

Vinylkationen, 39¹⁾

Zinkchlorid-katalysierte Chlorwasserstoff-Additionen an Cyclopropylalkyne

*Michael Hanack** und *Erhard Weber*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 3. Juni 1982

Zinkchlorid-katalysierte HCl-Additionen an die 1-Cyclopropylalkyne **5a–e** für R = CH₃, *c*-C₃H₅, Phenyl, *p*-Tolyl und 4-Methoxyphenyl werden untersucht und mit den Ergebnissen der HCl/ZnCl₂-Addition an verschiedene substituierte Arylalkyne **10a–h** verglichen. Die Alkine werden dazu mit Chlorwasserstoff/Zinkchlorid in Dichlormethan umgesetzt und die Reaktionsprodukte auch in Bezug auf ihre Konfiguration aufgeklärt. Alle Alkine reagieren überwiegend unter Bildung der direkten Chlorwasserstoff-Additionsprodukte. Aus den 1-Cyclopropylalkynen **5a–d** entstehen die (*E*)-1-Chlor-1-cyclopropyl-1-alkene **15**, aus **5e** (R = 4-CH₃OC₆H₄) wird überwiegend (*E*)-1-Chlor-2-cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)ethen (**16e**) erhalten. Außerdem tritt Ringöffnung zu den Homoallenylchloriden **19** und als Nebenreaktion die Bildung der Ketone **17** und **18** durch Wasseraddition ein. Durch Sekundäraddition von Chlorwasserstoff werden unter Homoallylumlagerung auch die Dichloride **20** erhalten. Die Arylalkyne **10a–g** reagieren bevorzugt unter Bildung der (*E*)-1-Aryl-1-chloralkene **21**. Durch inter- und intramolekulare Konkurrenzreaktionen der Alkine **23** und **5b–e** mit HCl/ZnCl₂ werden relative Geschwindigkeitskonstanten erhalten, die eine Abstufung der stabilisierenden Wirkung der Substituenten auf das intermediär entstehende Vinylkation 2 in der Reihenfolge 4-ClC₆H₄ < Ph < *p*-Tol < *c*-C₃H₅ < 4-CH₃OC₆H₄ zeigen. Bei der Additionsreaktion von HCl/ZnCl₂ an die Alkine **5** und **10** treten stabilisierte Vinylkationen als Zwischenstufen auf, die Addition verläuft deshalb nach einem Ad_E2-Mechanismus. Die bevorzugte Bildung der Additionsprodukte *E*-**15**, *E*-**16** und *E*-**21** wird mit einem *syn*-Vinylkationen-Ionenpaar und mit sterischer Kontrolle durch die β-Substituenten aus der Vinylkationen-Zwischenstufe **2** erklärt.

Vinyl Cations, 39¹⁾

Zinc Chloride Catalysed Addition of Hydrogen Chloride to Cyclopropylalkynes

Zinc chloride catalysed addition of hydrogen chloride to 1-cyclopropylalkynes **5a–e** (R = CH₃, *c*-C₃H₅, phenyl, *p*-tolyl, 4-methoxyphenyl) is studied and the results are compared with those of the addition of HCl/ZnCl₂ to several substituted arylalkynes **10a–h**. Thus, the alkynes are reacted with HCl/ZnCl₂ in dichloromethane and the reaction products are investigated also with respect to their stereochemistry. All alkynes yield predominantly the direct hydrogen chloride addition products. The 1-cyclopropylalkynes **5a–d** give (*E*)-1-chloro-1-cyclopropyl-1-alkenes **15**, and (*E*)-1-chloro-2-cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)ethene (**16e**) is obtained as the major product from **5e** (R = 4-CH₃OC₆H₄). Moreover, ring opening to homoallenyl chlorides **19** and, as a side reaction, formation of the ketones **17** and **18** by the addition of water are observed. In a secondary addition reaction, the dichlorides **20** are also obtained by homoallyl rearrangement. The arylalkynes **10a–g** react preferentially with formation of (*E*)-1-aryl-1-chloroalkenes **21**.

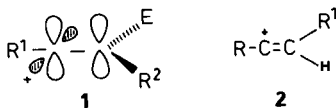
Relative rates are obtained by inter- and intramolecular competition reactions of the alkynes **23** and **5b–e** with HCl/ZnCl_2 showing the order of stabilization by substituents of the intermediate vinyl cation **2** to be $4\text{-ClC}_6\text{H}_4 < \text{Ph} < p\text{-Tol} < c\text{-C}_3\text{H}_5 < 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$. Stable vinyl cations are generated as intermediates in the addition reaction of HCl/ZnCl_2 to the alkynes **5** and **10**; therefore, the addition takes place via an $\text{Ad}_{\text{E}2}$ mechanism. The preferential formation of the addition products *E*-**15**, *E*-**16**, and *E*-**21** is attributed to a *syn*-vinyl cation ion pair and to steric approach control of the β -substituents in the vinyl cation intermediate **2**.

Einen wichtigen Zugang zu Vinylkationen als reaktiven Zwischenstufen bieten neben Solvolysereaktionen von Vinylderivaten elektrophile Additionsreaktionen an Alkine nach einem $\text{Ad}_{\text{E}2}$ -Mechanismus²⁾.

Dieser stufenweise bimolekulare Mechanismus ist der wichtigste von drei Additionsmechanismen. Er wurde bei der säurekatalysierten Wasseraddition an Arylalkine³⁾, für die Additionsreaktionen von Trifluoressigsäure und Fluorsulfonsäure⁴⁾ sowie für eine Reihe weiterer Reaktionen bewiesen²⁾. Nach einem $\text{Ad}_{\text{E}2}$ -Mechanismus verläuft auch die Addition von Halogenwasserstoff in Essigsäure an Alkine; hier kann jedoch in Abhängigkeit von der Struktur des Substrats und von Fremdsalzzusätzen ein trimolekularer *trans*-Additionsmechanismus ($\text{Ad}3$) bestimmend werden⁵⁾. Ein dritter vorgeschlagener Mechanismus, eine *cis*-[2 + 2]-Cycloaddition, beruht bisher nur auf theoretischen Überlegungen⁶⁾, experimentelle Beweise hierfür stehen noch aus. Die bisher bekannten Fälle vorwiegend *cis*-Addition können auch durch die Annahme enger Ionenpaare als Zwischenstufe der Reaktion erklärt werden²⁾.

Als Kriterien für den Nachweis eines $\text{Ad}_{\text{E}2}$ -Mechanismus wurden unter anderem der H/D-Isotopeneffekt bei der säurekatalysierten Wasseraddition⁷⁾ und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Arylalkinen von den Ringsubstituenten^{3,8)} herangezogen. Diese folgen einer ρ^+ -Auftragung und beweisen so das Auftreten einer positiv geladenen Zwischenstufe bei der Reaktion.

Bei der Addition über eine Vinylkationen-Zwischenstufe bildet sich zunächst nach Markownikow bevorzugt das stabilere Vinylkation; die Verteilung der Stereoisomeren wird dann durch die Geometrie der Zwischenstufe bestimmt. Das lineare Vinylkation **1** hat zwei diastereotopie Seiten, der Angriff des Nucleophils erfolgt bevorzugt von der Seite des kleineren β -Substituenten, und es entsteht vorwiegend das sterisch stärker gehinderte und deshalb thermodynamisch ungünstigere Isomere⁹⁾.



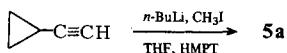
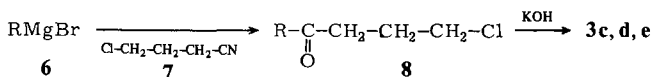
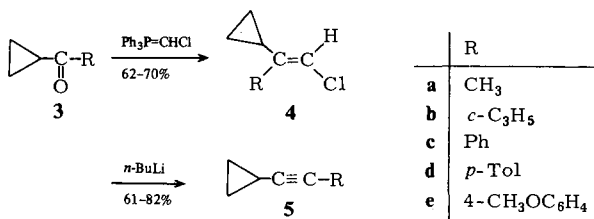
Wir berichten im folgenden über Zinkchlorid-katalysierte Additionen von Chlorwasserstoff an die Cyclopropylalkine **5a–e** und die Arylalkine **10a–h**.

Es sollte geprüft werden, in welcher Weise die intermediär entstehenden, durch einen Cyclopropanring stabilisierten Vinylkationen **2**, $\text{R} = \text{Cyclopropyl}$, die Zusammensetzung und die Stereochemie der Additionsprodukte im Vergleich zu den entsprechenden Aryl-substituierten Vinylkationen **2**, $\text{R} = \text{Aryl}$, beeinflussen.

Synthesen der Alkine

Die Cyclopropylalkine **5b–e** wurden analog zu der von Köbrich et al.¹⁰⁾ ausgearbeiteten Synthese für Dicyclopropylacetylen dargestellt. Dazu wurden die Cyclopropyl-

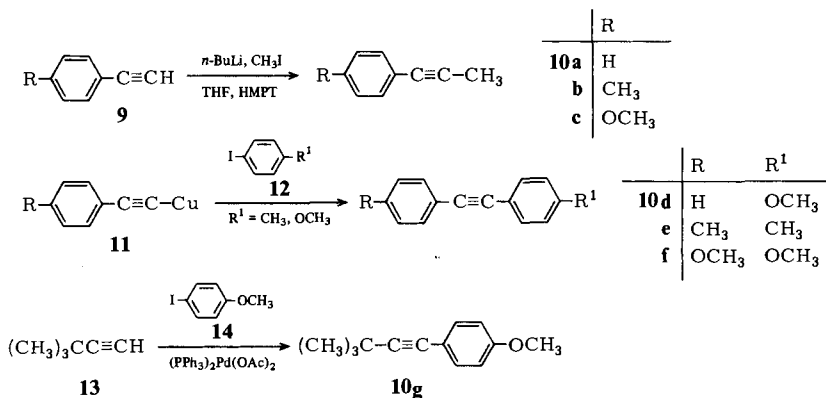
ketone **3b–e** in einer Wittig-Reaktion in die Chlorolefine **4** umgewandelt; diese gingen unter Einwirkung von *n*-Butyllithium glatt eine Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung zu den Alkinen **5b–e** ein.



Die Arylcyclopropylketone **3c–e** sind nach einer modifizierten Synthese¹¹⁾ durch Umsetzung der Grignard-Verbindungen **6** mit 4-Chlorbutyronitril (**7**) und anschließende Cyclisierung der erhaltenen γ -Chlorketone **8** leicht zugänglich.

1-Cyclopropyl-1-propin (**5a**) ist auf dem angegebenen Wege jedoch nur in geringer Ausbeute erhältlich, da das Chlorolefin **4a** nur schwer die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung eingeht und als Nebenreaktion-Kopplung mit *n*-Butyllithium eintritt. **5a** wurde deshalb durch Methylierung von Cyclopropylacetylen¹²⁾ gewonnen.

Von den zahlreichen bekannten Synthesen für Arylalkine wurden solche ausgewählt, die auf einfache Weise sehr reine oder leicht zu reinigende Produkte ergaben. Die Arylpropine **10a–c** wurden deshalb nicht durch Eliminierungsreaktionen, sondern durch Methylierung der entsprechenden Arylalkine **9** analog zu **5a** dargestellt.



Die substituierten Tolane **10d–f** wurden durch Kupplung der Kupferarylacetylide **11** mit den Iodaromaten **12** erhalten¹³⁾. 1-(4-Methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-buten (**10g**)

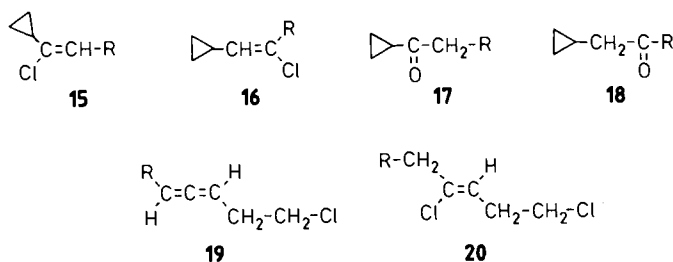
wurde auf ähnliche Weise durch Palladium-katalysierte Kupplung von 3,3-Dimethyl-1-buten (**13**) mit 4-Iodanisol (**14**) dargestellt¹⁴).

HCl/ZnCl₂-Additionen

Die Additionsreaktionen wurden in Anlehnung an das von *Melloni*⁹⁾ angegebene Verfahren durchgeführt, wobei Alkin, HCl und Katalysator (ZnCl₂) im Verhältnis 10:10:1 bei Raumtemperatur umgesetzt wurden. Der Verlauf der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt; teilweise wurden auch Proben entnommen, vom Katalysator und Lösungsmittel befreit und durch ¹H-NMR sowie GC analysiert.

Additionsprodukte der Cyclopropylalkine **5a** – **e**

Die Produkte dieser Reaktion sind in Tab. 1 und die zur Identifizierung der einzelnen Produkte verwendeten Methoden in Tab. 2 zusammengefaßt.



Tab. 1. Addition von HCl/ZnCl₂ an Cyclopropylalkine **5**.
Reaktionsprodukte in % (bei ca. 80–98% Umsatz)

5 (R)	15		16		17	18	19	20	C: A ^{a)}	Poly- mere % ^{b)}	unbe- kannte Produkte (Anzahl)
	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>							
a (CH ₃)	71	21 (77:23)			2.5		2	4		2	1 (2)
b (<i>c</i> -C ₃ H ₅)	87	8.5 (91:9)			0.5			1–2		5	3 (2)
c (Ph)	88	0.4 (99.5:0.5)	3	0.2 (93:7 ± 3)			3	5	97:3 ± 0.3	5	0.5 (1) 2 (2) ^{d)}
d (<i>p</i> -Tol)	72		22	3 (87:13)				1	74:26 ± 1	5	2 (2) ^{d)}
e (4-CH ₃ OC ₆ H ₄)	3.5		71	25 (74:26)		0.5			3.5:96.5 ± 0.5	5	

a) Summe der Produkte, die sich vom Cyclopropylvinyl-Kation ableiten: Summe der Produkte, die sich vom Arylvinyl-Kation ableiten = **15** + **17** + **19** + **20**: **16** + **18** (% Verhältnis), Schwankung während der Reaktion und beim Vergleich verschiedener Reaktionen. – b) Abgeschätzt mit Hilfe des inneren Standards unter Annahme gleicher molarer Ansprechempfindlichkeit des FID für das Alkin und alle Produkte (Maximalwert). – c) Schwankung während der Reaktion und beim Vergleich verschiedener Reaktionen, wenn nicht anders angegeben < ± 5 rel. %. – d) Verschwinden bei vollständigem Umsatz.

Die regioisomeren Chloralkene **15** und **16** ließen sich anhand der chemischen Verschiebung und der Multiplizität des Vinylprotonensignals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden. Die *E*- und *Z*-Isomeren von **16d** und **e** wurden aufgrund der Tatsache zugeordnet, daß ein Arylrest ein β -*cis*-H-Atom gegenüber dem β -*trans*-H-Atom entschirmt¹⁵⁾. Bei **16c** wurde nur ein Isomeres isoliert, das aufgrund der Annahmen über die stereochemischen Anforderungen der Reaktion als das *E*-Isomere angesehen wurde; ein anderer kleiner Peak im Gaschromatogramm wurde wegen seiner sehr ähnlichen Fragmentierung im Massenspektrum dem *Z*-Isomeren zugeordnet. Dieselbe Zuordnung durch das Massenspektrum erfolgte für *Z*-**15c**. Als weiteres Indiz für die Zuordnung der Produkte wurde das sehr ähnliche Erscheinungsbild der Gaschromatogramme für die Umsetzung von **5c**, **d** und **e** angesehen. Es wurde zur Identifizierung des Vinylchlorids **15e** herangezogen, das nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Die Bestimmung der Konfiguration der Vinylchloride **15** ist schwierig. Für **15a** ($\text{R} = \text{CH}_3$) und **b** ($\text{R} = \text{c-C}_3\text{H}_5$) konnten beide Isomere nachgewiesen werden. Unter der Voraussetzung einer sterischen Kontrolle der Produktbildung kann man annehmen, daß vorwiegend das *E*-Isomere erhalten wurde. Dies ist in Übereinstimmung mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Für die *E*-Isomeren werden die Vinylprotonen bei tieferem Feld beobachtet als diejenigen der vermuteten *Z*-Isomeren¹⁶⁾.

Tab. 2. Addition von HCl/ZnCl ₂ an Cyclopropylalkine 5. Identifizierung der Reaktionsprodukte 15 – 20	R		R		17	18	19	20 ^{a)}
	a	b	c	d				
	CH ₃	c-C ₃ H ₅	Ph	<i>p</i> -Tol				4-CH ₃ OC ₆ H ₄
Analysenmethoden	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>				
GC/MS	a,b c,d,e	a,b c	c,d,e	c,d,e	a,b	e	a c	a,b c,d
Isolierung durch präp. und $^1\text{H-NMR}$	a, e ^{b)} b ^{c)} c, d	a	c, d e	d e	a		a, d	a b c, d
$^{13}\text{C-NMR}$	a, b ^{c)} c, d, e ^{b)}		c, d, e	d, e	a ^{d)}		a c	a, b c, d
IR	b ^{c)} , c c, d	d	e	e	a			b a, b c, d
Umsetzung mit Säureüberschuß			c, d, e <i>E</i> - 16e isomerisiert zu <i>Z</i> - 16e	d, e				b, c, d entstehen aus <i>E</i> - und <i>Z</i> - 15b, c, d

^{a)} Keine Zuordnung der Konfiguration möglich. – ^{b)} Konnte nur auf 15% gegenüber *E*-**16e** angereichert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine Ringöffnungsprodukte an. – ^{c)} Es wurde das *E/Z*-Gemisch isoliert und charakterisiert; eine weitere Auftrennung war nicht möglich. – ^{d)} Zusätzlich Vergleich mit authentischer Probe.

Bestätigt wird die Zuordnung der Stereoisomeren *E*- und *Z*-**15a** sowie *E*- und *Z*-**15b** durch den Vergleich der allylischen Kopplungskonstanten mit Modellverbindungen bekannter Konfiguration wie Vinylcyclopropan, 2-Cyclopropylpropen und ringsubstituierten Vinylcyclopropanen¹⁷⁾. Für die *E*-Isomeren **15a** bzw. **15b** beträgt die allylische

Kopplung $^4J = 0.4$ bzw. <0.4 Hz, während für **Z-15a** und **Z-15b** $^4J = 0.8$ Hz gefunden wird.

Die Stabilität der Cyclopropylalkine **5** gegenüber dem Katalysator $ZnCl_2$ wurde in Kontrollversuchen mit einem inneren Standard unter den der Additionsreaktion analogen Bedingungen nachgewiesen. Nach 24 Stunden zeigten alle Acetylene bei gaschromatographischer Analyse maximal 2% Polymerisation und ca. 1% Umsetzung zu den auch bei der Additionsreaktion gefundenen Produkten **15** und **16**, verursacht durch HCl-Spuren aus dem $ZnCl_2$. Aus den Proben ließen sich die Alkine wieder isolieren und durch ihre Spektren charakterisieren.

Auch die Additionsprodukte **15** und **16** wurden auf ihre Stabilität gegenüber dem Katalysator im Verhältnis 1 : 1 getestet. Dabei wurden zum Teil die chromatographisch isolierten Reinsubstanzen, aber auch Gemische eingesetzt, die an einzelnen Regio- oder Stereoisomeren angereichert waren. Alle Produkte erwiesen sich innerhalb einer Zeit von drei Stunden, der maximalen Reaktionsdauer bei der HCl/ $ZnCl_2$ -Addition, als stabil; bei längerer Reaktionsdauer trat geringfügig Polymerisation ein.

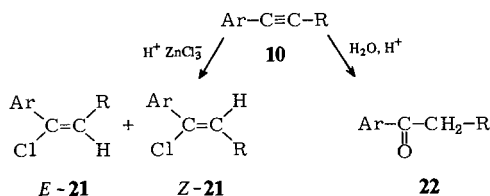
Additionsprodukte der Arylalkine **10a–h**

Die Umsetzung der Arylalkine **10a–h** ergab nur die Additionsprodukte **E-21a–h** und **Z-21a–h** sowie in geringen Mengen die entsprechenden Ketone **22** als Folgeprodukt von stets in Spuren vorhandenem Wasser. Die gaschromatographisch bestimmte Zusammensetzung der Produkte ist in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. Addition von HCl/ $ZnCl_2$ an Arylalkine **10**.
Reaktionsprodukte in % (bei 80–90% Umsatz)

Ar	10 R	21		22	Poly- mere
		E	Z		
a: Ph	CH ₃	76	23 (77:23)	1	2
b: <i>p</i> -Tol	CH ₃	72	26 (73:27)	2	5
c: 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	62	36 (64:36)	1–2	5
d: 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Ph ^{d)}	93.5	3.5 (96.5:3.5)	1	5
e: <i>p</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	97	2.5 (97.5:2.5)	0.5	5
f: 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	>87	10 >(90:10) ^{b)}	3	5
g: 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	<i>t</i> -C ₄ H ₉	>95.5	1.5 >(98.5:1.5) ^{b)}	3	5
h: 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	D	57	43 (57:43) ^{c)}	1	

a) Schwankung während der Reaktion und beim Vergleich verschiedener Reaktionen, wenn nicht anders angegeben, $< \pm 5$ rel. %. – b) Minimalwert für *E*-Isomeres. Das *E/Z*-Verhältnis ist wegen thermischer Isomerisierung im GC nicht genauer bestimmbar. – c) Reaktion bei -25°C bis 50% Umsatz. – d) Zusätzlich ein unbekanntes Produkt (2%).



Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch GC/MS und bei den Ketonen **22** zusätzlich durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben. Auf eine Isolierung der einzelnen Produkte wurde verzichtet. Statt dessen wurde zusätzlich der relative Anteil an *E*- und *Z*-**21** durch Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren von Proben bestimmt, die während der Reaktion entnommen wurden. Für **21f** und **g** konnte kein genauer Wert für das Verhältnis der *E*- und *Z*-Isomeren erhalten werden, da diese Verbindungen leicht bei der Gaschromatographie isomerisieren.

Bei **21g** wurde die Konfiguration mit Hilfe des ¹H-NMR-Signals der *tert*-Butylgruppen geklärt. Das bei der Reaktion überwiegend erhaltene Isomere zeigt eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem Produkt aus der Umsetzung von 1-(4-Methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-2-butanon mit Phosphorpentachlorid, wobei überwiegend das thermodynamisch stabilere *Z*-Isomere gebildet werden sollte. Die Interpretation der NMR-Spektren folgte damit der Zuordnung der Stereoisomeren für das strukturanaloge 1-Chlor-3,3-dimethyl-1-phenyl-1-buten¹⁸⁾. Die Zuordnung für *E*- und *Z*-**21h** folgte der von *Rappoport* gegebenen¹⁹⁾.

Bei den Chlor(4-methoxyphenyl)alkenen **21c**, **d**, **f** und **g** wurden bei Säureüberschuß die thermodynamisch stabileren *Z*-Isomeren aus den *E*-Isomeren gebildet. Für **21e** konnte mit den geschilderten Methoden keine Zuordnung der Konfiguration vorgenommen werden. Unter der Voraussetzung eines einheitlichen Reaktionsmechanismus für die Additionsreaktion an die Arylalkine **10** kann jedoch auch für **21e** angenommen werden, daß sich überwiegend das *E*-Isomere gebildet hat.

Konkurrenzexperimente

Die bei der HCl-Addition an die Alkine **5** und **10** intermediär entstehenden Vinylkationen **2** werden durch die Substituenten R verschieden stark stabilisiert. Ihre relativen Stabilitäten könnten aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Acetylene bei der Umsetzung mit HCl abgeschätzt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten können jedoch nicht aus der Kinetik der Umsetzungen gewonnen werden. Die Ursache hierfür liegt in der schlechten Reproduzierbarkeit des Katalysatorsystems, da ZnCl₂ extrem hygroskopisch ist.

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich aber aus geeigneten Konkurrenzreaktionen ermitteln. Hierbei unterliegen beide Reaktanten den gleichen Säurekonzentrationen und den gleichen Katalysatoreigenschaften. Bei niedrigen Umsätzen gibt das Verhältnis der Reaktionsprodukte die relative Reaktionsgeschwindigkeit beider Reaktanten wieder. Die so erhaltenen Werte sind relative Teilgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung, da angenommen werden kann, daß am Übergangszustand der HCl-Addition nur ein Molekül Alkin beteiligt ist.

Die Umsetzung der Cyclopropylalkine **5c**, **d** und **e** stellt eine solche intramolekulare Konkurrenzreaktion dar. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten der Arylreste im Vergleich zum Cyclopropylrest ergeben sich aus der Spalte C: A in Tab. 1. In einer intermolekularen Konkurrenzreaktion wurden 1-Alkine **23** mit R = Phenyl, 4-Chlorphenyl, *p*-Tolyl, 4-Methoxyphenyl und Cyclopropyl jeweils untereinander verglichen. Für ein Experiment wurden die Alkine, HCl und Katalysator im Verhältnis 10:10:1:1 eingesetzt, die Konzentration an Alkin war 0.2 M.

23 R-C≡C-H

Als Reaktionsprodukte entstanden die Chloralkene **21** bzw. **15** (R = H) neben sehr wenig Ketonen. Die Auswertung der Reaktion erfolgte gaschromatographisch, wobei für Alkin und zugehörige Produkte jeweils gleiche Responsefaktoren angenommen wurden. Erhalten wurden für die Reaktion $R^1C \equiv CH/R^2C \equiv CH + HCl/ZnCl_2$ folgende relative Geschwindigkeitsverhältnisse:

$R^1/R^2 = p\text{-Tol}/Ph = 11 \pm 0.7$; $c\text{-C}_3\text{H}_5/p\text{-Tol} = 12.4 \pm 0.6$; $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4/p\text{-Tol} = 69 \pm 5$; $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4/c\text{-C}_3\text{H}_5 = 5.8 \pm 0.6$; $4\text{-ClC}_6\text{H}_4/Ph = 0.33 \pm 0.03$.

Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen bei verschiedenen Analysen und Reaktionen; sie betragen etwa 10% und liegen damit über dem Fehlerbereich kinetischer Messungen. Die Werte besitzen jedoch eine ausreichende Genauigkeit, um eine $\rho\sigma^+$ -Auftragung zu ermöglichen.

Diskussion der Ergebnisse

Zum Mechanismus der Reaktion

Bei der Addition von HCl/ZnCl₂ an die hier untersuchten Alkine **5** und **10** können stabilisierte Vinylkationen als Zwischenstufen entstehen. Die Addition verläuft deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit nach einem Ad_E2-Mechanismus. Dafür spricht auch die ausschließliche Markownikow-Orientierung, die Beschleunigung der Reaktion durch den Katalysator sowie die Konfiguration der Reaktionsprodukte. Sie entspricht dem Konzept einer sterischen Kontrolle der Produktbildung durch die β-Substituenten der Vinylkation-Zwischenstufe.

Der Ad_E2-Mechanismus wird durch die $\rho\sigma^+$ -Auftragung der aus den Konkurrenzreaktionen erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten der Substituenten bewiesen (Abb. 1).

Sowohl die Werte aus den intermolekularen wie aus den intramolekularen Konkurrenzreaktionen ergeben eine Gerade mit einer Steigung von -3.8 bzw. -3.9. Im Übergangszustand der Reaktion tritt demnach eine beträchtliche positive Partialladung am benzyllischen Kohlenstoffatom auf, und als Zwischenstufe wird ein Vinylkation gebildet. Die Tatsache, daß die Auftragung eine Gerade ergibt, zeigt, daß ein einheitlicher Mechanismus für alle Substituenten vorliegt. Die erhaltenen ρ-Werte sind in guter Übereinstimmung mit Werten für andere Ad_E2-Reaktionen und für Solvolysereaktionen, die über Vinylkationen ablaufen²⁾.

Aus den Konkurrenzexperimenten werden relative Geschwindigkeitskonstanten erhalten, die eine Abstufung der stabilisierenden Wirkung der Substituenten auf das intermediär entstehende Vinylkation **2** in der Reihenfolge $4\text{-ClC}_6\text{H}_4 < Ph < p\text{-Tol} <$

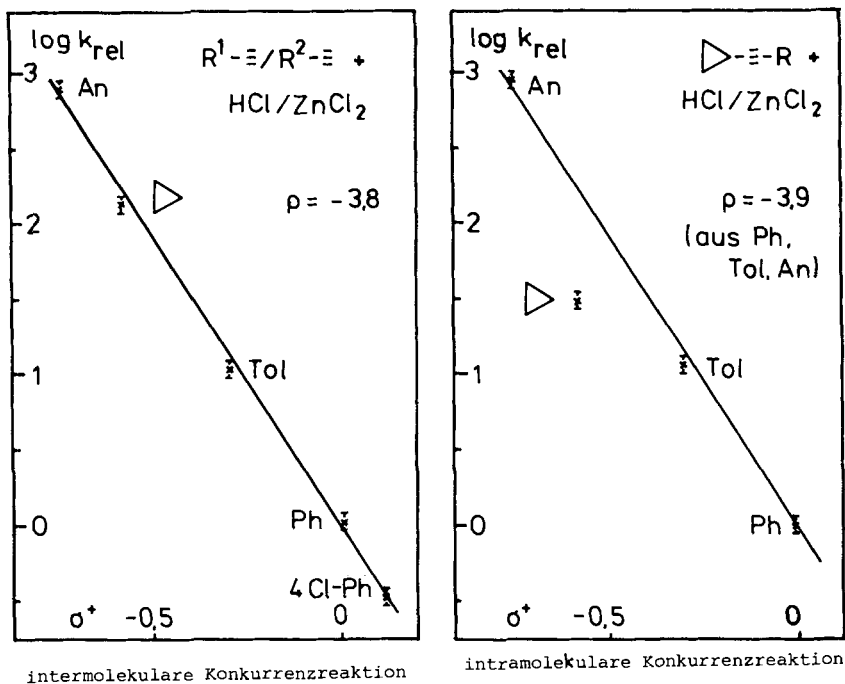
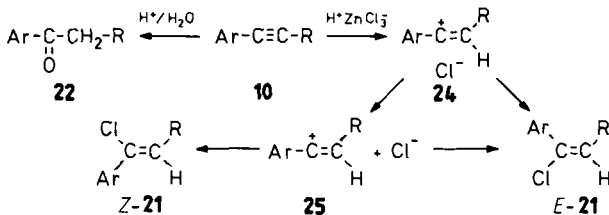


Abb. 1. $\rho\sigma^+$ -Auftragung der relativen Geschwindigkeitskonstanten von intermolekularen und intramolekularen Konkurrenzreaktionen der Alkine **23** [$R = R^1 = R^2 = c\text{-C}_3\text{H}_5$, Ph, *p*-Tol, $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$, $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 = \text{„An“}$] und **5b-e** mit HCl/ZnCl_2

$c\text{-C}_3\text{H}_5 < 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ begründen. Diese entspricht derjenigen, die bei Solvolysereaktionen entsprechend substituierter Vinylbromide gefunden wurde^{2,20}.

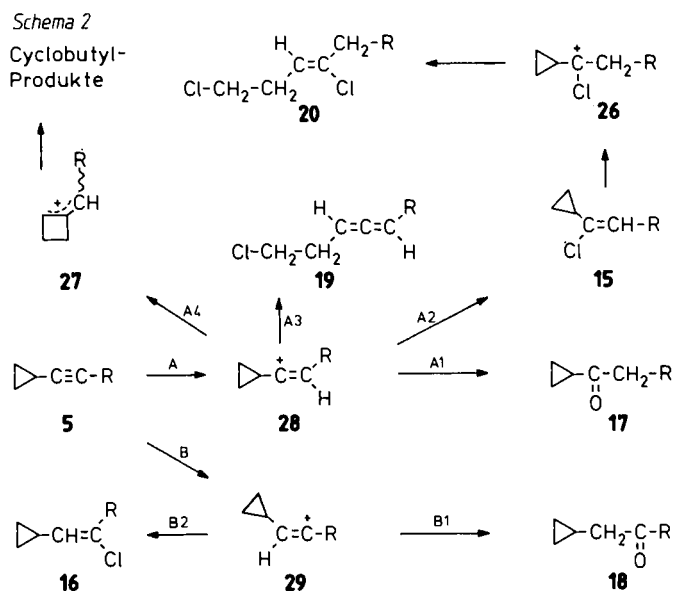
Aufgrund der angeführten Ergebnisse kann für die Additionen an Arylalkine der von *Melloni*⁹) vorgeschlagene Mechanismus übernommen werden (Schema 1). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Addition des Protons an die Dreifachbindung. Sie erfolgt wegen der schlechten Solvation des Protons in Dichlormethan aus einem engen H^+Cl^- - oder $\text{H}^+\text{ZnCl}_3^-$ -Ionenpaar heraus und führt zunächst zu dem engen *syn*-Ionenpaar **24**. Der Additionsschritt könnte wegen der geringen Löslichkeit von ZnCl_2 in Dichlormethan im wesentlichen auf der Oberfläche des Katalysators erfolgen. **24** bricht zum Teil direkt zum *cis*-Additionsprodukt *Z*-**21** zusammen; teilweise entsteht auch das freie Vinylkation **25**.

Schema 1



Aus diesem bilden sich die Produkte *E*- und *Z*-**21** durch bevorzugten Angriff des Nucleophils von der sterisch weniger gehinderten Seite aus. Geringe Wassermengen in der Reaktionslösung führen zur Bildung der Keton **22**.

Die Additionsreaktion an die Cyclopropylalkine **5** ist komplexer Natur (Schema 2). Auch hier erfolgt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Protonierung der Dreifachbindung unter Bildung enger *syn*-Ionenpaare, sie wurden der Übersichtlichkeit halber in Schema 2 nicht aufgeführt. Das Verhältnis, in dem bei der Protonenaddition an das Cyclopropylalkin **5** das Vinylkation **28** (Weg A in Schema 2) oder das Vinylkation **29** (Weg B) gebildet wird, hängt vom Substituenten R in **5** ab; es ist ein qualitatives Maß für die relative Stabilisierung der Vinylkationen **28** und **29** durch den Substituenten R und den Cyclopropylrest.

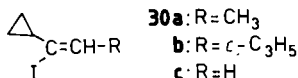


So wird, wie die Reaktionsprodukte zeigen (Tab. 1), für R = CH₃ ausschließlich und für R = Phenyl überwiegend Weg A eingeschlagen, während für R = 4-Methoxyphenyl Weg B überwiegt.

Das Vinylkation **29** kann nur mit dem Chlorid-Ion zu **16** oder mit Wasser zum Keton **18** reagieren. Demgegenüber stehen dem Cyclopropylvinyl-Kation **28** neben der Ketonbildung (Weg A1 in Schema 2) drei Reaktionswege offen, von denen jedoch die direkte Substitution zu **15** (Weg A2) dominiert. **15** kann ein weiteres Proton unter Bildung des Chlorcarbenium-Ions **26** addieren; aus diesem entsteht durch Homoallylumlagerung das Dichlorid **20**. Chlorcarbenium-Ionen **26** wurden zum erstenmal als Zwischenstufen bei der Umsetzung von Cyclopropylalkylketonen mit Phosphorpentachlorid in Dichlormethan vorgeschlagen²¹⁾. Dabei entstehen die **20** entsprechenden Dichloride. Aus dem Cyclopropylvinyl-Kation **28** wird in geringen Mengen auch das Homoallenylchlorid **19** erhalten (Weg A3 in Schema 2) (s. Tab. 1). **19** entsteht vermutlich durch Angriff des Nucleophils an C-2 des Cyclopropanringes in **28**. Dieser Mechanismus wurde

für die bei der Solvolyse von Cyclopropylvinyltosylaten entstehenden analogen Homollenylverbindungen nachgewiesen²²⁾. Cyclobutylverbindungen, die sich aus dem Cyclobutyl-Allylkation **27** herleiten, wurden nicht gefunden (Tab. 1).

Damit steht die Produktverteilung bei der HCl-Addition an 1-Cyclopropyl-1-propin (**5a**) und an Dicyclopropylacetylen (**5b**) (Tab. 1) nicht im Einklang mit den Ergebnissen der Solvolyse der entsprechenden Cyclopropyliodalkene **30a** und **b**, bei der die gleiche Vinylkationen-Zwischenstufe durchlaufen wird. Bei der Acetolyse von **30a** und **b** werden 15 bzw. 45% Cyclobutylderivate gefunden, die über das Cyclobutyl-Allylkation **27** entstehen²³⁾.



Bei den Solvolysereaktionen nimmt der Anteil an Cyclobutylverbindungen dann stark zu, wenn das bei der Umlagerung entstehende Cyclobutyl-Allylkation **27** durch den Substituenten R zusätzlich stabilisiert wird²³⁾. Demnach wären die Produkte einer solchen Umlagerung besonders bei der HCl-Addition an die Alkine **5b**, **c** und **d** mit R = *n*-C₃H₇, Ph und *p*-Tol zu erwarten, was jedoch nicht der Fall ist.

Eine befriedigende Erklärung dieser Unterschiede in den Produktverteilungen zwischen Additions- und Solvolysereaktionen ergibt sich aus der Rolle enger Ionenpaare bei den Additionsreaktionen. Die Lebensdauer dieser Ionenpaare ist zwar lang genug, um eine Rotation des Kations im Solvenskäfig zu ermöglichen, jedoch nicht so groß, daß eine Einstellung des Gleichgewichts der verschiedenen Carbenium-Ionen-Zwischenstufen **27** und **28** erfolgen kann (Schema 2). Demgegenüber wird bei Solvolysereaktionen von **30** das große Carbenium-Ion durch das Lösungsmittel Essigsäure gut solvatisiert, wodurch praktisch freie Vinylkationen erhalten werden, deren Lebensdauer lang genug ist, um die Einstellung von Gleichgewichten zwischen verschiedenen Kationen zu erlauben.

Stereochemie der HCl/ZnCl₂-Addition an Alkine

Bei der Ad_E2-Addition an Alkine wird die Produktverteilung aus der Vinylkationen-Zwischenstufe durch die beiden β-Substituenten sterisch kontrolliert. Dies gilt auch für die HCl/ZnCl₂-Addition an Phenylalkine⁹⁾. Wie die in der ersten Spalte von Tab. 4 aufgeführten Werte zeigen, nimmt der Anteil an *E*-Isomeren mit der Größe des zweiten β-Substituenten (R²) zu.

Diese Betrachtungsweise bleibt auch gültig, wenn berücksichtigt wird, daß nur ein Teil der Reaktion über freie Ionen abläuft und der andere Teil aus dem engen *syn*-Ionenpaar zum *E*-Additionsprodukt führt (Schema 1). Es ergibt sich dadurch allerdings ein zu hoher Anteil an *E*-Isomeren, wie aus der Umsetzung der deuterierten Grundkörper **10**, R = D, ersichtlich ist. Da der Anteil freier Vinylkationen als Zwischenstufe nur von der Stabilisierung des Kations abhängen sollte, kann man für die Reaktion der entsprechenden 2-substituierten Alkine denselben Anteil der einzelnen Reaktionswege annehmen. Wird nun die Lebensdauer der Vinylkationen-Zwischenstufe durch bessere Stabilisierung verlängert, so sollte der Reaktionsweg über freie Kationen stärker bevorzugt werden und der Anteil an *E*-Isomeren bei den Produkten ab-

nehmen. Der erwartete Effekt zeigt sich deutlich beim Vergleich der Arylpropine **10a–c**, bei denen jeweils gleiche sterische Voraussetzungen gegeben sind. Für das am besten stabilisierte 4-Methoxyphenylsystem verläuft die Reaktion zu fast 90% über freie Kationen im Gegensatz zu nur 60% beim Phenylsystem, wie die Umsetzung der deuterierten Grundkörper **10**, $R = 4\text{-Methoxyphenyl}$, Phenyl, beweist (Tab. 4). Aus der Reihe fällt das Cyclopropylsystem, wo trotz besserer Stabilisierung mehr *E*-Isomere als beim Tolyssystem gefunden werden. Eine Erklärung hierfür steht noch aus; möglicherweise spielen Solvatationseffekte dabei eine Rolle. In gewissem Ausmaß findet auch eine sterische Kontrolle des ersten Schritts der Ad_E2 -Reaktion, des elektrophilen Angriffs auf die Dreifachbindung, statt.

Tab. 4. Stereochemie der Produkte $\text{R}^1\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{R}^2$ aus der Additionsreaktion
 $\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2 + \text{HCl}/\text{ZnCl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
 $\%$ -Verhältnisse $E:Z \pm 5$

$\text{R}^2 \backslash \text{R}^1$	Ph	<i>p</i> -Tol	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	<i>c</i> - C_3H_5
D	70:30 ^{a)} 65:35 ^{b)}		57:43 ^{g)} 56:44 ^{h)}	
CH_3	77:23 ^{c)}	73:27	64:36	75:25
C_2H_5	80:20 ^{a)}			
<i>i</i> - C_3H_7	95:5 ^{a)}			
<i>c</i> - C_3H_5	93:7 ^{d)}	87:13	74:26	91:9
Ph	100 ^{e)}	97.5:2.5 ^{f)}	96.5:3.5	99.5:0.5 ^{d)}
<i>t</i> -Bu	100 ^{a)}		>98.5:1.5	

^{a)} Melloni et al.⁹⁾ ($\pm 5\%$). – ^{b)} Ohne Katalysator; Melloni et al.⁹⁾ ($\pm 5\%$). – ^{c)} Eigener Wert; Melloni et al.⁹⁾ geben $70:30 \pm 5\%$ an. – ^{d)} Vgl. Tab. 1. – ^{e)} Melloni et al.⁹⁾, durch eigene Messung bestätigt. – ^{f)} Addition an 4,4'-Dimethyltolan, das sich sterisch gleich verhalten sollte. – ^{g)} Umsetzung bei -25°C . – ^{h)} Umsetzung ohne Katalysator, Rappoport et al.¹⁹⁾

Zum Ausdruck kommt dies bei der Addition an die Arylcyclopropylalkine **5c–e**. Der aus der intramolekularen Konkurrenzreaktion bei der HCl-Addition erhaltene Wert $k_{c\text{-C}_3\text{H}_5}/k_{\text{Ph}} = 32$ (Tab. 1) ist etwa viermal niedriger als der Wert von 137 für die intermolekulare Konkurrenz mit den entsprechenden 1-Alkinen **23** und korreliert im Gegensatz zu letzterem nicht mit den anderen bekannten Daten für die Stabilisierung durch den Cyclopropylrest (vgl. Abb. 1). Dies kann nur auf einen sterischen Effekt zurückgeführt werden, da bei Vinylkationen der elektronische Einfluß von β -Substituenten gering ist²⁾. Der sterische Effekt besteht in der schlechteren Angriffsmöglichkeit des Protons auf das zum Arylrest nachbarständige p-Orbital der Dreifachbindung. Der elektrophile Angriff erfolgt, genauer gesagt, nicht durch ein freies Proton, sondern aus einem engen H^+Cl^- - oder $\text{H}^+\text{ZnCl}_3^-$ -Ionenpaar. Dieses ist infolge seiner Größe empfindlicher gegenüber sterischen Effekten als ein freies Proton. Dadurch ist die Bildung des stabileren 1-Cyclopropyl-2-phenylvinyl-Kations **28**, $R = \text{Ph}$, sterisch ungünstiger als die des weniger stabilen 2-Cyclopropyl-1-phenylvinyl-Kations **29**, $R = \text{Ph}$ (Schema 2). Die Folge ist eine Nivellierung des $k_{c\text{-C}_3\text{H}_5}/k_{\text{Ph}}$ -Verhältnisses. Noch ausgeprägter tritt dieser Effekt bei der Konkurrenzreaktion symmetrischer Alkine auf²⁴⁾. Der

Angriff auf die Dreifachbindung in symmetrischen Tolanen ist gegenüber demjenigen im Dicyclopropylacetylen gleich doppelt gehindert. Die sterische Hinderung ist so stark, daß bei dieser Reaktion der Cyclopropylrest eine schnellere Reaktion als der 4-Methoxyphenylrest bewirkt, im völligen Gegensatz zur rein durch elektronische Effekte kontrollierten intermolekularen Konkurrenzreaktion der 1-Alkine²⁴.

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

Experimenteller Teil

Analytische Gaschromatographie: Carlo Erba FTV 2150 mit Splitsystem nach *Grob* sowie mit Splitsystem und Septumpülung, FID: Duranglas-WCOT-Kapillarsäulen, Innendurchmesser 0.3 mm, Länge 15 – 30 m. Säulenvorbehandlung mit Kieselsäurekolloid nach *Schulte*²⁵, Desaktivierung mit Carbowax 20M in einem modifizierten Verfahren nach *Cronin*²⁶, Belegung nach statischer Methode mit 0.2% Trennphase in Chloroform. Verwendete Trennphasen: Carbowax 20M, SGR SE 30, SE 52 und FFAP. Trägergas N₂, 0.3 – 0.4 bar je nach Säulenlänge. Auswertung durch elektronische Integration mit Hewlett-Packard 3385 A, analysenspezifisch programmiert.

Präparative Gaschromatographie: Hewlett-Packard 5722 mit WLD, 3-m-Stahlsäulen mit 4 mm Innendurchmesser, Trägermaterial Chromosorb PAW-DMCS 80/100, Trennphasen: Carbowax 20M, Carbowax 20M TPA, Silicon UCC 982 W, Trägergas: 60 ml Helium/min.

Massenspektroskopie: Varian MAT 711; Varian MAT 112 A GC/MS-System mit denselben oder gleichbelegten Kapillarsäulen wie analytische GC.

NMR-Spektroskopie: ¹H-NMR: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz); wenn nicht anders angegeben, 60-MHz-Spektrum in CCl₄, Tetramethylsilan interner Standard, δ -Werte in ppm. – ¹³C-NMR: Bruker WP 80, Bruker WH 90, Ermittlung der chemischen Verschiebungen durch Bezug des Lösungsmittelsignals auf Tetramethylsilan.

Infrarotspektroskopie: Pye Unicam SP 1000; Film zwischen NaCl-Platten, KBr-Preßling oder in Lösung in 1-mm-NaCl-Küvette.

Chemikalien: Phenylacetylen (**9a**), 1-Phenyl-1-propin (**10a**) (EGA-Chemie); Bis(triphenylphosphan)palladiumacetat (Fluka); Dicyclopropylketon (**3b**)²⁷, Cyclopropylmethylketon (**3a**)²⁸, Cyclopropylacetylen¹², 3,3-Dimethyl-1-butin (**13**)²⁹, *p*-Tolylacetylen (**9b**)³⁰, (4-Methoxyphenyl)acetylen (**9c**)³¹, (4-Chlorphenyl)acetylen³², Arylcyclopropylketone **3c**, **d**, **e**¹¹ und die Tolane **10d**, **e**, **f**¹³ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Synthesen

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Cyclopropylalkine 5b – e: Zu einer Lösung von 86.6 g (0.25 mol) (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid³³ und 21.3 g wasserfreiem Piperidin (0.25 mol) in 150 ml absol. Ether wurden unter Stickstoff und Rühren in 2 h 0.27 mol *n*-BuLi (2 M in *n*-Hexan) unter Wasserkühlung getropft. Die gelborange Suspension wurde noch 4 h gerührt und tropfenweise mit 0.20 mol des Cyclopropylketons **3b – e**, gelöst in 50 ml absol. Ether, innerhalb 1 h versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde vom Triphenylphosphanoxid abgesaugt und mehrmals mit Ether nachgewaschen. Die Filtrate wurden mit 2 N HCl ausgeschüttelt, neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Nach Abziehen oder Abdestillieren des Solvens wurden die Chlorethene **4b – e** i. Vak. destilliert bzw. durch Säulenchromatographie abgetrennt (1-m-Kieselgelsäule, Elutionsmittel Petroläther (30 – 50 °C) oder Dichlormethan).

Zu einer Lösung des Chlorethens in 200 ml absol. THF wurde unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 90 min die 1,2-fache molare Menge *n*-BuLi getropft; dabei wurde die Apparatur mit Wasser gekühlt. Es wurde noch 3 h weitergerührt, dann wurden 50 ml Wasser zugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase zweimal mit Petrolether (30–50 °C) extrahiert. Die Extrakte wurden neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Solvens wurde das Acetylen über eine 1-m-Drehbandkolonne fraktioniert.

Dicyclopropylacetylen (5b): Sdp. 52 °C/2000 Pa, Ausb. 8.4 g (65%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.4–0.7 (m, 8H, CH₂), 0.7–1.3 (m, 2H, CH). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.02 (CH), 8.28 (CH₂), 79.00 (Alkin-C).

Cyclopropylphenylacetylen (5c): Sdp. 114–115 °C/2000 Pa, Ausb. 11 g (61%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.75–0.99 (m, 4H, CH₂), 1.14–1.67 (m, 1H, Dreiring-CH), 7.12–7.4 (breites s, 5H, Ph). – IR (Film): 2250 (C≡C), 1610 (C=C), 1037 cm⁻¹ (Dreiring).

Cyclopropyl(4-methylphenyl)acetylen (5d): Sdp. 109–110 °C/930 Pa, Ausb. 14.1 g (78%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.7–0.92 (m, 4H, CH₂), 1.24–1.65 (m, 1H, Dreiring-CH), 2.33 (s, 3H, CH₃), 6.95–7.31 (q, 4H, Aryl-H). – IR (Film): 2239 (C≡C), 1610 (C=C), 1031 cm⁻¹ (Dreiring).

Cyclopropyl(4-methoxyphenyl)acetylen (5e): Sdp. 132–133 °C/800 Pa, Ausb. 18 g (82%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.67–0.92 (m, 4H, CH₂), 1.23–1.68 (m, 1H, Dreiring-CH), 3.8 (s, 3H, OCH₃), 6.68–7.47 (q, 4H, Aryl-H). – IR (Film): 2245 (C≡C), 1610 (C=C), 1038 cm⁻¹ (Dreiring).

1-Substituierte Propine 5a und 10a–c durch Methylierung von Cyclopropylacetylen und der 1-Alkine 9a–c. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu 0.20 mol 1-Alkin (z. B. 9a–c) in 150 ml absol. THF wurden bei –30 °C innerhalb von 2 h unter Rühren und Stickstoffbegasung 0.22 mol *n*-BuLi getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel zu etwa 60% i. Vak. abgezogen. Dann wurden 150 ml absol. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zugegeben; die Lösung kann sich dabei braun verfärben. Anschließend wurden unter Eiskühlung 28.4 g (0.20 mol) Methyljodid, gelöst in 50 ml absol. THF, so zugetropft, daß die Innentemp. nicht über 20 °C stieg. Nach 3 h Rühren wurde die Reaktionslösung auf viel Wasser gegeben. Die wäßrige Lösung wurde dreimal mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die Extrakte wurden mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Solvens wurde über eine 1-m-Drehbandkolonne fraktioniert.

1-Cyclopropyl-1-propin (5a): Sdp. 95–97 °C, Ausb. 11.6 g (73%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.4–0.7 (m, 4H, CH₂), 0.7–1.3 (m, 1H, CH), 1.72 (d, 3H, CH₃; *J* = 2 Hz). – IR (Film): 2240 (C≡C), 1037 cm⁻¹ (Dreiring).

1-(4-Methylphenyl)-1-propin (10b): Sdp. 112 °C/1850 Pa, Ausb. 12.5 g (48%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.01 (s, 3H, ≡CCH₃), 2.3 (s, 3H, CH₃), 6.91–7.3 (q, 4H, Aryl-H). – IR (Film): 2263 (C≡C), 1523 cm⁻¹ (C=C).

1-(4-Methoxyphenyl)-1-propin (10c): Sdp. 124 °C/2100 Pa, Ausb. 13.0 g (45%). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.0 (s, 3H, CH₃), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 6.62–7.32 (q, 4H, Aryl-H). – IR (Film): 1602 cm⁻¹ (C=C).

1-(4-Methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-butin (10g): 4.68 g (20 mmol) 4-Iodanisol (**14**), 2.46 g (30 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butin (**13**), 1.35 g (25 mmol) Natriummethanolat und 0.30 g (0.40 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladiumdiacetat wurden in 50 ml DMF 3 h auf 50 °C erhitzt; dann war gaschromatographisch kein 4-Iodanisol mehr nachweisbar. Nach Aufarbeitung wurden 3.5 g dunkles Öl erhalten (Rohausb. 93%). Die Rohprodukte mehrerer Ansätze wurden

über eine 1-m-Drehbandkolonne destilliert. Sdp. 116°C/670 Pa, Schmp. 39°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.29$ (s, 9H, *t*-Bu), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 6.63–7.30 (q, 4H, Aryl-H). – IR (Film): 1616 cm^{-1} (C=C).

HCl/ZnCl₂-Additionsreaktionen: Eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoff in CH_2Cl_2 wurde durch 2 h Einleiten des Gases unter Eiskühlung erhalten; die Lösung wurde im verschlossenen Gefäß im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Zur Gehaltsbestimmung wurden 5 ml entnommen, mit 50 ml absol. Methanol versetzt und mit 0.2 N NaOH gegen Methylrot titriert. Die für die Additionsreaktionen verwendeten Alkine besaßen eine Reinheit von 99.5% (bestimmt durch Kapillar-GC). Alle Umsetzungen wurden mindestens zweimal durchgeführt. Alle benutzten Glasgeräte wurden bei 110°C getrocknet.

Durchführung der Reaktion: 10 mmol Alkin und als Standardsubstanz dienende *n*-Alkane wurden in einer abgemessenen Menge CH_2Cl_2 gelöst und die gaschromatographische Eichenanalyse durchgeführt. Dann wurde in eine trockene Feststoffbirne ca. 1 mmol ZnCl_2 gegeben und die Birne sofort verschlossen. Durch mehrmaliges Entfernen kleiner Katalysatormengen wurden ca. 150 mg eingewogen. Der Katalysator wurde zur Reaktionslösung gegeben und die verschlossene Birne zurückgewogen; auf diese Weise wurden 136 ± 4 mg (1.00 ± 0.03 mmol) ZnCl_2 eingesetzt. Gleich nach der Katalysatorzugabe wurden 8–12 (in den meisten Fällen 9) mmol Chlorwasserstoff in CH_2Cl_2 mit einer Pipette zugegeben. Das Solvens wurde so abgemessen, daß die Alkin-konzentration bei allen Umsetzungen 0.2 mol/l betrug.

Der Verlauf der Umsetzung und die Produktbildung wurden durch Kapillar-GC verfolgt, der Reaktionsumsatz mit Hilfe des inneren Standards bestimmt. Bei einigen Umsetzungen wurden mehrmals 3 ml der Reaktionslösung entnommen, das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch $^1\text{H-NMR}$ analysiert. Die im folgenden angegebenen Umsätze zu bestimmten Reaktionszeiten sollen als qualitativer Anhaltspunkt dienen; die Reaktionsgeschwindigkeit kann bei Wiederholung der gleichen Umsetzung mit der Katalysatorbeschaffenheit schwanken.

Nach Beendigung der Additionsreaktion wurde meist noch einige Stunden gerührt, um die Stabilität der Produktzusammensetzung gegenüber dem Katalysator zu prüfen; teilweise wurden zu diesem Zweck zusätzlich 2 mmol HCl im Überschuß zugegeben. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert und das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt. Bei einigen Umsetzungen wurde der Rückstand zur Abtrennung polymerer Bestandteile über eine kurze Kieselgelsäule mit Petrolether (30–50°C) als Eluens filtriert.

Die Isolierung der Produkte erfolgte durch präparative Gaschromatographie und durch Säulenchromatographie (Standardbedingungen: 70–100-cm-Kieselgelsäule, Innendurchmesser 3 cm, Elutionsmittel Petrolether 30–50°C).

Produkte der Additionsreaktionen: Die Produkte aller Additionsreaktionen sind in der Reihenfolge ihrer Elution von einer CW 20M-Kapillarsäule aufgelistet.

Addition an 1-Cyclopropyl-1-propin (5a): Nach 10 min 100% Umsatz, die Produktverteilung war über 3 h konstant, bei Säureüberschuß entstand mehr **20a**. Das Dichlormethan wurde abdestilliert, und alle Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie (PGC) isoliert (10% Carbowax 20M TPA, 140°C).

(Z)-1-Chlor-1-cyclopropyl-1-propen (Z-15a): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.57$ – 0.73 (m, 4H, CH_2), 1.46–1.89 (m, 1H, Dreiring-CH), 1.74 (d, 3H, CH_3 ; $J = 7$ Hz), 5.62 (q, 1H, C=CH; $J = 7$ Hz). – GC/MS: $m/e = 116$ (M^+ , 67%), 81 (100), 79 (36), 101 (33), 53 (32), 65 (22). – IR (Film): 1655 (C=C), 1031 cm^{-1} (Dreiring).

(*E*)-1-Chlor-1-cyclopropyl-1-propen (**E-15a**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.61 - 0.87$ (m, 4H, CH_2), 1.63 - 2.05 (m, 1H, Dreiring-CH), 1.76 (d, 3H, CH_3 ; $J = 7$ Hz), 5.7 (d, 1H, C=CH; $J = 7$ Hz). - GC/MS: $m/e = 116$ (M^+ , 80%), 81 (100), 79 (34), 101 (33), 53 (29), 65 (21). - IR (Film): 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1029 cm^{-1} (Dreiring).

1-Cyclopropyl-1-propanon (**17a**): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76 - 1.09$ (m, 4H, Dreiring- CH_2), 1.06 (t, 3H, CH_3 ; $J = 7.3$ Hz), 1.7 - 1.96 (m, 1H, CH), 2.56 (q, 2H, COCH_2 ; $J = 7.3$ Hz). - GC/MS: $m/e = 98$ (M^+ , 33%), 69 (100), 41 (16), 57 (11). - IR (CDCl_3): 1695 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

6-Chlor-2,3-hexadien (**19a**): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54 - 1.70$ (m, 3H, CH_3); 2.27 - 2.54 (m, 2H, CH_2CCl), 3.54 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2Cl), 4.99 - 5.21 (m, 2H, $\text{HC}=\text{C}=\text{CH}$). - MS (aus GC/MS): $m/e = 116$ (M^+ , 35%), 81 (100), 41 (42), 67 (31), 69 (30), 101 (25). - IR (Film): 1956 cm^{-1} (Allen).

1,4-Dichlor-3-hexen (**20a**): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.11$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 2.34 (q mit d-Feinaufspaltung, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CCl}=\text{C}$; $J_{\text{Allyl}} = 1.2$ Hz), 2.51 - 2.74 (m, 2H, CH_2CCl), 3.53 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_2Cl), 5.53 (tt, $J = 6.7$ Hz, $J_{\text{Allyl}} = 1.2$ Hz, 1H, C=CH). - MS (aus GC/MS): $m/e = 152$ (M^+ , 32%), 103 (100, 1 Cl), 75 (26, 1 Cl), 41 (24), 67 (17). - IR (Film): 1652 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

Addition an Dicyclopropylacetylen (**5b**): Nach 30 min 100% Umsatz, die Produktverteilung war über mehr als 3 h konstant, bei Säureüberschuß entsteht mehr **20b**. Durch Säulenchromatographie (SC) wurde **15b** (als *E/Z*-Gemisch) und **20b** isoliert.

1-Chlor-1,2-dicyclopropylethen (**15b**) (*E/Z*-Gemisch): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.21 - 0.92$ (m, 8H, CH_2), 1.30 - 2.14 (m, 2H, Dreiring-CH), 4.83 (d, $J = 9$ Hz, C=CH, *Z*-Isomeres), 4.98 (d, $J = 9$ Hz, C=CH, *E*-Isomeres), *E/Z*-Verhältnis durch Integration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums: 90:10 \pm 2. - MS (aus GC/MS): $m/e = 142$ (M^+ , 43%).

1,2-Dicyclopropylethanon (**17b**): MS (aus GC/MS): $m/e = 124$ (M^+ , 3%), 69 (100), 41 (40), 39 (14), 55 (8).

2,5-Dichlor-1-cyclopropyl-2-penten (**20b**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.0 - 1.20$ (m, 5H, Dreiring-H), 2.23 (d, $J = 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CCl}=\text{C}$), 2.47 - 2.82 (m, 2H, $\text{CCl}=\text{CCH}_2$), 3.53 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2Cl), 5.66 (t, $J = 7$ Hz, 1H, C=CH). - MS: $m/e = 178$ (M^+ , 38%), 143 (54), 115 (47), 101 (100), 65 (89), 79 (79). - IR (Film): 1656 ($\text{C}=\text{C}$), 1022 cm^{-1} (Dreiring).

Addition an Cyclopropylphenylacetylen (**5c**): Nach 60 min 98% Umsatz, bei Säureüberschuß entsteht mehr **20c**. Durch SC wurden *E*-**15c** und **20c** isoliert, *E*-**16c** und **19c** wurden durch PGC (10% Carbowax 20M, 220 °C) nach SC-Trennung gewonnen. *Z*-**15c** und *Z*-**16c** wurden durch SC angereichert, von dieser Probe wurden GC/MS-Spektren angefertigt.

(*E*)-1-Chlor-2-cyclopropyl-1-phenylethen (**E-16c**): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.39 - 0.88$ (m, 4H, CH_2), 1.34 - 1.68 (m, 1H, Dreiring-CH), 5.34 (d, $J = 11$ Hz, 1H, C=CH), 7.26 - 7.60 (m, 5H, Ph). - MS (aus GC/MS): $m/e = 178$ (M^+ , 17%), 143 (100), 128 (88), 115 (36), 127 (27). - IR (CDCl_3): 1622 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

(*E*)-1-Chlor-1-cyclopropyl-2-phenylethen (**E-15c**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.62 - 0.97$ (m, 4H, CH_2), 1.87 - 2.32 (m, 1H, Dreiring-CH), 6.7 (s, 1H, C=CH), 7.27 (s, 5H, Ph). - MS: $m/e = 178$ (M^+ , 34%), 163 (16), 143 (92), 128 (100), 127 (35), 115 (52). - IR (Film): 1622 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

(*Z*)-1-Chlor-1-cyclopropyl-2-phenylethen (**Z-15c**): MS (aus GC/MS): $m/e = 178$ (M^+ , 35%), 163 (17), 143 (100), 128 (98), 127 (37), 115 (44).

(*Z*)-1-Chlor-2-cyclopropyl-1-phenylethen (**Z-16c**): MS (aus GC/MS): $m/e = 178$ (M^+ , 22%), 163 (12), 143 (100), 128 (85), 127 (31), 115 (33).

5-Chlor-1-phenyl-1,2-pentadien (19c): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.47 - 2.72$ (m, 2H, 4-H₂), 3.64 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2Cl), 5.61 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H, 3-H), 6.09 - 6.27 (m, 1H, 1-H), 7.28 (s, 5H, Ph). - MS (aus GC/MS): $m/e = 178$ (M^+ , 16%), 163 (11), 143 (64), 129 (62), 128 (100), 115 (90), 91 (32). - IR (Film): 1944 cm^{-1} (Allen).

2,5-Dichlor-1-phenyl-2-penten (20c): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.49 - 2.83$ (m, 2H, 4-H₂), 3.52 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, CH_2Cl), 3.61 (s, 2H, 1-H₂), 5.59 (t, $J = 7$ Hz, 1H, C=CH), 7.26 (s, 5H, Ph). - MS: $m/e = 214$ (M^+ , 17%), 179 (45), 143 (62), 129 (85), 128 (100), 115 (80), 91 (59). - IR (Film): 1651 cm^{-1} (C=C).

Addition an Cyclopropyl(4-methylphenyl)acetylen (5d): Nach 30 min 95% Umsatz, bei Säureüberschuß entsteht mehr **20d**, nach 3 h war zu etwa 20% Polymerisation eingetreten. *E-15d* und **20d** wurden durch SC isoliert, *E-16d* und *Z-16d* wurden durch PGC (10% UCC 982W, 210 °C) nach SC-Vortrennung erhalten.

(E)-1-Chlor-2-cyclopropyl-1-(4-methylphenyl)ethen (E-16d): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.39 - 0.89$ (m, 4H, CH_2), 1.24 - 1.73 (m, 1H, Dreiring-CH), 2.34 (s, 3H, CH_3), 5.25 (d, $J = 10$ Hz, 1H, C=CH), 7.03 - 7.47 (q, 4H, Aryl-H). - MS (aus GC/MS): $m/e = 192$ (M^+ , 17%), 177 (13), 157 (100), 142 (86), 141 (38), 129 (20), 115 (20). - IR (Film): 1615 (C=C), 1030 cm^{-1} (Dreiring).

(E)-1-Chlor-1-cyclopropyl-2-(4-methylphenyl)ethen (E-15d): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.64 - 0.96$ (m, 4H, CH_2), 1.88 - 2.35 (m, 1H, Dreiring-CH), 2.35 (s, 3H, CH_3), 6.71 (s, 1H, C=CH), 7.03 - 7.36 (m, 4H, Aryl-H). - MS (aus GC/MS): $m/e = 192$ (M^+ , 31%), 177 (37), 157 (74), 142 (100), 141 (56), 129 (23), 128 (26), 115 (23). - IR (Film): 1628 (C=C), 1034 cm^{-1} (Dreiring).

(Z)-1-Chlor-2-cyclopropyl-1-(4-methylphenyl)ethen (Z-16d): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.44 - 1.02$ (m, 4H, CH_2), 1.78 - 2.15 (m, 1H, Dreiring-CH), 2.32 (s, 3H, CH_3), 5.45 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H, C=CH), 7.05 - 7.45 (q, 4H, Aryl-H). - MS (aus GC/MS): $m/e = 192$ (M^+ , 25%), 177 (21), 158 (22), 157 (100), 142 (88), 141 (38), 129 (21), 115 (24).

2,5-Dichlor-1-(4-methylphenyl)-2-penten (20d): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.33$ (s, 3H, CH_3), 2.45 - 2.79 (m, 2H, 4-H₂), 3.47 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2Cl), 3.54 (s, 2H, 1-H₂), 5.50 (t, $J = 7$ Hz, 1H, C=CH), 7.05 (s, 4H, Aryl-H). - MS (aus GC/MS): $m/e = 228$ (M^+ , 51%), 193 (50), 164 (32), 142 (31), 141 (30), 128 (40), 127 (39), 91 (100). - IR (Film): 1650 cm^{-1} (C=C).

Addition an Cyclopropyl(4-methoxyphenyl)acetylen (5e): Nach 60 min 100% Umsatz, die Produktverteilung war über 3 h stabil, bei Säureüberschuß trat langsame Isomerisierung von *E-16e* zu *Z-16e* ein. *E-* und *Z-16e* wurden durch SC isoliert. Beim Versuch, *E-15e* nach SC-Vortrennung durch PGC (10% Carbowax 20M TPA, 220 °C) zu isolieren, konnte dieses nur auf 15% angereichert werden.

(E)-1-Chlor-2-cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)ethen (E-16e): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.32 - 0.91$ (m, 4H, CH_2), 1.16 - 1.74 (m, 1H, Dreiring-CH), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 5.22 (d, $J = 10$ Hz, 1H, C=CH), 6.75 - 7.53 (q, 4H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.42$ (CH_2), 12.03 (Dreiring-CH), 55.21 (OCH_3), 113.58, 128.49, 130.08, 130.31, 132.93, 159.61 (Vinyl- und Aryl-C). - MS (aus GC/MS): $m/e = 208$ (M^+ , 11%), 193 (3), 173 (100), 158 (42), 141 (9), 128 (11), 115 (14). - IR (Film): 1602 (C=C), 1030 (Dreiring).

(E)-1-Chlor-1-cyclopropyl-2-(4-methoxyphenyl)ethen (E-15e): MS (aus GC/MS): $m/e = 208$ (M^+ , 39%), 193 (10), 173 (100), 158 (61), 128 (33), 115 (34), 73 (39).

(Z)-1-Chlor-2-cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)ethen (Z-16e): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.37$ bis 1.05 (m, 4H, CH_2), 1.63 - 2.13 (m, 1H, Dreiring-CH), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 5.3 (d, $J = 9$ Hz, 1H, C=CH), 6.67 - 7.47 (q, 4H, Aryl-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.36$ (CH_2), 12.14 (Dreiring-CH), 55.27 (OCH_3), 113.64, 127.29, 130.31, 130.54, 131.05, 159.49 (Vinyl- und

Aryl-C). – MS (aus GC/MS): $m/e = 208$ (M^+ , 12%), 193 (3), 173 (100), 158 (43), 142 (13), 128 (14), 115 (13). – IR (Film): 1603 (C=C), 1032 cm^{-1} (Dreiring).

2-Cyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)ethanon (18e): MS (aus GC/MS): $m/e = 190$ (M^+ , 10%), 135 (100), 107 (10), 77 (22).

Addition an 1-Phenyl-1-propin (10a): Nach 60 min 45% Umsatz. Die Produkte wurden nicht getrennt isoliert, das Reaktionsgemisch wurde durch GC und NMR entnommener Proben analysiert (60 und 90 MHz), *E*: *Z* für **21a** nach NMR 77: 23 \pm 3.

$^1\text{H-NMR}$ des Rohproduktes *E/Z-21a* (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.68$ (d, $J = 7.3$ Hz, CH_3 , *E*-Isomeres), 1.91 (d, $J = 6.8$ Hz, CH_3 , *Z*-Isomeres), 6.00 (q, $J = 7.3$ Hz, C=CH, *E*-Isomeres), 6.15 (q, $J = 6.8$ Hz, C=CH, *Z*-Isomeres), 7.13–7.58 (m, Ph).

(E)-1-Chlor-1-phenyl-1-propen (E-21a): MS (aus GC/MS): $m/e = 152$ (M^+ , 59%), 117 (100), 116 (17), 115 (57), 91 (16), 57 (10).

(Z)-1-Chlor-1-phenyl-1-propen (Z-21a): MS (aus GC/MS): $m/e = 152$ (M^+ , 66%), 117 (100), 116 (16), 115 (57), 91 (16), 57 (10).

1-Phenyl-1-propanon (22a): MS (aus GC/MS): $m/e = 134$ (M^+ , 19%), 105 (100), 77 (40).

Addition an 1-(4-Methylphenyl)-1-propin (10b): Nach 60 min 90% Umsatz. Die Produkte wurden nicht getrennt isoliert, das Reaktionsgemisch wurde durch GC und NMR entnommener Proben analysiert (60 und 90 MHz), *E*: *Z* für **21b** nach NMR 70: 30 \pm 3.

$^1\text{H-NMR}$ des Rohproduktes *E/Z-21b* (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.71$ (d, $J = 7.3$ Hz, C=CCH₃, *E*-Isomeres), 1.92 (d, $J = 6.8$ Hz, C=CCH₃, *Z*-Isomeres), 2.35 (s, CH₃), 5.99 (q, $J = 7.3$ Hz, C=CH, *E*-Isomeres), 6.21 (q, $J = 6.8$ Hz, C=CH, *Z*-Isomeres), 7.1–7.44 (q, Aryl-H).

(E)-1-Chlor-1-(4-methylphenyl)-1-propen (E-21b): MS (aus GC/MS): $m/e = 166$ (M^+ , 100%), 151 (33), 131 (95), 116 (34), 115 (39), 91 (37).

(Z)-1-Chlor-1-(4-methylphenyl)-1-propen (Z-21b): MS (aus GC/MS): $m/e = 166$ (M^+ , 100%), 151 (33), 131 (96), 116 (33), 115 (41), 91 (34).

1-(4-Methylphenyl)-1-propanon (22b): MS (aus GC/MS): $m/e = 148$ (M^+ , 20%), 119 (100), 91 (36), 65 (8).

Addition an 1-(4-Methoxyphenyl)-1-propin (10c): Nach 20 min 100% Umsatz. Die Produkte wurden nicht getrennt isoliert, das Reaktionsgemisch wurde durch GC und NMR entnommener Proben analysiert (60 und 90 MHz), *E*: *Z* für **21c** nach NMR 62: 38 \pm 3. Bei Säureüberschuß tritt Isomerisierung von *E*- zu *Z-21c* (GC, NMR) und langsame Polymerisation ein.

$^1\text{H-NMR}$ des Rohproduktes *E/Z-21c* (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.72$ (d, $J = 7.3$ Hz, CH_3 , *E*-Isomeres), 1.92 (d, $J = 6.5$ Hz, CH_3 , *Z*-Isomeres), 3.81 (s, OCH_3 , *E*-Isomeres), 3.80 (s, OCH_3 , *Z*-Isomeres), 5.97 (q, $J = 7.3$ Hz, C=CH, *E*-Isomeres), 6.07 (q, $J = 6.5$ Hz, C=CH, *Z*-Isomeres), 6.80–7.53 (q, Aryl-H).

(E)-1-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (E-21c): MS (aus GC/MS): $m/e = 182$ (M^+ , 100%), 181 (20), 147 (91), 132 (22), 115 (23), 91 (18), 77 (21).

(Z)-1-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (Z-21c): MS (aus GC/MS): $m/e = 182$ (M^+ , 100%), 147 (95), 132 (20), 115 (16), 91 (16), 77 (10).

1-(4-Methoxyphenyl)-1-propanon (22c): MS (aus GC/MS): $m/e = 164$ (M^+ , 30%), 135 (100).

Addition an 4-Methoxytolan (10d): Nach 60 min 100% Umsatz. Die Reaktion wurde nur mit GC verfolgt. Die Produktverteilung war über 3 h stabil, bei Säureüberschuß trat Isomerisierung von *E*- zu *Z-21d* sowie Polymerisation und zusätzliche Bildung von **22d** ein. *E-21d* wurde durch SC isoliert; aus weitgehend isomerisiertem Ansatz wurden *Z-21d* und **22d** durch SC isoliert.

(*E*)-1-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethen (**E-21d**): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.78$ (s, 3H, OCH_3), 6.85 (s, 1H, C=CH), 6.95–7.17 (m, Ph), 6.73–7.35 (q, C_6H_4). – MS (aus GC/MS): $m/e = 244$ (M^+ , 100%), 209 (75), 194 (28), 178 (13), 165 (40). – IR (Film): 1602 cm^{-1} (C=C).

(*Z*)-1-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethen (**Z-21d**): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.84$ (s, 3H, OCH_3), 6.97 (s, 1H, C=CH), 6.87–7.69 (q, C_6H_4), 7.28–7.78 (m, Ph). – MS (aus GC/MS): $m/e = 244$ (M^+ , 100%), 209 (81), 194 (17), 178 (12), 165 (35).

1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylethanon (**22d**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.83$ (s, 3H, OCH_3), 4.2 (s, 2H, COCH_2), 6.85–8.9 (q, C_6H_4), 7.3 (s, 5H, Ph). – MS (aus GC/MS): $m/e = 226$ (M^+ , 2%), 135 (100), 107 (12), 91 (13), 40 (6), 77 (17).

Addition an 4,4'-Dimethyltolan (**10e**): Nach 60 min 80% Umsatz. Die Produkte wurden nicht getrennt isoliert, die Reaktion wurde mit GC verfolgt. Das Rohprodukt enthält ca. 90% *E*-**21e** nach NMR. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.22$ (s, 3H, CH_3), 2.31 (s, 3H, CH_3), 6.90 (s, 4H, C_6H_4), 6.84 (s, 1H, C=CH). – MS (aus GC/MS): $m/e = 242$ (M^+ , 100%), 227 (9), 207 (26), 192 (46), 91 (11).

(*Z*)-1-Chlor-1,2-bis(4-methylphenyl)ethen (**Z-21e**): MS (aus GC/MS): $m/e = 242$ (M^+ , 100%), 227 (9), 207 (24), 192 (60).

Addition an 4,4'-Dimethoxytolan (**10f**): Nach 30 min 100% Umsatz, die Reaktion wurde mit GC verfolgt. Die GC-Analyse ist jedoch ungenau, da im Einspritzblock oder auf der Säule Isomerisierung von *E*- zu *Z*-**21f** auftritt (Peakform, Schwankung des *E/Z*-Verhältnisses). Ursache sind vorhandene Säurereste und/oder hohe Temperatur von Einspritzblock und Säule. Das Verhältnis von *E*- und *Z*-**21f** konnte daher nicht genau bestimmt werden, der Wert ist wahrscheinlich größer als 90:10; einige Analysen mit sehr wenig Isomerisierung ergeben etwa 95:5.

Aus einer Umsetzung mit Säureüberschuß (es treten auf: *E/Z*-Isomerisierung, zusätzliche Bildung von **22f** und Polymerisation) konnte **22f** durch SC isoliert werden. *E*-**21f** konnte durch Umkristallisieren des Rohproduktes einer Reaktion ohne Katalysator mit ca. 95% Reinheit erhalten werden. Die Strukturzuordnung wird durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit denjenigen von *E*-**21d**, *E*-**21e** und (*E*)-1-Brom-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethen³⁴⁾ bestätigt.

(*E*)-1-Chlor-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethen (**E-21f**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.8$ (s, breit, 6H, OCH_3), 6.70–6.87 (m, 5H, Aryl-H und C=CH), 7.45–7.67 (m, 4H, Aryl-H).

1,2-Bis(4-methoxyphenyl)ethanon (**22f**): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.76$ (s, 3H, OCH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 4.14 (s, 2H, COCH_2), 6.77–8.07 (m, 8H, Aryl-H). – IR (KBr): 1687 (C=O), 1610 , 1585 cm^{-1} (C=C).

Addition an 1-(4-Methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-buten (**10g**): Nach 10 min 100% Umsatz. Bei Säureüberschuß tritt langsame Isomerisierung von *E*- zu *Z*-**21g** ein, zusätzlich erfolgt Bildung von **22g** und Polymerisation. Die Produkte wurden nicht getrennt isoliert, das Reaktionsgemisch wird durch GC und NMR entnommener Proben analysiert. Die Bestimmung des *E/Z*-Verhältnisses für **21g** durch $^1\text{H-NMR}$ ist nur schlecht möglich, da die Vinyl-H-Signale zusammenfallen und das *t*-Bu-Signal von *Z*-**21g** mit dem von **10g** zusammenfällt; bei einer Probe mit vollständigem Verbrauch des Alkins folgt aus dem NMR für **21g** *E*:*Z* = 97:3. Das Rohprodukt enthält ca. 90% *E*-**21g**: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.91$ (s, 9H, *t*-Bu), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 5.90 (s, 1H, C=CH), 6.68–7.26 (q, 4H, Aryl-H).

(*E*)-1-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-buten (**E-21g**): MS (aus GC/MS): $m/e = 224$ (M^+ , 78%), 209 (100), 189 (89), 173 (83), 157 (29).

(*Z*)-1-Chlor-1-(4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-buten (**Z-21g**): MS (aus GC/MS): $m/e = 224$ (M^+ , 100%), 209 (67), 189 (53), 173 (55).

1-(4-Methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-1-butanon (**22g**): MS (aus GC/MS): $m/e = 206$ (M^+ , 15%), 150 (59), 135 (100), 105 (8), 91 (8), 77 (8).

Addition an (4-Methoxyphenyl)-[²H]acetylen (**10h**): **10h** wurde nach Literaturvorschrift¹⁹⁾ dargestellt. Bestimmung des Deuteriumgehalts durch ¹H-NMR (in Substanz) und MS (10 eV) zu 98,5%. – IR: $\nu_{\text{C-D}} = 2595 \text{ cm}^{-1}$.

Die Umsetzung unter den üblichen Bedingungen erbrachte fast nur Polymere. Daher wurde die Additionsreaktion bei -25°C mit 0,5 Äquivalenten HCl durchgeführt. Während der Reaktion wurden Proben entnommen und vorsichtig vom Solvens befreit. *E/Z*-Bestimmung durch ¹H-NMR: *E:Z* (**21h**) = 57:43 ± 2. Vollständiger Umsatz nach 20 min. – Nach ¹H-NMR enthält das Rohprodukt 50% *E/Z-21h*, (CCl_4): $\delta = 3.70$ (s, 3H, OCH_3), 5.30 (s, *E*-Isomeres), 5.52 (s, *Z*-Isomeres), 6.63, 6.78, 7.24, 7.4 (AA'BB' 4H, Aryl-H).

Kontrollversuche: Alle Alkine **5** wurden auf ihre Stabilität gegenüber ZnCl_2 geprüft. 10 mmol Alkin wurden mit 1.0 mmol ZnCl_2 in CH_2Cl_2 24 h gerührt (0.2 M Lösung). Die GC-Analyse ergab ca. 2% HCl-Additionsprodukte (HCl aus ZnCl_2 und H_2O) und maximal 2% Polymerisation. Die Spektren der Alkine sind nach dem Test unverändert.

Die HCl-Additionsprodukte **15** und **16** wurden als Reinsubstanz oder in Produktgemischen, jeweils angereichert an verschiedenen Stereo- oder Regioisomeren, getestet. Eingesetzt wurden 0.50 – 1.0 mmol Substanz im Molverhältnis 1:1 zu ZnCl_2 . Für den Test wurde das ZnCl_2 schnell in ein trockenes Septumgläschen eingewogen und dieses sofort verschlossen. Die Probelösung und evtl. HCl in CH_2Cl_2 wurden zugespritzt und die Proben bei Raumtemp. gerührt. Die Analyse erfolgte durch GC. Mit ZnCl_2 bleibt die Zusammensetzung der Produkte über 3 h konstant; es entsteht lediglich sehr wenig (ca. 1%) **20** aus **15** (HCl aus ZnCl_2 und H_2O), Polymerisation erfolgt zu <2%. Bei HCl-Zugabe entsteht **20** aus **15**, *E-16e* isomerisiert zu *Z-16e*. Längere Reaktionszeit mit HCl-Überschuß bewirkt zum Teil beträchtliche Polymerisation.

Konkurrenzreaktionen: Eingesetzt wurden jeweils 5.0 mmol Alkine, 0.50 mmol ZnCl_2 und ca. 0.5 mmol HCl in CH_2Cl_2 . Die Durchführung erfolgte analog den anderen Additionsreaktionen; Analyse durch GC. Als Produkte wurden die entsprechenden Chloralkene und Ketone gebildet. Bei der Reaktion der 1-Alkine Zuordnung durch GC-Vergleich mit Einzelumsetzungen der jeweiligen Alkine; die Ketone wurden außerdem mit Hilfe authentischer Proben zugeordnet.

¹⁾ 38. Mittel.: G. Aucter und M. Hanack, Chem. Ber. **115**, 3402 (1982).

²⁾ P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, San Francisco 1979; s. a. A. O. Allen, Y. Chiang, A. J. Kresge und T. T. Tidwell, J. Org. Chem. **47**, 775 (1982).

³⁾ D. S. Noyce und M. D. Schiavelli, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1020 (1968); M. A. Wilson, J. Chem. Educ. **52**, 495 (1975).

⁴⁾ R. H. Summerville und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1110 (1974); G. A. Olah und R. J. Spear, ebenda **97**, 1845 (1975).

⁵⁾ R. C. Fahey, M. J. Payne und D. J. Lee, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1124 (1974), und dort zitierte Literatur.

⁶⁾ N. D. Epiotis, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1193 (1973); N. D. Epiotis, Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry, Vol. 5, Theory of Organic Reactions, S. 154 – 159, Springer Verlag, Berlin 1978.

⁷⁾ P. Cramer und T. T. Tidwell, J. Org. Chem. **46**, 2683 (1981); D. S. Noyce und M. D. Schiavelli, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1023 (1968).

⁸⁾ R. W. Bott, C. Eaborn und D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. **1965**, 384.

- ⁹⁾ R. Maroni, G. Melloni und G. Modena, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 857; F. Marcuzzi, G. Melloni und G. Modena, Tetrahedron Lett. **1974**, 413; F. Marcuzzi und G. Melloni, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1517; F. Marcuzzi und G. Melloni, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3295 (1976); G. Melloni, G. Modena und U. Tonellato, Acc. Chem. Res. **14**, 227 (1981).
- ¹⁰⁾ G. Köbrich, D. Merkel und K. W. Thiem, Chem. Ber. **105**, 1683 (1972).
- ¹¹⁾ J. B. Conant, J. B. Segur und W. R. Kirner, J. Am. Chem. Soc. **46**, 1882 (1924).
- ¹²⁾ M. Hanack und W. Schoberth, Synthesis **1972**, 703.
- ¹³⁾ C. E. Castro und R. D. Stephens, J. Org. Chem. **28**, 2163, 3313 (1963).
- ¹⁴⁾ L. Cassar, J. Organomet. Chem. **93**, 253 (1975).
- ¹⁵⁾ R. C. Fahey und C. Schubert, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5172 (1965).
- ¹⁶⁾ C. U. Pittman und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2999, 5123 (1965), und dort angegebene Literatur.
- ¹⁷⁾ G. Schrumpf und W. Lüttke, J. Mol. Spectrosc. **34**, 11 (1970); M. Barfield, J. Chem. Phys. **41**, 3825 (1964); L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 312ff., Pergamon Press, Oxford 1968; S. Sternhell, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 236 (1969).
- ¹⁸⁾ R. Maroni, G. Melloni und G. Modena, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2491.
- ¹⁹⁾ Z. Rappoport und Y. Apeloig, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6428 (1974).
- ²⁰⁾ J. Saläun und M. Hanack, J. Org. Chem. **40**, 1994 (1975).
- ²¹⁾ M. S. Newman und L. L. Wood jr., J. Am. Chem. Soc. **81**, 4300 (1959); M. S. Newman, J. Org. Chem. **34**, 741 (1969).
- ²²⁾ T. V. Lehman und R. S. Macomber, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1531 (1975); M. Santelli und M. Bertrand, Tetrahedron **30**, 243 (1974).
- ²³⁾ D. R. Kelsey und R. G. Bergman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 589.
- ²⁴⁾ E. Weber, Dissertation, Univ. Tübingen 1979.
- ²⁵⁾ E. Schulte, Chromatographia **9**, 315 (1976).
- ²⁶⁾ D. A. Cronin, J. Chromatogr. **97**, 263 (1974).
- ²⁷⁾ O. E. Curtis jr., J. M. Sandri, R. E. Crocker und H. Hart, Org. Synth., Coll. Vol. IV, S. 278 (1963).
- ²⁸⁾ G. W. Cannon, R. C. Ellis und J. R. Leal, Org. Synth., Coll. Vol. IV, S. 597 (1963).
- ²⁹⁾ V. Jäger in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 79, Thieme, Stuttgart 1977.
- ³⁰⁾ L. I. Smith und H. H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1175 (1941).
- ³¹⁾ W. Manchot und K. Oltrogge, Liebigs Ann. Chem. **387**, 283 (1912).
- ³²⁾ S. Zalkind und B. M. Fundyler, Zh. Obshch. Khim. **9**, 1725 (1939) [Chem. Abstr. **34**, 3719 (1940)].
- ³³⁾ G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 689 (1966).
- ³⁴⁾ Z. Rappoport und M. Atidia, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 2316.

[175/82]