

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

Herbert Mayr* und Herbert Klein

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

Eingegangen am 1. März 1982

Die Zinkchlorid-Ether-katalysierte Umsetzung von Propargylchloriden **1** mit acyclischen Dienen **2** liefert bei -78°C die linearen Additionsprodukte **3** bzw. **4**, die unter Lewis-Säure-Katalyse bei höheren Temperaturen zu den cyclischen Vinylchloriden **5** umlagern. Nur solche Kombinationen aus **1** und **2** liefern dabei 1:1-Produkte, bei denen die Edukte **1** rascher dissoziieren als die Produkte. Andernfalls entstehen höhermolekulare Verbindungen wie z. B. das 2:1-Produkt **6**. Die Reaktionsmechanismen der Additionsreaktionen werden diskutiert.

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

The zinc chloride-ether catalysed reactions of propargyl halides **1** with acyclic dienes **2** at -78°C give linear addition products **3** and **4**. At elevated temperature allyl chlorides **3** and **4** rearrange to vinyl chlorides **5** with Lewis acid catalysis. Only those combinations of **1** and **2** give 1:1 products, in which educts **1** dissociate more rapidly than the reaction products. Otherwise high molecular weight compounds such as 2:1 product **6** are formed. The reaction mechanism of the addition reactions is discussed.

Cycloadditionsreaktionen von Allenyl-Kationen mit cyclischen 1,3-Dienen stellen einen einfachen Zugang zu zahlreichen bicyclischen Verbindungen dar^{1,2)}. In dieser Arbeit berichten wir über die Bildung acyclischer und monocyclischer Additionsverbindungen durch Lewis-Säure-katalysierte Umsetzungen von Propargylchloriden mit acyclischen 1,3-Dienen³⁾.

1. Reaktionsprodukte

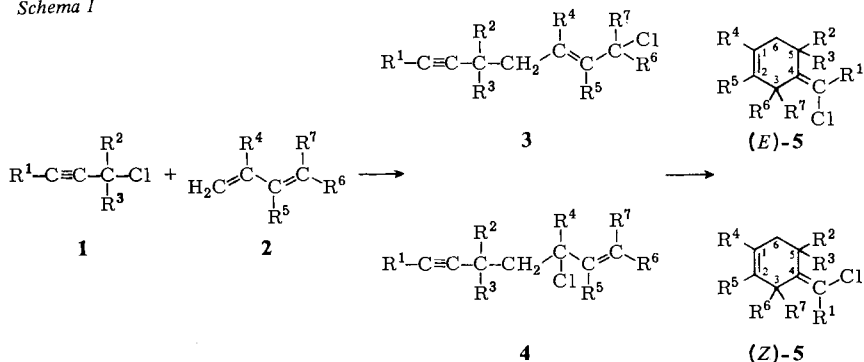
Die Zinkchlorid-Ether¹⁾-katalysierte Umsetzung der Propargylchloride **1** mit den Dienen **2** liefert üblicherweise bei -78°C die Allylchloride **3** oder **4**, die bei höheren Temperaturen unter Lewis-Säure-Katalyse zu den Cyclohexen-Derivaten **5** cyclisieren (Schema 1).

Wie Tab. 1 zeigt, ist es jedoch unter diesen Bedingungen nicht gelungen, das Dimethylpropargylchlorid **1a** an 1,3-Butadien (**2a**) oder Isopren (**2b**) zu addieren. Während bei -78°C keine Reaktion erfolgte, polymerisierte bei 0°C das jeweilige Dien.

Das Trimethylpropargylchlorid **1b** lieferte mit **2a** bei -78°C ein 4:1-Gemisch der Allylchloride **3c** und **4c**. Daraus entsteht beim Behandeln mit Zinn(IV)-chlorid bei -78°C reines **3c**, das bei 0°C unter Zinkchlorid-Ether-Katalyse langsam zu (*E*)-**5c** isomerisiert. Während dieser Cyclisierung ist Luftausschluß erforderlich, da sonst, vermutlich über einen Radikalmechanismus, aromatische Nebenprodukte (Isopropyl-

toluol?) in größeren Mengen entstehen. Aus **1b** und Isopren (**2b**) erhält man bei -78°C als einziges 1:1-Produkt das 1,4-Addukt **3d**, das bei 0°C unter Zinkchlorid-Katalyse rasch zu (*E*)-**5d** umlagert. Bei der Umsetzung von **2f** mit **1b** konnten keine 1:1-Produkte isoliert werden.

Schema 1



				3-5							
	R^1	R^2	R^3		R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7
1a	H	CH_3	CH_3	a	H	CH_3	CH_3	H	H	H	H
b	CH_3	CH_3	CH_3	b	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	H
c	Ph	CH_3	CH_3	c	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	H	H
d	Ph	Ph	H	d	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	H
				e	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	CH_3
				f	Ph	CH_3	CH_3	H	H	H	H
				g	Ph	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	H
				h	Ph	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	H
				i	Ph	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	H
				j	Ph	CH_3	CH_3	$-(\text{CH}_2)_4-$	H	H	H
				k	Ph	CH_3	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3
				l	Ph	CH_3	CH_3	CH_3	H	CH_3	H
				m	Ph	CH_3	CH_3	CH_3	H	CH_3	CH_3
				n	Ph	Ph	H	CH_3	H	H	H
				o	Ph	Ph	H	H	H	CH_3	H
				p	Ph	Ph	H	CH_3	H	CH_3	H

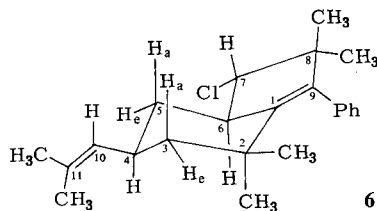
Das im Vergleich zu **1b** reaktivere Propargylchlorid **1c** liefert mit 1,3-Butadien (**2a**) bei -78°C in Gegenwart von Zinkchlorid-Ether ein Gemisch der Isomeren **3f**, **4f** und (*E*)-**5f**. Behandelt man dieses Gemisch mit Lewis-Säure bei Raumtemperatur, lagert zunächst **4f** in (*E*)-**5f** um, und wesentlich langsamer folgt die Cyclisierung **3f** \rightarrow (*E*)-**5f**. Die alkylierten Diene **2b** – **h** reagieren mit **1c** rascher als **2a**. Dabei erhält man mit Isopren (**2b**), Piperlylen (**2c**) und 2,3-Dimethylbutadien (**2d**) bei -78°C die Allylchloride **3g** – **i**, begleitet durch unterschiedliche Mengen an (*E*)-**5g** – **i**. Bei 0°C lagern **3g** – **i** in Gegenwart von Zinkchlorid-Ether vollständig in die Benzylidencyclohexene (*E*)-**5g** – **i** um. Bei der Umsetzung von **1c** mit 1,2-Dimethylcyclohexan (**2e**), einem *s-cis*-fixierten

Tab. 1. Zinkchlorid-katalysierte Umsetzungen von Propargylchloriden **1** mit 1,3-Dienen **2**

Edukte		Reaktionsbedingungen		Ausb.	Produkte ^{a)}		Cyclisierung
		<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (h)	(3–5 , %)	Formel	3:4:5	bei <i>T</i> (°C)
1a	2a	–78; 0	b)	0	a	–	–
	2b	–78; 0	b)	0	b	–	–
1b	2a	–78	120 ^{c)}	36	c	80:20:0	0
	2b	–78	44	26	d	100:0:0	0
	2f	–78	15	0	e	–	–
1c	2a	–78	48 ^{c)}	46	f	40:40:20	25
	2b	–78	4	67	g	91:0:9	0
	2c	–78	4	70	h	96:0:4	–10
	2d	–78	6	59	i	70:0:30	–10
	2e	–40	2	44	j	0:0:100	<–40
	2f	–65	6	0 ^{d)}	k	–	–
	2g	–78	6	0	l	–	–
	2h	–78	6	0	m	–	–
1d	2b	–78	6	78	n	100:0:0	0
	2c	–78	18	89 ^{e)}	o	67:33:0	–10
	2g	–78	6	57	p	0:0:100	<–78

a) Zusammensetzung NMR-spektroskopisch bestimmt. – b) Keine Reaktion bei –78°C; Umlagerung von **1a** zu 1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien und Polymerisation des Diens bei 0°C. – c) Zinkchlorid-Konzentration viermal so hoch wie bei den übrigen Versuchen. – d) 23% **6**. – e) Ausbeute an isoliertem **5** nach Cyclisierung.

Dien, können bei –40°C keine Allylchloride beobachtet werden, und man erhält direkt das Octahydronaphthalin (*E*)-**5j**. Die Dimethylbutadiene **2f** und **g** sowie das Trimethylbutadien **2h** liefern bei der Lewis-Säure-katalysierten Umsetzung mit **1c** keine 1:1-Produkte. Während **2g** und **h** ein kompliziertes Gemisch höhermolekularer Verbindungen ergaben, konnte bei der Umsetzung von **2f** mit **1c** das 2:1-Produkt **6** mit 23% Ausbeute isoliert werden.



Ausschließlich lineare Additionsprodukte **3n** bzw. ein Gemisch aus **3o** und **4o** erhält man bei der Zinkchlorid-Ether-katalysierten Umsetzung des Diphenylpropargylchlorids **1d** mit Isopren (**2b**) und Piperylen (**2c**) bei –78°C. In beiden Fällen erfolgt bei erhöhter Temperatur Cyclisierung zu den Vinylchloriden **5n** und **5o**. In Analogie zu den oben beschriebenen Cyclisierungen entsteht (*E*)-**5n** isomerenrein, während **5o** als (*E*),(*Z*)-Gemisch anfällt. Da in (*E*),(*Z*)-**5o** außerdem noch zwei Asymmetriezentren vorliegen, entsteht dieses Vinylchlorid als Gemisch von vier Diastereomeren. In gleicher

Weise liefert **1d** mit **2g** vier diastereomere Cyclohexene **5p**, ohne daß hier lineare Zwischenstufen nachweisbar waren.

2. Strukturaufklärung

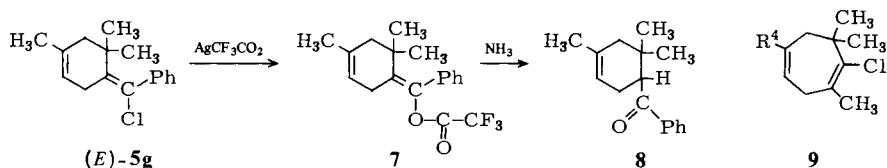
Die linearen Additionsprodukte **3** und **4** lassen sich durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) identifizieren, die größtenteils nach 1. Ordnung ausgewertet werden können. Als zusätzlicher Strukturbeweis kann ihre Umlagerung zu den Vinylchloriden **5** angesehen werden.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der linearen Additionsprodukte **3** in CCl_4 [δ , Multiplizität, J (Hz)]

	R^1	R^2	R^3	CH_2	R^4	R^5	R^6	R^7
3c	1.77 s	1.13 s	$=\text{R}^2$	2.11 br. d, 6	5.7 mc	5.7 mc	$=\text{R}^7$	4.02 d, 6
3d	1.71 s	1.12 s	$=\text{R}^2$	2.07 br. s	1.85 br. s	5.41 br. t, 8	$=\text{R}^7$	4.01 d, 8
3f	7.16 mc	1.25 s	$=\text{R}^2$	2.20 d, 6	5.74 mc	5.74 mc	$=\text{R}^7$	3.97 d, 6
3g	7.25 mc	1.29 s	$=\text{R}^2$	2.23 br. s	1.92 br. s	5.53 br. t, 8	$=\text{R}^7$	4.05 d, 8
3h	7.23 mc	1.26 s	$=\text{R}^2$	2.19 d, 6	5.36 m	6.10	1.57 d, 7	4.49 quint, 7
<i>(E,Z)</i> - 3i ^{a)}	7.23 mc	1.30 s	$=\text{R}^2$	2.34 s	1.82 br. s	1.97, 2.02 mc	$=\text{R}^7$	4.05 s
3n	6.9 m	— 7.6	≈ 3.9 t ^{b)}	2.47 d, 8	1.75 br. s	5.45 br. t, 8	$=\text{R}^7$	3.95 d, 8
3o ^{a)}	7.0 m	— 7.5	3.6–4.0 ^{c)} m	2.3–2.6 m	5.25 m	— 5.85	1.47 d, 7	4.36 quint, 7

^{a)} Identifizierung im Gemisch. — ^{b)} Teilweise verdeckt. — ^{c)} Wegen Überlagerung ist Tieffeldbegrenzung nicht eindeutig feststellbar.

Zur Identifizierung der cyclischen Produkte wurde *(E)*-**5g** mit überschüssigem Silbertrifluoroacetat in Ether 90 h unter Rückfluß gekocht. Dabei erhielt man den Trifluoressigsäurevinylester **7**, der sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *(E)*-**5g** nur dadurch unterscheidet, daß das 3-H-Signal um 0.3 ppm nach hohem Feld verschoben ist. Aminolyse von **7** liefert das Arylketon **8**, das im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei 1670 cm^{-1} zeigt.



Die entsprechende Konstitution **5** der anderen cyclischen Verbindungen wird aus ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gefolgert (Tab. 3). Das $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ -Strukturelement in **5c** und **d** ergibt sich aus der $^1\text{H-NMR}$ -Absorption einer Methylgruppe bei $\delta = 2.3$; in der alternativen Struktur **9** sollte die entsprechende Methylgruppe stärker abgeschirmt sein^{1,2)}.

Die Hochfeldverschiebung der Signale der Methylgruppen R^2 und R^3 in **5f–j** indiziert die *(E)*-Konfiguration dieser Vinylchloride, weil in diesen Isomeren die Methylgruppe im positiven Abschirmbereich des Phenylrests liegt. In **5h**, die als einzige dieser Verbindungen im zeitlichen Mittel

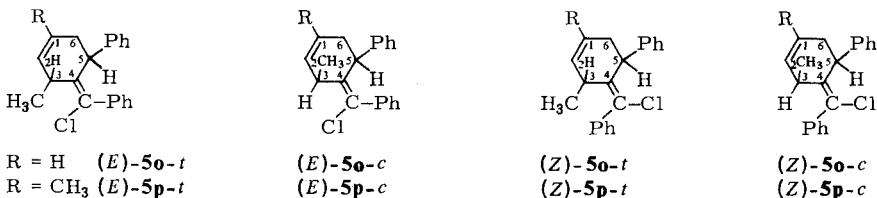
nicht C_2 -Symmetrie besitzt, ist eine Methylgruppe besonders stark abgeschirmt, während die andere im normalen Bereich absorbiert. Die ähnliche chemische Verschiebung von 3-H (= R^6 , R^7) in **5c**, **d** und den entsprechenden Benzyliden-Verbindungen (*E*)-**5f**, **g** zeigt an, daß auch **5c** und **d** (*E*)-Konfiguration besitzen.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der cyclischen Additionsprodukte **5** in CCl_4 [δ , Multiplizität, J (Hz)]

	R^1	R^2	R^3	6-H	R^4	R^5	R^6	R^7
(<i>E</i>)- 5c	2.28 t, 1	1.22 s	= R^2	1.93 mc	5.7 mc	5.7 mc	= R^7	2.98 mc
(<i>E</i>)- 5d	2.29 t, 1	1.21 s	= R^2	1.88 mc	1.69 mc	5.40 mc	= R^7	2.95 mc
(<i>E</i>)- 5f	7.16 mc	0.83 s	= R^2	1.88 mc	5.62 mc	5.62 mc	= R^7	3.19 mc
(<i>E</i>)- 5g	7.18 mc	0.83 s	= R^2	1.82 mc	1.67 mc	5.38 mc	= R^7	3.17 mc
(<i>E</i>)- 5h	7.15 s	1.07 s	0.61 s	1.78–2.0 m	5.61 mc	5.61 mc	1.33 d, 7	3.60 br. q, 7
(<i>E</i>)- 5i	7.22 s	0.81 s	= R^2	1.83 mc	1.66 mc	1.66 mc	= R^7	3.10 mc
(<i>E</i>)- 5j	7.15 s	0.81 s	= R^2	verdeckt	1.4 m	– 2.2	= R^7	3.01 mc
(<i>E</i>)- 5n	7.21 s	7.03 mc	3.87 mc	2.2–2.55 m	1.71 mc	5.32 mc	2.63 AB-System, $J = 20$	3.32
(<i>E</i>)- 5o-t	6.55 – m	7.1	3.75 ^{b)} mc	1.85–2.85 m	5.35 – m	6.2	1.42 d, 7	3.60 br. q, 6 ^{b)}
(<i>E</i>)- 5o-c ^{a)}	7.22 s	7.01 s	4.06 mc	2.1–3.1 m	5.3 – m	6.0	0.67 d, 7	3.45 mc
(<i>Z</i>)- 5o-t	7.24 s	7.15 s	4.44 dd, 5, 3	2.5 mc	5.4 – m	6.0	0.87 d, 7	3.25 mc
(<i>Z</i>)- 5o-c ^{a)}		7.3 mc	4.82 mc				0.36 d, 7	≈ 2.8 mc
(<i>E</i>)- 5p-t ^{a)}	6.6 – m	7.5	3.82 b)	1.7–2.9 m	1.52 br. s	5.7 mc	1.39 d, 7	3.63 b)
(<i>E</i>)- 5p-c ^{a)}	7.38 s	7.07 s	4.10 br. t, 4	2.47 mc	1.87 br. s	5.2–5.5 m	0.64 d, 7	3.5 mc
(<i>Z</i>)- 5p-t	7.30 s	7.22 s	4.44 dd, 5, 2	2.7, 2.1 ^{c)}	1.54 br. s	5.5	0.84 d, 7	3.27 mc
(<i>Z</i>)- 5p-c ^{a)}			4.87 mc			5.0–5.2 m	0.33 d, 7	

a) Identifizierung im Gemisch. – b) Teilweise verdeckt. – c) AB-Teil eines ABX-Systems, $J_{AB} \approx 15$ Hz.

Die vier Diastereomeren von **5o** und **p** lassen sich ebenfalls durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden. Bei zwei **5o**-Isomeren zeigt 3-H eine ähnliche chemische Verschiebung wie bei (*E*)-**5h** ($\delta = 3.60$, 3.45 und 3.60), so daß diesen Verbindungen (*E*)-Konfiguration zukommt. In Übereinstimmung mit den Befunden an entsprechenden Bicyclen^{1,2)} sind diese Protonen in den betreffenden (*Z*)-Verbindungen um 0.35 bzw. 0.65 ppm stärker abgeschirmt. Im Einklang damit absorbiert 5-H in den (*E*)-Isomeren bei höherem Feld als in den (*Z*)-Isomeren, weil es im ersten Fall zum Phenyl, im zweiten Fall zum Chlor *cis* steht.



Die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung des Signals der Methylgruppe R^6 in einem der (*E*)-Isomeren ($\delta = 0.67$) läßt sich mit der Annahme erklären, daß diese Methylgruppe in den positiven Abschirmbereich der 5-Phenylgruppe gelangt, was in (*E*)-**5o-c** möglich ist. Auf den gleichen Effekt läßt sich die unterschiedliche chemische Verschiebung der Methylgruppen in den beiden (*Z*)-Isomeren zurückführen: die Verbindung mit der stärker abgeschirmten Methylgruppe ($\delta = 0.36$) muß *cis*-konfiguriert sein ((*Z*)-**5o-c**).

Wie Tab. 3 zeigt, besitzen die vier Diastereomeren **5p** 1H -NMR-Spektren, die sich von den korrespondierenden **5o**-Isomeren lediglich durch die zusätzliche Methylgruppe unterscheiden.

Das 2:1-Produkt **6**, das nach Massenspektrum aus zwei Einheiten **2f** und einem Molekül **1c** aufgebaut ist, zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum außer den Aromatenpeaks noch vier Vinylkohlenstoffe, so daß es sich aufgrund der Zahl der Doppelbindungsäquivalente um einen Bicyclus handeln muß. Verbindung **6**, deren Konstitution aus mechanistischen Überlegungen erhalten wurde, liegt bevorzugt in der angegebenen Konformation vor, wie ihr 200-MHz- 1H -NMR-Spektrum zeigt ⁴⁾.

Tab. 4. 1H -NMR-chemische Verschiebungen δ (Diagonale) und Kopplungskonstanten (Hz) des 2:1-Produkts **6** in $CDCl_3$

	3- H_a	3- H_e	↓ 4- H_a	5- H_a	↓ 5- H_e	↓ 6- H_a	↓ 7- H_a	↓ 10-H
3- H_a	1.12	13.1	11.9	—	—	—	—	—
3- H_e	13.1	1.21	3.7	—	1.9	—	—	—
4- H_a	11.9	3.7	2.53	11.9	3.7	—	—	8.7
5- H_a	—	—	11.9	0.83	12.5	12.3	—	—
5- H_e	—	1.9	3.7	12.5	2.21	5.2	—	—
6- H_a	—	—	—	12.3	5.2	2.83	9.3	—
7- H_a	—	—	—	—	—	9.3	3.69	—
10-H	—	—	8.7	—	—	—	—	4.92

Methylgruppen bei $\delta = 0.50, 0.87, 0.97, 1.08, 1.66, 1.69$.

Tab. 4 enthält die vollständige Analyse des 1H -NMR-Spektrums von **6**. Mit Ausnahme von 3- H_a und $-H_e$, die mit 4-H und 5- H_e ein ABXY-System bilden, gilt für alle anderen Spinsysteme $\Delta\nu > 10 J$, so daß das ganze Spektrum nach 1. Ordnung ausgewertet werden kann. Wie für Cyclohexane zu erwarten, sind alle Kopplungen J_{aa} in der Größenordnung von 12 Hz, während die Axial-Äquatorial-Kopplungen 3–5 Hz betragen. Zusätzlich findet man noch eine Fernkopplung von 1.9 Hz zwischen den W-förmig angeordneten Protonen 3- H_e und 5- H_e . Die in Tab. 4 durch Pfeile angegebenen Doppelresonanzexperimente bestätigen die dort getroffene Zuordnung. Strahlt man beispielsweise die Resonanz bei $\delta = 2.83$ ein, erkennt man aus Kolonne 6- H_a , daß dadurch die Resonanzen von 3- H_a , 3- H_e , 4-H und 10-H nicht verändert werden. Das Quartett von 5- H_a wird zu einem Triplet, das zunächst komplizierte Multipllett von 5- H_e zu einem Dublett von Dubletts von Dubletts ($J = 12.5, 3.7, 1.9$ Hz) und das Dublett von 7-H zu einem Singulett. In gleicher Weise wurden alle anderen Kopplungsbeziehungen überprüft.

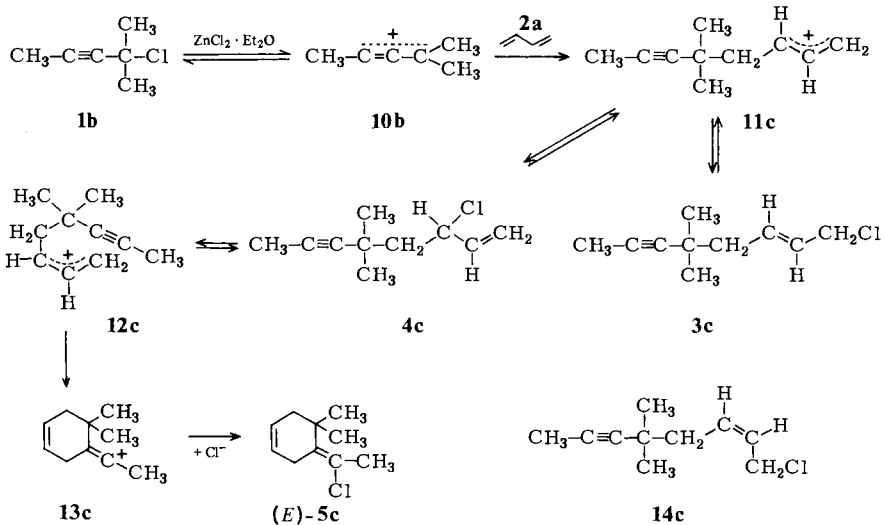
Die Position des Chlors läßt sich aus der Größe der Kopplung von 7-H mit 6-H ($J_{aa} = 9.3$ Hz) entnehmen. Die Vinylgruppierung an C-4 muß schließlich in äquatorialer Stellung stehen, weil 4-H eine Kopplung von 11.9 Hz zu 3-H_a und 5-H_a hat, was nur durch eine Axial-Axial-Kopplung erklärbar ist.

3. Diskussion

a) Bildungsweise der 1:1-Produkte 3–5

Die Bildung der Allylchloride **3** und **4** sowie der Cyclohexene **5** wird in Schema 2 am Beispiel der Addition des Trimethylpropargylchlorids **1b** an 1,3-Butadien (**2a**) skizziert. Das zugehörige Energieprofil findet sich in Abb. 1.

Schema 2



Zunächst dissoziiert das Propargylchlorid **1b** unter Bildung des Allenyl-Kations **10b**, das sich an *s-trans*-Butadien addiert und das *exo*-substituierte Allyl-Kation **11c** ergibt. Das Chlorid-Ion kann nun an beiden Enden des Allyl-Kations angreifen, wobei die als Primärprodukte isolierten Allylchloride **3c** und **4c** entstehen. Nach Abb. 1 hat die Umlagerung von **4c** zu **3c** über das Allyl-Kation **11c** eine niedrigere Aktivierungsenergie als die Cyclisierung, so daß bei schonendem Behandeln des **3c/4c**-Gemisches mit Lewis-Säure das 1,2-Additionsprodukt **4c** in das thermodynamisch stabilere **3c** übergeht.

Die Umlagerung von **3c** zu **5c** muß über das Allylchlorid **4c** als Zwischenstufe verlaufen. Im Gegensatz zu **3c** kann dieses Allylchlorid bei der Dissoziation außer **11c** auch das *endo*-Allyl-Kation **12c** ergeben, das die zur Cyclisierung geeignete Konfiguration besitzt. Bildung von **12c** durch Rotation des Allyl-Kations **11c** läßt sich ausschließen, weil hierbei ein energetisch ungünstiges orthogonales Allyl-Kation durchlaufen werden müßte. Das Vinyl-Kation **13c**, das durch π -Cyclisierung von **12c** entsteht, wird schließlich durch Chlorid von der sterisch weniger behinderten Seite aus angegriffen, so daß selektiv das (*E*)-Vinylchlorid **5c** entsteht.

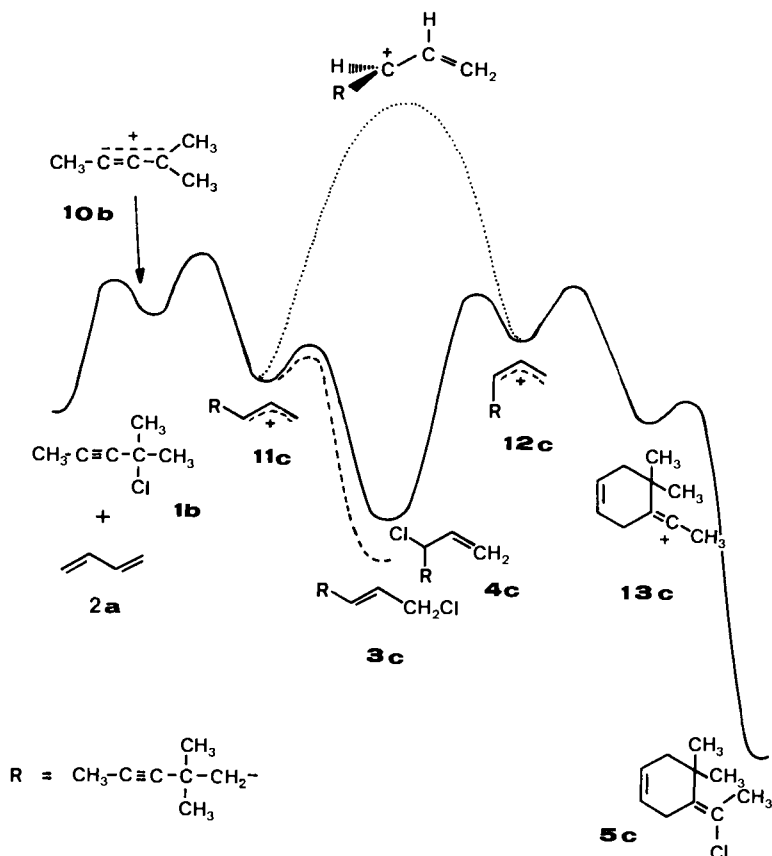


Abb. 1. Schematisches Energieprofil der Lewis-Säure-katalysierten Umsetzung des Propargylchlorids **1b** mit 1,3-Butadien

b) Struktur der linearen Additionsprodukte

Die isolierten Allylchloride enthalten ausnahmslos eine Acetylen-Einheit und nicht eine Allen-Einheit. Damit ist die störungstheoretische Vorhersage, daß Allenyl-Kationen von π -Systemen am sp^2 -Kohlenstoff, der Position mit dem größten LUMO-Koeffizienten, angegriffen werden⁵⁾, wiederum bestätigt. Die Konstitution der Allylchloride **3** und **4** zeigt ferner, daß unsymmetrische Diene ausschließlich so angegriffen werden, daß intermediär die Allyl-Kationen mit der größten Zahl terminaler Alkylgruppen entstehen. Dieser Befund läßt sich sowohl mit der Größe der Koeffizienten im HOMO der Diene⁶⁾ wie auch mit der unterschiedlichen Stabilisierung von Allyl-Kationen durch 1- und 3- bzw. 2-ständige Alkylgruppen⁷⁾ in Einklang bringen.

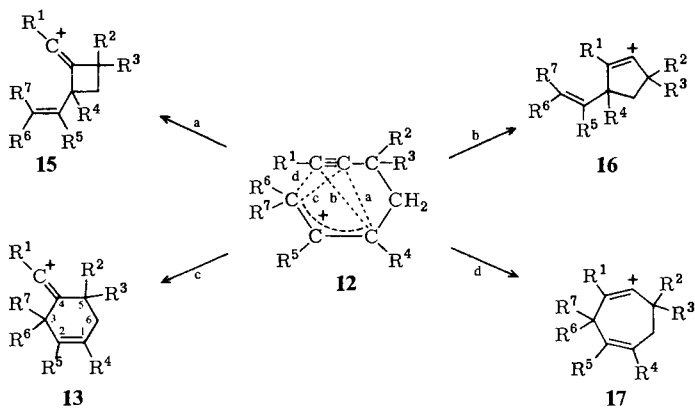
Wie Tab. 1 zeigt, werden die 1,2-Additionsprodukte **4** neben den 1,4-Additionsprodukten **3** nur bei den Additionen an Butadien (**2a**) sowie bei der Umsetzung von **1d** mit Piperlylen (**2c**) gefunden. Wir nehmen an, daß zunächst in allen Systemen beide Addi-

tionsprodukte **3** und **4** nebeneinander entstehen (kinetische Kontrolle). Im allgemeinen äquilibrieren diese Allylchloride in Gegenwart der Lewis-Säure unter bevorzugter Bildung der thermodynamisch stabileren Allyl-Isomeren **3**. Diese Isomerisierung ist im Fall der Butadien-Addukte **4c** und **4f** langsamer, weil hierbei monoalkylierte Allyl-Kationen als Zwischenstufen auftreten müssen, während die Umlagerung der anderen Allylsysteme über stabilere, höher alkylierte Allyl-Kationen **11** erfolgen kann. Die aus Piperylen (**2c**) entstehenden 1,2-Additionsprodukte enthalten wie die 1,4-Produkte eine *trans*-disubstituierte Doppelbindung, so daß hier das 1,4-Addukt im Gleichgewicht nicht eindeutig bevorzugt ist. Daher liefert die Umsetzung von **1d** mit **2c** ein Gemisch aus **3o** und **4o**. Vermutlich sind sterische Gründe dafür verantwortlich, daß **4h** im Gleichgewicht neben **3h** nur in geringer Konzentration vorliegt und NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist.

c) Struktur der cyclischen Produkte

Das Allyl-Kation **12** hat prinzipiell vier verschiedene Möglichkeiten des elektrophilen Angriffs an der CC-Dreifachbindung, wie durch die Linien a – d in Schema 3 angedeutet ist. Cyclisierung nach a und b, die auch von den *exo*-Allyl-Kationen **11** ausgehen könnte, sollte nicht sehr günstig sein. Nach a muß die Cyclobutan-Ringspannung aufgebracht werden, und nach b entsteht das 1-Cyclopentenyl-Kation **16**, das wegen der starken Abweichung des Vinyl-Kation-Fragments von der linearen Idealgeometrie energetisch sehr hoch liegt⁸⁾.

Schema 3



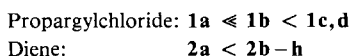
Ist R¹ ein Phenylrest, sollte Cyclisierung nach c eindeutig bevorzugt sein, da im Vinyl-Kation **13** der Phenylrest direkt an das Carbenium-Ionen-Zentrum gelangt. Ist R¹ ein Alkylrest, ist nur ein kleiner Energieunterschied zwischen den Kationen **13** und **17** zu erwarten. Der in **17** vorliegende Siebenring hat eine etwas größere Ringspannung als der sechsgliedrige Ring in **13**. Außerdem sind Vinyl-Kationen im siebengliedrigen Ring im Vergleich zu entsprechend substituierten acyclischen Systemen etwas destabilisiert⁹⁾, so daß auch für R¹ = CH₃ ein geringer Vorzug von **13** gegenüber **17** zu erwarten ist. In

Übereinstimmung damit liefern Propargylchloride **1** ($R^1 = \text{CH}_3, \text{Ph}$) mit acyclischen Dienen als einzige cyclische Produkte die Vinylchloride **5**, die sich von **13** ableiten.

Die Konfiguration an der exocyclischen Doppelbindung von **5** läßt sich durch die Stereochemie des Vinyl-Kations **13** erklären: In allen Fällen außer **13o** und **p** ist C-5 höher substituiert als C-3, so daß sich das Chlorid-Ion von der R^6, R^7 -Seite her annähert und die (*E*)-Vinylchloride liefert. In **13o** und **p** tragen dagegen C-3 und C-5 je einen Substituenten, so daß hier der nucleophile Angriff von beiden Seiten aus erfolgt.

d) Kinetische Befunde

Obwohl viele der in Tab. 1 und im experimentellen Teil angegebenen Reaktionszeiten länger sind als für den vollständigen Ablauf der Umsetzungen tatsächlich erforderlich, lassen sich doch folgende relative Reaktivitäten entnehmen:



Daraus folgt, daß der Übergangszustand der Additionsreaktionen von der Stabilität der Allenyl-Kationen **10** wie auch von der Stabilität der Allyl-Kationen **11** abhängig ist. Der Befund, daß verschiedene Diene unterschiedlich rasch reagieren, bedeutet weiterhin, daß die Dissoziation der Propargylhalogenide reversibel ist.

Auch die Cyclisierungen verlaufen umso rascher, je besser Edukt- und Produkt-Kation stabilisiert sind. Beispielsweise erfordert die Cyclisierung des Butadien-Addukts **3f** (monoalkyliertes Allylsystem) 24 Stunden bei 25 °C, die Cyclisierung von **3g** (dialkyliertes Allylsystem) 5 Stunden bei -30 °C, und **3p** (trialkyliertes Allylsystem) kann überhaupt nicht isoliert werden, weil es bei -78 °C spontan cyclisiert. Die Abhängigkeit der Cyclisierungsgeschwindigkeit von der Stabilität der dabei entstehenden Carbenium-Ionen geht daraus hervor, daß die bei -78 °C aus **1c** erhaltenen Reaktionsprodukte stets eine gewisse Menge an cyclischem Material enthalten, während aus **1b** bei -78 °C ausschließlich lineare Additionsprodukte erhalten werden. Im einen Fall (**1c**) führt die π -Cyclisierung zu einem gut stabilisierten Phenylvinyl-Kation **13** ($R^1 = \text{Ph}$), während im anderen Fall (**1b**) ein weniger stabiles Vinyl-Kation **13** ($R^1 = \text{CH}_3$) gebildet wird.

Das intermediäre Auftreten freier *endo*-Allyl-Kationen **12** ist zur Bildung von **13** nicht unbedingt erforderlich. Der erwähnte Befund, daß **4f** beim Behandeln mit Lewis-Säure cyclisiert und nicht zum anderen Allyl-Isomeren **3f** umlagert, läßt sich am einfachsten durch eine anchimere Beteiligung der Dreifachbindung bei der Ionisation von **4f** erklären. Im Fall $R^1 = \text{CH}_3$ ist die Beteiligung der Dreifachbindung weniger wichtig, denn die Umlagerung von **4c** zu **3c** über das Allyl-Kation **11c** ist rascher als der möglicherweise anchimer unterstützte Prozeß **4c** \rightarrow **5c**.

Alle Umsetzungen von **1c** mit 1,3-Dienen lieferten bereits bei -78 °C teilweise cyclisches Material **5**, dessen Anteil von der Reaktionsdauer unabhängig ist. Da wir weiterhin zeigen konnten, daß **3g** bei -60 °C unter den Bedingungen der Additionsreaktion noch nicht zu **5g** umlagert, können die bei -78 °C gebildeten Vinylchloride **5f-i** nicht aus den Allylchloriden **3f-i** hervorgehen. Möglicherweise entstehen sie durch Angriff von **10c** an *s-cis*-Dienen, wobei über das *endo*-Allyl-Kation **12** direkt das Vinyl-Kation

13 gebildet wird¹⁰. Damit in Einklang steht die ausschließliche Bildung von **5j** aus **1c** und dem *s-cis*-fixierten Dien **2e** bei -40°C .

e) Wann ist die Bildung von 1:1-Additionsprodukten möglich?

Mechanistische Überlegungen führten uns kürzlich zu der Schlußfolgerung, daß Lewis-Säure-katalysierte Additionen von Alkylhalogeniden an CC-Mehrfachbindungen nur dann zu 1:1-Produkten führen können, wenn die Edukte rascher dissoziieren als die Produkte¹¹. Mit Hilfe der Solvolysekonstanten der Propargylchloride **1a**–**d** und einiger Allylchloride, die als Modelle für die Additionsprodukte **3** und **4** dienen (Tab. 5), lassen sich nun die Ergebnisse der Tab. 1 interpretieren.

Tab. 5. Solvolysekonstanten ungesättigter Alkylhalogenide in 80proz. Ethanol/Wasser bei 25°C

		k_1, s^{-1}	Lit.
1a	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	2.4×10^{-7}	12)
18	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	4.9×10^{-7}	13)
19	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\approx 1 \times 10^{-6}$	a)
20	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\approx 4 \times 10^{-4}$	b)
1b	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	5.1×10^{-4}	12)
1c	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	2×10^{-3}	c)
21	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	$\approx 3.8 \times 10^{-3}$	d)
1d	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$	5.9×10^{-2}	c)
22	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cl}$	≈ 4	e)

a, b) Schätzung aus k_1 (**18**) und dem Geschwindigkeitsverhältnis von 2.1^{a)} und 760^{b)}, das für 80proz. Ethanol errechnet wurde¹⁴. – c) Konduktometrische Messungen in 10^{-3} M Lösung; T. W. Bentley, unveröffentlicht. – d) Aus Daten in Lit.¹⁵) unter Verwendung der *my*-Gleichung berechnet. – e) Schätzung aus k_1 (**21**) und dem Geschwindigkeitsverhältnis der entsprechenden Allylbromide in 80proz. Ethanol (1133)¹⁶).

1a dissoziiert langsamer als mono- und dialkylsubstituierte Allylchloride (Tab. 5) und kann daher weder an Butadien (**2a**) noch an Isopren (**2b**) addiert werden. Einmal gebildetes **3a, b** oder **4a, b** addiert sich nämlich rascher an weiteres Dien als **1a**, so daß Polymerisation von **2a** bzw. **2b** erfolgt. Der Unterschied der Dissoziationsgeschwindigkeiten von Edukten und Produkten ist hier in Wirklichkeit noch größer als aus Tab. 5 hervorgeht, da **1a** unter Lewis-Säure-Katalyse in 1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien umlagert, das etwa 45mal langsamer dissoziiert als **1a**¹⁷).

Das Trimethylpropargylchlorid **1b** bildet mit Butadien (**2a**) und Isopren (**2b**) 1:1-Additionsprodukte, da **1b** rascher dissoziiert als **19** und **20**, die Modellverbindungen für **3c** und **3d**. Vermutlich ist die geringe Ausbeute an **3d** auf partielle Polymerisation des Isoprens zurückzuführen (Solvolysekonstanten sehr ähnlich). **22**, die Modellverbindung für **3e**, dissoziiert viel rascher als **1b**, so daß bei der Umsetzung von **1b** mit **2f** nur höhermolekulare Produkte entstehen.

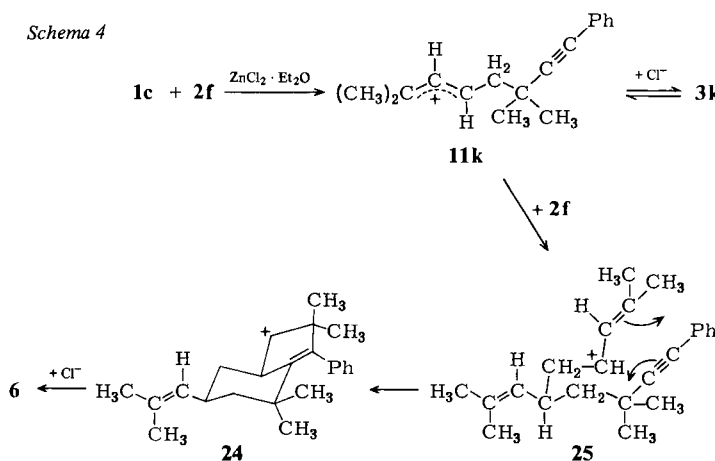
Das Propargylchlorid **1c** liefert erwartungsgemäß mit Butadien (**2a**), Isopren (**2b**), 2,3-Dimethylbutadien (**2d**) und 1,2-Dimethylcyclohexan (**2e**) 1:1-Produkte, da **1c** reaktiver ist als das Vinylchlorid **5j** und die Allylchloride **19** und **20**, die als Modelle für **3f** und **3g, i** dienen. Das Entstehen von **3h** aus **1c** und Piperlylen (**2c**) ist aufgrund der

Daten in Tab. 5 nicht vorhersagbar, da **21** (Modell für **3h**) etwas rascher solvolysiert als **1c**. Möglicherweise ist der in Tab. 5 angegebene Wert für **21** falsch; andererseits kann aber auch von diesem qualitativen Modell¹¹⁾ bei so geringen Unterschieden der Solvolysekonstanten keine zuverlässige Voraussage erwartet werden. Mit **2f–h** bildet **1c** Trialkyl- bzw. Tetraalkylallylssysteme **3**, die wesentlich reaktiver sind (Modell **22**) als **1c**, so daß sie nicht isoliert werden können.

Die Bildung von **3n** und **3o**, **4o** aus **1d** und den entsprechenden Dienen ist aufgrund der Daten in Tab. 5 zu erwarten. In Übereinstimmung mit der Voraussage auf der Grundlage der Solvolysekonstanten wird bei der Umsetzung von **1d** mit **2g** das Allylchlorid **3p** nicht gefunden. Intramolekulare Cyclisierung von **3p** führt jedoch rasch zum Vinylchlorid **5p**, das als langsam dissoziierendes Produkt wieder „erlaubt“ ist. Da das Verhältnis von Cyclisierung zu Polymerisation (d. h. Reaktion von **3p** mit **2g**) umgekehrt proportional zur Konzentration des Diens ist, wurde die angegebene Ausbeute an **5p** durch langsames Zutropfen von **2g** und **1d** zum Katalysator erreicht. Es ist anzunehmen, daß bei gleicher Zugabeweise von **2g** und **1c** zum Katalysator die Stationärkonzentration an Dien **2g** wegen der geringeren Reaktivität von **1c** höher ist als im vorigen Versuch, so daß hier die intermolekularen Folgereaktionen (Polymerisation) rascher sind als die intramolekulare Cyclisierung.

f) Bildungsweise des 2:1-Produkts **6**

Schema 4 zeigt, daß bei der Umsetzung von **1c** mit **2f** zunächst das lineare Additionsprodukt **3k** entsteht. Dieses dissoziiert jedoch rascher als **1c** (**22/1c**, Tab. 5) und reagiert daher schneller mit **2f** als **1c**. Dabei entsteht das Allyl-Kation **25**, das durch stufenweise intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition in das sekundäre Carbenium-Ion **24** übergeht¹⁸⁾. Anlagerung von Chlorid liefert schließlich das 2:1-Addukt **6**, das langsamer dissoziiert als **1c** und deshalb isoliert werden kann. Die geringe Ausbeute an **6** (23%) erklären wir dadurch, daß **25** auch mit weiterem Dien unter Bildung höhermolekularer Produkte reagieren kann oder daß eine 1,2-Hydridverschiebung in **24** zu einem Allyl-Kation führt, das ebenfalls mit weiterem **2f** reagieren sollte.



4. Schlußfolgerungen

Die stufenweise Cycloaddition, die bei den Reaktionen von Allenyl-Kationen mit cyclischen Dienen postuliert worden ist^{1,2)}, kann bei den hier untersuchten Umsetzungen mit acyclischen 1,3-Dienen durch die Isolierung linearer Zwischenprodukte eindeutig nachgewiesen werden. Aus dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt sich, daß der Übergangszustand der intermolekularen Additionen wie auch der intramolekularen Cyclisierungen die Stabilität der Edukt- wie auch der Produkt-Carbenium-Ionen reflektiert. Infolgedessen läßt sich auch die Regioselektivität des elektrophilen Angriffs an unsymmetrischen Dienen und die Regioselektivität der Cyclisierung durch die relative Stabilität der potentiellen Produkt-Carbenium-Ionen erklären.

Die relativen Solvolysekonstanten von Edukten und Produkten in 80proz. Ethanol ermöglichten wiederum eine recht zuverlässige Voraussage, in welchen Fällen 1:1-Additionsprodukte gebildet werden können. Schwierig wird eine derartige Analyse¹¹⁾ jedoch in solchen Fällen, in denen das primäre Additionsprodukt rasche intramolekulare Folgereaktionen eingeht, weil dann nicht mehr von vorneherein klar ist, welche Solvolysekonstanten für die Produkte einzusetzen sind.

Wir danken Dr. *T. W. Bentley*, University College of Swansea, für die Bestimmung der Solvolysekonstanten von **1c** und **d**. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

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 311A. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1. *3-Chlor-3-methyl-1-butin (1a) und 1,3-Butadien (2a)*: Eine Lösung von 2.04 g (19.9 mmol) **1a** in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 4.50 g (83.2 mmol) **2a** und 3.9 g ZnCl₂ in 4.6 ml Ether und 9.3 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 7 d bei –78 °C wurde $\frac{1}{3}$ der Probe auf wäßr. Ammoniak gegossen, das ZnCl₂ ausgewaschen, die organische Phase getrocknet und **2a** sowie ein Teil des CH₂Cl₂ und Ethers i. Vak. abgezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstandes zeigt außer CH₂Cl₂ und Ether ausschließlich **1a**.

Die verbleibenden $\frac{2}{3}$ der Probe wurden 2 h auf 0 °C aufgewärmt, dann wie oben aufgearbeitet. Destillation lieferte 0.44 g 1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien, 0.15 g nicht identifiziertes Material im Siedebereich 25–100 °C/1.5 Torr und 1.07 g Rückstand.

2. *1a und Isopren (2b)*: 2.04 g (19.9 mmol) **1a** und 1.36 g (20.0 mmol) **2b** wurden in 10 ml CH₂Cl₂ zu einer Lösung von 1.0 g ZnCl₂ in 1.2 ml Ether und 23 ml CH₂Cl₂ bei –78 °C getropft und 72 h bei dieser Temperatur belassen. $\frac{2}{3}$ der Probe wurden wie oben aufgearbeitet. Das gesamte Material war bei Raumtemp. bei 50 Torr flüchtig, so daß keine Reaktion erfolgt sein konnte.

$\frac{1}{3}$ der Probe wurde nach 2 h Erwärmen auf 0 °C aufgearbeitet. Destillation lieferte 0.47 g 1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien und 0.03 g **1a**, kein Material im Bereich 25–90 °C/0.1 Torr und 0.55 g schwerflüchtigen Rückstand.

3. *4-Chlor-4-methyl-2-pentin (1b) und 1,3-Butadien (2a)*: Zu einer Lösung aus 4.1 g ZnCl₂ in 5 ml Ether und 10 ml CH₂Cl₂ wurden bei –78 °C nacheinander 4.50 g (83.2 mmol) **2a** und 2.32 g (19.9 mmol) **1b** in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach Ständigem Rühren bei –78 °C wurde das Reak-

tionsgemisch auf 100 ml eisgekühltes konz. wäßr. Ammoniak gegeben und gründlich durchgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit konz. wäßr. Ammoniak gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf von 0.10 g nicht umgesetztem **1b** erhielt man bei 85–105 °C (Bad)/3 Torr 1.21 g (36%) eines Gemisches, das neben einer geringen Menge einer nicht identifizierten Substanz **3c** und **4c** im Verhältnis 4:1 enthielt.

Isomerisierung von 4c zu 3c: Ein Teil des oben erhaltenen Gemisches in Methylchlorid wurde bei –78 °C zu 4 ml Zinn(IV)-chlorid in 25 ml CH_2Cl_2 getropft, 12 h bei –78 °C gerührt, sodann wie oben aufgearbeitet: reines 1-Chlor-5,5-dimethyl-2-octen-6-in (**3c**). – IR (Film): 2960, 2910, 2860, 3030 (CH), 975 cm^{-1} (CH-wagging, *trans*-Olefin). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2.

3-Chlor-5,5-dimethyl-1-octen-6-in (**4c**), im Gemisch mit **3c** identifiziert: IR (Film): 2960, 2910, 2860, 3030, 3070 (CH), 1660, 1635 (C=C), 975 mit Schulter bei ca. 990, 930 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.21 (s; CH_3), 1.25 (s; CH_3), 1.77 (s; 8-H), 1.93 (d, J = 6 Hz; 4-H), 4.59 (mc; 3-H), 5.0 (dd, J_{gem} = 2 Hz, J_{cis} = 10 Hz; 1-H), 5.20 (dd, J_{gem} = 2, J_{trans} = 17 Hz; 1-H), 5.93 (von **3c** überlagertes ddd; 2-H).

Cyclisierung von 3c: Unter N_2 -Schutz wurden 1.00 g eines Gemisches aus **3c** und **4c** sowie 11 g Zinkchlorid in 13 ml Ether und 130 ml CH_2Cl_2 48 h bei 0 °C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung mit eiskaltem konz. wäßr. Ammoniak, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wurde unter Hydrochinonzusatz destilliert. Nach einer Vorfraktion von Cymol (nicht eindeutig identifiziert) wurden 0.39 g (39%) 4-[(*E*)-1-Chlorethyliden]-5,5-dimethyl-1-cyclohexen (*E*-**5c**) als farbloses Öl mit Sdp. 65–80 °C (Bad)/3 Torr erhalten. – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ (170.7) Ber. C 70.37 H 8.86 Gef. C 70.15 H 8.69

4. **1b** und *Isopren* (**2b**): 2.32 g (19.9 mmol) **1b** und 1.36 g (20.0 mmol) **2b** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei –78 °C zu einer Lösung von 1.1 g ZnCl_2 in 1.3 ml Ether und 23 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 44 h Rühren wurde wie üblich mit wäßr. Ammoniak aufgearbeitet. Destillation ergab 0.22 g **1b** und 0.85 g 1-Chlor-3,5,5-trimethyl-2-octen-6-in (**3d**) als farbloses Öl mit Sdp. 80–100 °C (Bad)/3 Torr. Ausb. 26%, bezogen auf umgesetztes **1b**. – IR (CCl_4): 3000, 2950, 2890 (CH), 1655 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – MS (70 eV): m/e = 186, 184 (2%, 9%, M^+), 171, 169 (2, 5), 149 (46), 148 (42), 133 (100), 107 (37), 105 (53), 91 (52), 81 (44).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (184.7) Ber. C 71.53 H 9.28 Gef. C 71.43 H 9.60

Cyclisierung von 3d: Die Lösung von 1.20 g **3d** in 20 ml CH_2Cl_2 wurde innerhalb von 1.5 h bei 0 °C zu 2.75 g ZnCl_2 in 3.2 ml Ether und 110 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 5 h wurde wie üblich aufgearbeitet und unter Zusatz von Hydrochinon destilliert: 0.49 g 4-[(*E*)-1-Chlorethyliden]-1,5,5-trimethyl-1-cyclohexen (*E*-**5d**) als farbloses Öl mit Sdp. 70–85 °C (Bad)/3 Torr. **5d** war noch durch eine aromatische Verbindung verunreinigt, die destillativ nicht abgetrennt werden konnte, und wurde daher nur durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 3) identifiziert.

5. **1b** und 4-Methyl-1,3-pentadien (**2f**): Eine Lösung von 1.32 g (11.3 mmol) **1b** und 0.82 g (10.0 mmol) **2f** in 5 ml CH_2Cl_2 wurde bei –78 °C zu einer Lösung von 1.0 g ZnCl_2 in 1.2 ml Ether und 23 ml CH_2Cl_2 getropft, 15 h bei –78 °C belassen und in üblicher Weise aufgearbeitet. Destillation bei 0.1 Torr bis zu einer Badtemp. von 120 °C ergab 0.65 g **1b** sowie 0.99 g harzigen Rückstand.

6. 3-Chlor-3-methyl-1-phenyl-1-butin (**1c**) und 1,3-Butadien (**2a**): Eine Lösung von 4.2 g ZnCl_2 in 5.0 ml Ether und 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei –78 °C mit 4.32 g (79.9 mmol) **2a** versetzt; dazu wurde unter Rühren eine Lösung von 3.56 g (19.9 mmol) **1c** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft und 48 h bei –78 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf eiskaltes konz. wäßr. Ammoniak gegossen und gründlich durchgeschüttelt, wobei sich die vorher dunkelrote Methylchlorid-Phase ent-

farbte. Die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit konz. wäßr. Ammoniak gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert. Nach einem Vorlauf von 315 mg (1.8 mmol) **1c** erhielt man bei 90–110°C (Bad)/0.1 Torr 1.95 g (46%, bezogen auf umgesetztes **1c**) einer farblosen Flüssigkeit, die nach $^1\text{H-NMR}$ aus 40% **3f**, 40% **4f** und 20% **5f** besteht.

Isolierung von 4-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-5,5-dimethyl-1-cyclohexen ((E)-5f): 1.65 g des Gemisches aus **3f**, **4f** und **5f** liefern beim 24stdg. Behandeln mit 2.8 g ZnCl_2 in 3.4 ml Ether und 200 ml CH_2Cl_2 bei 25°C 1.10 g (67%) (E)-5f als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 85–95°C (Bad)/0.1 Torr. $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. **5f** war durch eine Spur eines unbekanntes Isomeren verunreinigt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (232.7) Ber. C 77.40 H 7.36 Gef. C 77.54 H 7.45

Isolierung von (E)-7-Chlor-3,3-dimethyl-1-phenyl-5-hepten-1-in (3f): 0.20 g des 2:2:1-Gemisches aus **3f**, **4f** und **5f** gehen bei 0°C beim Behandeln mit 1.1 g ZnCl_2 in 1.2 ml Ether und 25 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 15 min in ein 2:3-Gemisch aus **3f** und **5f** über, das durch SC (Kieselgel, Petrolether) getrennt wurde, wobei **5f** rascher wanderte als **3f**. – IR (Film) von **3f**: 2970, 2930, 2870, 3030, 3060, 3090 (CH), 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1665 ($\text{C}=\text{C}$), 1490, 1600 (Aromaten-Gerüst), 970 (*trans*-Alken), 755, 690, 785 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2.

3-Chlor-5,5-dimethyl-7-phenyl-1-hepten-6-in (4f) konnte nicht in Substanz isoliert werden und wurde im Gemisch mit **3f** und **5f** identifiziert. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (s; CH_3), 1.36 (s; CH_3), 2.02 (d, $J = 6$ Hz; 4-H), 4.63 (br. q, $J_{3,4} \approx J_{2,3} \approx 7$ Hz; 3-H), olef. Protonen nicht mit Sicherheit zuzuordnen.

7. 1c und Isopren (2b): Zu einer Lösung von 1.1 g ZnCl_2 in 1.3 ml Ether und 23 ml CH_2Cl_2 wurden bei –78°C innerhalb von 30 min 3.56 g (19.9 mmol) **1c** und 1.36 g (20.0 mmol) **2b** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1.5 h Rühren wurden nochmals 0.36 g (5.3 mmol) **2b** in 5 ml CH_2Cl_2 zugetropft und noch weitere 2 h bei –78°C belassen. Nach der üblichen Aufarbeitung mit konz. wäßr. Ammoniak wurde destilliert. Im Vorlauf wurden 0.45 g (2.5 mmol) **1c** zurückgewonnen. Die Hauptfraktion bei 100–140°C (Bad)/0.1 Torr bestand aus 91% **3g** und 9% (E)-5g. Gesamtausbeute 2.87 g (67%, bezogen auf umgesetztes **1c**).

7-Chlor-3,3,5-trimethyl-1-phenyl-5-hepten-1-in (3g): Sdp. 105–115°C (Bad)/0.1 Torr. – IR (Film): 2960, 2920, 2870, 3050, 3020, 3080 (CH), 2225 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1490, 1595, 1570 (Aromaten-Gerüst), 690, 755, 860, 800 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2. – MS (70 eV): $m/e = 248, 246$ (19%, 61%, M^+), 233, 231 (4, 15), 211 (100), 195 (89), 143 (40).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (246.8) Ber. C 77.87 H 7.76 Gef. C 77.41 H 7.56

Cyclisierung von 3g: Die Lösung von 600 mg (2.43 mmol) des oben erhaltenen Gemisches aus **3g** und **5g** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 0.8 g ZnCl_2 in 1 ml Ether und 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 45 min wurde das ZnCl_2 mit wäßr. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und destilliert: 490 mg (82%) 4-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-1,5,5-trimethyl-1-cyclohexen ((E)-5g) mit Sdp. 100–110°C (Bad)/0.1 Torr. Farblose, hexagonale Platten mit Schmp. 28–30°C (Ethanol/Ether), die sich innerhalb von wenigen Tagen bei Raumtemp. zersetzen. – IR (Film): 2950, 2920, 2870, 2820, 3010, 3050 (CH), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1485, 1590 (Aromaten-Gerüst), 740, 700 cm^{-1} (CH-wagging). – UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 225 (3.79), 246.5 nm (3.59). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – MS (70 eV): $m/e = 248, 246$ (11%, 39%, M^+), 244 (9), 233, 231 (3, 14), 229 (12), 211 (100), 195 (37).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (246.8) Ber. C 77.87 H 7.76 Gef. C 77.83 H 7.50

Geschwindigkeit der Cyclisierung von 3g: Jeweils 2.4 ml der Lösung von 4.92 g (20 mmol) eines Gemisches aus 71% **3g** und 29% **5g** in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei verschiedenen Temperaturen unter Rühren zu Lösungen aus 0.18 g Zinkchlorid in 0.21 ml Ether und 3.7 ml CH_2Cl_2 getropft.

Nach 45 min wurden die Reaktionsmischungen auf 20 ml kräftig gerührtes konz. wäbr. Ammoniak (vorgekühlt auf -10°C) gegossen und 10 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit Ammoniak behandelt, über CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = 4.05$ (CH_2Cl , **3g**) und 3.17 (3-H_2 , **5g**) wurde die Produktzusammensetzung bestimmt.

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Integration (cm) 3g	Integration (cm) 5g	% 3g	% 5g	% Cyclisierung in 45 min
-60	4.95	1.95	71.7	28.3	0
-50	3.70	1.80	67.3	32.7	5.7
-40	3.35	3.00	52.8	47.2	26.0
-30	3.00	6.00	33.3	66.7	53.3

Umsetzung von (E)-5g mit Silbertrifluoacetat: Die Lösung von 0.21 g (0.85 mmol) (*E*)-**5g** und 0.50 g (2.3 mmol) Silbertrifluoacetat in 25 ml Ether wurde 90 h unter Rückfluß gekocht (Lichtausschluß). Es wurde filtriert, überschüssiges Silbertrifluoacetat mit Wasser ausgewaschen, mit NaCl -Lösung durchgeschüttelt und über CaCl_2 getrocknet. Destillation lieferte 0.20 g (73%) *1,5,5-Trimethyl-4-[(E)- α -(trifluoroacetoxy)benzyliden]-1-cyclohexen* (**7**) mit Sdp. $85-95^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.05 Torr. – IR (Film): 2990, 2960, 2910, 2850, 3080, 3040 (CH), 1785 (C=O), 1670 (C=C), 1140, 1225, 1170 (CF_3 , C–O), 705, 770 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.90$ (s; 6H, 5- CH_3), 1.68 (br. s; 3H, 1- CH_3), 1.87 (br. s; 2H, 6-H), 2.86 (mc; 2H, 3-H), 5.35 (mc; 1H, 2-H), 7.33 (s; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 324$ (30%, M^+), 210 (93), 195 (100).
 $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_2$ (324.3) Ber. C 66.65 H 5.90 Gef. C 68.95 H 5.97

Aminolyse von 7: Die Lösung von 0.20 g (0.62 mmol) **7** in 30 ml Ether wurde mit 10 ml konz. wäbr. Ammoniak 30 min gründlich durchgeschüttelt. Nach Trennung der Phasen wurde mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und zur Abtrennung des Trifluoroacetamids über wenig Kieselgel filtriert. Destillation lieferte 0.12 g (85%) *Phenyl(4,6,6-trimethyl-3-cyclohexen-1-yl)methanon* (**8**) als farbloses Öl mit Sdp. $80-90^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr, das beim Abkühlen durchkristallisierte. Farblose Spieße mit Schmp. $37-38^{\circ}\text{C}$ (Pentan). – IR (Film): 2950, 2920, 2880 (CH), 1670 (C=O), 1590, 1570 (Aromaten-Gerüst), 690, 725 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.91$ (s; 3H, 6- CH_3), 1.03 (s; 3H, 6- CH_3), 1.66 (br. s; 3H, 4- CH_3), 1.85 (mc; 2H, 5-H), 2.15 (mc; 2H, 2-H), 3.38 (dd, $J = 8$ und 6 Hz; 1H, 1-H), 5.34 (mc; 1H, 3-H), 7.15–7.55 (m; 3H, Aromaten-H), 7.8–8.1 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 228$ (22%, M^+), 213 (5), 123 (24), 108 (22), 105 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ (228.3) Ber. C 84.16 H 8.83 Gef. C 84.26 H 8.56

8. 1c und Piperylen (2c): Die Lösung von 3.57 g (20.0 mmol) **1c** und 1.36 g (20.0 mmol) **2c** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C innerhalb von 45 min zu einer Lösung von 1.1 g ZnCl_2 in 1.3 ml Ether und 23 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 4 h wurde in beschriebener Weise aufgearbeitet. Bei $80-145^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr erhielt man 3.46 g (70%) einer farblosen Flüssigkeit, die nach $^1\text{H-NMR}$ aus 96% **3h** und 4% **5h** bestand.

(E)-7-Chlor-3,3-dimethyl-1-phenyl-5-octen-1-in (3h): IR (Film): 2235 (C \equiv C), 750, 685, 965 cm^{-1} (CH-wagging). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 2.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (246.8) Ber. C 77.87 H 7.76 Gef. C 78.27 H 7.54

Cyclisierung von 3h: Die Lösung von 1.82 g **3h** in 30 ml Methylenchlorid wurde bei -10°C innerhalb von 1 h unter Rühren zu 2.2 g ZnCl_2 in 2.6 ml Ether und 150 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 2 h bei -10°C wurde in üblicher Weise aufgearbeitet: 1.65 g (91%) *4-[(E)- α -Chlorbenzyliden]-3,5,5-trimethyl-1-cyclohexen* (**(E)-5h**) als farbloses Öl mit Sdp. $95-105^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr. – IR (Film): 2960, 2920, 2870, 3020, 2820 (CH), 1490, 1590 (Aromaten-Gerüst), 705, 760, 730, 870

cm^{-1} (CH-wagging). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 226 (3.67), 244 nm (3.56). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – MS (70 eV): m/e = 248, 246 (15%, 46%, M^+), 233 (2), 231 (6), 211 (58), 205 (20), 203 (61), 195 (29), 169 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (246.8) Ber. C 77.87 H 7.76 Gef. C 77.84 H 8.11

9. **1c** und **2,3-Dimethyl-1,3-butadien (2d)**: Eine Lösung von 3.57 g (20.0 mmol) **1c** und 1.64 g (20.0 mmol) **2d** in 10 ml CH_2Cl_2 tropfte man bei -78°C zu einer Lösung von 2.8 g ZnCl_2 in 3.3 ml Ether und 44 ml CH_2Cl_2 . Nach 3 h bei -78°C wurden nochmals 0.50 g (6.1 mmol) **2d** in 5 ml CH_2Cl_2 zutropft, weitere 3 h bei -78°C belassen und dann aufgearbeitet. Destillation lieferte 0.74 g (4.1 mmol) **1c** bei $60-80^\circ\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr und 2.45 g (59%, bezogen auf umgesetztes **1c**) eines 7:3-Gemisches aus (*E*)- und/oder (*Z*)-7-Chlor-3,3,5,6-tetramethyl-1-phenyl-5-hepten-1-in (**3i**) und **5i** mit Sdp. $105-145^\circ\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ für **3i**: Tab. 2.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (260.8) Ber. C 78.29 H 8.12 Gef. C 78.13 H 7.96

Cyclisierung von **3i**: 1.72 g des Gemisches aus **3i** und **5i** lieferten innerhalb von 2 h bei -10°C in Gegenwart von 3.3 g ZnCl_2 und 4 ml Ether in 190 ml CH_2Cl_2 1.43 g (83%) 4-[(*E*)- α -Chlorbenzyliden]-1,2,5,5-tetramethyl-1-cyclohexen ((*E*)-**5i**) mit Sdp. $110-120^\circ\text{C}$ (Bad)/0.1 Torr. Gut ausgebildete farblose Prismen mit Schmp. $49-50^\circ\text{C}$ (Ethanol/Ether). – IR (KBr): 2960, 2860, 3040 (CH), 1630 (C=C), 699, 751, 725 cm^{-1} (CH-wagging). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 224 (3.85), 247.5 nm (3.50). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – MS (70 eV): m/e = 262, 260 (25%, 75%, M^+), 247, 245 (5, 16), 225 (91), 224 (38), 219 (13), 217 (41), 209 (55), 184 (48), 183 (51), 143 (49), 135 (56), 122 (73), 94 (100), 91 (86).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}$ (260.8) Ber. C 78.29 H 8.12 Gef. C 78.24 H 8.30

10. **1c** und **1,2-Dimethylencyclohexan (2e)**: Aus 3.56 g (19.9 mmol) **1c**, 2.16 g (20.0 mmol) **2e** und 1.1 g ZnCl_2 in 1.3 ml Ether und 34 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach der üblichen Arbeitsweise innerhalb von 2 h bei -40°C rohes **5j**. Destillation lieferte neben einem Vorlauf von 0.61 g (3.4 mmol) **1c** 2.10 g (44%, bezogen auf umgesetztes **1c**) 3-[(*E*)- α -Chlorbenzyliden]-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,2-dimethylnaphthalin ((*E*)-**5j**) bei einer Badtemp. von $90-180^\circ\text{C}$ /0.05 Torr, das bei Abkühlen durchkristallisierte. Farblose Quader aus Ethanol/Ether mit Schmp. $47-49^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 2920, 2860, 2830, 2960, 2980, 3060 (CH), 1630, 1640 (C=C), 1485, 1595 (Aromaten-Gerüst), 745, 700, 720 cm^{-1} (CH-wagging). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 224.5 (3.62), 247.5 nm (3.32). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – MS (70 eV): m/e = 288, 286 (33%, 100%, M^+), 273 (4), 271 (10), 251 (85), 250 (49).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Cl}$ (286.8) Ber. C 79.56 H 8.08 Gef. C 79.80 H 8.43

11. **1c** und **4-Methyl-1,3-pentadien (2f)**: Die Lösung von 1.64 g (20.0 mmol) **2f** und 1.78 g (10.0 mmol) **1c** in 10 ml Methylenchlorid wurde bei -65°C innerhalb von 1 h unter Rühren zu 1.1 g ZnCl_2 in 1.3 ml Ether und 23 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 5 h bei -65°C wurde mit konz. wäbr. Ammoniak wie üblich aufgearbeitet: 0.80 g (23%) einer farblosen Flüssigkeit bei $155-180^\circ\text{C}$ (Bad)/0.05 Torr, die beim Abkühlen erstarrte: 7-Chlor-2,2,8,8-tetramethyl-4-(2-methyl-1-propenyl)-9-phenylbicyclo[4.3.0]non-9-en (**6**), farblose Spieße aus Ethanol mit Schmp. $78-80^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 2950, 2910, 2850, 3050, 3010 (CH), 1640 (C=C), 1490, 1595 (Aromaten-Gerüst), 695, 850, 735, 760, 790 cm^{-1} (CH-wagging). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 218.5 nm (3.67). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 4. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.9, 20.4, 25.1, 25.7, 28.1, 30.1 (6 q; 6 CH_3), 31.5 (d; C-4), 35.3, 49.9 (2 s; C-2, -8), 38.3 (t; C-5), 48.7 (t; C-3), 48.8 (d; C-6), 74.7 (d; C-7), 126.5 (d; C-10), 127.3 (d; C_{meta}), 129.3, 129.6, 130.2 (3 d; 2 C_{ortho} , C_{para}), 130.5 (s; C-11), 138.4, 141.5, 141.9 (3 s; C_{ipso} , C-1, -9). – MS (70 eV): m/e = 344, 342 (34%, 100%, M^+), 329 (14), 327 (43), 307 (15), 306 (4), 285 (24), 262 (38), 260 (25), 203 (69).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{Cl}$ (342.9) Ber. C 80.55 H 9.11 Gef. C 80.78 H 9.27

Setzt man **1c** und **2f** im Molverhältnis 1:1 um, entsteht ebenfalls **6**, und es bleibt eine große Menge an **1c** unumgesetzt zurück.

12. **1c** und 2-Methyl-1,3-pentadien (**2g**) bzw. 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien (**2h**): Eine Lösung von 20.0 mmol **1c** und 20.0 mmol **2g** bzw. **2h** in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei -78 °C zu einer Lösung von 1.1 g ZnCl₂ in 1.3 ml Ether und 23 ml CH₂Cl₂ getropft. Aufarbeitung nach 6 h bei -78 °C lieferte ein komplexes Produktgemisch, das beim Versuch der Destillation kein Material im für 1:1-Produkte erwarteten Siedepunktsbereich lieferte.

13. 3-Chlor-1,3-diphenyl-1-propin (**1d**) und Isopren (**2b**): 4.53 g (20.0 mmol) **1d** und 1.36 g (20.0 mmol) **2b** in 10 ml CH₂Cl₂ wurden bei -78 °C innerhalb 30 min zu einer Lösung von 1.1 g ZnCl₂ in 1.3 ml Ether und 23 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 5.5 h wurde mit konz. wäbr. Ammoniak aufgearbeitet. Nach Filtrieren des Rohproduktes über eine kurze Kieselgel-Säule (Petrol-ether/Cyclohexan 9:1) wurden 4.62 g (78%) (*E*)-7-Chlor-5-methyl-1,3-diphenyl-5-hepten-1-in (**3n**) als farbloses Öl erhalten. - IR (Film): 3020, 3050, 2910, 2850 (CH), 1660 (C=C), 1595, 1490 (Aromaten-Gerüst), 760, 695, 690 cm⁻¹ (CH-wagging). - ¹H-NMR: Tab. 2. - MS (70 eV): *m/e* = 296, 294 (0.6%, 2%, M⁺), 259 (8), 258 (4), 230 (7), 228 (8), 191 (21), 149 (100), 133 (98).

Cyclisierung von **3n**: Die Lösung von 3.39 g (11.5 mmol) **3n** in 25 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0 °C innerhalb 2.5 h zu 1.1 g ZnCl₂ in 1.3 ml Ether und 80 ml CH₂Cl₂ getropft. Es wurde noch 1 h gerührt und nach der üblichen Aufarbeitung mit konz. wäbr. Ammoniak über eine kurze Säule (Kieselgel/Petrol-ether) filtriert: 2.73 g (81%) 4-[(*E*)- α -Chlorbenzyliden]-1-methyl-5-phenyl-1-cyclohexen ((*E*)-**5n**), das nach Abziehen des Lösungsmittels spontan kristallisierte. Farblose Prismen mit Schmp. 59-61 °C (Ethanol/Ether). - IR (KBr): 2890, 2950, 3000, 2870, 2830, 3040, 3070, 2800 (CH), 1640 (C=C), 1595, 1490 (Aromaten-Gerüst), 700, 765, 880 cm⁻¹ (CH-wagging). - ¹H-NMR: Tab. 3. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.3 (q, 1-CH₃), 28.6, 35.2 (2 t; C-3, -6), 41.5 (d; C-5), 119.6 (d; C-2), 125.2 (s; CCl), 126.1, 126.7, 128.1, 128.3, 128.9 (5d, C_{ortho}, C_{meta}, C_{para}), 131.9, 135.9 (2 s; 2 C_{ipso}), 138.9, 142.9 (2 s; C-1, -4). - MS (70 eV): *m/e* = 296, 294 (28%, 85%, M⁺), 259 (100), 258 (35).

C₂₀H₁₉Cl (294.8) Ber. C 81.47 H 6.50 Gef. C 81.43 H 6.39

14. **1d** und *trans*-1,3-Pentadien (**2c**): Die Lösung von 1.36 g (20.0 mmol) **2c** und 4.53 g (20.0 mmol) **1d** in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei -78 °C innerhalb 1 h zu 1.1 g ZnCl₂ in 1.3 ml Ether und 23 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 18 h Rühren bei -78 °C wurde wie üblich mit konz. wäbr. Ammoniak aufgearbeitet. Das Rohprodukt bestand nach ¹H-NMR aus **3o** und **4o** im Verhältnis 2:1 und wurde nicht getrennt.

7-Chlor-1,3-diphenyl-5-octen-1-in (**3o**): ¹H-NMR: Tab. 2.

5-Chlor-1,3-diphenyl-6-octen-1-in (**4o**), Charakterisierung im Gemisch mit **3o**, Signale teilweise verdeckt. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.66 (br. d, *J* = 5 Hz; CH₃), 1.9-2.3 (m; CH₂), 3.6-4.1 (2 m; 5-, 7-H), 5.25-5.85 (m; olef. H), 7.0-7.5 (Aromaten-H).

Versuch zur Cyclisierung von **3o** und **4o** bei -78 °C: Die Lösung des oben erhaltenen Gemisches aus **3o** und **4o** (5.70 g) in 25 ml CH₂Cl₂ wurde innerhalb 1 h zu 1.1 g ZnCl₂ in 1.3 ml Ether und 23 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 42 h bei -78 °C wurde wie üblich mit konz. wäbr. Ammoniak aufgearbeitet. Nach ¹H-NMR-Spektrum hatte sich die Produktzusammensetzung nicht verändert.

Cyclisierung von **3o** und **4o**: 5.16 g (18.0 mmol) des Gemisches aus **3o** und **4o** in 80 ml CH₂Cl₂ wurden innerhalb 4.5 h bei -10 °C zu einer Lösung von 2.2 g ZnCl₂ in 2.6 ml Ether und 100 ml CH₂Cl₂ getropft. Es wurde noch 2 h bei -10 °C gerührt. Das nach Aufarbeitung erhaltene Isomergemisch konnte durch SC (Kieselgel/Petrol-ether) partiell getrennt werden.

Fraktion 1: 1.32 g Gemisch (*E*)-**5o-t**: (*E*)-**5o-c**: (*Z*)-**5o-c** = 7:56:37. Aus dieser Fraktion wurden die ¹H-NMR-Spektren von 4-[(*E*)- α -Chlorbenzyliden]-*r*-3-methyl-*c*-5-phenyl-1-cyclohexen

((*E*)-**5o-c**) und 4-[(*Z*)- α -Chlorbenzyliden]-*r*-3-methyl-*c*-5-phenyl-1-cyclohexen ((*Z*)-**5o-c**) ermittelt (Tab. 3). – MS des Gemisches (70 eV): m/e = 296, 294 (27%, 80%, M^+), 281, 279 (9, 27), 259 (92), 258 (27), 243 (20), 203 (84), 191 (36), 169 (44), 167 (55), 165 (62), 156 (46), 91 (100).

$C_{20}H_{19}Cl$ (294.8) Ber. C 81.47 H 6.50 Gef. C 81.25 H 6.53

Fraktion 2: 1.56 g Gemisch (*E*)-**5o-t**: (*E*)-**5o-c**: (*Z*)-**5o-c** = 75:15:10

Fraktion 3: 1.06 g 4-[(*E*)- α -Chlorbenzyliden]-*r*-3-methyl-*t*-5-phenyl-1-cyclohexen ((*E*)-**5o-t**) als farbloses Öl, das im Tiefkühlfach kristallisierte. – 1H -NMR: Tab. 3. – MS (70 eV): m/e = 296, 294 (32%, 95%, M^+), 281, 279 (2, 7), 259 (100), 258 (42), 243 (26), 203 (84), 191 (50), 169 (67), 167 (56), 165 (70), 156 (59), 91 (83).

$C_{20}H_{19}Cl$ (294.8) Ber. C 81.47 H 6.50 Gef. C 82.17 H 6.21

Fraktion 4: 0.79 g 4-[(*Z*)- α -Chlorbenzyliden]-*r*-3-methyl-*t*-5-phenyl-1-cyclohexen ((*Z*)-**5o-t**): Farblose Prismen mit Schmp. 102–103 °C (Ethanol). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 224.9 (3.70), 252 nm (3.60). – 1H -NMR: Tab. 3. – MS (70 eV): m/e = 296, 294 (31%, 94%, M^+), 281, 279 (1, 5), 259 (91), 258 (27), 243 (17), 203 (80), 191 (33), 169 (66), 167 (48), 165 (53), 156 (49), 91 (100).

$C_{20}H_{19}Cl$ (294.8) Ber. C 81.47 H 6.50 Gef. C 81.87 H 6.42

15. **1d** und 2-Methyl-1,3-pentadien (**2g**): Die Lösung von 2.27 g (10.0 mmol) **1d** und 0.82 g (10.0 mmol) **2g** in 5 ml CH_2Cl_2 wurde bei –78 °C innerhalb 1.5 h unter Rühren zu einer Lösung von 0.55 g $ZnCl_2$ in 0.65 ml Ether und 12 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 4.5 h wurde mit konz. wäbr. Ammoniak aufgearbeitet und das Rohprodukt durch Filtrieren über eine Säule (Kieselgel/Petrolether) von Polymeren befreit: Man erhielt 1.77 g (57%) 4-(α -Chlorbenzyliden)-1,3-dimethyl-5-phenyl-1-cyclohexen (**5p**) als Gemisch von 4 Diastereomeren. – IR (Film): 2970, 2930, 3030, 2880, 3060, 2860 (CH), 1640, 1630 (C=C), 1495, 1600 (Aromaten-Gerüst), 705, 750, 770, 720 cm^{-1} (CH-wagging). – MS (70 eV): m/e = 310, 308 (3%, 10%, M^+), 273 (18), 115 (36), 105 (40), 91 (100).

$C_{21}H_{21}Cl$ (308.8) Ber. C 81.67 H 6.85 Gef. C 82.40 H 7.31

Partielle Auftrennung des Isomergemisches durch SC (Kieselgel, Petrolether) ermöglichte eine Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Diastereomeren (Tab. 3).

- 1) H. Mayr und I. K. Halberstadt-Kausch, Chem. Ber. **115**, 3479 (1982).
- 2) H. Mayr, F. Schütz und I. K. Halberstadt-Kausch, Chem. Ber. **115**, 3516 (1982), vorstehend.
- 3) Vorläufige Mitteilung: H. Mayr und H. Klein, J. Org. Chem. **46**, 4097 (1981).
- 4) Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Vilsmaier, Universität Kaiserslautern, für die Aufnahme dieses Spektrums und die Entkopplungsexperimente.
- 5) H. Mayr und R. Schneider, Chem. Ber. **115**, 3470 (1982).
- 6) I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, London 1976.
- 7) H. Mayr, W. Förner und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6032 (1979); **102**, 3663 (1980).
- 8) H. Mayr, R. Schneider, D. Wilhelm und P. v. R. Schleyer, J. Org. Chem. **46**, 5336 (1981).
- 9) W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hannack und P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1513 (1971).
- 10) Zur Frage einer konzertierten Cycloaddition von **10c** mit *s-cis*-Dienen vgl. Lit.¹⁾
- 11) H. Mayr, Angew. Chem. **93**, 202 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 184 (1981).
- 12) A. Burawoy und E. Spinner, J. Chem. Soc. **1954**, 3752.
- 13) E. Grunwald und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **70**, 846 (1948).
- 14) A. Streitwieser jr., Solvolytic Displacement Reactions, S. 78, McGraw Hill, New York 1972.
- 15) R. H. Griffin und J. G. Jewett, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1104 (1970).
- 16) E. F. Kiefer und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **84**, 784 (1962).
- 17) M. D. Schiavelli, T. C. Germroth und J. W. Stubbs, J. Org. Chem. **41**, 681 (1976).
- 18) Intermolekulare [3 + 2]-Cycloadditionen von Allyl-Kationen mit Alkinen: A. Miller und M. Moore, Tetrahedron Lett. **1980**, 577.

[55/82]