

Titan-katalysierte Cyclisierung von 1,5-Hexadienen

Herbert Lehmkuhl* und Yen-Lung Tsien*)

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 8. November 1982

Cp_2TiCl (**1**) bzw. Cp_2TiCl_2 (**2**) und Isopropylmagnesiumbromid (Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2) katalysieren die Umwandlung von 1,5-Hexadien in ein Gemisch der Fünfringverbindungen **3** und **4** sowie der offenkettigen isomeren Hexadiene **5**, **6** und **7**. In THF ist die Cyclisierung am stärksten bevorzugt und die Isomerisierung (**3** → **4** oder **5** → **6** bzw. **7**) am langsamsten. Bei substituierten 1,5-Hexadienen hängt das Verhältnis cyclischer zu offenkettigen Produkten vom Ort der Substitution ab. Bei Substitution in 2- oder 2- und 5-Stellung entstehen praktisch ausschließlich die offenkettigen Isomeren **11** und **12** bzw. **13** und **14**, während in 3,4-Stellung substituierte 1,5-Hexadiene zu > 99% die entsprechenden Fünfringverbindungen **15** und **16** bzw. **17** und **18** bilden. Es wird ein Reaktionsmechanismus mit Cp_2TiH - und $\text{Cp}_2(\text{Alkenyl})\text{Ti}$ -Zwischenstufen diskutiert.

Titanium Catalyzed Cyclization of 1,5-Hexadienes

Cp_2TiCl (**1**) and Cp_2TiCl_2 (**2**) combined with isopropylmagnesium bromide (molar ratio 1:1 and 1:2, resp.) catalyze the conversion of 1,5-hexadiene into a mixture of the five-membered ring compounds **3** and **4** as well as the linear isomeric hexadienes **5**, **6**, and **7**. THF is most effective in both promoting cyclization as well as suppressing isomerization (**3** → **4** and **5** → **6** or **7**). The ratio of cyclic to linear products in reactions involving substituted 1,5-hexadienes is found to be dependent upon the position of the substituents. Substitution in the 2- or 2- and 5-position leads to the formation of the open-chain isomers **11** and **12** or **13** and **14**, while 3,4-substituted 1,5-hexadienes react to give > 99% of the five-membered ring systems **15** and **16** or **17** and **18**. A reaction mechanism is discussed which involves Cp_2TiH and $\text{Cp}_2(\text{alkenyl})\text{Ti}$ intermediates.

Sowohl bei der von *Martin* und *Jellinek*¹⁾ beschriebenen Umsetzung von Cp_2TiCl (**1**) mit Isopropylmagnesiumbromid und 1,5-Hexadien (Molverhältnis 1:1:1) als auch bei der Reaktion von **1** mit 5-Hexenylmagnesiumchlorid²⁾ wird das Gemisch der isomeren Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^3 -hexenyl)titan-Komplexe nur in 27- bzw. 7proz. Ausbeute erhalten. Die Hauptmenge des eingesetzten Hexadiens bzw. der Hexenylreste wird unter den Reaktionsbedingungen in Methylcyclopenten umgewandelt, s. Schema 1. Nur bei Anwendung eines Überschusses an 1,5-Hexadien (**1**: Dien \approx 1:2.5) läßt sich die Ausbeute an Ti-Verbindung auf 76% steigern. Wir haben daraufhin die Möglichkeit einer Ti^{III} -katalysierten Cyclisierung von 1,5-Hexadienen zu Fünfringverbindungen geprüft und berichten hier über die Ergebnisse.

Die erste intramolekulare Cyclisierung von 5-Hexenyl- zu Cyclopentylmethylmetall-Verbindungen beobachteten *Ziegler* und *Geller*³⁻⁶⁾ bei Aluminium. In einer katalytischen Variante läßt sich 1,5-Hexadien bei 65–74°C in Gegenwart von Dialkylaluminiumhydrid und Nickelacetylacetonat in Methylcyclopentan umwandeln. *Gajowski* und *Wilke*^{7,8)} nutzten die Cyclisierung

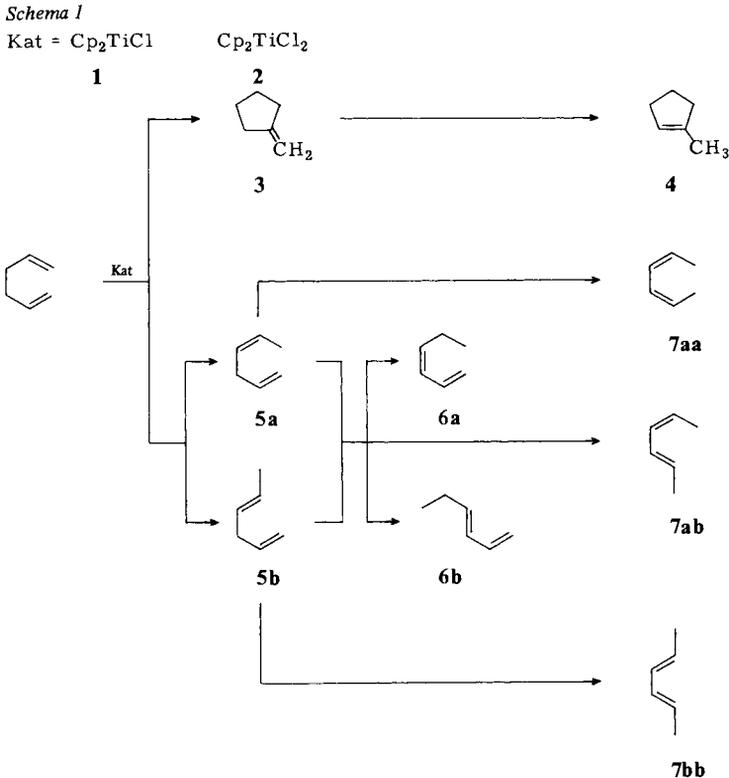
*) Neue Schreibweise: *Qian Yanlong*, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, von 1979–1981 Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung.

von 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien mit chiralen Hydridonickel-Ligand-Katalysatoren $H-NiXL$ zur Synthese optisch aktiven 1,2-Dimethyl-3-methylencyclopentans in 64proz. Ausbeute und 14.5proz. Enantiomerenüberschuß. Aus 1,2-Divinylcyclohexan erhielten die Autoren abhängig vom Substituenten X 2-Ethyliden-1-vinylcyclohexan oder 7-Methylenbicyclo[4.3.0]nonan als Hauptprodukt.

Nach Fertigstellung der vorliegenden Arbeit wurde uns bekannt⁹⁾, daß $(\eta^5:\eta^5\text{-Fulvalen})\text{-di-}\mu\text{-hydrido-bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ditan}$ bzw. ein $\text{Bis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{hydridotitan-trihydridoaluminium-Komplex}$ bei 150–190 bzw. 70–80 °C die Umlagerung von *cis*-1,2-Divinylcyclohexan in ein *cis,trans*-Gemisch der 7-Methylenbicyclo[4.3.0]nonane und 7-Methylbicyclo[4.3.0]non-7-ene katalysieren.

Ti^{III}-katalysierte Reaktionen von 1,5-Hexadienen

Als Katalysatoren wurden von uns Cp_2TiCl (**1**) oder Cp_2TiCl_2 (**2**) und Isopropylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 verwandt und unter verschiedenen Bedingungen hinsichtlich Lösungsmittel, Temperatur und Katalysatormenge mit 1,5-Hexadien umgesetzt. Reaktionsprodukte waren Methylencyclopentan (**3**) und 1-Methyl-1-cyclopenten (**4**) sowie *Z* (**a**), *E* (**b**)-Gemische von 1,4-, 1,3- und 2,4-Hexadien¹⁰⁾ (**5–7**), s. Schema 1. Eine Übersicht über Umsätze und Produktverteilungen enthält Tab. 1.



Tab. 1. Umsatz und Produktverteilung bei der Ti-katalysierten Umwandlung von 1,5-Hexadien (Bedingungen: 10 ml Lösungsmittel; 14 mmol 1,5-Hexadien; 2: *i*-C₃H₇MgBr = 1:2, Ti: Dien = 1:25, 20 °C)

Lösungs- mittel	Reaktions- zeit [h]	Umsatz [%]	cyclisch		Produktverteilung [%]								
			offenkettig	offenkettig	3	4	5a	5b	6	7aa	7ab	7bb	
1,4-Dioxan	1	92	12.1:	87.9	3.8	8.3	0	0	0	0.7	1.1	18.4	67.7
1,2-Dimethoxy- ethan	0.08	100	15.3:	84.7	0	15.3	0.4			0.7	1.4	17.8	64.4
Benzol	1	87	32.6:	67.4	18.1	14.5	0	0	0	0	1.6	18.8	47.0
Pentan	1	93	52.7:	47.3	25.5	27.2	0.7	0	0.4	0.4	1.3	15.1	30.0
Ether	0.5	94	64.2:	35.8	38.1	26.1	0.4	0.9	0.5	0.5	1.8	16.2	15.9
Ether	1	95	64.0:	36.0	37.6	26.4	0.5	0.9	0.5	0.5	1.8	16.1	16.1
Ether	40	99	63.7:	36.3	23.4	40.3	0	0	0.6	0.6	1.5	15.3	18.9
Ether ^{a)}	1	100	65.1:	34.9	41.9	23.2	0	0	0.6	0.6	1.4	14.6	18.3
Ether ^{b)}	1	96	28.4:	71.6	6.9	21.5	0	0	0.2	0.2	1.2	16.0	54.3
Ether ^{c)}	1	61	0:	100	0	0	-	-	3.2	3.2	10.9	84.5	1.4
Pyridin	1	92	70.9:	29.1	69.0	1.9	4.9	1.7	0.7	0.7	1.9	12.9	7.0
THF	1	89	76.4:	23.6	75.7	0.7	15.8	0	0	0	1.9	3.4	1.5

a) Zusatz von PPh₃ (Ti:P = 1:1). — b) Zusatz von Me₂NCH₂CH₂NMe₂ (Ti:N = 1:2). — c) Reaktion mit 1,4(Z)-Hexadien (5a).Tab. 2. Umsätze und Produktverteilung bei der Umwandlung von 1,5-Hexadien mit Cp₂(η³-allyl)Ti in Ether bei 20 °C (1 h) (Ti: Dien = 1:25)

η ³ -Allylrest	Umsatz [%]	cyclisch		Produktverteilung [%]								
		offenkettig	offenkettig	3	4	5a	5b	6	7aa	7ab	7bb	
1-Methylallyl (9)	20	36.2:	63.8	35.4	0.8	11.3	13.6	0	0	0	6.4	32.5
1,3-Dimethylallyl ⁽¹¹⁾	11	20.1:	79.9	20.1	0	9.6	19.6	0	0	0	6.4	44.3
1-Ethyl-3-methylallyl (8)	36	55.7:	44.3	54.5	1.2	14.8	8.5	0.5	0.5	0.7	5.4	14.4
	99 ^{a)}	50.5:	49.5	26.8	23.7	0	0	0.8	0.8	1.7	16.9	30.1
1,2,3-Trimethylallyl (10)	72	63.9:	36.1	56.8	7.1	9.5	5.0	0.2	0.2	1.1	8.5	12.0

a) Ti: Dien = 1:10.

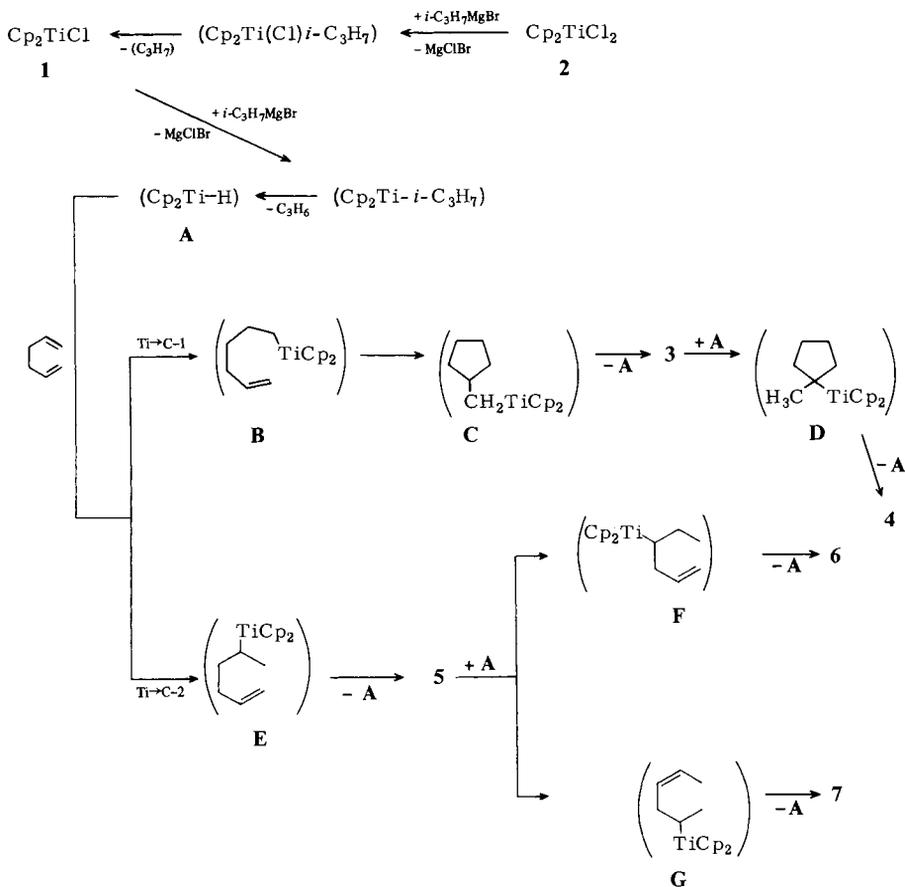
Die Bildung der cyclischen Verbindungen ist in Ether, Pyridin und THF begünstigt. Aus den Ergebnissen der Tab. 1 können weitere Folgerungen gezogen werden:

1. **3** und **5** sind die kinetisch gebildeten Reaktionsprodukte. Sie entstehen in THF bei 20°C im Verhältnis ca. 76:24. **3** lagert sich Titan-katalysiert mit vom Lösungsmittel abhängiger Geschwindigkeit in **4** um, und aus **5** entstehen die thermodynamisch stabileren konjugierten Diene **7**. Unter sonst vergleichbaren Bedingungen ist diese Isomerisierung in THF und Pyridin langsam, in 1,2-Dimethoxyethan oder Dioxan dagegen schnell.

2. Eine nachträgliche Umwandlung von **3** in offenkettige Alkadiene **5**, **6** und **7** oder eine Cyclisierung von **5** zu **3** werden bei Kontrollexperimenten mit **3**, **4** bzw. **5** und dem gleichen Katalysator nicht beobachtet. Aus **3** erhält man quantitativ **4**, und **5** lagert sich innerhalb 1 h bei 61% Umsatz in ein 3:97-Gemisch aus **6** und **7** um, s. Tab. 1.

3. Die Geschwindigkeit der Umwandlung des 1,5-Hexadiens ist zunächst relativ groß. In 0.3–0.5 h erreicht man Umsätze von ca. 94%, die anschließend nur noch langsam ansteigen, z. B. in Ether auf 95% nach 1 h und 99% nach 40 h.

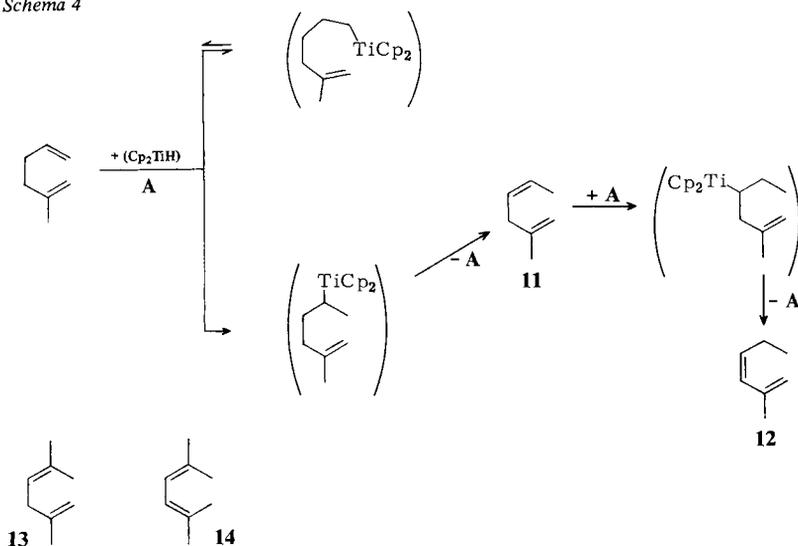
Schema 2



konjugierten Hexadiene **6** und insbesondere **7** entstehen, muß vermehrt damit gerechnet werden, daß diese das reaktive Cp_2Ti -Hydrid durch Reaktion zum weniger reaktiven $\text{Cp}_2(\eta^3\text{-allyl})\text{titan}$ -Komplex **8** abfangen. Wir haben daraufhin verschiedene $\text{Cp}_2(\eta^3\text{-allyl})\text{titan}$ -Verbindungen auf ihre katalytische Aktivität geprüft. Die Ergebnisse enthält Tab. 2. Man erkennt, daß $\text{Cp}_2(\eta^3\text{-allyl})\text{titan}$ -Komplexe eine gewisse, im Vergleich zum System $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$ (1:2) jedoch geringere und von der Struktur des Allylrestes abhängige katalytische Aktivität haben. Wir interpretieren das so: Es bestehen über Cp_2Ti -Hydrid-Alkadien-Komplexe verlaufende Gleichgewichte zwischen verschiedenen η^3 -Allyl- bzw. zwischen η^3 -Allyl- und η^1 -Alkenyltitanverbindungen und den entsprechenden Alkadienen, s. Schema 3.

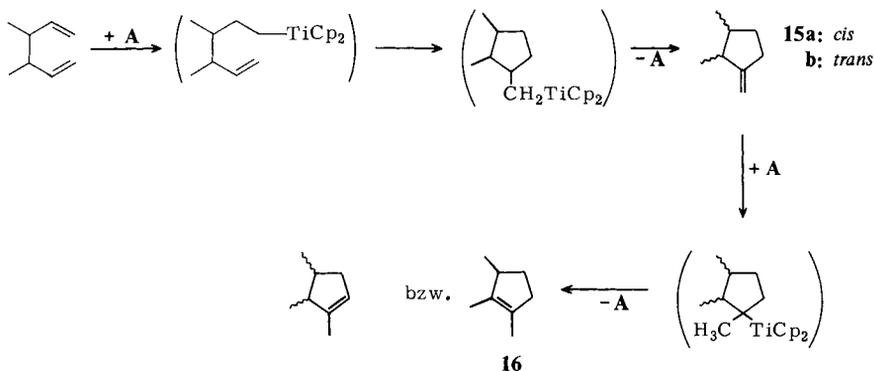
Die Lage der Gleichgewichte ist von der Struktur der Alkenylreste und von der Art der im Gleichgewicht vorhandenen Alkadiene abhängig. Bei Gleichgewichten zwischen verschiedenen η^3 -Allyltitan-Komplexen sollte das im Allylrest potentiell vorhandene konjugierte Alkadien durch ein anderes konjugiertes Dien verdrängt werden können. Dies wurde nachgewiesen, indem wir **8** zusammen mit Butadien im Autoklaven 3.5 h bei 100°C hielten. 84% des in **8** gebundenen 2,4-Hexadiens (**7**) wurden gegen Butadien ausgetauscht. Das dadurch gebildete $\text{Cp}_2(\eta^3\text{-1-methylallyl})\text{titan}$ (**9**)^{1,11} wurde massenspektrometrisch identifiziert. Man kann daher annehmen, daß analog, wenn auch bei ungünstigerer Gleichgewichtslage, aus η^3 -Allyltitan-Komplexen das konjugierte Alkadien, z. B. 2,4-Hexadien in **8**, durch 1,5-Hexadien entsprechend Schema 3 verdrängbar ist. Dies würde dann zu einem, allerdings nur in geringer Konzentration vorhandenen, aktiven Katalysator der 1,5-Hexadien-Umwandlung führen, der in der Lage ist, gemäß Schema 3 die Zwischenstufen **B** und **E** zu bilden. Nimmt man einen solchen Mechanismus für die Katalyse durch η^3 -Allyltitan-Verbindungen an, so kann jedoch nicht zufriedenstellend erklärt werden, auf welche Weise die verschiedenen Allylreste das Produktverhältnis cyclischer zu offenkettigen Verbindungen steuern, s. Tab. 2.

Schema 4

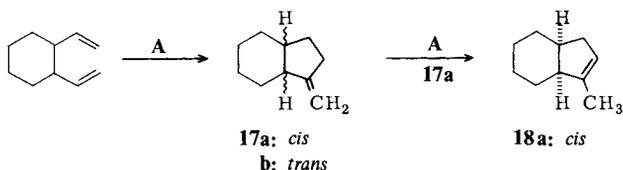


Bei substituierten 1,5-Hexadienen hängt das Verhältnis cyclischer zu offenkettigen Umwandlungsprodukten unter sonst gleichen Bedingungen der Katalyse stark vom Ort der Substitution ab. 2-Methyl-1,5-hexadien bildet bei quantitativem Umsatz (20°C, Ether, 1 h) nur wenige Prozent Fünfringverbindung, hauptsächlich entstehen 2-Methyl-1,4- und -1,3-hexadien (**11** bzw. **12**). Man kann daraus schließen, daß gemäß Schema 4 die primäre Addition des Cp₂Ti-Hydrids bevorzugt an der CH₂=CH-Bindung erfolgt und daß weiter kaum Tendenz zur intramolekularen Ti-C-Addition aus der 5-Methyl-5-hexenyl-Form heraus an die CH₂=C(CH₃)-Bindung¹⁵ besteht. Dementsprechend sinken bei 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien die Umsätze auf 32% (20°C, Ether, 1 h). Bei einer Reaktionszeit von 24 h steigt der Umsatz nur geringfügig auf 36% an. Hauptprodukte sind 2,5-Dimethyl-1,4- und -2,4-hexadien (**13** bzw. **14**).

Anders ist die Situation bei in 3- und 4-Stellung disubstituierten 1,5-Hexadienen. 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien und 1,2-Divinylcyclohexan bilden bei quantitativem Umsatz (20°C, Ether, 1 h) zu > 99% Fünfringverbindungen. Aus einer 53:47-Mischung von *meso*- und *racem*. 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien entstehen zu 91% die *cis*,*trans*-isomeren 1,2-Dimethyl-3-methylencyclo-pentane (**15a** und **b**) im Verhältnis 40.9:49.6 und zu 8.8% aus diesen zwei durch Isomerisierung gebildete 1,2,3-Trimethylcyclopentene **16**.



1,2-Divinylcyclohexan reagiert mit dem Katalysatorsystem aus **2** und Isopropylmagnesiumbromid bei 20°C in Ether innerhalb 1 h unter vollständigem Umsatz zu 7-Methylenbicyclo[4.3.0]nonan (**17**). Aus dem *trans*-Isomeren entstehen außer **17b** nur ca. 4% **17a**. Das Reaktionsprodukt der *cis*-Verbindung enthält neben **17a** etwa 13% aus diesem entstandenes **18a** sowie 3% **17b**.



Die Reaktionen des 1,2-Divinylcyclohexans mit dem hier beschriebenen Katalysatorsystem verlaufen somit wesentlich selektiver als mit den beiden kürzlich beschriebenen titanorganischen Katalysatoren⁹⁾, die auch höhere Reaktionstemperatur benötigen.

Experimenteller Teil

Die Versuche mit organischen Titan- und Magnesiumverbindungen wurden in sorgfältig getrockneten Apparaturen und mit über Natriumtetraethylaluminat destillierten Lösungsmitteln unter Argon ausgeführt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte bei Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie (GC) oder Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS), u. U. mit Hydrierung zwischen GC-Säule und Massenspektrometereinlaß (GC-H-MS), bei titanorganischen Verbindungen durch Elementaranalysen (MA) sowie durch gaschromatographische Analyse (GC) der bei der Reaktion mit Chlorwasserstoff in Ether erhaltenen Kohlenwasserstoffmischungen. Die Zuordnungen in den Gaschromatogrammen erfolgten durch Vergleich der Retentionsindices (I_{Temp}^{Phase}) authentischer Proben.

Gaschromatographische Bedingungen: GC 1: 80 m OV 101 (Glas), 20°C, 1,4 bar H₂, FID. – GC 2: 88 m S (Glas), 40°C, 0,95 bar N₂, FID. – GC 3: 134 m S (Glas), 20°C, 1,75 bar H₂, FID. – Präp. GC 4: 8 m 20proz. PPG, Ø 20 mm, 50°C, 600 ml/min N₂. – Präp. GC 5: 6 m 20proz. EMO, Ø 20 mm, 80°C, 750 ml/min N₂. – GC 6: 134 m S (Glas), 60–100°C, temperaturprogrammiert, 1,75 bar H₂, FID. – GC 7: 134 m S (Glas), 20–100°C, temperaturprogrammiert, 1,75 bar H₂, FID. – GC 8: 78 m OV 101 (Glas), 60–200°C, temperaturprogrammiert, 1,15 bar H₂, FID. – Präp. GC 9: 3 m 10proz. FFAP, Ø 12 mm, 60°C, 300 ml/min N₂.

Umsetzung von 1 mit Isopropylmagnesiumbromid und 1,5-Hexadien: 4,0 g (16,1 mmol) **2** in 100 ml Ether wurden mit 11,3 ml etherischer Lösung von 16,1 mmol Isopropylmagnesiumbromid versetzt und 30 min bei 36°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf 0°C wurden 3,3 g (40,3 mmol) 1,5-Hexadien und weitere 11,3 ml etherischer Lösung von Isopropylmagnesiumbromid (16,1 mmol) zugegeben. Es tritt eine Farbänderung von Braun nach Blau auf. Nach 3 h bei 20°C wurden Lösungsmittel und Kohlenwasserstoffe bei 20°C i. Vak. abgezogen. Das Destillat enthielt 23 mmol (57%, bez. auf eingesetztes Hexadien) **4** (GC 1). Den Rückstand rührte man mit Pentan, filtrierte und kühlte das Filtrat auf –80°C. Die ausgefallenen blauen Kristalle wurden bei –80°C von der Mutterlauge getrennt und i. Vak. getrocknet. Man erhielt 3,2 g (12,3 mmol, 76%) *Bis*(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -hexenyl)titan (**8**).

C₁₆H₂₁Ti (261,2) Ber. C 73,56 H 8,10 Ti 18,34 Gef. C 73,39 H 8,11 Ti 18,42

Die Reaktion von 0,0863 g (0,33 mmol) **8** in 5 ml Ether mit 1 ml 0,6 M HCl in Ether ergab nach Destillation 4,3 g Destillat, die 0,17 mmol 3-Hexen und 0,16 mmol 2(*E*)-Hexen enthielten (GC 2).

Umsetzung von 1 mit 5-Hexenylmagnesiumbromid: 6,6 g (26,5 mmol) **2** in 150 ml Ether und 19,8 ml einer 1,34 M etherischen Lösung von Isopropylmagnesiumbromid wurden 30 min bei 36°C gehalten. Anschließend ließ man 23,7 ml einer 1,1 M etherischen Lösung von 5-Hexenylmagnesiumbromid zutropfen und hielt unter Rühren 5 h bei dieser Temperatur. Die Aufarbeitung erfolgte wie voranstehend beschrieben. Das abdestillierte Lösungsmittel enthielt 17,4 mmol (66%) *1-Methyl-1-cyclopenten* (**4**) (GC 1); die Ausb. an **8** betrug 1,1 g (4,21 mmol, 16%).

Umsetzung von 1 mit 1,4-Hexadien: Die Reaktionsbedingungen waren analog denen bei der Reaktion mit 1,5-Hexadien. Ausb. 70% **8**. – MS (70 eV, 30°C): $m/e = 261$ (6%, M⁺), 178 (100, Cp₂Ti), 113 (50, CpTi), 87, 67, 55, 41, 39, 30, 28.

Verdrängung von Hexadien durch Butadien aus 8: In einem 100-ml-Rührautoklav wurden 1,13 g (4,33 mmol) **8** und 4,6 mmol Butadien in 25 ml Toluol 3,5 h bei 100°C gehalten. Das Destillat (20,70 g) der Reaktionsmischung enthielt 3,63 mmol (84%) Hexadiene (GC 3). Der Destillationsrückstand wurde in Pentan aufgenommen und filtriert. Aus dem auf –80°C gekühlten Filtrat erhielt man 0,86 g (3,7 mmol, 85%) *Bis*(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -1-methylallyl)titan (**9**): MS (70 eV, 100°C): $m/e = 233$ (9%, M⁺), 178 (100, Cp₂Ti), 113 (25, CpTi).

Bis(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -1,2,3-trimethylallyl)titan (**10**): Die Synthese erfolgte analog zu **8** aus 50.2 mmol **2**, 100 mmol Isopropylmagnesiumbromid und 8.2 g (100 mmol) 3-Methyl-1,4-pentadien. Ausb. 8.0 g (30.65 mmol, 61%), violetter Feststoff. – MS (70 eV, 60°C): $m/e = 261$ (7.7%, M^+), 178 (100, Cp_2Ti), 113 (31, $CpTi$), 87, 67, 55, 41, 27.

$C_{16}H_{21}Ti$ (261.2) Ber. C 73.56 H 8.10 Ti 18.34 Gef. C 73.08 H 8.13 Ti 18.28

Katalytische Umwandlungen von 1,5-Hexadien: 0.33 g (1.3 mmol) **2** in 10 ml Lösungsmittel (s. Tab. 1) und 0.9 ml 1.43 M etherische Lösung von Isopropylmagnesiumbromid wurden 30 min bei 50°C (Bad) gehalten und nach Abkühlen auf 20°C mit weiteren 0.9 ml 1.43 M etherische Lösung von Isopropylmagnesiumbromid und 32.5 mmol 1,5-Hexadien versetzt. Nach 1 h bei 20°C wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen. Die Analyse der Zusammensetzung des Destillates erfolgte gaschromatographisch (GC 3), bei Methylencyclopentan (**3**) und 1-Methyl-1-cyclopenten (**4**) durch Bestimmung der Retentionsindices ($I_{27}^S = 637.4$ für **3** und $I_{27}^S = 641.6$ für **4**), bei den isomeren Hexadienen **5–7** durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

Kontrollversuche

a) *Mit 3*: 0.73 g (8.9 mmol) eines 53:47-Gemisches von **3** und **4** wurden mit 0.36 mmol **2** und 0.78 mmol Isopropylmagnesiumbromid in 5 ml Ether 1 h bei 20°C gehalten. Das Destillat (GC 3) enthielt außer Ether nur **4**.

b) *Mit 5a*: Analog wurde mit 2.04 g (25 mmol) **5a** verfahren. Das Ergebnis enthält Tab. 1.

Katalytische Umwandlung von 2-Methyl-1,5-hexadien: Zu 1.04 g (4.18 mmol) **2** und 8.52 mmol Isopropylmagnesiumbromid in 10 ml Ether wurden 10.0 g (104 mmol) 2-Methyl-1,5-hexadien gegeben. Bei 99proz. Umsatz (24 h, 20°C) hatte das Reaktionsgemisch nach Destillation i. Vak. folgende Zusammensetzung (GC 6): 38.0 mmol 2-Methyl-1,4-hexadien (**11**) (präp. GC 4, 1H -NMR), 37.5 mmol 2-Methyl-1,3-hexadien (**12**) (präp. GC 4, 1H -NMR) sowie 9.5 mmol (9.1%) zweier isomerer Verbindungen C_7H_{12} mit der Molekülmasse 96 bzw. nach Hydrierung 98 (GC-MS, GC-H-MS).

Katalytische Umwandlung von 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien: Zu 0.21 g (0.84 mmol) **2** und 1.68 mmol Isopropylmagnesiumbromid in 10 ml Ether wurden 2.0 g (18.2 mmol) 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien gegeben. Bei 36proz. Umsatz (24 h, 20°C) enthielt das Destillat (GC 6) 3.8 mmol 2,5-Dimethyl-1,4-hexadien (**13**) und 1.7 mmol 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (**14**) (präp. GC 5).

14: 1H -NMR (60 MHz, $[D_6]Benzol$, TMS): $\delta = 3.95$ (s, 3-, 4-H), 1.72, 1.67 (2 s, 4 CH_3); Intensitätsverhältnis 1.9:12.1.

Katalytische Umwandlung von 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien: Ein Gemisch aus 0.76 mmol **2**, 1.57 mmol Isopropylmagnesiumbromid und 1.85 g (16.8 mmol) 3,4-Dimethyl-1,5-hexadien (*meso-/racem.*-Form = 52.7:47.3) wurde 1 h bei 20°C gehalten und anschließend i. Vak. destilliert. 7.5 g Destillat enthielten (GC 7) 8.1 mmol *trans*-1,2-Dimethyl-3-methylencyclopentan (**15b**) ($I_{40}^S = 752.2$), 6.7 mmol *cis*-1,2-Dimethyl-3-methylencyclopentan (**15a**) ($I_{40}^S = 792.5$) sowie 1.4 mmol zweier Verbindungen C_8H_{14} (wahrscheinlich **16**) (GC-MS, ergeben übereinstimmende Massenspektren, $m/e = 110$ (M^+)), die bei Hydrierung in zwei isomere Verbindungen C_8H_{16} (GC-H-MS, Massenspektrum übereinstimmend mit dem von 1,2,3-Trimethylcyclopentan, $m/e = 112$ (M^+)) übergingen.

Katalytische Umwandlung von trans-1,2-Divinylcyclohexan: Ein Gemisch aus 0.80 mmol **2**, 1.6 mmol Isopropylmagnesiumbromid und 2.70 g (19.9 mmol) *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (Reinheit 99.6%) in 10 ml Ether wurde 1 h bei 20°C gehalten und anschließend i. Vak. destilliert. 8.0 g Destillat enthielten bei vollständigem Umsatz (GC 8) 18.5 mmol **17b** ($I_{80}^{QV101} = 1057.9$) und 0.7 mmol **17a** (übereinstimmender Retentionsindex mit authentischer Probe⁸⁾).

7-Methylen-trans-bicyclo[4.3.0]nonan (**17b**) (präp. GC 9; Reinheit 95.8%): $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3 , $\delta \equiv 77.2$, 308 K): $\delta = 26.1$ (t, C-5), 26.5 (t, C-4), 28.9 (t, C-6), 30.4 (t, C-9), 30.6 (t, C-8), 32.4 (t, C-3), 46.9 (d, C-2), 50.8 (d, C-1), 102.0 (t, $\text{CH}_2 =$), 155.9 (s, C-7). – MS (70 eV): $m/e = 136$ (60%, M^+), 121 (65, $\text{M} - \text{CH}_3$), 107 (45), 95 (100), 94 (87), 93 (60), 91 (25), 79 (95), 67 (75), 55, 41, 39, 29, 28, 27.

Katalytische Umwandlung von cis-1,2-Divinylcyclohexan: Ein Gemisch aus 1.20 mmol **2**, 2.42 mmol Isopropylmagnesiumbromid und 4.1 g (30.1 mmol) cis-1,2-Divinylcyclohexan (Reinheit 99.7%) in 10 ml Ether wurde 1 h bei 20°C gehalten und anschließend i. Vak. destilliert. 8.7 g Destillat enthielten bei vollständigem Umsatz (GC 8) 23.9 mmol (79.5%) **17a**, 3.5 mmol (11.5%) **18a** und 0.80 mmol (2.6%) **17b**.

7-Methylen-cis-bicyclo[4.3.0]nonan (**17a**): Retentionsindex übereinstimmend mit authentischer Probe⁸⁾. – MS (70 eV): $m/e = 136$ (61%, M^+), 121 (63, $\text{M} - \text{CH}_3$), 107 (45), 95 (96), 79 (100), 67 (65), 55 (22), 53 (25), 41 (50), 39 (49), 27 (38).

-
- ¹⁾ H. A. Martin und F. Jellinek, J. Organomet. Chem. **12**, 149 (1968).
²⁾ Diese Arbeit s. S. 2444.
³⁾ K. Ziegler, Angew. Chem. **68**, 729 (1956).
⁴⁾ R. Rienäcker und G. F. Göthel, Angew. Chem. **79**, 862 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 872 (1967).
⁵⁾ H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/4, S. 150, 151, Thieme, Stuttgart 1962.
⁶⁾ R. Rienäcker, unveröffentlichte Versuche.
⁷⁾ G. Wilke und J. Gajowski, unveröffentlicht.
⁸⁾ J. Gajowski, Dissertation, Univ. Bochum 1981.
⁹⁾ K. Mach, P. Sedmera, L. Petrusová, H. Antropiusová, V. Hanuš und F. Tureček, Tetrahedron Lett. **23**, 1105 (1982).
¹⁰⁾ Bei der Umsetzung von 1,5-Hexadien mit titanorganischen Katalysatoren auf der Basis von $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{LiAlH}_4$ bzw. $(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{HTiCp})_2$ wird **7** als Gemisch der Z,Z-, E,Z- und E,E-Isomeren erhalten: K. Mach, F. Tureček, H. Antropiusová, L. Petrusová und V. Hanuš, Synthesis **1982**, 53.
¹¹⁾ H. A. Martin und F. Jellinek, J. Organomet. Chem. **6**, 293 (1966).
¹²⁾ H. Lehmkuhl, Y. L. Tsien, E. Janssen und R. Mynott, Chem. Ber. **116**, 2426 (1983), vorstehend.
¹³⁾ H. Lehmkuhl und S. Fustero, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1353.
¹⁴⁾ H. Lehmkuhl und S. Fustero, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1361.
¹⁵⁾ Bei entsprechenden 5-Alkenylmagnesium-Verbindungen sinkt die Cyclisierungsgeschwindigkeit um den Faktor 10^{-3} ; siehe W. C. Kossa, T. C. Rees und H. G. Richey, Tetrahedron Lett. **1971**, 3455.

[336/82]