

## Additions- und Cycloadditionsreaktionen von Allenyl-Kationen mit cyclischen 1,3-Dienen

Herbert Mayr\*, Franz Schütz und Inge K. Halberstadt-Kausch

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

Eingegangen am 1. März 1982

Die Zinkchlorid-katalysierte Umsetzung von 1,3-Cyclohexadien oder 1,3-Cycloheptadien mit den Propargylchloriden **3** liefert Bicyclo[2.2.2]octene **1** bzw. Bicyclo[3.2.2]nonene **2**, deren Bildung durch stufenweise [2 + 4]-Cycloadditionen intermediärer Allenyl-Kationen **12** gedeutet wird. Mit 1,3-Cyclooctadien entstehen unter diesen Bedingungen die 3-Chlor-8-propargylcyclooctene **4**. Anthracen reagiert mit **3a** im Sinne einer [2 + 4]-Cycloaddition unter Bildung des Dibenzobicyclo[2.2.2]octadiens **22**, während **3a** mit Furan eine elektrophile aromatische Substitution eingeht. Diese Unterschiede der 1,3-Cycloalkadiene werden durch die verschiedene Stabilität der intermediären Carbenium-Ionen erklärt.

### Addition and Cycloaddition Reactions of Allenyl Cations with Cyclic 1,3-Dienes

The zinc chloride catalysed reactions of 1,3-cyclohexadiene or 1,3-cycloheptadiene with propargyl chlorides **3** yield bicyclo[2.2.2]octenes **1** and bicyclo[3.2.2]nonenes **2**, respectively. These reactions are suggested to proceed via stepwise [2 + 4]-cycloadditions of intermediate allenyl cations **12**. 1,3-Cyclooctadiene gives 3-chloro-8-propargylcyclooctenes **4** under these conditions. Anthracene reacts with **3a** to give dibenzobicyclo[2.2.2]octadiene **22** via [2 + 4]-cycloaddition, and furan undergoes an electrophilic aromatic substitution reaction with **3a**. The individual behaviour of the various 1,3-cycloalkadienes is rationalised by different stabilities of the intermediate carbenium ions.

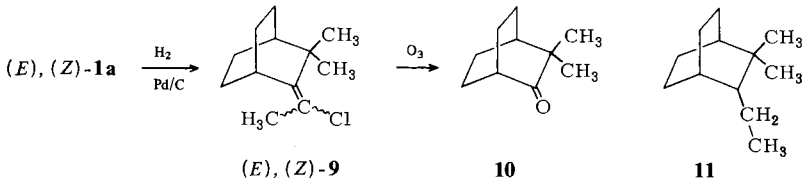
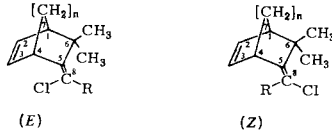
In der voranstehenden Mitteilung berichteten wir über die Bildung [3.2.1]- und [2.2.1]-bicyclischer Vinylhalogenide durch Zinkhalogenid-katalysierte Umsetzungen von Propargylhalogeniden mit Cyclopentadien und erklärten diese Befunde durch stufenweise [3 + 4]- bzw. [2 + 4]-Cycloadditionen intermediärer Allenyl-Kationen<sup>1)</sup>. In dieser Arbeit beschreiben wir entsprechende Reaktionen mit anderen cyclischen 1,3-Dienen<sup>2)</sup>.

## I. 1,3-Cycloalkadiene

### 1. Reaktionsprodukte und Strukturaufklärung

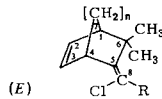
Tropft man bei – 50 bis – 30°C ein Gemisch aus Propargylchlorid **3** und 1,3-Cyclohexadien bzw. 1,3-Cycloheptadien zu einer Lösung von Zinkchlorid in Ether/Dichlormethan, erhält man die Vinylchloride **1** bzw. **2** als einzige 1 : 1-Additionsprodukte (Tab. 1). Das Trimethylpropargylchlorid **3a** liefert dabei **1a** und **2a** als (*E*),(*Z*)-Isomeren-gemische ( $\approx 1 : 1$ ), während aus dem Dimethylphenylpropargylchlorid **3b** selektiv die Vinylchloride **1b** und **2b** mit (*E*)-konfiguriertem *exo*-Doppelbindung entstehen.



Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einiger Bicyclo[2.2.*n*]alkene ( $\delta$ ,  $\text{CCl}_4$ )

n	R	Konfiguration	Formel	1-H/[CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	2-H/3-H	4-H	6-CH <sub>3</sub>	8-R
2	CH <sub>3</sub>	<i>E</i>	<b>1a</b>	1–2.2 m	6.3 mc	3.87 mc	1.08 s, 1.30 s	2.17 s
2	CH <sub>3</sub>	<i>Z</i>	<b>1a</b>	1–2.2 m	6.3 mc	3.33 mc	1.16 s, 1.39 s	2.17 s
3	CH <sub>3</sub>	<i>E</i>	<b>2a</b>	1–2.3 m	6.05 mc	3.60 mc	1.16 <sup>a)</sup> s, 1.42 <sup>a)</sup> s	2.10 <sup>b)</sup> s
3	CH <sub>3</sub>	<i>Z</i>	<b>2a</b>	1–2.3 m	6.05 mc	3.20 mc	1.20 <sup>a)</sup> s, 1.53 <sup>a)</sup> s	2.26 <sup>b)</sup> s
1	Ph	<i>E</i>	c, d)	2.41, 1.85, 1.55	6.27	3.89	0.68 s, 1.09 s	7.3 s
2	Ph	<i>E</i>	<b>1b</b> <sup>c)</sup>	1.0–2.2 m	6.26 mc	4.04 mc	0.80 s, 0.90 s	7.23 s
3	Ph	<i>E</i>	<b>2b</b> <sup>e)</sup>	1.3–2.1 m	6.13 mc	3.77 mc	0.77 s, 1.07 s	7.28 s
4	Ph	<i>E</i>	<b>5</b> <sup>e)</sup>	1–2.5 m	5.75 mc	3.67 mc	0.62 s, 1.13 s	7.23 s

a, b) Zuordnung zu (*E*) bzw. (*Z*) nicht eindeutig. – c) In  $\text{CDCl}_3$ . – d) Aus Lit. 1). – e) Numerierung nach obigen Formeln.

Tab. 3.  $^{13}\text{C-NMR}$  chemische-Verschiebungen von 5-( $\alpha$ -Chlorbenzyliden)bicyclo[2.2.*n*]alk-2-enen in  $\text{CDCl}_3$ 

n	1 <sup>a)</sup>	2 ( <i>E</i> )- <b>1b</b>	3 ( <i>E</i> )- <b>2b</b> <sup>c)</sup>
C-1	56.4	46.8	47.5
C-2	133.4 <sup>b)</sup>	129.5 <sup>b)</sup>	130.9 <sup>b)</sup>
C-3	138.4 <sup>b)</sup>	136.8 <sup>b)</sup>	135.4 <sup>b)</sup>
C-4	52.1	39.0	40.3
C-5	148.4	146.7	146.6
C-6	45.5	41.3	42.1
C-7	47.1	20.6, 23.3	23.0, 24.4, 27.7
C-8	122.2	123.2	126.4
C <sub>ipso</sub>	139.5	140.6	141.4
C <sub>o,m</sub>	127.8, 129.9	127.7, 130.0	127.9, 129.8
C <sub>p</sub>	128.0	127.8	127.9
CH <sub>3</sub>	28.3, 28.6	28.3, 30.0	27.5, 32.0

a) Daten aus Lit. 1). – b) Zuordnung unsicher. – c) Numerierung nach obiger Formel.

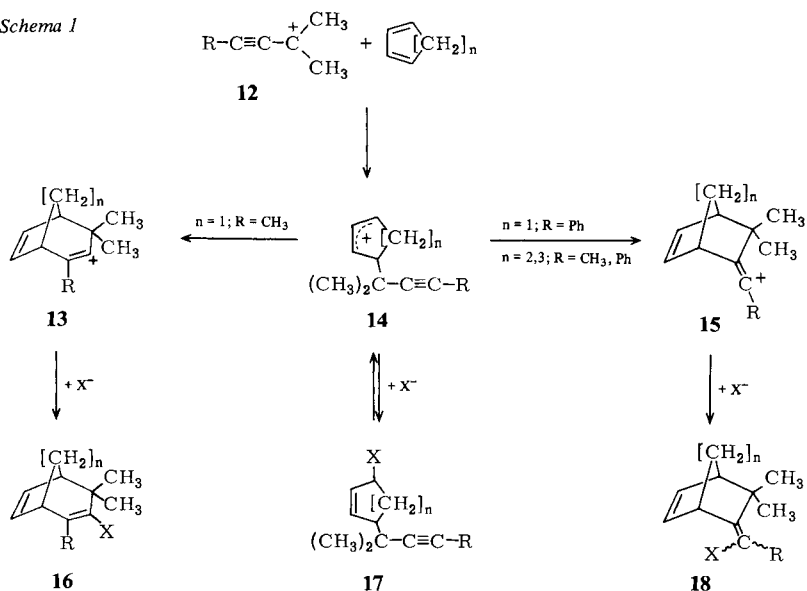
Die (*E*),(*Z*)-Isomeren der Vinylchloride **1a**, **2a** und **9** unterscheiden sich spektroskopisch vor allem in der chemischen Verschiebung des Brückenkopfprotons 4-H, das in den (*E*)-Isomeren durch das benachbarte Chloratom um etwa 0.5 ppm stärker entschirmt ist als in den (*Z*)-Isomeren (Tab. 2). Die ähnliche chemische Verschiebung dieses Protons in **1b** und (*E*)-**1a** sowie in **2b** und (*E*)-**2a** zeigt die (*E*)-Konfiguration in **1b** und **2b** an, da in den (*E*)-Isomeren bei Variation von R die Umgebung von 4-H kaum verändert wird. Weiterhin ist die Hochfeldverschiebung der Methylgruppensignale von **1b** und **2b** gegenüber **1a** und **2a** einfach durch den Abschirmeffekt der Phenylgruppen erklärbar, der nur in den (*E*)-Isomeren möglich ist. Das nicht in Reinsubstanz isolierte **5** zeigt ein ähnliches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wie **1b** und **2b**, so daß die vorgeschlagene [4.2.2]-bicyclische Struktur wahrscheinlich ist.

Einen weiteren Konstitutionsbeweis für die Bicyclen **1b** und **2b** erhält man durch Vergleich ihrer <sup>13</sup>C-NMR-Daten mit denen der entsprechenden Norbornen-Verbindung (Tab. 3). Während die Signale der Brückenkopfkohlenstoffe in **1b** und **2b** gegenüber dem analog substituierten Norbornen um etwa 10 ppm Hochfeld-verschoben sind, erfahren die übrigen Kohlenstoffe eine geringere Abschirmung von 1.5–4 ppm. Entsprechende Verschiebungen wurden für den Übergang vom Norbornan zu Bicyclo[2.2.2]octan beschrieben<sup>5)</sup>.

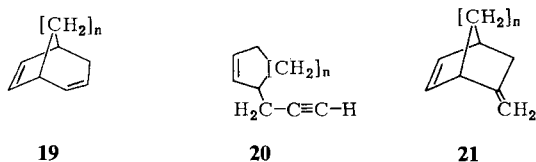
## 2. Diskussion

Die Reaktionen der verschiedenen 1,3-Cycloalkadiene mit den Allenyl-Kationen **12**, die intermediär aus **3** entstehen, sind in Schema 1 zusammengefaßt. Während bei der Umsetzung mit Cyclopentadien, je nach Art von R, Folgeprodukte von **13** oder **15** entstehen<sup>1)</sup>, erhält man mit Cyclohexadien und Cycloheptadien ausschließlich Folgeprodukte von **15**. Cyclooctadien führt, läßt man die geringe Menge an **5** unberücksichtigt, nur zu monocyclischen Produkten, die sich von **14** ableiten.

Schema 1



Diese Befunde lassen sich anhand von Abb. 1 erklären. Zur Konstruktion dieser Energieprofile gehen wir davon aus, daß der Energieunterschied der Produkte **16**–**18** durch die relative Stabilität der Kohlenwasserstoffe **19**–**21** wiedergegeben wird, deren Bildungswärmen wir aus Kraftfeldrechnungen<sup>6)</sup> erhalten (Tab. 4).



Tab. 4. Abschätzung der relativen Energie der Carbenium-Ionen **13**–**15** (kcal/mol)

	n	R	$\Delta H_f^\circ$ (Modell-Kohlenwasserstoff) <sup>a)</sup>	$\Delta G^\ddagger$ <sup>b)</sup>	$\Delta H_f^\circ + \Delta G^\ddagger$
<b>14</b>	1	CH <sub>3</sub> , Ph	60.7	16.1 <sup>c)</sup>	76.8
	2	CH <sub>3</sub> , Ph	51.8	20.0 <sup>c)</sup>	71.8
	3	CH <sub>3</sub> , Ph	51.7	19.7 <sup>c)</sup>	71.4
	4	CH <sub>3</sub> , Ph	48.0	22.6 <sup>c)</sup>	70.6
<b>15</b>	1	CH <sub>3</sub>	41.5	41.1 <sup>d,e)</sup>	82.6
	1	Ph	41.5	35.8 <sup>f)</sup>	77.3
	2	CH <sub>3</sub>	28.3	41.1 <sup>d,e)</sup>	69.4
	2	Ph	28.3	35.8 <sup>f)</sup>	64.1
	3	CH <sub>3</sub>	21.8	41.1 <sup>d,e)</sup>	62.9
	3	Ph	21.8	35.8 <sup>f)</sup>	57.6
	4	CH <sub>3</sub>	16.9	41.1 <sup>d,e)</sup>	58.0
	4	Ph	16.9	35.8 <sup>f)</sup>	52.7
<b>13</b>	1	CH <sub>3</sub> , Ph	32.5	47.4 <sup>g)</sup>	79.9
	2	CH <sub>3</sub> , Ph	29.3	42.3 <sup>h)</sup>	71.6
	3	CH <sub>3</sub> , Ph	25.4	42.3 <sup>h)</sup>	67.7
	4	CH <sub>3</sub> , Ph	24.5	42.3 <sup>h)</sup>	66.8

<sup>a)</sup> Berechnet mit Allingers Kraftfeld-Programm MM 1<sup>7)</sup>. – <sup>b)</sup> Solvolysesgeschwindigkeiten von Allyl- oder Vinylbromiden in 80proz. Ethanol bei 25°C. – <sup>c)</sup>  $\Delta G^\ddagger$  (25°C) von 3-Brom-1-cyclopenten, -cyclohexen, -cyclohepten und -cycloocten<sup>8)</sup>. – <sup>d)</sup> Korrekturfaktor  $k_{OTf}/k_{Br} = 6 \cdot 10^7$  aus Daten in Lit.<sup>9,10)</sup>. – <sup>e)</sup> Aus Solvolysesgeschwindigkeit von  $(CH_3)_2C=C(OTf)CH_3$  bei 100°C<sup>11)</sup>. – <sup>f)</sup> Aus Solvolysesgeschwindigkeit von  $(CH_3)_2C=C(Br)Ph$  bei 120°C<sup>12)</sup>. – <sup>g)</sup> Aus relativer Solvolysesgeschwindigkeit von 1-Cyclohexen-1-yltriflat und  $(CH_3)_2C=C(OTf)CH_3$  in 50proz. Ethanol<sup>13)</sup>. – <sup>h)</sup> Aus relativer Solvolysesgeschwindigkeit von 1-Cyclohepten-1-yltriflat und  $(CH_3)_2C=C(OTf)CH_3$  in 50proz. Ethanol<sup>13)</sup>.

Den relativen Energieunterschied zwischen **16**–**18** und den entsprechenden Carbenium-Ionen **13**–**15** bestimmen wir näherungsweise aus den Solvolysesgeschwindigkeiten von Modellschubstanzen (Tab. 4). Dieses Verfahren ist zwar nicht ganz befriedigend, da in den Übergangszuständen der Solvolyse-Reaktionen der Carbenium-Ionen-Charakter erst zum Teil entwickelt ist<sup>14)</sup>, dürfte jedoch in Ermangelung passender thermodynamischer Daten die bestmögliche Methode zur Abschätzung der relativen Energie von **13**–**15** sein. In analoger Weise erhält man aus den Bildungswärmen der Cycloalkadiene

und Acetylene sowie den Solvolysegeschwindigkeiten von Propargylderivaten<sup>15)</sup> den ersten Abschnitt der Energieprofile. Unter Berücksichtigung des Leffler-Hammond-Postulats<sup>16)</sup> ergibt sich schließlich die in Abb. 1 gezeigte Abstufung der verschiedenen Übergangszustände.

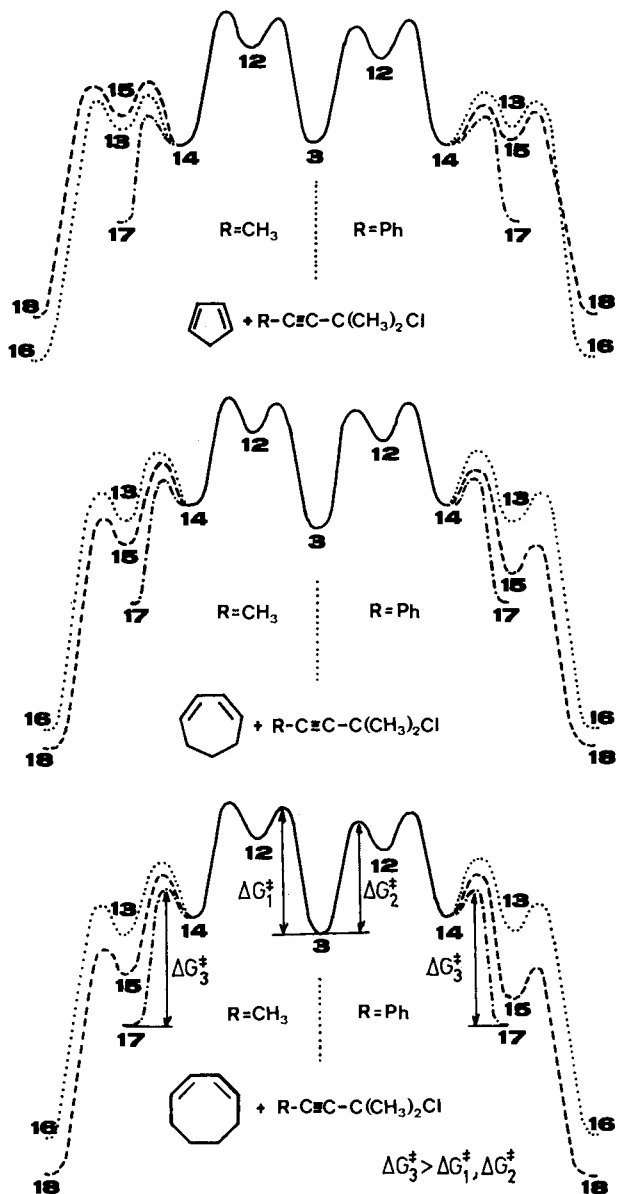


Abb. 1. Schematische Energieprofile der Lewis-Säure-katalysierten Additionen von Propargylhalogeniden 3 an einige 1,3-Cycloalkadiene

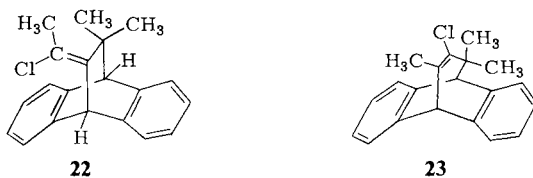
Im oberen Teil von Abb. 1 wird das unterschiedliche Verhalten von Cyclopentadien gegenüber den Allenyl-Kationen **12** mit  $R = \text{CH}_3$  und  $R = \text{Ph}$  richtig vorhergesagt. Hier sind die [3 + 4]-Additionsprodukte **16** um 9 kcal/mol weniger gespannt als die [2 + 4]-Additionsprodukte **18**. Dieser Term dominiert für  $R = \text{CH}_3$ , so daß **13** trotz des gewinkelten Vinyl-Kation-Systems etwas stabiler ist als **15** (Abb. 1, oben links). Ein Substituent  $R = \text{Ph}$  stabilisiert **15** so stark, daß die höhere Ringspannung des [2.2.1]-Bicyclus überkompensiert und **15** unter das Energieniveau von **13** abgesenkt wird (Abb. 1, oben rechts). Ähnliche Energieunterschiede zwischen **13** und **15** berechneten wir auch aus Gasphasenstabilitäten von Modell-Carbenium-Ionen<sup>1)</sup>.

Die aus Cyclohexadien und Cycloheptadien entstehenden Bicyclen **16** und **18** besitzen ungefähr gleiche Energie (**18** geringfügig stabiler als **16**). Nun ist im Fall  $R = \text{CH}_3$  wie auch  $R = \text{Ph}$  das lineare Vinyl-Kation **15** stabiler als **13**, im Einklang mit der abschließlichen Beobachtung von [2 + 4]-Cycloadditionen (Abb. 1, Mitte).

Warum liefert Cyclooctadien fast keine bicyclischen Produkte? Abb. 1 (unten) zeigt, daß es nicht an der Ringspannung des dabei entstehenden [4.2.2]-Bicyclus liegen kann, denn die Cyclisierung **14** → **15** hat hier sogar eine höhere Triebkraft als in den obigen Fällen. Wir nehmen daher an, daß der große Energieunterschied zwischen **14** und **17** für diesen Befund verantwortlich ist. Werden die Cycloalkenyl-Kationen **14** ( $n = 1 - 3$ ) von Chlorid unter Bildung von **17** abgefangen, ist dies ein reversibler Prozeß, und man erhält schließlich die thermodynamisch stabileren Vinylchloride **16** oder **18**. 3-Halogencyclooctene solvolysieren jedoch 130mal langsamer als z. B. 3-Halogencycloheptene<sup>8)</sup>, so daß das Abfangen von **14** durch Chlorid im Fall des achthgliedrigen Rings ein irreversibler Prozeß ist. Sollte die Cyclisierung gelingen, wäre für  $R = \text{CH}_3$  und Ph die Bildung der [4.2.2]-Bicyclen **18** zu erwarten.

## II. Aromatische Diene

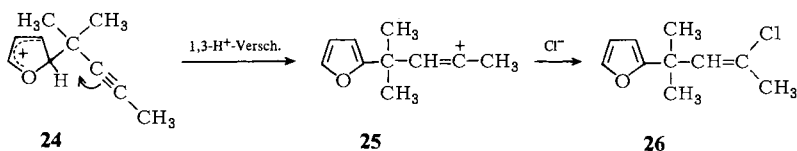
Die Umsetzungen mit Anthracen machten wegen der geringen Löslichkeit dieses Kohlenwasserstoffs große Probleme. Mit **3a** reagiert Anthracen unter Zinkchlorid-Katalyse in siedendem Chloroform unter Bildung eines komplexen Produktgemisches, aus dem 8% **22** isoliert wurden.



Der alternative Strukturvorschlag **23** kann aufgrund der chemischen Verschiebung einer Methylgruppe ( $\delta = 2.08$ ) und der großen Differenz der chemischen Verschiebungen der Brückenkopfprotonen ( $\Delta\delta = 1.8$ ) ausgeschlossen werden<sup>3)</sup>. Da die Ringgrößenverhältnisse denen des Cyclohexadiens entsprechen, ist die Bildung von **22** aufgrund der obigen Ausführungen zu erwarten.

Bei der Zinkchlorid-katalysierten Reaktion von **3a** mit Furan konnten keine Produkte isoliert werden, die sich durch Cycloadditionen intermediärer Allenyl-Kationen er-

klären lassen. Mit 30% Ausbeute isolierte man das Vinylchlorid **26**, dessen Konstitution aus der 1-Hz-Allyl-Kopplung zwischen der Methylgruppe und dem Vinylproton hervorgeht.



Da die HCl-Anlagerung an die CC-Dreifachbindung eine Regioselektivität aufweist, die für einen intermolekularen Prozeß nicht zu erwarten wäre, schlagen wir vor, daß der  $\sigma$ -Komplex **24** durch eine intramolekulare Protonenverschiebung das Vinyl-Kation **25** liefert, das mit Chlorid zu **26** reagiert. Ein Beweis für den intramolekularen Prozeß **24**  $\rightarrow$  **25** steht jedoch aus.

### III. Schlußfolgerungen

Alle Reaktionsprodukte lassen sich durch einen Additions- bzw. stufenweisen Cycloadditionsmechanismus erklären, bei dem intermediäre Allenyl-Kationen **12** primär am  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff angegriffen werden. Die Richtung der nachfolgenden Cyclisierung wird durch die relative Stabilität der dabei entstehenden Vinyl-Kationen determiniert. Eine konzertierte Bildung von **15** kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Im Einklang mit früheren Voraussagen<sup>17)</sup> sind die Vinylchloride **1**, **2** und **22** wie auch die Allylchloride **4** als 1:1-Produkte isolierbar, weil sie geringere Solvolysesgeschwindigkeiten besitzen als die Propargylchloride **3**, aus denen sie entstehen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und 3; innerhalb einer Gruppe sind die IR-Banden nach fallender Intensität geordnet. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JEOL JNM-C-60-HL und JEOL PMX-60. – <sup>13</sup>C-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.

**1. 4-Chlor-4-methyl-2-pentin (3a) und 1,3-Cyclohexadien:** Eine Lösung von 3.40 g (42.4 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 3.50 g (30.0 mmol) **3a** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 1.5 g  $\text{ZnCl}_2$  in 1.8 ml Ether und 35 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 4 h bei  $-30^\circ\text{C}$  wurde das  $\text{ZnCl}_2$  mit konz. wäßr. Ammoniak ausgewaschen, die organische Phase über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Kurzwegdestillation bei 0.1 Torr lieferte 1.28 g (22%) bei  $50-105^\circ\text{C}$  (Bad) und 986 mg bei  $105-150^\circ\text{C}$  (Bad). Während die höhersiedende Fraktion ein komplexes Gemisch an höhermolekularen Verbindungen darstellt, besteht die tiefersiedende Fraktion nach <sup>1</sup>H-NMR ausschließlich aus einem Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**1a**, das durch SC (Kieselgel, Petrolether) für die Analytik gereinigt wurde.



5-[(*E*)- und (*Z*)-(1-Chlorethyliden)-6,6-dimethylbicyclo[2.2.2]oct-2-en (**1a**): Farblose Flüssigkeit mit Sdp. 65–70°C (Bad)/0.03 Torr. – IR (Film): 2920, 2940, 2860, 3040 (CH), 1640, 1620 (C=C), 715, 680, 725 cm<sup>-1</sup> (CH-wagging). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 2. – MS (70 eV): *m/e* = 198, 196 (29%, 100%, M<sup>+</sup>), 183 (7), 181 (21), 161 (40), 155 (24), 153 (65), 133 (30).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>Cl (196.7) Ber. C 73.26 H 8.71 Gef. C 73.32 H 8.83

2-[(*E*)- und (*Z*)-(1-Chlorethyliden)-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]octan (**9**): 298 mg eines 1:1-Gemisches aus (*E*)- und (*Z*)-**1a** lieferten bei Hydrierung mit Palladium/Aktivkohle-Katalysator in Ethanol 236 mg (78%) einer farblosen Flüssigkeit, ein Gemisch aus (*E*)-**9** und (*Z*)-**9**. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.30 (s; 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (*E*)-**9**), 1.36 (s; 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (*Z*)-**9**), 1–2 (m; 4-, 5-, 6-, 7-, 8-H), 2.11 (s; 3H, CH<sub>3</sub>C=, (*Z*)-**9**), 2.21 (s; 3H, CH<sub>3</sub>C=, (*E*)-**9**), 2.51 (mc; 1H, 1-H, (*Z*)-**9**), 3.00 (mc; 1H, 1-H, (*E*)-**9**). – MS (70 eV): *m/e* = 200, 198 (14%, 47%, M<sup>+</sup>), 185 (12), 183 (45), 163 (100).

Verwendet man Platin auf Aktivkohle als Hydrierkatalysator, wird (*E*)-**9** zu 2-Ethyl-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]octan (**11**) weiter reduziert, während die Hydrierung von (*Z*)-**1a** selektiv zu (*Z*)-**9** führt. Das Gemisch dieser beiden Verbindungen wurde nicht getrennt.

3,3-Dimethylbicyclo[2.2.2]octan-2-on (**10**): Durch die Lösung von 0.70 g (3.5 mmol) eines Gemisches aus (*E*)- und (*Z*)-**9** in 300 ml Methanol (Solvemenge bedingt durch die Größe der Apparatur) wurde bei –30°C 1 h Ozon geleitet. Nachdem das nicht verbrauchte Ozon durch einen Stickstoffstrom entfernt wurde, setzte man eine Lösung von 1.5 g (5.7 mmol) Triphenylphosphan in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu und rührte 15 h unter N<sub>2</sub>-Schutz. Das Methanol wurde über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert, der Rückstand mit Hexan versetzt und 3 d im Tiefkühlfach aufbewahrt, wobei sich Triphenylphosphanoxid kristallin abschied. Nach Filtrieren wurde die Lösung eingeeengt und der Rückstand mit Hilfe einer Mikroapparatur destilliert: 113 mg (21%) **10** mit Sdp. 115–125°C (Bad)/15 Torr. **10** zeigte das beschriebene <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum<sup>4)</sup>. – IR (Film): 2940 (br, CH), 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13 (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (mc; 9H), 2.20 (mc; 1H, 1-H). – MS (96 eV): *m/e* = 152 (54%, M<sup>+</sup>), 124 (20), 109 (42), 95 (16), 82 (72), 81 (100), 80 (59), 69 (41), 67 (53).

2. 3-Chlor-3-methyl-1-phenyl-1-butin (**3b**) und 1,3-Cyclohexadien: Eine Lösung von 3.22 g (18.0 mmol) **3b** und 2.40 g (30.0 mmol) Cyclohexadien in 10 ml Methylenchlorid wurde innerhalb von 30 min zu einer auf –50°C gekühlten Lösung von 2.0 g (15 mmol) ZnCl<sub>2</sub> in 2.4 ml Ether und 25 ml Methylenchlorid getropft. Nach 30 min Rühren bei –50°C wurde in wäfr. Ammoniak eingegossen, durchgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und getrocknet. Destillation bei 0.05 Torr bis zu einer Badtemp. von 150°C lieferte 2.52 g (54%) eines farblosen Öls, NMR-spektroskopisch reines (*E*)-**1b**.

5-[(*E*)-α-Chlorbenzyliden]-6,6-dimethylbicyclo[2.2.2]oct-2-en (**1b**): Gut ausgebildete farblose Prismen mit Schmp. 67–68.5°C (Ethanol). – IR (KBr): 2950, 2920, 2980, 2860, 3040 (CH), 720, 695, 760, 725, 685, 870, 840 cm<sup>-1</sup> (CH-wagging). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (log ε) = 225 (3.69), 250 nm (3.31). – <sup>1</sup>H-NMR: Tab. 2. – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3. – MS (70 eV): *m/e* = 260, 258 (34%, 100%, M<sup>+</sup>), 243 (11), 223 (38), 217 (14), 215 (40), 195 (19), 181 (17), 180 (22), 179 (48), 178 (35), 167 (36), 165 (24), 143 (58).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>Cl (258.8) Ber. C 78.90 H 7.40 Gef. C 78.68 H 7.15

3. **3a** und 1,3-Cycloheptadien: Die Lösung von 5.0 g Zinkchlorid in 6.0 ml Ether wurde mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und auf –78°C gekühlt. Innerhalb 1 h wurden 10.0 g (106 mmol) Cycloheptadien und 11.0 g (94.3 mmol) **3a** zugetropft, wobei die Temp. auf –50°C anstieg. Es wurde noch 7 h bei –30°C gerührt und mit wäfr. Ammoniak aufgearbeitet, wie beschrieben. Kurzwegdestillation lieferte 4.30 g (22%) **2a** (*E*):(*Z*) ≈ 1:1) als farbloses Öl mit Sdp. 80–85°C (Bad)/0.05 Torr.

8-[(E),(Z)-1-Chlorethyliden]-9,9-dimethylbicyclo[3.2.2]non-6-en (**2a**): IR (Film): 2920 (br.), 2860, 3040 (CH), 1630 (C=C), 710, 780  $\text{cm}^{-1}$  (CH-wagging, C-Cl). -  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 2. - MS (70 eV):  $m/e = 212, 210$  (8%, 23%,  $\text{M}^+$ ), 197 (11), 195 (26), 175 (78), 159 (32), 133 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}$  (210.7) Ber. C 74.09 H 9.09 Gef. C 74.15 H 9.11

4. **3b** und 1,3-Cycloheptadien: Zu 0.50 g Zinkchlorid in 0.6 ml Ether und 10 ml Methylenchlorid wurde bei  $-50^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 1.71 g (9.57 mmol) **3b** und 1.00 g (10.6 mmol) Cycloheptadien in 10 ml Methylenchlorid getropft und 2 h nachgerührt, wobei man das Bad auf  $-35^\circ\text{C}$  aufwärmen ließ. Nach Auswaschen mit konz. wäßr. Ammoniak wurde über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Bei der anschließenden Destillation erhielt man neben 249 mg Vorlauf (unumgesetztes **3b**) 1.39 g einer Fraktion bei  $110-150^\circ\text{C}$  (Bad)/0.05 Torr, woraus 1.11 g (50%, bezogen auf umgesetztes **3b**) kristallines Material gewonnen wurden.

8-[(E)- $\alpha$ -Chlorbenzyliden]-9,9-dimethylbicyclo[3.2.2]non-6-en (**2b**): Farblose Prismen mit Schmp.  $43-44^\circ\text{C}$  (Ether/Ethanol). - IR (KBr): 2910, 2940, 2850, 2970, 3030 (CH), 1630 (C=C), 695, 750, 705, 835  $\text{cm}^{-1}$  (CH-wagging). - UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 224 (3.63), 246 nm (3.35). -  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 2. -  $^{13}\text{C-NMR}$ : Tab. 3. - MS (70 eV):  $m/e = 274, 272$  (32%, 100%,  $\text{M}^+$ ), 259 (5), 257 (18), 237 (58), 195 (44), 179 (36), 178 (39), 143 (43).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Cl}$  (272.8) Ber. C 79.24 H 7.76 Gef. C 79.25 H 7.63

5. **3a** und 1,3-Cyclooctadien: Zu einer Lösung von 2.5 g  $\text{ZnCl}_2$  in 3 ml Ether und 26 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  10.0 g (92.4 mmol) Cyclooctadien und 8.30 g (71.2 mmol) **3a** in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 12 d bei  $-78^\circ\text{C}$  ließ man die nun schwarze Reaktionsmischung innerhalb von 12 h auf  $-45^\circ\text{C}$  aufwärmen. Es wurde 4mal mit je 50 ml 5proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen und die dabei erhaltene gelbe organische Phase über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde destilliert: 1.55 g (10%) **4a** (Isomerenmischung) mit Sdp.  $90-95^\circ\text{C}$  (Bad)/0.1 Torr.

cis,trans-3-Chlor-8-(1,1-dimethyl-2-butinyl)-1-cycloocten (**4a**): IR (Film): 2920, 2860, 3020 (CH), 1645 (C=C), 770, 800, 785, 745, 720  $\text{cm}^{-1}$  (CH-wagging, C-Cl). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.10, 1.15$  (2s, Verhältnis ca. 1:3; 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.76 (s; 3H,  $\equiv\text{CCH}_3$ ), 1.4-1.9 (m;  $\approx 8\text{H}$ ,  $[\text{CH}_2]_4$ ), 1.9-2.2 (m;  $\approx 1\text{H}$ , 8-H), 4.6 (mc; 1H, 3-H), 5.6 (mc; 2H, 1-, 2-H). - MS (70 eV):  $m/e = 226, 224$  (2%, 6%,  $\text{M}^+$ ), 211 (5), 209 (16), 189 (48), 173 (41), 147 (31), 145 (36), 108 (100), 107 (66), 105 (68), 93 (75), 91 (80), 81 (82).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Cl}$  (224.8) Ber. C 74.81 H 9.42 Gef. C 74.81 H 9.44

6. **3b** und 1,3-Cyclooctadien: Die Lösung von 1.0 g  $\text{ZnCl}_2$  in 1.2 ml Ether und 12 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 3.57 g (20.0 mmol) **3b** und 4.32 g (39.9 mmol) Cyclooctadien in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach 14 d bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde mehrmals mit wäßr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt, wobei man rohes **4b** erhielt.

cis,trans-3-Chlor-8-(1,1-dimethyl-3-phenyl-2-propinyl)-1-cycloocten (**4b**):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.26, 1.29, 1.32$  (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.2-2.3 (m; aliphatische Ringprotonen), 4.6 (mc; 3-H), 5.7 (mc; 1-, 2-H), 7.23 (mc; Aromaten-H).

Da die Reindarstellung von **4b** nicht gelang, wurden die Umsetzungen mit erhöhter  $\text{ZnCl}_2$ -Konzentration wiederholt: 8.80 g (49.3 mmol) **3b** und 12.1 g (112 mmol) 1,3-Cyclooctadien lieferten in Gegenwart von 20 g  $\text{ZnCl}_2$  in 25 ml Ether und 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in 4 d bei  $-78^\circ\text{C}$  neben einem großen Anteil höhermolekularer Produkte 4.88 g einer Fraktion bei  $160-185^\circ\text{C}$  (Bad)/0.05 Torr, die durch SC (Kieselgel/Petrolether) getrennt wurde.

Fraktion 1: 183 mg (1.3%) 9-( $\alpha$ -Chlorbenzyliden)-10,10-dimethylbicyclo[4.2.2]dec-7-en (**5**), das nicht ganz rein war.  $^1\text{H-NMR}$ : Tab. 2.

**Fraktion 2:** 3.59 g (29%) 5-(1,1-Dimethyl-3-phenyl-2-propinyl)-1,3-cyclooctadien (**6**) als farbloses Öl mit Sdp. 135–140°C (Bad)/0.05 Torr. – IR (Film): 2920, 2960, 3000, 2860, 3050, 3080 (CH), 2225 (C≡C), 1630, 1640 (C=C, sehr schwach), 1485, 1595, 1570 (Aromaten-Gerüst), 755, 690, 665, 800 cm<sup>-1</sup> (CH-wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.21 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.1–2.6 (m; 7H, 5-, 6-, 7-, 8-H), 5.3–6.1 (m; 4H, 1-, 2-, 3-, 4-H), 7.16 (mc; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 250 (8%, M<sup>+</sup>), 235 (7), 207 (5), 144 (20), 143 (100), 128 (13).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub> (250.4) Ber. C 91.14 H 8.86 Gef. C 90.95 H 8.93

(1,1-Dimethyl-3-phenylpropyl)cyclooctan (**7**): 540 mg (2.16 mmol) **6** wurden in ethanolischer Lösung (20 ml) mit Palladium auf Aktivkohle als Katalysator hydriert. Ausb. 495 mg (89%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 141–145°C (Bad)/0.1 Torr. – IR (Film): 2910, 2850, 3020, 3060 (CH), 1500, 1605 (Aromaten-Gerüst), 700, 750 (CH-wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.86 (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (mc; 16H), 2.1–2.7 (m; 3H, PhCH<sub>2</sub>, 1-H des Cyclooctans), 7.04 (s; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 258 (12%, M<sup>+</sup>), 152 (29), 148 (14), 147 (51), 146 (100), 131 (16).

C<sub>19</sub>H<sub>30</sub> (258.4) Ber. C 88.30 H 11.70 Gef. C 88.59 H 11.80

**7. 3a und Anthracen:** Eine Suspension von 17.8 g (100 mmol) Anthracen und 0.68 g Zinkchlorid in 30 ml Chloroform wurde zum Sieden erhitzt und tropfenweise innerhalb von 2.5 h mit 3.30 g (28.3 mmol) **3a** in 40 ml Chloroform versetzt. Es wurde noch 30 min unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen überschüssiges Anthracen abfiltriert, auf die Hälfte eingengt und nochmals das auskristallisierte Anthracen abgesaugt. Schließlich blieben 7.29 g eines Produktgemisches zurück, das nach <sup>1</sup>H-NMR noch eine beträchtliche Menge an Anthracen enthielt. Durch SC (Kieselgel, Petrolether) wurden aus dem Gemisch 665 mg (8%) **22** abgetrennt. Andere im <sup>1</sup>H-NMR des Rohprodukts erkennbare Produkte konnten nicht rein erhalten werden.

12-[(E)-1-Chlorethyliden]-9,10-dihydro-11,11-dimethyl-9,10-ethanoanthracen (**22**): Schwach gelbliche Nadelchen mit Schmp. 155–156.5°C (Ethanol). – IR (KBr): 2930, 2960, 3000, 2980, 3070 (CH), 1650 (C=C), 1470 (Aromat), 765, 755, 740, 700, 680, 800 cm<sup>-1</sup> (CH-wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.97 (s; 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.08 (s; 3H, CH<sub>3</sub>C=), 3.71 (s; 1H, 10-H), 5.53 (s; 1H, 9-H), 6.95–7.35 (m; 8H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 296, 294 (1.5%, 5%, M<sup>+</sup>), 178 (100).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>Cl (294.8) Ber. C 81.48 H 6.50 Gef. C 81.46 H 6.41

**8. 3a und Furan:** Zu 13.6 g (0.200 mol) Furan und 0.68 g Zinkchlorid in 20 ml Chloroform wurden bei Raumtemp. innerhalb von 10 min 3.30 g (28.3 mmol) **3a** in 40 ml Chloroform getropft. 20 h wurde bei Raumtemp. nachgerührt. Anschließend wurde mit 50 ml 10proz. Natronlauge gewaschen (Phasentrennung problematisch), über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und destilliert: 2.10 g bei 40–130°C (Bad)/0.1 Torr geringfügig verunreinigtes **26** neben einer großen Menge an Destillationsrückstand. Durch PSC (Kieselgel/Petrolether) erhielt man daraus 1.56 g (30%) reines **26**.

2-(3-Chlor-1,1-dimethyl-2-butenyl)furan (**26**). Farblose Flüssigkeit mit Sdp. 85–95°C (Bad)/11 Torr. – IR (Film): 2960, 2910, 2860 (CH), 1655 (C=C), 740 (CH-wagging), 1165 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.46 (s; 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.03 (d, *J* = 1 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>C=), 5.58 (q, *J* = 1 Hz; 1H, olef. H), 5.90 (mc; 1H, 3-H), 6.12 (mc; 1H, 4-H), 7.15 (mc; 1H, 5-H). – MS (70 eV): *m/e* = 186, 184 (15%, 55%, M<sup>+</sup>), 171 (40), 169 (100), 149 (59), 105 (55).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClO (184.7) Ber. C 65.04 H 7.09 Gef. C 64.26 H 6.92

- 1) *H. Mayr* und *I. K. Halberstadt-Kausch*, *Chem. Ber.* **115**, 3479 (1982), vorstehend.
- 2) Vorläufige Mitteilung: *H. Mayr* und *F. Schütz*, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 925.
- 3) Vgl. **13c** in Lit.<sup>1)</sup>.
- 4) *J. B. Stothers* und *C. T. Tan*, *Can. J. Chem.* **54**, 917 (1976).
- 5) *G. C. Levy* und *G. L. Nelson*, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, S. 48, 50, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 6) *N. L. Allinger*, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
- 7) *N. L. Allinger*, MM 1 Molecular Mechanics, QCPE Programm Nr. 318, Indiana University, Bloomington, Indiana.
- 8) *P. v. R. Schleyer* und *W. F. Sliwinski*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 9) *C. A. Grob* und *G. Cseh*, *Helv. Chim. Acta* **47**, 194 (1964).
- 10) *P. J. Stang*, *R. J. Hargrove* und *T. E. Dueber*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2* **1977**, 1486.
- 11) *R. H. Summerville*, *C. A. Senkler*, *P. v. R. Schleyer*, *T. E. Dueber* und *P. Stang*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1100 (1974).
- 12) *J.-L. Derocque*, *F.-B. Sundermann*, *N. Youssif* und *M. Hanack*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 419.
- 13) *W. D. Pfeifer*, *C. A. Bahn*, *P. v. R. Schleyer*, *S. Bocher*, *C. E. Harding*, *K. Hummel*, *M. Hanack* und *P. J. Stang*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1513 (1971).
- 14) *H. Mayr*, *R. Schneider*, *D. Wilhelm* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Org. Chem.* **46**, 5336 (1981).
- 15) *M. D. Schiavelli*, *T. C. Germroth* und *J. W. Stubbs*, *J. Org. Chem.* **41**, 681 (1976).
- 16) *J. E. Leffler* und *E. Grunwald*, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, S. 156, 163, Wiley, New York 1963.
- 17) *H. Mayr*, *Angew. Chem.* **93**, 202 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 184 (1981).

[54/82]