J_{4,5} = 3$ Hz; 1H, 5-H), 7.3–7.5 (m; 3H, H_{meta} , H_{para}), 7.7–7.9 (m; 2H, H_{ortho}). – MS (70 eV): $m/e = 226$ (19%, M^+), 211 (6), 162 (42), 161 (100), 160 (18), 159 (38), 145 (28).

$C_{16}H_{18}O$ (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02 Gef. C 84.64 H 8.17

(3,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-*exo*-2-yl)phenylmethanon (**19b**) wurde im Gemisch mit **19a** identifiziert: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.87$ (s; 3H, CH_3), 1.15 (s; 3H, CH_3), 2.93 (d, $J = 2$ Hz; 1H, 2-H), 6.23 (mc; 2H, 5-, 6-H), 7.35–7.55 (m; 3H, H_{meta} , H_{para}), 7.75–8.0 (m; 2H, H_{ortho}); weitere Signale sind aus dem Spektrum des Gemisches nicht mit Sicherheit zu entnehmen.

Unabhängige Synthese von 17

7-Isopropylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**31**): Unter N_2 -Schutz wurden zu einer Lösung von 48.8 g (0.412 mol) 3-Methylcrotonsäurechlorid (**29**)⁴⁶ und 54.2 g (0.820 mol) Cyclopentadien in 170 ml absol. Petrolether 45.5 g (0.450 mol) Triethylamin innerhalb von 15 h getropft. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. (Umlagerung **30** → **31**) wurde die ockergelbe Suspension filtriert, das rotbraune Filtrat eingengt und zweimal destilliert: 12.9 g (21%) **31** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 55–57°C/4 Torr. – IR (Film): 2920, 2840, 3050 (CH), 1730 (C=O), 1660 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.77$ (s; 3H, CH_3), 1.97 (s; 3H, CH_3), 2.3–2.6 (m; 2H, CH_2), 3.48 (ddd, $J = 8$; 8; 4 Hz; 1H, 5-H), 3.80 (mc; 1H, 1-H), 5.73 (mc; 2H, 2-, 3-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 20.63$ (CH_3), 21.02 (CH_3), 33.91 (C-4), 46.96 (C-1), 57.30 (C-5), 130.71, 131.53 (C-2, -3), 139.81 (C-7), 146.22 (C(CH_3)₂), 202.67 (C-6). – MS (96 eV): $m/e = 148$ (100%, M^+), 133 (31), 132 (20), 123 (18), 120 (25), 119 (23), 107 (19), 106 (20), 105 (34), 91 (21), 83 (22), 82 (24), 67 (25), 66 (22).

$C_{10}H_{12}O$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 79.87 H 8.24

7-Isopropyliden-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**32**): Zu einer frisch bereiteten Lösung von Phenyllithium [1.30 g (187 mmol) Li, 14.1 g (89.8 mmol) Brombenzol] in 70 ml Ether wurde bei 20°C innerhalb von 2 h eine Lösung von 11.2 g (75.6 mmol) **31** in 45 ml absol. Ether getropft (N_2 -Schutz). Unter Kühlung wurden langsam 100 ml Wasser zugetropft, die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit je 40 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Ether i. Vak. abgezogen und der Rückstand destilliert: 10.4 g (61%) farbloses Öl, Siedebereich 98–104°C/0.1 Torr. – IR (Film): 3580, 3500 (OH), 2910, 2970, 2850, 3050, 3030 (CH), 1695 (C=C), 1050 (C–O), 690, 750 cm^{-1} (CH-wagging). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.37$ (s; 3H, CH_3), 1.64 (s; 3H, CH_3), 2.01 (s; 1H, OH), 2.2–3.1 (m; 3H, 4-, 5-H), 3.78 (mc; 1H, 1-H),

5.81 (mc; 2H, 2-, 3-H), 7.0–7.5 (m; 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.84 (q; CH_3), 19.48 (q; CH_3), 31.67 (t; C-4), 48.38, 49.54 (d; C-1, -5), 79.75 (s; C-6), 124.65, 127.92 (d; C_o , C_m), 126.13 (d; C_p), 131.62, 132.35 (d; C-2, -3), 128.17, 142.03, 146.34 (s; C_i , $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS (96 eV): m/e = 226 (29%, M^+), 225 (19), 224 (17), 209 (6), 183 (10), 160 (31), 159 (25), 145 (90), 121 (42), 105 (100), 77 (65).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$ (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02 Gef. C 85.17 H 8.30

17 aus 6-Chlor-7-isopropyliden-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en (**33**): Durch eine Lösung von 2.00 g (8.84 mmol) **32** in 20 ml Pentan wurde bei -15°C 1 h ein schwacher HCl-Strom geleitet. Die Lösung wurde vom Wasser, das sich in feinen Tropfen an der Gefäßwand abgeschieden hatte, dekantiert und 10 min bei -15°C über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer bei 0°C wurde der Rückstand (**33**) sofort zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1.16 g (17.5 mmol) Cyclopentadien in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben. Diese Mischung wurde innerhalb von 30 min zu einer auf -60°C vorgekühlten Lösung von 0.5 g ZnCl_2 in 0.6 ml Ether und 5 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Lösung wurde dreimal mit wäbr. Ammoniak gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Nach Zusatz von Petrolether erhielt man 1.43 g (52%) kristallines **17**, das mit dem oben erhaltenen Material identisch war.

6) 3-Brom-3-methyl-1-phenyl-1-butin (**14f**) und Cyclopentadien: Die Lösung von 5.0 g Zinkbromid in 10 ml Ether wurde mit 20 ml Methylenchlorid verdünnt und auf -30°C gekühlt. Dazu wurde in 15 min eine Lösung von 28 mmol (7.81 g eines ca. 80% **14f** enthaltenden Gemisches) **14f** und 7.93 g (120 mmol) Cyclopentadien in 30 ml Methylenchlorid gegeben und anschließend 10 min bei -20°C gerührt. Die Methylenchloridlösung wurde in üblicher Weise mit wäbr. Ammoniak aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in Petrolether aufgenommen. Nach Filtrieren über Kieselgel 1.92 g (24%) **15f** als farbloses Öl mit Sdp. $130-140^\circ\text{C}$ (Bad)/0.05 Torr, das beim Erkalten durchkristallisierte. Die Ausb. an **15f** nimmt ab, wenn geringere Mengen ZnBr_2 und Cyclopentadien eingesetzt werden.

5-[(E)- α -Brombenzyliden]-6,6-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**15f**): Farblose Nadeln aus Petrolether mit Schmp. $81.5-82.5^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 2960, 2910, 3000, 3060, 2860 (CH), 1665, 1655 (C=C), 705, 745, 860, 760, 775 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. – MS (70 eV): m/e = 290, 288 (1%, M^+), 209 (26), 143 (100), 128 (35).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Br}$ (289.2) Ber. C 66.44 H 5.93 Gef. C 66.68 H 5.98

7) 3-Chlor-3-ethyl-1-phenyl-1-pentin (**14g**) und Cyclopentadien: Eine Lösung von 3.0 g (22 mmol) Zinkchlorid und 3.6 ml Ether in 40 ml Methylenchlorid wurde auf -50°C gekühlt und tropfenweise mit 6.60 g (31.9 mmol) **14g** und 3.47 g (52.5 mmol) Cyclopentadien in 40 ml Methylenchlorid versetzt. Nach 3 h Rühren bei -50 bis -40°C wurde der Katalysator mit wäbr. Ammoniak ausgewaschen. Nach Trocknen und Abziehen des Methylenchlorids wurde das Produkt in Petrolether aufgenommen und über Kieselgel filtriert, wobei man 5.08 g Rohprodukt erhielt. Vakuumdestillation liefert im Vorlauf ca. 200 mg (4%) **18g** sowie 3.03 g (35%) **15g**. Eine geringe Menge einer unbekanntenen Verunreinigung wurde durch Säulenchromatographie abgetrennt.

5-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-6,6-diethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**15g**): Farbloses Öl mit Sdp. $110-115^\circ\text{C}$ (Bad)/0.02 Torr. – IR (Film): 2960, 2935, 2885, 3055 (CH), 1655 (C=C), 700, 735, 690, 750, 865, 785 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – MS (70 eV): m/e = 274, 272 (32%, 100, M^+), 245 (6), 243 (21), 237 (29), 236 (12), 219 (12), 217 (40), 206 (34), 177 (34), 171 (91).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (272.8) Ber. C 79.24 H 7.76 Gef. C 79.25 H 7.76

3-Ethyl-1-phenyl-3-penten-1-in (**18g**): Sdp. $75-85^\circ\text{C}$ (Bad)/0.05 Torr. – IR (Film): 2970, 2930, 2920, 2860, 2880, 3040, 3060 (CH), 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1485, 1590 (Aromaten-Gerüst), 685,

750 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.89 (d mit Feinstruktur, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 2.20 (verbreitertes q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2), 5.71 (q mit Feinstruktur, $J = 7$ Hz; 1H, Vinyl-H), 7.1–7.5 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 170$ (100%, M^+), 155 (48), 141 (40), 115 (23).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.92 H 8.30

8) *3-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-1-butin (14h) und Cyclopentadien*: Zur Lösung von 1.25 g Zinkchlorid in 1.5 ml Ether und 30 ml Methylenchlorid wurden bei -40°C 5.21 g (25.0 mmol) **14h** und 1.65 g (25 mmol) Cyclopentadien in 20 ml Methylenchlorid getropft. Es wurde noch 1 h bei -40°C gehalten, dann nach der üblichen Aufarbeitung mit konz. wäbr. Ammoniak über Kieselgel filtriert, wobei man 2.62 g (38%) **15h** als NMR-spektroskopisch reines Öl erhielt, das beim Anreiben mit Petrolether durchkristallisierte.

5-[(E)- α -Chlor-4-methoxybenzyliden]-6,6-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (15h): Farblose Prismen mit Schmp. $74-75.5^\circ\text{C}$ (Petrolether). – IR (KBr): 2960, 2925, 3000, 2865, 3060 (CH), 1665 (C=C), 1600, 1505 (Aromaten-Gerüst), 1245 (C–O), 805, 750, 875, 840, 785, 700, 730, 770 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. – MS (70 eV): $m/e = 276$, 274 (5%, 17%, M^+), 239 (13), 238 (13), 223 (18), 210 (9), 208 (28), 173 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClO}$ (274.8) Ber. C 74.30 H 6.97 Gef. C 74.61 H 6.93

9) *1-(4-Bromphenyl)-3-chlor-3-methyl-1-butin (14i) und Cyclopentadien*: Zur Lösung von 250 mg Zinkchlorid und 0.3 ml Ether in 7 ml Methylenchlorid wurden bei -50°C 1.16 g (4.50 mmol) **14i** und 0.59 g (8.9 mmol) Cyclopentadien in 6 ml Methylenchlorid getropft. Innerhalb von 2 1/2 h wurde auf -30°C aufgewärmt, dann zweimal mit konz. wäbr. Ammoniak gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Zur Entfernung von Polymeren wurde nach Entfernen des Methylenchlorids im Rotationsverdampfer im Petrolether aufgenommen und über Kieselgel (10 g) filtriert. Beim Einengen fielen 588 mg (40%) eines kristallinen Materials an. Umkristallisieren aus Petrolether lieferte langgestreckte Prismen mit Schmp. $101-102^\circ\text{C}$.

5-[(E)-4-Brom- α -chlorbenzyliden]-6,6-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (15i): IR (KBr): 2950, 2970, 2910, 2850, 3010, 3050 (CH), 1660 (C=C), 1485, 1580 (Aromaten-Gerüst), 790, 720, 770, 745, 835, 870, 700 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – MS (70 eV): $m/e = 326$, 324, 322 (5%, 23%, 17%, M^+), 289 (11), 288 (19), 287 (13), 286 (18), 260 (17), 258 (73), 256 (57), 243 (39), 223 (97), 221 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrCl}$ (323.7) Ber. C 59.37 H 4.98 Gef. C 59.31 H 4.83

10) *1-Chlor-1-(phenylethynyl)cyclopentan (14j) und Cyclopentadien*: Zur Lösung von 3.0 g ZnCl_2 und 3.6 ml Ether in 20 ml Methylenchlorid wurde bei -50°C eine Lösung von 3.30 g (16.1 mmol) **14j** und 2.70 g (40.1 mmol) Cyclopentadien in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach dem Zutropfen wurde 1 h bei -50°C gehalten, mit wäbr. Ammoniak gewaschen und die organische Phase getrocknet. Methylenchlorid wurde im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Petrolether aufgenommen und über wenig Kieselgel filtriert, wobei man 2.71 g eines gelben Öls erhielt. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether) isolierte man 868 mg (20%) **15j** und 197 mg (7%) **18j**.

3-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,1'-cyclopentan] (15j): Farblose Nadeln mit Schmp. $77-78.5^\circ\text{C}$ (Ethanol). – IR (KBr): 2950, 2860, 3060 (CH), 1660 (C=C), 720, 745, 705, 875, 765 cm^{-1} (CH-wagging). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 226 (3.77), 252 nm (3.44). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – MS (70 eV): $m/e = 272$, 270 (22%, 75%, M^+), 235 (41), 204 (45), 203 (50), 169 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (270.8) Ber. C 79.83 H 7.07 Gef. C 79.63 H 7.11

1-(Phenylethynyl)-1-cyclopenten (18j): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.8 - 2.2$ (m; 2H, 4-H), 2.3 - 2.8 (m; 4H, 3-, 5-H), 6.10 (br. s; 1H, 2-H), 7.30 (mc; 5H, Aromaten-H).

11) *3-Chlor-1,3-diphenyl-1-propin (14k)* und *Cyclopentadien*: Zu einer Lösung von 7.0 g ZnCl_2 in 8.4 ml Ether und 20 ml Methylenchlorid wurden bei -50°C unter Rühren 15.4 g (67.9 mmol) **14k** und 9.00 g (136 mmol) Cyclopentadien in 40 ml Methylenchlorid getropft. Nach 1 h Rühren bei -50°C wurde auf konz. wäßr. Ammoniak gegossen, die organische Phase getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Durch Filtrieren über Kieselgel (Elutionsmittel Petrolether) erhielt man 8.93 g eines Produktgemisches. 3.72 g davon wurden durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether) aufgetrennt: 1.25 g **15k** und **1** im Verhältnis 70:30 (Fraktion 1), 0.37 g **15k** und **1** im Verhältnis 30:70 (Fraktion 2) und 0.64 g **15m** (Fraktion 3). Durch Dickschichtchromatographie und fraktioniertes Umkristallisieren der Fraktionen 1 und 2 gelang die Isolierung von **15k** und **1**.

5-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-endo-6-phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (15k): Farblose Nadeln mit Schmp. $87.5 - 90^\circ\text{C}$. - IR (KBr): 2970, 3010, 3050, 2920, 2860 (CH), 1655 (C=C), 1495, 1600 (Aromaten-Gerüst), 725, 695, 750, 875, 760 cm^{-1} (CH-wagging). - UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 229 (3.81), 259 nm (3.84). - $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. - $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. - MS (70 eV): $m/e = 294, 292, (15\%, 46\%, \text{M}^+), 257 (27), 191 (100)$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (292.8) Ber. C 82.04 H 5.85 **15k**: Gef. C 81.93 H 5.82

15l: Gef. C 81.94 H 5.79

15m: Gef. C 82.25 H 5.88

5-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-exo-6-phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (15l): Farblose Nadeln mit Schmp. $80 - 82^\circ\text{C}$ (Ethanol). - $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. - $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4.

5-[(Z)- α -Chlorbenzyliden]-endo-6-phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (15m): Farblose Nadeln mit Schmp. $79 - 81^\circ\text{C}$ (Ethanol). - IR (KBr): 2970, 3000, 3020, 2870, 3050, 3070, 2930 (CH), 1655 (C=C), 1490, 1600 (Aromaten-Gerüst), 710, 730, 765, 835 cm^{-1} (CH-wagging). - UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 223 (3.81), 255 nm (3.93). - $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. - $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4. - MS (70 eV): $m/e = 294, 292 (11\%, 32\%, \text{M}^+), 257 (19), 191 (100)$.

III. Silbertrifluoracetat-initiierte Reaktionen von Alkynyl/Allenylhalogeniden mit Cyclopentadien

1) *Cyclopentadien und Propargylbromid (14n)*: Eine Lösung von 11.9 g (180 mmol) Cyclopentadien und 10.7 g (90.0 mmol) 3-Brompropin (**14n**) in 100 ml Pentan wurde bei 0°C unter Rühren portionsweise mit 20.0 g (90.5 mmol) fein gepulvertem Silbertrifluoracetat versetzt. Nach 2 h Rühren unter Lichtausschluß wurde das abgeschiedene Silberbromid abfiltriert und der Rückstand mit 50 ml Ether nachgewaschen. Zur Verseifung der Ester wurde das Filtrat langsam mit einer Lösung von 6.6 g (0.12 mol) KOH in 30 ml Ethanol versetzt und 15 min intensiv gerührt. Nach Zusatz von 50 ml Wasser wurde die ether. Phase abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand einer Kurzwegdestillation (0.05 Torr) unterworfen, wobei die Fraktionen bis 80°C (Bad) aufgefangen wurden: 5.10 g (46%) eines 85:15-Gemisches von **35n** und **36n** (Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt).

270 mg dieses Gemisches wurden durch PSC (Kieselgel/Benzol) aufgetrennt. Dabei fielen 24 mg *Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (36n)*³¹ an, das durch Sublimation ($50 - 60^\circ\text{C}/11$ Torr) gereinigt wurde. - MS (70 eV): $m/e = 122 (100\%, \text{M}^+), 121 (7), 107 (13), 81 (8), 80 (61), 79 (77), 78 (8), 77 (18)$.

Als zweite Fraktion erhielt man 216 mg *4-(2-Propinyl)-2-cyclopenten-1-ol* (**35n**) als Gemisch zweier Diastereomeren, die bei Oxidation ein einheitliches Produkt ergaben.

4-(2-Propinyl)-2-cyclopenten-1-on (**34n**)⁴⁷: Die Lösung von 5.64 g (56.4 mmol) CrO₃ in 8 ml Wasser wurde unter Eiskühlung nacheinander mit 9.02 g (5.0 ml) konz. Schwefelsäure und weiteren 16 ml Wasser versetzt. Zu einer Lösung von 983 mg (8.05 mmol) des 85:15-Gemisches aus **35n** und **36n** in 5 ml Aceton wurden unter Eiskühlung 3.79 g des Oxidationsreagens getropft. Danach wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde bis zum Verschwinden der orangen Farbe NaHSO₃ zugesetzt und das Keton mit Petroether extrahiert, wie in Lit.⁴⁷ beschrieben. Man erhielt 603 mg (62%) rohes **34n** als farblose Flüssigkeit. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.00 (t, J = 3 Hz; 1H, C≡CH), 2.2–2.8 (m; 4H, 5-H, CH₂C≡C), 3.13 (mc; 1H, 4-H), 6.19 (dd, J = 6 und 2 Hz; 1H, 2-H), 7.61 (dd, J = 6 und 2 Hz; 1H, 3-H).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 34n: 400 mg rohes Keton **34n** wurden in üblicher Weise mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt⁴⁸. Ausb. 633 mg (63%), orange Nadeln mit Schmp. 162–167°C (Ethanol/Essigester). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.03 (t, J = 2.6 Hz; 1H, C≡CH), 2.47 (dd, J = 6.6 und 2.6 Hz; 2H, CH₂C≡C), 2.46 (dd, J_{gem} = 17.5, J_{vic} = 2.4 Hz; 1H, 5-H_a), 2.93 (dd, J_{gem} = 17.5, J_{vic} = 7.0 Hz; 1H, 5-H_b), 3.30 (mc; 1H, 4-H), 6.47 (dd, J = 5.7 und 2.0 Hz; 1H, 2-H), 6.80 (dd, J = 5.7 und 2.4 Hz; 1H, 3-H), 10.85 (s; 1H, NH), 2,4-Dinitrophenylrest absorbiert wie üblich (100 MHz, FT-Spektrum).

C₁₄H₁₂N₄O₄ (300.3) Ber. C 56.00 H 4.03 N 18.66 Gef. C 55.86 H 4.00 N 18.62

2) *Cyclopentadien und 3-Chlor-3-methyl-1-butin* (**14a**): Die Lösung von 10.2 g (100 mmol) **14a** und 33.0 g (0.50 mol) Cyclopentadien in 50 ml Pentan wurde bei Raumtemp. portionsweise mit 10.9 g (49.3 mmol) Silbertrifluoracetat versetzt. Nach 4 h Rühren wurden 50 ml Ether zugesetzt und noch 2 h gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silberchlorids wurden die Trifluoressigsäureester durch 15 min Rühren mit einer Lösung von 7.2 g (0.13 mol) KOH in Ethanol hydrolysiert. Die Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Destillation lieferte 4.64 g einer orangen Flüssigkeit bei 40–120°C (Bad)/0.05 Torr. Säulenchromatographie an Kieselgel zunächst mit Benzol (Fraktionen 1 und 2), später mit Essigester (Fraktion 3) lieferte 1.18 g (14%) **13a**, 1.33 g (18%) **36a** und 1.40 g (19%) **35a**.

3-Chlor-4,4-dimethylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**13a**): Farblose Flüssigkeit mit Sdp. 95–100°C (Bad)/11 Torr. – IR (Film): 2960, 2930, 2860, 3050 (CH), 1620, 1655 (C=C), 730, 835 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR und ¹³C-NMR: Tab. 2. – MS (70 eV): m/e = 170, 168 (15%, 48%, M⁺) 155 (7), 153 (23), 133 (100), 117 (44), 115 (34), 105 (56), 103 (29), 91 (97).

C₁₀H₁₃Cl (168.7) Ber. C 71.21 H 7.77 Gef. C 71.57 H 7.73

13a hatte sich nach zweimonatigem Aufbewahren bei Raumtemp. etwa zur Hälfte zersetzt.

2,2-Dimethylbicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (**36a**)³⁰: IR (Film): 2960, 2940, 3050 (CH), 1705 (C=O), 740, 850 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.99 (s; 3H, CH₃), 1.15 (s; 3H, CH₃), 1.9–3.0 (m; 6H, 1-, 4-, 5-, 8-H), 6.10 (br. s; 2H, 6-, 7-H). – MS (70 eV) stimmt überein mit dem in Lit.^{30a} beschriebenen Spektrum; m/e = 84 hat jedoch im Gegensatz zu den Literaturangaben (90.8%) nur die Intensität 11%.

cis- und trans-4-(1,1-Dimethyl-2-propinyl)-2-cyclopenten-1-ol (**35a**): Sdp. 110–115°C (Bad)/11 Torr. – IR (Film): 3320 (OH), 3290 (C≡C–H), 2970, 2930, 2870, 3050 (CH), 2100 (C≡C), 1080 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.18 (s; 3H, CH₃), 1.23 (s; 3H, CH₃), 2.03 (s; 1H, C≡CH), 1.3–2.6 (m; 4-H und 5-H₂), 2.52 (s; OH), 4.62 (mc; 1H, 1-H), 5.83 (s; 2H, 2-, 3-H).

Das Diastereomergemisch **35a** konnte nicht analysenrein erhalten werden und wurde, wie oben für **34n** beschrieben, mit CrO_3 zum sterisch einheitlichen Cyclopentenon oxidiert (Ausb. 80%).

4-(1,1-Dimethyl-2-propinyl)-2-cyclopenten-1-on (34a): Farblose Nadeln mit Schmp. $34-35.5^\circ\text{C}$ (Petrolether). – IR (KBr): 3240 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2970 (CH), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 1670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.20$ (s; 3H, CH_3), 1.29 (s; 3H, CH_3), 2.05 (s; 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.15–2.28 (m; 2H, 5-H), 2.90 (mc; 1H, 4-H), 6.12 (dd, $J = 7.6$ und 2.7 Hz; 1H, 2-H), 7.56 (dd, $J = 7.6$ und 3.2 Hz; 1H, 3-H). – MS (70 eV): $m/e = 148$ (88%, M^+), 133 (84), 120 (51), 106 (29), 105 (79), 103 (31), 91 (34), 83 (57), 82 (100), 81 (54).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.73 H 8.39

3) 3-Chlorbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (**13n**) durch Cyclisierung von **37**

3-Chlor-5-(2-propinyl)-1-cyclopenten (37) erhielt man mit 82% Ausb., als durch eine Lösung von 0.80 g **35n** in 20 ml Pentan bei 0°C 15 min lang ein schwacher HCl-Strom geleitet wurde: Sdp. $30-35^\circ\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr.

Umlagerung: Die Lösung von 620 mg (4.41 mmol) **37** in 6 ml CH_2Cl_2 wurde bei -60°C zu einer Lösung von 1.5 g ZnCl_2 in 2 ml Ether und 12 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h wurde in üblicher Weise mit wäbr. Ammoniak aufgearbeitet: 256 mg (41%) **13n** mit Sdp. $45-65^\circ\text{C}$ (Bad)/15 Torr neben höhermolekularen Produkten. – IR (Film): 2940, 2890, 3050, 2860 (CH), 1625 ($\text{C}=\text{C}$), 1030, 835, 730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.6-2.6$ (m; 4H, 4-, 8-H), 2.8 (mc; 2H, 1-, 5-H), 5.80 (dd, $J = 5.8$ und 2.6 Hz; 1H, 7-H), 6.11 (d, $J = 8$ Hz; 1H, 2-H), 6.25 (dd teilweise überlagert, $J = 5.8$ Hz, 2.6 Hz; 1H, 6-H). – MS (70 eV): $m/e = 142$, 140 (12%, 42%, M^+), 105 (100), 79 (32), 77 (26).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}$ (140.6) Ber. C 68.33 H 6.45 Gef. C 67.27 H 6.56

4) Cyclopentadien und 1-Brom-3-methyl-1,2-butadien (16b): Zu einer Lösung von 39.7 g (270 mmol) **16b** und 52.9 g (800 mmol) Cyclopentadien in 240 ml Pentan wurden unter kräftigem Rühren und Lichtausschluß so rasch 44.2 g (200 mmol) Silbertrifluoracetat gegeben, daß keine merkliche Erwärmung eintrat (ca. 1 h). Nach 3 h Rühren wurden 130 ml absol. Ether zugesetzt, noch weitere 45 min gerührt, filtriert und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Cyclopentadien i. Vak. abgezogen. Der gelbbraune Rückstand wurde in 200 ml Ether aufgenommen, die Lösung vorsichtig mit einer Lösung von 12.0 g (214 mmol) Kaliumhydroxid in 100 ml Methanol versetzt und 20 min gerührt. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser (130 und 70 ml) wurde die dunkelrote Etherphase über CaCl_2 getrocknet, der Ether abgezogen und der Rückstand destilliert. Man erhielt 8.0 g Produkt bei $50-100^\circ\text{C}$ (Bad)/0.3 Torr neben einer großen Menge an Polymeren. Säulenchromatographie (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 2:1) lieferte 0.73 g (2.5%) **40** und 3.65 g (12%) eines Gemisches aus **39a** und **b**. Da nur etwa 50% der eingesetzten Substanz bei der Säulenchromatographie zurückgewonnen wurden, ist teilweise Zersetzung auf der Säule anzunehmen.

Fraktion 1: 3-Isopropylidenbicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (40): Langgestreckte, farblose Prismen aus Petrolether, Schmp. $95-102^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3280 (OH), 2970, 2870, 2920, 2960, 2900, 2850, 3050 (CH), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1040 ($\text{C}-\text{O}$), 730, 790 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.70$ (s; 3H, CH_3), 1.75 (s; 3H, CH_3), ≈ 1.8 (verdeckt; 3H, 7-H, OH), 2.80 (mc; 1H, 1-H), 3.32 (mc; 1H, 4-H), 4.13 (br. s; 1H, 2-H), 5.96 und 6.17 [2 dd mit $J = 5.2$ und 3.0 Hz (Auswertung nach 1. Ordnung); 2H, 5-, 6-H]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.9$ (q; CH_3), 21.1 (q; CH_3), 44.5, 50.1 (2 d; C-1, -4), 46.4 (t; C-7), 72.7 (d; C-2), 124.8, 137.9 (2 s; $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 133.9,

139.2 (2 d; C-5, -6). – MS (70 eV): $m/e = 150$ (61%, M^+), 135 (21), 132 (36), 131 (19), 122 (100), 117 (95), 91 (86), 66 (95).

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 80.39 H 9.78

Fraktion 2: Das Gemisch aus **39a** und **b**, das außerdem noch eine Spur an **35a** enthielt, konnte chromatographisch nicht getrennt werden. Daher wurden die Phenylurethane hergestellt und ein Isomeres durch fraktionierte Kristallisation isoliert und identifiziert.

Phenylurethan 38 von *trans-4-(3-Methyl-1,2-butadienyl)-2-cyclopenten-1-ol*: Phenylisocyanat und ein Gemisch aus **39a**, **b** und **35a** lieferten einen schmierigen Kristallbrei, aus dem durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Petrolether schwach beigefarbene Nadeln mit Schmp. 98–101 °C erhalten wurden. – IR (KBr): 3340 (NH), 2940 (CH), 1690 mit Schulter bei 1710, 1540 (Amid), 1600, 1500 (Aromaten-Gerüst), 1240 cm^{-1} (C–O). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.67$ (d, $J = 3.0$ Hz; 6H, CH_3), 2.10 (verzerrtes t, $J = 5.6$ Hz; 2H, 5-H), 3.47 (mc; 1H, 4-H), 4.95 (mc; 1H, Allen-H), 5.7–6.15 (m; 3H, 1-, 2-, 3-H), 6.62 (br. s; 1H, NH), 7.0–7.4 (m; 5H, Aromaten-H).

$C_{17}H_{19}NO_2$ (269.3) Ber. C 75.81 H 7.11 N 5.20 Gef. C 75.82 H 6.86 N 4.94

IV. Umsetzung von 1,3-Diphenylpropargylchlorid mit Spiro[4.4]nona-1,3-dien

Zu einer Lösung von 3.3 g $ZnCl_2$ in 4.0 ml Ether und 40 ml CH_2Cl_2 wurden bei $-78^\circ C$ nacheinander Lösungen von 7.40 g (32.6 mmol) **14k** in 6 ml CH_2Cl_2 und 5.90 g (49.1 mmol) Spiro[4.4]nona-1,3-dien⁴⁹⁾ in 20 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 15 min getropft. Nach 4 h bei $-78^\circ C$ wurde $ZnCl_2$ mit wäfr. Ammoniak ausgewaschen, die CH_2Cl_2 -Lösung über $CaCl_2$ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt: 11.4 g hellgelbes Öl. SC (Kieselgel, Petrolether CH_2Cl_2 8:1) lieferte 1.60 g **43k**, 1.58 g eines 1:1-Gemisches aus **43k** und **m** und 1.46 g **43m**, einer Gesamtausbeute von 41% entsprechend.

5-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-endo-6-phenylspiro[bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7,1'-cyclopentan] (**43k**): Gut ausgebildete farblose Prismen mit Schmp. 118–119 °C (Ether). – IR (KBr): 2940, 2850, 2890, 3040, 3010 (CH), 1650 (C=C), 1490, 1600 (Aromaten-Gerüst), 730, 695, 765 cm^{-1} (CH-wagging). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.5$ –1.9 (m; 8H, $-[CH_2]_4-$), 2.67 (br. s; 1H, 1-H), 3.71 (br. s; 1H, 4-H), 4.26 (d, $J = 3.6$ Hz; 1H, 6-H), 5.76 (dd, $J = 5.6$ und 2.8 Hz; 1H, 2-H), 6.33 (dd, $J = 5.6$ und 3.0 Hz; 1H, 3-H), 6.7–7.3 (m; 10H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 25.2$, 25.9, 31.9, 32.2 (t; $-[CH_2]_4-$), 51.5 (d; C-6), 59.7, 59.9 (d; C-1, -4), 69.4 (s; C-7), 124.2 (s; CCl), 125.3, 126.9, 127.3, 128.3, 128.6 (d; Aromaten-C), 132.6, 136.6 (d; C-2, -3), 139.0, 140.7, 143.7 (s; C-5, C_i , C_j). – MS (70 eV): $m/e = 348$, 346 (29%, 84%, M^+), 311 (41), 279 (35), 277 (98), 243 (26), 241 (62), 191 (69), 165 (43), 120 (100), 92 (71), 91 (94).

$C_{24}H_{23}Cl$ (346.9) Ber. C 83.10 H 6.68 **43k**: Gef. C 83.23 H 6.74

43m: Gef. C 82.78 H 6.72

5-[(Z)- α -Chlorbenzyliden]-endo-6-phenylspiro[bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7,1'-cyclopentan] (**43m**): Feine farblose Nadeln mit Schmp. 98–99 °C (Ether). – IR (KBr): 2930, 2850, 2980, 3040, 3010 (CH), 1635 (C=C), 1490, 1600 (Aromaten-Gerüst), 730, 695, 755 cm^{-1} (CH-wagging). – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.3$ –1.8 (m; 8H, $-[CH_2]_4-$), 2.73 (br. s; 1H, 1-H), 3.15 (br. s; 1H, 4-H), 4.19 (d, $J = 3.6$ Hz; 1H, 6-H), 5.80 (dd, $J = 5.8$ und 2.8 Hz; 1H, 2-H), 6.27 (dd, $J = 5.8$ und 3 Hz; 1H, 3-H), 7.10 (mc; 5H, C_6H_5), 7.32 (mc; 5H, C_6H_5). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 25.2$, 25.8, 31.9, 32.1 ($-[CH_2]_4-$), 52.3 (C-6), 58.3, 59.0 (C-1, -4), 70.3 (C-7), 125.5, 125.7 (CCl, C_p), 127.6, 128.1, 128.5, 128.7 (Aromaten-C), 132.6, 138.0 (C-2, -3), 139.1, 141.4, 143.5 (C-5, C_i , C_j). – MS (90 eV): $m/e = 348$, 346 (18%, 55%, M^+), 311 (25), 279 (35), 277 (100), 243 (21), 241 (56), 191 (42), 165 (28), 120 (48), 92 (22), 91 (30).

- 1) H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy und A. K. Suter, J. Chem. Soc. B **1968**, 57.
- 2) H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. **85**, 877 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 819 (1973).
- 3) H. M. R. Hoffmann und H. Vathke-Ernst, Chem. Ber. **114**, 2898 (1981), und dort zitierte Arbeiten.
- 4) H. Mayr und B. Grubmüller, Angew. Chem. **90**, 129 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 130 (1978).
- 5) Kurzmittelungen dieser Untersuchungen: H. Mayr und I. K. Halberstadt, Angew. Chem. **92**, 840 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 814 (1980). H. Mayr, E. Wilhelm und C. Kaliba, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 683.
- 6) Entsprechende [3 + 4]-Cycloadditionen wurden früher für Vinyliden-Carbene in Betracht gezogen: S. R. Landor, V. Rogers und H. R. Sood, Tetrahedron **33**, 73 (1977).
- 7) ^{7a)} C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. E. Gehret, n. T. Kabengele, W. D. Graham und U. Burger, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2585 (1976). – ^{7b)} W. R. Moore, W. R. Moser und J. E. LaPrade, J. Org. Chem. **28**, 2200 (1963).
- 8) H. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 230ff., Thieme, Stuttgart 1979.
- 9) H. Mayr, F. Schütz und I. K. Halberstadt-Kausch, Chem. Ber. **115**, 3516 (1982), nachstehend.
- 10) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Strukturauflklärung organischer Verbindungen, S. H 190, Springer, Berlin 1976.
- 11) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 159f., Springer, Berlin 1965.
- 12) G. B. Trimitsis und A. Tuncay, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1997 (1976).
- 13) J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7107 (1970).
- 14) H. Burzloff, R. Böhme und M. Gomm, CRYSTAN – A Crystallographic Program System for Minicomputers, Universität Erlangen-Nürnberg 1977.
- 15) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.
- 16) H. Mayr und R. Schneider, Chem. Ber. **115**, 3470 (1982), vorstehend.
- 17) F. Marcuzzi und G. Melloni, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3295 (1976).
- 18) H. Pledger jr., J. Org. Chem. **25**, 278 (1960).
- 19) N. L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976).
- 20) N. L. Allinger, MM 1 Molecular Mechanics, QCPE Program Nr. 318, Indiana University, Bloomington, Indiana.
- 21) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1970.
- 22) H. Mayr, R. Schneider, D. Wilhelm und P. v. R. Schleyer, J. Org. Chem. **46**, 5336 (1981).
- 23) D. H. Aue und M. T. Bowers, Gas Phase Ion Chemistry (Herausg. M. T. Bowers), Bd. 2, Kap. 9, Academic Press, New York 1979.
- 24) E. M. Arnett und C. Petro, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5408 (1978).
- 25) H. Mayr, Angew. Chem. **93**, 202 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 184 (1981).
- 26) H. G. Richey und J. M. Richey, Carbonium Ions (Herausg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Bd. 2, S. 944, New York 1970.
- 27) R. Huisgen und P. Otto, Chem. Ber. **102**, 3475 (1969).
- 28) G. B. Payne, J. Org. Chem. **31**, 718 (1966).
- 29) Zur Bedeutung des Silber-Gegenions vgl. H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan und G. Greenwood, J. Chem. Soc. B **1971**, 2257.
- 30) ^{30a)} N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R. Darling und W. B. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2283 (1969). – ^{30b)} H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens und R. H. Smithers, ebenda **94**, 3940 (1972).
- 31) N. A. LeBel und R. N. Liesemer, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4301 (1965); A. E. Hill, G. Greenwood und H. M. R. Hoffmann, ebenda **95**, 1338 (1973).
- 32) Vgl. z. B. C. J. Collins, Chem. Soc. Rev. **4**, 251 (1975).
- 33) H. Mayr, B. Grubmüller und I. K. Halberstadt, Tetrahedron Lett. **1979**, 1749.
- 34) H. Mayr, Habilitationsschrift, Univ. Erlangen-Nürnberg 1980.
- 35) H. Mayr und H. Klein, Chem. Ber. **115**, 3528 (1982).
- 36) C. D. Hurd und F. L. Cohen, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1068 (1931).
- 37) A. Burawoy und E. Spinner, J. Chem. Soc. **1954**, 3752.
- 38) C. U. Pittman jr. und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5632 (1965).
- 39) W. Manchot, Liebigs Ann. Chem. **387**, 257, 280 (1912).

- 40) G. F. Hennion, J. J. Sheehan und D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3542 (1950).
41) V. J. Shiner jr. und J. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2402 (1962).
42) J. H. Wotiz und D. E. Mancuso, J. Org. Chem. **22**, 207 (1957).
43) H. E. Zimmermann und J. A. Pincock, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3246 (1973).
44) S. R. Landor, A. N. Patel, P. F. Whiter und P. M. Greaves, J. Chem. Soc. C **1966**, 1223.
45) Analoge Synthese von **13c**: H. M. R. Hoffmann und J. Matthei, Chem. Ber. **113**, 3837 (1980).
46) L. J. Smith und V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2671 (1949).
47) Analogvorschrift: J. Meinwald, J. Crandall und W. E. Hymans, in Organic Synthesis, Coll. Vol. V, S. 866, Wiley, New York 1973.
48) R. L. Shriner und R. C. Fuson, The Systematic Identification of Organic Compounds, Wiley, New York 1965.
49) C. F. Wilcox jr. und R. R. Craig, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3866 (1961).

[53/82]