

Cycloadditionen des 1-(4-Methoxyphenyl)-2,2-dimethylvinylkations an Olefine

Ingo Harder und Michael Hanack*

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

Eingegangen am 13. August 1984

1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**1**) reagiert mit Cyclohexen, Cyclohepten, (*Z*)-Cycloocten und den Silbersalzen AgBF_4 bzw. AgSbF_6 über das Vinylkation **2** unter Cycloaddition überwiegend zu den Cyclobutenen **7b–d**. Mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten wird das Cyclobuten **8** erhalten. Bei der Umsetzung von **1** unter den gleichen Bedingungen entsteht mit Cyclopenten das Cyclopropanderivat **10a**, mit (*Z*)-Cycloocten entsteht neben dem Cyclobutenderivat **7d** die isomere Cyclopropanverbindung **10d**. An Stelle der Silbersalze können auch Kupfer(I)-triflat-Olefin-Komplexe zur Erzeugung des Vinylkations **2** verwendet werden, wobei ebenfalls bevorzugt die Cyclobutene **7** erhalten werden. — Im Gegensatz zum Vinylbromid **1** reagiert das 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl-triflat (**5**) mit Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und (*Z*)- bzw. (*E*)-Cycloocten überwiegend zu den entsprechenden Cyclopropanderivaten **10**. Mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten werden die stereoisomeren Cyclopropylverbindungen **19** erhalten. — Die Mechanismen der silbersalz-katalysierten und silberfreien Cycloadditionsreaktionen werden diskutiert.

Cycloadditions of 1-(4-Methoxyphenyl)-2,2-dimethylvinyl Cation to Olefins

1-Bromo-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propene (**1**) reacts with cyclohexene, cycloheptene, (*Z*)-cyclooctene and the silver salts AgBF_4 , AgSbF_6 via the vinyl cation **2** by cycloaddition to form the cyclobutenes **7b–d**. Cyclobutene **8** is obtained from (*Z*)- and (*E*)-2-butene. Besides the cyclobutene derivatives, the isomeric cyclopropane compound **10d** is also formed in the reaction of **1** with (*Z*)-cyclooctene under the same conditions, with cyclopentene only the cyclopropane derivative is formed. Copper(I) triflate-olefin complexes can be used in place of silver salts to generate the vinyl cation **2**, whereby cyclobutenes **7** are formed preferably. — In contrast to vinyl bromide **1**, 1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl triflate (**5**) reacts with cyclopentene, cyclohexene, cycloheptene, (*Z*)- and (*E*)-cyclooctene to give mostly the corresponding cyclopropane derivatives **10**. The stereoisomeric cyclopropyl compounds **19** are obtained from (*Z*)- and (*E*)-2-butene. — The mechanisms of silver-catalysed and silver-free cycloaddition reactions are discussed.

Cycloadditionsreaktionen von Vinylkationen¹⁾ sind durch Arbeiten über elektrophile Additionen von Halogenwasserstoffen an Alkine bzw. Allene bekannt²⁾. Eine große Vielfalt zeigen Cycloadditionen von Allenylkationen mit Dienen³⁾. Allenylkationen als vergleichsweise stabile Vinylkationen reagieren mit Dienen unter [2 + 2]-, [2 + 4]- und [3 + 4]-Cycloaddition³⁾.

Kürzlich fanden wir, daß bei der Umsetzung von Vinylbromiden mit Silber-salzen entstehende Vinylkationen mit Olefinen in guten Ausbeuten unter Cy-cloaddition zu Cyclobutenderivaten reagieren⁴⁾. Wir berichten jetzt über weitere Reaktionen von Vinylkationen, die durch Solvolysereaktionen erzeugt wurden, mit Olefinen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und diskutieren die Reaktionsmechanismen.

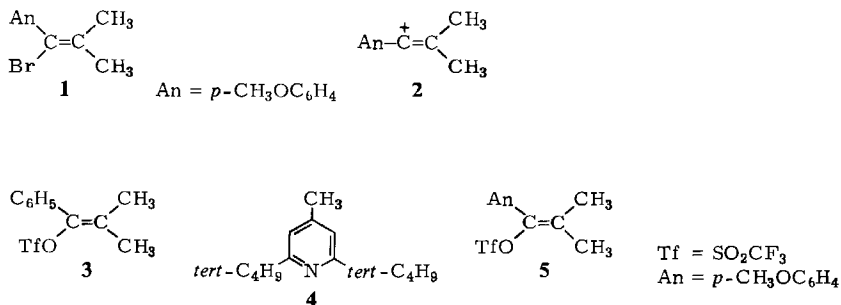
Reaktionsbedingungen

Die Erzeugung von Vinylkationen für Cycloadditionsreaktionen mit Olefinen kann nicht unter den gleichen Bedingungen wie bei Solvolysereaktionen erfolgen¹⁾. Die dort eingesetzten Lösungsmittel, wie z.B. Trifluorethanol, sind im Vergleich mit Olefinen zu nucleophil, es werden dann nur die entsprechenden Vinylether, jedoch keine Cycloadditionsprodukte erhalten.

Die Erzeugung von Vinylkationen für Cycloadditionen unter Ausschluß anderer Nucleophile kann auf zwei Wegen erfolgen: Reaktive Vinylhalogenide werden in Gegenwart von Olefinen mit geeigneten Lewis-Säuren wie Silber(I)- oder Kupfer(I)-Salzen umgesetzt, oder Vinyl-triflate werden in den entsprechenden Ole-finen als Lösungsmittel direkt solvolysiert.

Die Silbersalz-Methode geht auf Untersuchungen an Allylkationen⁵⁾ zurück. Für die hier durchgeführten Cycloadditionen erwiesen sich Silber-tetrafluoroborat bzw. -hexafluoroantimonat als günstig, da sie in inerten Lösungsmitteln wie Di-chlormethan oder 1,2-Dichlorethan gut löslich sind⁶⁾ und Anionen mit nur gerin-ger Nucleophilie besitzen. Als Vinylbromid wurde das 1-Brom-1-(4-methoxyphen-yl)-2-methyl-1-propen (**1**) gewählt, das bei Solvolysereaktionen leicht zum 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl-Kation (**2**) reagiert⁷⁾.

Über die Erzeugung von Vinylkationen aus Vinylhalogeniden mit Kupfer(I)-Salzen berichten wir hier erstmals. Kupfer(I)-triflat, über das entsprechende Olefin komplexstabilisiert, erwies sich als gut geeignet, als Vinylhalogenid wurde ebenfalls das Bromid **1** verwendet.



Die Solvolyse von Vinyl-triflaten in unpolaren Medien wurde schon früher untersucht⁸⁾. 2-Methyl-1-phenyl-1-propenyl-triflat (**3**) wurde mit Aromaten, z.B. mit Benzol oder Anisol, und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**4**) als Puffer bei 120°C umgesetzt und der Bildungs-

mechanismus der Friedel-Crafts-Addukte studiert. Die Ergebnisse sprechen für das intermediäre Auftreten von Vinylkationen bei der Reaktion.

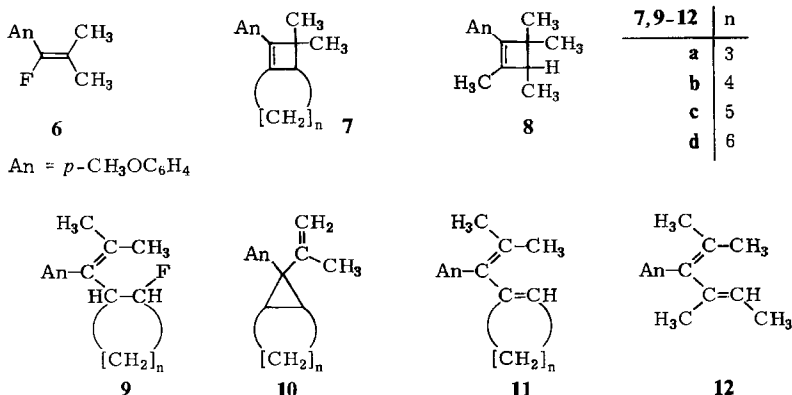
In dieser Arbeit wurde das zum Triflat **3** analoge 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl-triflat (**5**) synthetisiert und bei Raumtemperatur mit Olefinen in Gegenwart der Base **4** umgesetzt. Die erhöhte Reaktivität des Triflats **5** im Vergleich zu **3** und die sonst ähnlichen Reaktionsbedingungen lassen die Annahme zu, daß auch diese Reaktionen über das Vinylkation **2** ablaufen.

Reaktionen von 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**1**) mit Silber- bzw. Kupfersalzen und Olefinen

a) Mit Silber-tetrafluoroborat bzw. -hexafluoroantimonat

Die Reaktionen des Vinylbromids **1** mit Silber-tetrafluoroborat bzw. -hexafluoroantimonat wurden mit den Olefinen Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, (*Z*)- und (*E*)-Cycloocten sowie (*Z*)- und (*E*)-2-Buten durchgeführt. Die Produktzusammensetzungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Mit Ausnahme von Cyclopenten und (*E*)-Cycloocten entstehen als Hauptprodukte bei den cyclischen Olefinen die Cyclobutene **7b–d**, mit den 2-Butenen das Cyclobuten **8**. Die Struktur der Cyclobutene **7b–d** und **8** ist durch ihre ¹H-NMR-Spektren sowie durch die thermische Valenzisomerisierung zu den entsprechenden Dienen **11b–d** bzw. **12** gesichert.

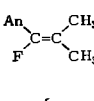
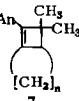
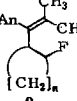
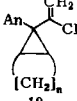
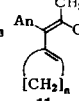
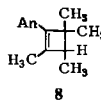


Bei der Umsetzung mit Silber-tetrafluoroborat entsteht als Nebenprodukt stets das 1-Fluor-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**6**), das sich aus der Reaktion des Vinylkations **2** mit dem Tetrafluoroborat-Anion herleitet. Mit Cyclopenten und Cyclohexen treten zusätzlich die Homoallylfluoride **9a** bzw. **b** auf, **9a** entsteht sogar als Hauptprodukt. Bei Verwendung von Silber-hexafluoroantimonat werden die fluorierten Produkte **6** und **9a, b** nicht mehr erhalten, da Hexafluoroantimonat im Vergleich zu Tetrafluoroborat gegenüber reaktiven organischen Kationen⁹⁾ stabiler ist.

Bei der Umsetzung von Cyclopenten und (*Z*)-Cycloocten entstehen die zu den Cyclobutenen **7a** und **7d** isomeren Cyclopropanderivate **10a** und **10d**. Die Struk-

turen von **10a** und **10d** sind durch ihre NMR-Spektren gesichert. Charakteristisch sind hier die Signale der Isopropenylgruppe mit einer geminalen Kopplung für die olefinischen Protonen von $^2J = 2.1$ Hz und Allylkopplungen $^4J = 0.7$ Hz (*cis*) und $^4J = 1.4$ Hz (*trans*). Außerdem sind bei **10d** die zum Cyclopropanring α -ständigen Protonen des Cyclooctanringes charakteristisch. Durch die magnetische Anisotropie des Cyclopropanringes werden die Protonen, welche über den Kanten des Cyclopropanringes liegen, entschirmt und erscheinen bei 1.99 ppm. Die Protonen, welche über der Ebene des Dreirings liegen, erfahren eine starke Abschirmung und liegen bei 0.75 ppm. Die Zuordnung wurde durch eine vergleichende Studie am 9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan mit Hilfe von selektiven Entkopplungsexperimenten im ^{13}C -NMR-Spektrum sowie durch Literaturdaten¹⁰⁾ bestätigt.

Tab. 1. Umsetzung von 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**1**) mit AgBF_4 bzw. AgSbF_6 und Olefinen

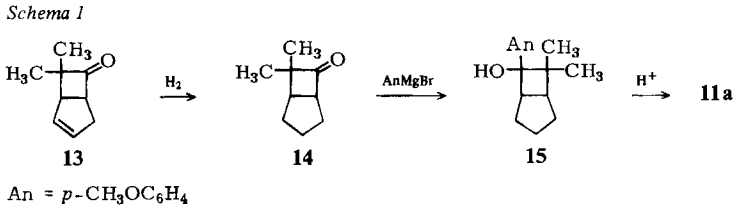
Olefin	Silbersalz	Reaktionsprodukte in % ^{a)}					Nicht aufgekklärte Isomere
							
Cyclopenten (n = 3)	AgBF_4 AgSbF_6 ^{b)}	5 —	— —	68 —	20 8	4 2	3 3
Cyclohexen (n = 4)	AgBF_4 AgSbF_6	25 —	25 100	50 —	— —	— —	— —
Cyclohepten (n = 5)	AgBF_4 AgSbF_6	12 —	73 85	— —	— —	— —	15 15
(Z)-Cycloocten (n = 6)	AgBF_4 AgSbF_6	22 —	49 71	— —	23 24	— —	— —
(E)-Cycloocten (n = 6)	AgBF_4 AgSbF_6	85 —	8 —	— —	— —	— —	— —
							
(Z)-2-Buten	AgBF_4 AgSbF_6	1 —	56 80	— —	— —	— —	30 14
(E)-2-Buten	AgBF_4 AgSbF_6	24 —	59 85	— —	— —	— —	20 7

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt, An = *p*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$.

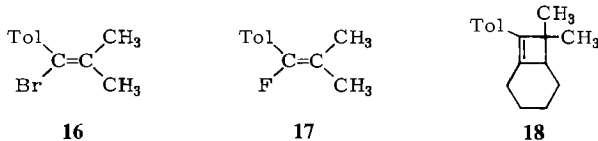
^{b)} Größtenteils wurden Polymere erhalten.

Die Struktur des Diens **11a** wurde durch die Synthese einer authentischen Probe und Vergleich der Retentionszeiten im Kapillar-Gaschromatogramm sowie durch Vergleich der Massenspektren bewiesen.

Die Darstellung von **11a** erfolgte ausgehend vom bicyclischen Keton **13**¹¹⁾, das an Pd/Aktivkohle zu **14** hydriert wurde. Dessen Umsetzung mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid ergab den Alkohol **15**, der durch saure Eliminierung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol in das Dien **11a** übergeführt wurde (Schema 1).



Zusätzlich zum Vinylbromid **1** wurde das langsamer reagierende 1-Brom-2-methyl-1-*p*-tolyl-1-propen (**16**) mit Cyclohexen und Silbersalzen zur Reaktion gebracht.



Das Vinylbromid **16** reagiert bei Raumtemperatur mit Silber-tetrafluoroborat und Cyclohexen in 1,2-Dichlorethan nur unvollständig; nach 48 h haben sich erst ca. 80% **16** umgesetzt. Bei 50°C tritt vollständige Umsetzung von **16** ein, wobei nur das Vinylfluorid **17** erhalten wird. Eine Reaktion mit dem Olefin wird erst durch den Wechsel von Silber-tetrafluoroborat zu dem weniger reaktionsfähigen Silber-hexafluoroantimonat erreicht. Als einziges Produkt entsteht das Cyclobuten **18**.

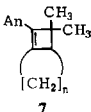
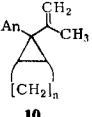
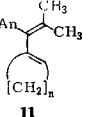
b) Mit Kupfer(I)-triflat-Olefin-Komplexen

Bei der Cycloaddition des Vinylkations **2** an Olefine könnte die Bildung der Cyclobutene an die Anwesenheit von Silber-Ionen gebunden zu sein. Dabei würde die Fähigkeit des Silbers zur Komplexbildung mit ungesättigten organischen Verbindungen eine Rolle spielen, wobei das Silber beide Reaktionspartner an sich bindet und in einer Template-Reaktion die Vierring-Produkte entstehen. Auch andere, gut komplexierende Metall-Ionen sollten dann die Bildung von Cyclobutenen unterstützen. Ausgewählt wurde das Kupfer(I)-Ion, das mit Olefinen Komplexe bildet, die im allgemeinen etwas stabiler sind als die entsprechenden Silber(I)-Olefin-Komplexe. Analog zum Silber wird auch für das Kupfer(I) bei der photochemischen Olefindimerisierung ein Template-Effekt diskutiert¹²⁾. Als besonders stabil haben sich die Olefinkomplexe des Kupfer(I)-triflats erwiesen. Sie sind leicht zugänglich und in organischen Lösungsmitteln gut löslich¹³⁾. Das nichtkomplexierte Salz neigt zur schnellen Disproportionierung in Kupfer und Kupfer(II)-triflat¹³⁾.

Die bisher angewandte Synthese von Kupfer(I)-triflat-Olefin-Komplexen geht von Cu_2O aus, welches in Benzol mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ($\text{ Tf}_2\text{O}$) umgesetzt wird. Dabei bildet sich zunächst der CuOTf -Benzol-Komplex. Durch Ligandenaustausch sind die Olefin-Komplexe zugänglich¹³⁾. Für Cycloadditionsreaktionen mit Vinylkationen ist diese Methode ungeeignet, da zur Vermeidung von Friedel-Crafts-Addukten das Benzol vollständig entfernt werden muß. Dies gelingt jedoch nur vor der Zugabe des Olefins und ist mit Zersetzung des Kupfer(I)-Salzes verbunden.

Die Olefinkomplexe wurden daher unter Umgehung des Benzol-Komplexes durch direkte Umsetzung von Cu_2O mit $\text{ Tf}_2\text{O}$ in den jeweiligen Olefinen hergestellt. Die Reaktion wurde mit Cyclopenten, Cyclohepten und (*Z*)-Cycloocten durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tab. 2 den entsprechenden Reaktionen mit Silber-hexafluoroantimonat gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, daß die Produktzusammensetzungen praktisch unabhängig von dem zur Erzeugung des Vinylkations eingesetzten Metall-Ion sind.

Tab. 2. Vergleich der Reaktion von 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**1**) mit Silber-hexafluoroantimonat bzw. Kupfer(I)-triflat und Olefinen

Olefin	Salz	Reaktionsprodukte in % ^{a)}			Nicht identifiziert
					
Cyclopenten ^{b)} (n = 3)	AgSbF_6	—	8	2	3
	CuOTf	—	19	6	4
Cyclohepten (n = 5)	AgSbF_6	85	—	—	15
	CuOTf	80	—	—	10
(<i>Z</i>)-Cycloocten (n = 6)	AgSbF_6	71	24	—	—
	CuOTf	62	35	—	—

^{a)} Gaschromatographisch bestimmt, An = *p*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$.

^{b)} Größtenteils wurden Polymere erhalten.

Sodann wurde versucht, Thallium(I) als nicht komplexierendes Metall-Ion für die Erzeugung des Vinylkations **2** zu verwenden. Thallium-triflat¹⁴⁾ ist wie Silber-triflat in 1,2-Dichlorethan und Olefinen schwer löslich. Während jedoch mit Silber-triflat eine Umsetzung des Vinylbromids **1** zum Vinylkation **2** erreicht werden kann, tritt mit Thallium-triflat und dem Vinylbromid **1** unter Cycloadditionsbedingungen keine Reaktion ein. Auch mit Thallium-tetrafluoroborat¹⁵⁾, das ebenfalls in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde keine Umsetzung beobachtet.





Reaktionen von 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl-triflat (**5**) mit Olefinen

Spielt das Silber(I)-Ion nicht nur bei der Erzeugung des Vinylkations aus dem Vinylhalogenid, sondern auch im Verlauf der Cycloaddition eine Rolle, dann sind

Reaktionsbedingungen von Interesse, bei denen die Erzeugung der Vinylkationen und die Cycloadditionen ohne Silbersalze erfolgen.

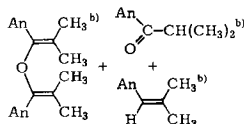
Das Triflat **5** wurde mit Cyclopenten, Cyclohexen, (Z)- und (E)-Cycloocten, (Z)- und (E)-2-Buten sowie 2,3-Dimethyl-2-buten umgesetzt. Weiterhin wurde das Triflat **5** mit Cyclohepten und (Z)-Cycloocten unter Zusatz von AgBF_4 umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Umsetzung von 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl-triflat (**5**) mit Olefinen

Olefin	Salzzusatz	Reaktionsprodukte in % ^{a)}				Nicht aufgeklärte Produkte	
							
		6	7	10	11	^{b)}	
Cyclopenten (n = 3)	—	—	—	70	4	20	6
Cyclohexen (n = 4)	—	—	—	60	—	15	25
Cyclohepten (n = 5)	—	—	—	80	—	20	—
(Z)-Cycloocten (n = 6)	1 Äquiv. AgBF_4	7	79	—	—	14	—
	—	—	5	83	—	12	—
	1 Äquiv. AgBF_4 0.1 Äquiv. AgBF_4	10 2	67 57	6 30	— —	17 11	— —
(E)-Cycloocten (n = 6)	—	—	90	—	—	10	—
(Z)-2-Buten	—	—	8 17	19 68	—	4	11
(E)-2-Buten	—	—	11	63	—	20	6
2,3-Dimethyl-2-buten	—	—	—	—	—	100	—

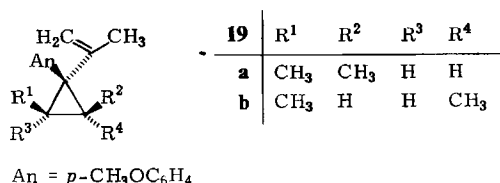
^{a)} Gaschromatographisch bestimmt, An = $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$.

^{b)} Folgeprodukte ohne Beteiligung an Cycloadditionsreaktionen:



Alle verwendeten Olefine mit Ausnahme von (E)-Cycloocten und 2,3-Dimethyl-2-buten reagieren bei den silberfreien Umsetzungen zu den Cyclopropanderivaten **10** bzw. **19**.

Mit (E)-Cycloocten entsteht ausschließlich das Cyclobuten **7d**, während mit 2,3-Dimethyl-2-buten keine Reaktion zu Cycloadditionsprodukten eintritt (Tab. 3).



Bei Zusatz von Silber-tetrafluorborat läßt sich die Produktzusammensetzung wieder in Richtung auf die Cyclobutene **7** verschieben (Tab. 3). Mit der äquivalenten Menge Silbersalz entstehen mit Cyclohepten und (*Z*)-Cycloocten praktisch quantitativ die Cyclobutene **7c** und **7d**. Geringere Silbersalzmengen (0.1 Äquiv.) ergeben dagegen sowohl das Cyclopropanderivat **10d** als auch das Cyclobuten **7d**. Ein Kontrollexperiment, bei dem das Cyclopropanderivat **10c** unter Cycloadditionsbedingungen mit AgBF₄ umgesetzt wurde, zeigte, daß diese Verbindungskategorie durch Silber-Ionen keine Isomerisierung erfährt.

Für die Diskussion des Mechanismus der silberfreien Reaktion des Triflates **5** war die Umsetzung mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten von besonderem Interesse. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der isolierten Reaktionsprodukte ergab für die Reaktion mit (*Z*)-2-Buten das Cyclopropanderivat **19a** mit *cis*-ständigen Methylgruppen und *cis*-Stellung des 4-Methoxyphenyl-Restes zu den Methylgruppen. Der spektroskopische Strukturbeweis beruht auf der symmetriebedingten Zahl der Signale im ¹³C- und ¹H-NMR-Spektrum von **19a** und **19b**. Die *cis*-Stellung des Arylrestes ergibt sich aus der chemischen Verschiebung der Signale der Methylgruppen im ¹H-NMR-Spektrum. Durch den Anisotropieeffekt des Arylrestes¹⁶⁾ wird das Signal der Methylgruppen nach hohem Feld (0.92 ppm) verschoben. Untersuchungen an 2,3-Dimethyl-1-phenylcyclopropan haben gezeigt, daß *trans*-ständige Methylgruppen bei tieferem Feld (ca. 1.1–1.2 ppm) auftreten¹⁷⁾.

Gaschromatographisch konnte nachgewiesen werden, daß bei der Reaktion von (*Z*)-2-Buten kein Cyclopropanderivat **19b** und mit (*E*)-2-Buten kein Cyclopropanderivat **19a** entsteht. Die Umsetzungen des Triflates **5** mit Olefinen verlaufen somit stereospezifisch.

Ein Vergleich der Reaktivitäten von (*Z*)- und (*E*)-2-Buten war durch einen Konkurrenzversuch möglich. Dazu wurden beide 2-Butene zu gleichen Teilen mit dem Triflat **5** umgesetzt. Erhalten wurden zu 63% Produkte, die sich aus der Reaktion mit (*Z*)-2-Buten ableiten, während ca. 10% der Produkte aus (*E*)-2-Buten entstanden waren. (*Z*)-2-Buten reagiert damit ungefähr sechsmal schneller als (*E*)-2-Buten.

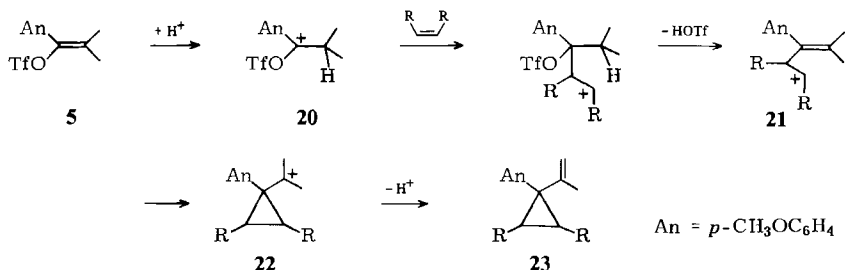
Diskussion der Reaktionsmechanismen

a) Mechanismus der metallfreien Reaktion des Vinylkations **2** mit Olefinen

Die Untersuchungen bei der Alkenylierung von Aromaten mit Vinyl-triflaten haben gezeigt⁸⁾, daß auch in vergleichsweise wenig polaren, nicht solvatisierenden Medien die Bildung von Vinylkationen möglich ist. Trotzdem wäre alternativ zu einem Vinylkationenmechanismus bei der Reaktion des Vinyl-triflates **5** mit Olefinen auch ein Additions-Eliminierungsme-

chanismus denkbar (Schema 2). Dieser Mechanismus beinhaltet im ersten Schritt die Protonierung der Doppelbindung des Vinyl-triflates, das dabei gebildete Benzyl-Kation **20** reagiert mit dem Olefin. Das entstehende Homoallyl-Kation **21** könnte über **22** die Cyclopropanderivate **23** ergeben.

Schema 2



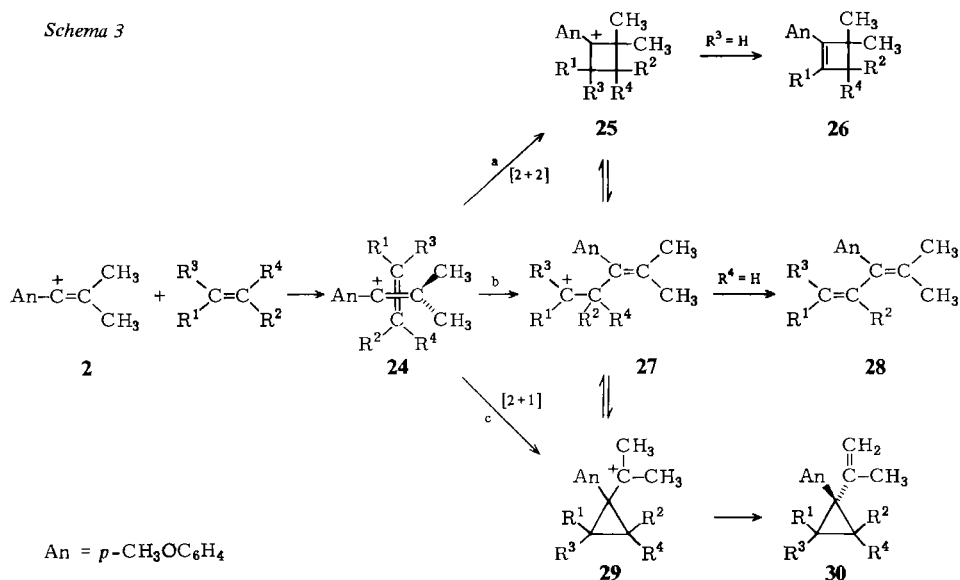
Der Additions-Eliminierungsmechanismus (Schema 2) kann aufgrund der Reaktionsbedingungen (Zusatz eines Überschusses der Base **4**), der Stereochemie der Cyclopropanderivate **19a** und **b** bei der Umsetzung mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten sowie zusätzlicher Abfangexperimente mit (CH₃)₄NBF₄, bei denen das Vinylfluorid **6** entsteht, ausgeschlossen werden.

Für die Reaktion des Vinylkations **2** mit Olefinen sind die in Schema 3 dargestellten Wege denkbar. Das Vinylkation **2** ist dabei als freies Ion ohne das Triflat-Anion als Gegenion dargestellt. Dies entspricht nicht den wahren Verhältnissen, da in den unpolaren Reaktionsmedien nur Ionenpaare existieren können. Der Angriff des Olefins auf das lineare Vinylkation **2** kann jedoch von der dem Anion gegenüberliegenden Seite her erfolgen und dürfte daher von diesem kaum beeinflusst werden. Die in Schema 3 angegebenen Wege gehen analog zur Ketenaddition¹⁸⁾ von einer gekreuzten Anordnung **24** des Vinylkations **2** mit dem Olefin aus, da nur so eine optimale Überlappung der Orbitale bei minimaler sterischer Hinderung erreicht wird¹⁹⁾. Bei den (*Z*)-Olefinen muß zusätzlich gefordert werden, daß der 4-Methoxyphenyl-Rest über den Alkylgruppen des Olefins angeordnet wird (R¹ = R² = Alkyl, R³ = R⁴ = H), da hierbei eine geringere sterische Hinderung auftritt.

Diese Anordnung erklärt unabhängig vom weiteren Reaktionsweg die Abnahme der Reaktivität von (*Z*)- über (*E*)-2-Buten nach 2,3-Dimethyl-2-buten: Bei (*E*)-2-Buten muß stets eine Methylgruppe des Olefins auf der Seite der β -ständigen Methylgruppe des Vinylkations **2** stehen, die sterische Hinderung ist damit größer als bei (*Z*)-2-Buten. Bei 2,3-Dimethyl-2-buten stehen zwei Methylgruppen auf der Seite des β -Kohlenstoffatoms des Vinylkations **2**; eine genügende Annäherung des Kations an die Doppelbindung des Olefins ist hier offenbar nicht mehr möglich. Die überwiegende Bildung von Cyclopropanderivaten bei der Reaktion des Vinylkations **2** mit Olefinen legt nahe, daß die Reaktion nach dem vorausgesagten [2 + 1]-Mechanismus c) abläuft (Schema 3)²⁰⁾. Wegen der Umlagerungsmöglichkeiten zwischen den über die Mechanismen a) und b) entstehenden Cyclobutylkationen **25** bzw. Homoallyl-Kationen **27** und den Cyclopropylmethyl-Kationen

29²¹⁾ können die Mechanismen a) und b) jedoch nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

Schema 3



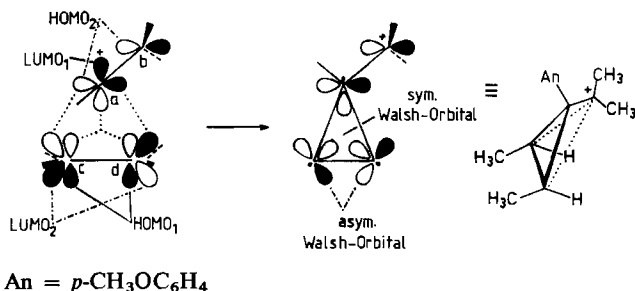
Diese Umlagerungen sind jedoch wenig wahrscheinlich, da im Cyclopropylmethyl-Kation **29** neben der Ringspannung auch die sterische Hinderung der Substituenten ein Maximum erreicht hat. Gegen die Umlagerung des Cyclobutyl-Kations **25** in das Cyclopropylmethyl-Kation **29** spricht außerdem, daß in **25** die positive Ladung durch den 4-Methoxyphenyl-Rest besser stabilisiert wird als in **29**, in welchem der Cyclopropanring die Stabilisierung übernimmt²²⁾. Schließlich ist die Stereospezifität der Reaktion mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten ein guter Hinweis auf die direkte Bildung der Dreiringprodukte nach Weg c) (Schema 3). Dieser Mechanismus ist als einziger einstufig in bezug auf die Bildung der Cyclopropylmethyl-Kationen **29**. Damit ergibt sich problemlos die Erhaltung der Stereochemie des Olefins und die *cis*-Stellung des Arylrestes bezüglich der Alkylgruppen des Olefins.

Warum bei der Reaktion des Vinylkations **2** mit ungespannten Olefinen die [2+1]-Reaktion gegenüber Weg a) über das Cyclobutyl-Kation **25** und Weg b) über das Homoallyl-Kation **27** bevorzugt ist, ergibt sich aus folgenden Überlegungen: In der gekreuzten Anordnung **24** ist die Struktur des Cyclopropylmethyl-Kations **29** bereits vorgebildet (Schema 4).

Der Übergangszustand für diese Reaktion beinhaltet nur bindende Wechselwirkungen zwischen dem elektrophilen Zentrum C_a und den beiden olefinischen Kohlenstoffatomen C_c und C_d (Schema 4)²⁰⁾, wobei es zu einer Überlappung des leeren p-Orbitals (LUMO_1) des Vinylkations mit dem bindenden Molekülorbital (HOMO_1) der Doppelbindung des Olefins sowie zu einer Überlappung zwischen dem antibindenden Molekülorbital (LUMO_2) dieser Doppelbindung und dem bindenden Molekülorbital (HOMO_2) der Doppelbindung

des Vinylkations kommt. LUMO₁ und HOMO₁ gehen in das symmetrische Walsh-Orbital des Cyclopropanringes über, aus dem LUMO₂ und dem HOMO₂ bildet sich eines der antisymmetrischen Walsh-Orbitale des Dreirings. Der Dreiring wird dabei ohne eine starke Änderung der relativen Lage der Reaktionspartner zueinander direkt erhalten. Gleichzeitig ist durch die Geometrie des Vinylkations **2** gewährleistet, daß das Cyclopropylmethyl-Kation **29** die durch den Cyclopropanring stabilisierte, bisectionale Konformation²³⁾ einnimmt (Schema 4).

Schema 4



Eine [2 + 2]-Cycloaddition erfordert dagegen im Verlauf der Reaktion eine Drehung des Vinylkations bezüglich des Olefins um 90°. Gleichzeitig ist auch eine Drehung um die ehemalige Doppelbindung des Vinylkations um 180° notwendig. Beide Drehungen dürften infolge der sterischen Hinderung zwischen dem Olefin und dem Kation eine relativ hohe Aktivierungsenergie erfordern. Weg b) erfordert zwar wie der Weg c) keine Drehungen, er führt aber zu einem schlecht stabilisierten Kation und wird daher ebenfalls eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie besitzen.

Die ausschließliche Cyclobutenbildung bei der Reaktion des Vinylkations **2** mit (*E*)-Cycloocten bedarf einer besonderen Erklärung. Sie kann nicht befriedigend durch die quantitative Umlagerung des entsprechenden Cyclopropylmethyl-Kations in das Cyclobutyl-Kation erklärt werden, da im Gegensatz zu den Olefinen (*Z*)- und (*E*)-Cycloocten die *cis*- und *trans*-Bicyclo[6.1.0]nonan-Gerüste ungefähr die gleiche Spannungsenergie besitzen²⁴⁾. Die ausschließliche Bildung des Cyclobutens **7d** bei der Reaktion von **2** mit (*E*)-Cycloocten kann daher nur auf einem im Vergleich zu (*Z*)-Cycloocten und den anderen ungespannten Olefinen unterschiedlichen Verlauf des ersten Reaktionsschrittes beruhen. Durch die stark verzerrte Geometrie des *trans*-Cyclooctens²⁵⁾ wird die sterische Hinderung bei der [2 + 2]-Cycloaddition stark herabgesetzt, so daß sich hier das thermodynamisch stabilere Cyclobutyl-Kation verhältnismäßig leicht bilden kann.

b) Einfluß von Silber(I)- und Kupfer(I)-Ionen auf die Cycloaddition

Die Silber- bzw. Kupfer-Ionen können an zwei Stellen in die Reaktion des Vinylkations **2** mit Olefinen eingreifen. Umlagerungen gespannter Bicyclen unter dem Einfluß von Silber oder Kupfer sind beschrieben^{26,27)}, so daß eine Umlagerung der Cyclopropanderivate **10** in die Cyclobutene **7** denkbar wäre. Das Kontrollexperiment mit dem Cyclopropanderivat **10c** zeigte jedoch, daß diese Verbindungsklasse gegenüber Silber-Ionen stabil ist. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen²⁶⁾, worin gezeigt wurde, daß Bicyclo[*n*.1.0]-Systeme sogar für *n* = 2 gegenüber Silber-Ionen stabil sind. Eine Umlagerung auf der Stufe der

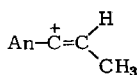
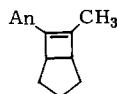
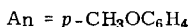
Cyclopropylmethyl-Kationen **29** ist damit zwar noch nicht ausgeschlossen, diese Ionen besitzen aber eine ähnliche Spannung wie die Cyclopropanderivate **30** und neigen durch ihren elektronenarmen Charakter noch weniger zur Reaktion mit Metall-Ionen²⁸⁾.

Eine Erklärung für den im Gegensatz zur metallfreien Reaktion andersartigen Reaktionsverlauf in Gegenwart von Silber- oder Kupfer-Ionen könnte in einem direkten Eingreifen der Metall-Ionen in den Cycloadditionsschritt, z.B. durch einen Template-Effekt liegen.

Sowohl Silber- als auch Kupfer-Ionen gehen mit Olefinen leicht Komplexbildung ein²⁹⁾, wobei Koordinationszahlen zwischen 2 und 4 auftreten können^{12,30)}. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß in der Reaktionslösung keine freien Silber(I)- oder Kupfer(I)-Ionen vorliegen, sondern deren Olefin-Komplexe, d.h. die Bildung des Vinylkations **2** aus dem Vinylbromid **1** erfordert eine aktive Beteiligung der Metall-Olefin-Komplexe. Nach kinetischen Untersuchungen ist die Erzeugung eines Carbenium-Ions aus einem organischen Halogenid mit Hilfe von Silbersalzen ein über mehrere Stufen verlaufender Vorgang³¹⁾. Zunächst bildet sich aus dem Alkyl- oder Vinylhalogenid³²⁾ und dem Silber-Ion ein loser Komplex. Dieser zerfällt reversibel in ein Ionenquartett ($R^+ Hal^- Ag^+ X^-$). Aus diesem bildet sich im geschwindigkeitsbestimmenden, irreversiblen Schritt das Silberhalogenid und ein Ionenpaar aus Carbenium-Ion und Gegenion des Silbersalzes. Überträgt man diesen Mechanismus sinngemäß auf die hier untersuchte Reaktion, so ergibt sich der folgende Reaktionsablauf: Das Vinylbromid **1** reagiert mit dem durch zwei Olefinmoleküle komplexierten Silber-Ion zu einem losen Komplex, durch Aufweitung der Koordinationssphäre des Silbers entsteht ein Ionenquartett. Auf dieser Stufe liegen Olefin, Silber-Ion und Vinylkation sehr eng benachbart vor, so daß eine Bindung beider Reaktionspartner über ihre Doppelbindungen an das Metall-Ion denkbar ist. Damit wäre die Voraussetzung für die aktive Beteiligung des Metall-Ions gegeben, die in einem bisher noch nicht geklärten zusätzlichen Reaktionschritt zur bevorzugten Bildung der Cyclobutyl-Kationen **25** führt.

Daß die Reaktion des Vinylkations **2** mit komplexgebundenem Olefin abläuft, zeigt sich auch an der Reaktion mit (*E*)-Cycloocten, das aufgrund seiner hohen Spannung ein besonders guter Komplexligand für Silber-Ionen²⁹⁾ ist. Die Bildung des Vinylkations ist zwar auch hier noch möglich, es reagiert aber bei Verwendung von Silber-tetrafluoroborat bevorzugt mit dem Anion unter Bildung des Vinylfluorids **6**.

Aussagen darüber, ob die metallkatalysierte Cycloaddition des Vinylkations **2** ein- oder mehrstufig abläuft, sind hier nicht möglich, da mit *Z*- und *E*-Olefinen auch bei synchronem Ablauf identische Produkte entstehen. Reaktionen des unsymmetrisch substituierten 1-(4-Methoxyphenyl)-1-propenyl-Kations **31** mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten haben die Erhaltung der Stereochemie des Olefins im Verlauf der Reaktion ergeben³³⁾.

**31****32**

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, bildet sich mit Cyclopenten als Olefinkomponente kein Cyclobuten **7a**. Dieses Verhalten ist auf die hohe Ringspannung in Bicyclo[3.2.0]hept-1(7)-en-Gerüsten zurückzuführen, Verbindungen mit diesem Grundgerüst sind unbekannt. Da das Vinylkation **31** mit Cyclopenten in guten Ausbeuten zum Cyclobutenderivat **32** reagiert⁴⁾, kann davon ausgegangen werden, daß der Primärschritt von **2** mit Cyclopenten auch in der Bildung eines Cyclobutyl-Kations besteht. Dieses eliminiert jedoch nicht zu dem Cyclobuten **7a**, sondern lagert in weniger gespannte isomere Kationen um, aus denen dann die Produkte **9a**, **10a** und **11a** entstehen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Geräte und Arbeitsbedingungen wie in Lit.³⁴⁾.

Synthese der Ausgangsverbindungen

Olefine: Die Olefine Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, (*Z*)-Cycloocten, 2,3-Dimethyl-2-buten, (*Z*)- und (*E*)-2-Buten wurden von der Firma Fluka bezogen. (*E*)-Cycloocten wurde nach Lit.³⁵⁾ hergestellt. Die flüssigen Olefine wurden mit basischem Aluminiumoxid getrocknet. Bei den 2-Butenen wurde Molekularsieb 4 Å verwendet.

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**4**) wurde nach Lit.³⁶⁾ synthetisiert.

1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**1**) wurde nach Lit.⁷⁾ hergestellt.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl-triflat (**5**): 3.2 g (16 mmol) einer 20proz. Suspension von Kaliumhydrid in Paraffinöl werden unter Stickstoff dreimal mit je 20 ml absol. Petrolether (30–50°C) gespült. Anschließend gibt man 60 ml absol. Petrolether (30–50°C) zu und tropft mit einer Spritze 2.2 g (13 mmol) Isopropyl(4-methoxyphenyl)keton³⁷⁾ durch ein Septum zu. Die Mischung wird über Nacht gerührt, wobei über eine dünne Kanüle ein leichter Stickstoffstrom durchgeleitet wird. Danach kühlt man auf –30°C und gibt mit einer Spritze 1.5 ml (9.75 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid³⁸⁾ unter starkem Rühren schnell zu. Nach 5 min wird die inzwischen dunkelbraune Reaktionsmischung in eine Stickstoff-Fritte gegossen und die Lösung möglichst schnell von dem festen Rückstand aus Kaliumtriflat und überschüssigem Kaliumhydrid abgesaugt. Der Petrolether wird i. Vak. entfernt und durch 1,2-Dichlorethan ersetzt. Das lösungsmittelfreie Triflat **5** zersetzt sich rasch, so daß die weiteren Umsetzungen schnell erfolgen müssen. — ¹H-NMR: δ = 1.80 (s, 3H, CH₃), 2.00 (s, 3H, CH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 6.70–7.29 (AA'BB', 4H, Aryl-H).

Vergleichssubstanzen

9,9-Dibrombicyclo[6.1.0]nonan wurde nach Lit.³⁹⁾ dargestellt.

Synthese von 1-(1-Cyclopenten-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**11a**)

7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on (**14**): 20 g (0.147 mol) 7,7-Dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**13**)¹¹⁾ werden in 200 ml absol. Essigester gelöst und mit 1.0 g (= 5%) Palladium/Aktivkohle versetzt. Die Hydrierung erfolgt bei einem Wasserstoffdruck von 2 bar innerhalb von 5 h. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert. Ausb. 18 g (88%), Sdp. 53°C/1.33 Pa (0.01 Torr). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.90 (s, 3H, CH₃), 1.18 (s, 3H, CH₃), 1.10–2.20 (m, 6H, CH₂), 2.45 (m, 1H, CH), 3.61 (m, 1H,

CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.10$ (CH_3), 25.05 (CH_3), 26.36 (C-3), 27.44 , 28.23 (C-2, C-4), 42.16 (C-1), 58.98 (C-7), 60.80 (C-5), 208.24 (C-6). — IR (Film): 2900 (C—H), 1770 (C=O), 1460 cm^{-1} (CH_3).

6-(4-Methoxyphenyl)-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]heptan-6-ol (15): Aus 5.64 g (30 mmol) *p*-Bromanisol und 0.8 g (33 mmol) Magnesium wird in 50 ml absol. Ether die Grignard-Verbindung hergestellt. Anschließend gibt man 4.14 g (30 mmol) **14** in 20 ml absol. Ether langsam zu. Die Mischung wird 2 h auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Hydrolyse mit 15 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und üblicher Aufarbeitung erhält man ein Öl, welches durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Ausb. 5.1 g (68%). Sdp. $110^\circ\text{C}/2.66\text{ Pa}$ (0.02 Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.75$ (s, 3H, CH_3), 1.00 (s, 3H, CH_3), 1.60 (s, 1H, OH), $1.50\text{--}2.40$ (m, 7H, CH_2 , CH), 3.33 (m, 1H, CH), 3.75 (s, 3H, OCH_3), $6.70\text{--}7.40$ (AA'BB', 4H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.60$ (CH_3), 26.02 (C-3), 27.73 , 28.92 (C-2, C-4), 30.06 (CH_3), 42.52 (C-1), 42.52 (C-7), 46.22 (C-5), 55.20 (OCH_3), 79.10 (C-6), 113.24 , 127.46 , 138.16 , 158.47 (Aromaten-C). — IR (Film): 3500 (OH), 3080 (Aryl-H), 1610 (Aryl-C—C), 1180 cm^{-1} (C—O).

1-(1-Cyclopenten-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (11a): 2.5 g (10 mmol) **15** in 50 ml Toluol werden mit 85 mg (0.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure 3 h auf 80°C erhitzt. Nach Neutralisation mit wäbriger NaHCO_3 -Lösung engt man ein und chromatographiert an Kieselgel mit Petrolether ($30\text{--}50^\circ\text{C}$). Ausb. 1.7 g (70%). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65$ (s, 3H, CH_3), 1.93 (s, 3H, CH_3), $1.60\text{--}2.65$ (m, 6H, CH_2), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 5.46 (m, 1H, Olefin-H), $6.70\text{--}7.13$ (AA'BB', 4H, Aryl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.21$ (2 CH_3), 23.68 , 32.83 , 35.79 (Ring- CH_2), 55.12 (OCH_3), 128.15 (C=CH), 133.67 (C=CH), 134.69 (Ar—C=C), 144.75 (Ar—C=C), 113.15 , 129.35 , 130.20 , 157.77 (Aromaten-C). — MS: *m/e* = 228 (100%, M^+), 213 (82), 199 (28), 185 (44).

Umsetzungen der Vinylbromide **1** und **16** mit Olefinen und Silbersalzen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Trocknung der Silbersalze: 4.4 mmol des entsprechenden Silbersalzes (AgBF_4 oder AgSbF_6) werden in 5 ml wasserfreiem Benzol gelöst und das Lösungsmittel zunächst bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Sobald das Silbersalz ausfällt, erhitzt man langsam auf 80°C und läßt ca. 6 h bei dieser Temperatur. Danach wird über die Kühlfallen der Pumpe langsam belüftet und der Kolben mit einem Septum und einem Tropftrichter versehen.

Umsetzung des Vinylbromids **1 und **16** mit Olefinen**: Zu dem trockenen Silbersalz gibt man $5\text{--}10\text{ ml}$ wasserfreies 1,2-Dichlorethan und tropft dann eine Lösung von 0.4 mmol des Vinylbromids und 4.0 mmol Pyridin in 10 ml des jeweiligen Olefins langsam zu. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Bei den Reaktionen mit flüchtigen Olefinen, z. B. den 2-Butenen, werden diese auf das Silbersalz kondensiert, das Vinylbromid zusammen mit dem Pyridin in 1,2-Dichlorethan gelöst und zu der Suspension des Silbersalzes in dem Olefin getropft. Mit Hilfe eines auf -30°C gekühlten Rückflußkühlers wird das Entweichen des Olefins verhindert. Anschließend wird mit wäbrigem Ammoniak versetzt und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Reaktionsprodukte werden chromatographisch isoliert. — Auf eine mit Kieselgel 60 , $230\text{--}400$ mesh, gefüllte Säule (\varnothing : 12.4 mm , Länge: 60 cm) gibt man über eine Dosierschleife 1 ml des rohen Reaktionsgemisches auf und eluiert mit Petrolether ($30\text{--}50^\circ\text{C}$) bei $4\text{--}6$ bar. Die Trennung wird mit einem UV-Detektor (254 nm) verfolgt. Die Prüfung der einzelnen Fraktionen erfolgt mittels GC. Leichtflüchtige Verbindungen wie die Vinylfluoride **6** und **17** können auch gaschromatographisch isoliert werden.

Reaktionen von 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (1)

Mit Cyclopenten

1-Fluor-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (6): $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.76 (d, 3H, CH_3 ; $^4J_{\text{HF}}$ = 3 Hz), 1.83 (d, 3H, CH_3 ; $^4J_{\text{HF}}$ = 3 Hz), 3.80 (3H, s, OCH_3), 6.75–7.39 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: m/e = 180 (100%, M^+), 165 (74), 139 (18).

1-(2-Fluorcyclopentyl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (9a): $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.90–2.10 (m, 7H, CH_2 , CH), 1.43 (s, 3H, CH_3), 1.85 (s, 3H, CH_3), 3.79 (m, 1H, CHF; $^2J_{\text{HF}}$ = 56.4 Hz), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 6.78 (s, 4H, Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 19.40 (CH_3), 22.59 (CH_3), 28.84, 29.10, 31.92 (CH_2), 48.92 (CH; $^2J_{\text{CF}}$ = 20.6 Hz), 55.10 (OCH_3), 98.71 (CHF; $^1J_{\text{CF}}$ = 179.43 Hz), 113.39, 130.42, 130.81, 157.92 (Aryl-C), 133.41, 134.07 (C=C). – MS: m/e = 248 (6%, M^+), 228 (81), 213 (100), 199 (47), 187 (34), 185 (40), 171 (34), 161 (26), 121 (56).

6-Isopropenyl-6-(4-methoxyphenyl)bicyclo[3.1.0]hexan (10a): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): δ = 1.58–1.89 (m, 8H, CH_2 , CH), 1.66 (dd, 3H, CH_3), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 4.64, 4.73 (dq, je 1H, CH), 6.78–7.21 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 20.96 (q, CH_3), 23.23, 26.81 (t, CH_2), 30.96 (d, CH), 38.46 (s, C), 55.12 (q, OCH_3), 109.68 (t, C= CH_2), 113.60, 130.60 (2 d, 4 Aryl-CH), 131.39 (s, Aryl-C), 150.55 (C= CH_2), 157.99 (s, Aryl-C– OCH_3). – MS: m/e = 228 (100%, M^+), 213 (80), 199 (34), 187 (82), 146 (31).

1-(1-Cyclopenten-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (11a): Für spektroskopische Daten siehe Abschnitt: Vergleichssubstanzen. Die GC zeigte Identität mit dem authentischen Vergleichspräparat. Es wurde noch ein weiteres Isomeres nachgewiesen. – GC/MS: m/e = 228 (100%, M^+), 213 (82), 199 (8), 185 (16), 161 (80).

Mit Cyclohexen

8-(4-Methoxyphenyl)-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (7b): $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.00–2.50 (m, 8H, CH_2), 1.27 (s, 3H, CH_3), 1.30 (s, 3H, CH_3), 2.75 (m, 1H, CH), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 6.69–7.20 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: m/e = 242 (100%, M^+), 227 (68), 211 (14), 199 (72), 185 (32), 171 (21), 161 (29), 121 (33).

1-(1-Cyclohexen-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (11b): $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.70–2.40 (m, 8H, CH_2), 1.59 (s, 3H, CH_3), 1.70 (s, 3H, CH_3), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 5.60 (m, 1H, C=CH), 6.64–7.09 (AA'BB', 4H, Aryl-H).

1-(2-Fluorcyclohexyl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (9b): $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.70–2.30 (m, 9H, CH_2 , CH), 1.40 (s, 3H, CH_3), 1.82 (s, 3H, CH_3), 3.82 (s, 3H, OCH_3), 4.05 (m, 1H, CHF; $^2J_{\text{HF}}$ = 48 Hz), 6.95 (s, 4H, Aryl-H). – MS: m/e = 262 (100%, M^+), 247 (10), 242 (36), 227 (33), 219 (29), 201 (28), 199 (40), 185 (17), 161 (62).

Mit Cyclohepten

9-(4-Methoxyphenyl)-8,8-dimethylbicyclo[5.2.0]non-1(9)-en (7c): $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.90–2.30 (m, 10H, CH_2), 1.20 (s, 3H, CH_3), 1.30 (s, 3H, CH_3), 2.50 (m, 1H, CH), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 6.64–7.20 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: m/e = 256 (96%, M^+), 241 (30), 226 (9), 213 (100), 200 (44), 185 (47), 171 (38), 160 (29), 121 (45).

1-(1-Cyclohepten-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (11c): $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.70–2.65 (m, 10H, CH_2), 1.63 (s, 3H, CH_3), 1.83 (s, 3H, CH_3), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 5.63 (m, 1H, C=CH), 6.60–7.06 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – Es wurde noch ein weiteres Isomeres nachgewiesen: MS: m/e = 256 (50%, M^+), 241 (10), 213 (100), 198 (11), 159 (16), 141 (11), 138 (10).

Mit (Z)- und (E)-Cycloocten

10-(4-Methoxyphenyl)-9,9-dimethylbicyclo[6.2.0]dec-1(10)-en (**7d**): $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.80–2.00 (m, 12H, CH_2), 1.10 (s, 3H, CH_3), 1.23 (s, 3H, CH_3), 2.35 (m, 1H, CH), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 6.70–7.31 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: m/e = 270 (100%, M^+), 255 (14), 227 (32), 200 (42), 121 (53).

1-(1-Cycloocten-1-yl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**11d**): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): δ = 1.10–2.20 (m, 12H, CH_2), 1.65 (s, 3H, CH_3), 1.84 (s, 3H, CH_3), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 5.55 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 6.73–7.10 (AA'BB', 4H, Aryl-H).

9-Isopropenyl-9-(4-methoxyphenyl)bicyclo[6.1.0]nonan (**10d**): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 0.75 (m, 2H, **A***), 1.10–1.67 (m, 10H, CH_2 , $-\text{CH}-\text{CH}-$), 1.67 (dd, 3H, CH_3); $^4J_{\text{cis}}$ = 0.7 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.4 Hz), 1.99 (m, 2H, **B****), 3.77 (s, 3H, OCH_3), 4.61 (dq, 1H, $\text{H}_3\text{CC}=\text{CHH}(\text{trans})$); 2J = 2.1 Hz, $^4J_{\text{trans}}$ = 1.4 Hz), 4.75 (dq, 1H, $\text{H}_3\text{CC}=\text{CHH}(\text{cis})$); 2J = 2.1 Hz, $^4J_{\text{cis}}$ = 0.7 Hz), 6.80–7.17 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: m/e = 270 (100%, M^+), 255 (22), 227 (50), 199 (44), 121 (66).

Mit (Z)- und (E)-2-Buten

1-(4-Methoxyphenyl)-2,3,4,4-tetramethyl-1-cyclobuten (**8**): $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.01 (d, 3H, CH_3); 3J = 7 Hz), 1.15 (s, 3H, CH_3), 1.26 (s, 3H, CH_3), 1.85 (d, 3H, CH_3); 4J = 1.6 Hz), 2.25 (m, 1H, CH); 3J = 7 Hz), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 6.65–7.23 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: m/e = 216 (69%, M^+), 201 (100), 186 (49), 173 (31), 158 (19), 146 (61), 135 (50), 131 (22), 128 (22), 115 (32).

3-(4-Methoxyphenyl)-2,4-dimethyl-2,4-hexadien (**12**): $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.52 (d, 3H, CH_3); 3J = 5.6 Hz), 1.63 (s, 3H, CH_3), 1.70 (s, 3H, CH_3), 1.79 (s, 3H, CH_3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 5.26 (m, 1H, $\text{C}=\text{CH}$); 3J = 5.6 Hz), 6.76–7.13 (AA'BB', 4H, Aryl-H). Es wurde noch ein weiteres Isomeres nachgewiesen: MS: m/e = 216 (34%, M^+), 187 (9), 173 (100), 158 (22), 135 (36), 121 (16).

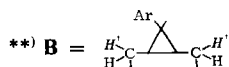
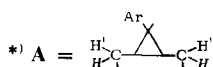
Zusätzlich treten zwei Verbindungen auf, bei denen es sich um HF-Additionsprodukte handeln muß. MS: m/e = 236 (60%, M^+), 216 (36), 201 (48), 175 (100), 147 (26). – MS: m/e = 236 (56, M^+), 216 (12), 201 (10), 189 (100), 175 (7).

Reaktion von 1-Brom-2-methyl-1-(p-tolyl)-1-propen (**16**) mit Cyclohexen

1-Fluor-2-methyl-1-(p-tolyl)-1-propen (**17**): $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.75 (d, 3H, CH_3); $^4J_{\text{HF}}$ = 2.9 Hz), 1.82 (d, 3H, CH_3); $^4J_{\text{HF}}$ = 3.5 Hz), 2.34 (s, 3H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 7.09–7.35 (AA'BB', 4H, Aryl-H).

7,7-Dimethyl-8-(p-tolyl)bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (**18**): $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.1–2.4 (8H, m, CH_2), 1.28 (s, 3H, CH_3), 1.31 (s, 3H, CH_3), 2.33 (s, 3H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 2.80 (m, 1H, CH), 7.05–7.3 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: m/e = 226 (M^+ , 100%), 211 (84), 183 (74), 169 (55), 105 (45).

Umsetzungen von 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**1**) mit Olefinen und Kupfer(I)-triflat: 1.0 g (7.0 mmol) Kupfer(I)-oxid werden unter Stickstoff in dem entsprechenden Olefin suspendiert und mit 1.6 ml (9.75 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid (TF_2O) versetzt. Es wird bei 50°C so lange gerührt, bis die rote Farbe des Oxides verschwindet und die Lösung nur noch leicht braun ist. Danach zieht man das überschüssige Olefin und TF_2O i.Vak. ab, gibt zu dem schmutzig-weißen Rückstand erneut 10 ml des



jeweiligen Olefins hinzu, versetzt mit 2.0 g (9.7 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**4**) und anschließend mit 1.65 g (7.0 mmol) **1**. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung versetzt man mit wäßrigem Ammoniak und schüttelt die organische Phase mehrmals mit Wasser aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand gaschromatographisch untersucht und die Produkte mit authentischen Proben verglichen (s. Text und Tab.).

Umsetzung von 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl-triflat (5) mit Olefinen: Zu der hergestellten Lösung des Triflates (s.o.) gibt man 1.43 g (7.0 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (**4**) und 10 ml des jeweiligen Olefins und rührt die Lösung 24 h bei Raumtemp. Die 2-Butene werden vorher kondensiert und dann die Lösung aus Triflat und Base zugegeben. Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Petrolether (30–50°C), filtriert von dem gebildeten Pyridinium-triflat und destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Die einzelnen Reaktionsprodukte werden chromatographisch isoliert. Bei den Reaktionen unter Zusatz von Silber-tetrafluoroborat wird das Salz, wie oben beschrieben, getrocknet und in dem jeweiligen Olefin suspendiert. Anschließend gibt man die Lösung aus dem Triflat **5**, der Base **4** und 1,2-Dichlorethan zu und rührt 24 h bei Raumtemp. Aufgearbeitet wird wie beschrieben (s. oben).

Mit Cyclopentan: Erhalten wird **10a** und wie beschrieben identifiziert.

Bis[1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propenyl]-ether: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.46$ (s, 6H, 2 CH₃), 1.85 (s, 6H, 2 CH₃), 3.72 (s, 6H, 2 OCH₃), 6.58 (s, 8H, Aryl-H). – MS: $m/e = 338$ (3%, M⁺), 191 (20), 161 (16), 135 (100), 107 (16), 77 (16).

Mit Cyclohexen

7-Isopropenyl-7-(4-methoxyphenyl)bicyclo[4.1.0]heptan (10b): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): $\delta = 1.00$ – 2.11 (m, 10H, CH₂, CH), 1.63 (dd, 3H, CH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 4.55 (dq, 1H, H₃CC=CHH(*trans*)), 4.72 (dq, 1H, H₃CC=CHH(*cis*)), 6.73–7.23 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: $m/e = 242$ (100%, M⁺), 227 (35), 199 (37), 161 (22), 121 (27). – Bei dieser Reaktion entstehen noch zwei weitere Isomere: MS: $m/e = 242$ (100%, M⁺), 227 (44), 199 (36), 161 (58), 121 (24). – MS: $m/e = 242$ (100%, M⁺), 227 (73), 199 (58), 187 (56), 117 (68).

Mit Cyclohepten

8-Isopropenyl-8-(4-methoxyphenyl)bicyclo[5.1.0]octan (10c): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ – 2.10 (m, 11H, CH₂, CH), 1.63 (dd, 3H, CH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 4.52 (dq, 1H, H₃CC=CHH(*trans*)), 4.69 (dq, 1H, H₃CC=CHH(*cis*)), 6.63–7.10 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – MS: $m/e = 256$ (100%, M⁺), 241 (49), 213 (82), 199 (54), 121 (63).

Mit (Z)- und (E)-Cycloocten: Es werden nur **7d** und **10d** erhalten und wie beschrieben identifiziert.

Mit (Z)- und (E)-2-Buten

r-1-Isopropenyl-1-(4-methoxyphenyl)-t-2,t-3-dimethylcyclopropan (19a): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 0.92$ (dd, 6H, 2 CH₃, $^3J = 6.4$, $^4J = 2.1$ Hz), 1.26 (m, 2H, 2 CH), 1.65 (dd, 3H, =C–CH₃), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 4.61 (dq, 1H, H₃CC=CHH(*trans*)), 4.71 (dq, 1H, H₃CC=CHH(*cis*)), 6.83–7.11 (AA'BB', 4H, Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 10.84$ (q, CH₃), 20.81 (q, =C–CH₃), 20.81 (d, 2 CH), 38.05 (s, C-Aryl), 55.15 (q, OCH₃), 109.02 (t, C=CH₂), 113.47, 133.23, 152.30, 167.65 (Aryl-C), 157.14 (s, C=CH₂). – MS: $m/e = 216$ (100%, M⁺), 201 (98), 186 (21), 175 (30), 146 (39).

Zusätzlich zu **8** werden noch zwei weitere Isomere nachgewiesen: MS: $m/e = 216$ (60%, M⁺), 201 (96), 186 (8), 147 (100). – MS: $m/e = 216$ (100%, M⁺), 201 (94), 187 (50), 186 (48), 172 (42).

Mit (*E*)-2-Buten

r-1-Isopropenyl-1-(4-methoxyphenyl)-*t*-2,*c*-3-dimethylcyclopropan (**19b**): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 0.71 (d, 3 H, CH_3); ^3J = 5.3 Hz), 1.03 (m, 2 H, CH), 1.08 (d, 3 H, CH_3), 1.53 (dd, 3 H, CH_3), 3.79 (s, 3 H, OCH_3), 4.85, 4.91 (2 dq, 2 H, $=\text{CH}_2$), 6.78–7.15 (AA'BB', 4 H, Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): δ = 13.50 (q, *t*-2- CH_3), 15.20 (q, *c*-3- CH_3), 21.68 (q, $=\text{C}-\text{CH}_3$), 23.30, 23.56 (2 d, CH), 41.50 (s, C), 55.27 (q, OCH_2), 111.25 (t, $\text{C}=\text{CH}_2$), 113.36, 131.49, 134.67, 157.09 (Aryl-C), 147.77 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$). – MS: m/e = 216 (100%, M^+), 201 (88), 186 (16), 175 (24), 146 (27). Zusätzlich entstehen **8** und **19a**.

Valenzisomerisierung der Cyclobutene **7a–d**: Eine Lösung des entsprechenden Cyclobutens **7** in Chloroform wird in eine Glasampulle eingeschmolzen und 3 h bei 150°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird über Kieselgel filtriert und das entstandene Dien **11** NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

- ¹⁾ P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.
- ²⁾ K. Griesbaum und H. Mach, Chem. Ber. **115**, 3818 (1982), und frühere Arbeiten.
- ³⁾ H. Mayr und E. Bäuml, Tetrahedron Lett. **24**, 357 (1983), und frühere Arbeiten.
- ⁴⁾ G. Hammen und M. Hanack, Angew. Chem. **91**, 649 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 614 (1979); M. Hanack, I. Harder und K.-R. Bofinger, Tetrahedron Lett. **22**, 553 (1981).
- ⁵⁾ H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. **96**, 29 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 1 (1984).
- ⁶⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silber, B 3, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- ⁷⁾ Z. Rappoport und A. Gal, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1973**, 301.
- ⁸⁾ P. J. Stang und A. G. Anderson, Tetrahedron Lett. **1977**, 1485; J. Am. Chem. Soc. **100**, 1520 (1978).
- ⁹⁾ F. R. Jones und P. H. Plesch, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 1231.
- ¹⁰⁾ E. Vilsmaier, C. A. Klein, D. Dausmann und G. Maas, Chem. Ber. **115**, 1209 (1982).
- ¹¹⁾ M. Rey, S. Roberts, A. Deffenbacher und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **53**, 417 (1970).
- ¹²⁾ J. W. Bruno, T. J. Marks und F. D. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5580 (1982).
- ¹³⁾ R. G. Salomon und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1889 (1973); **96**, 1137 (1974).
- ¹⁴⁾ M. E. Woodhouse, F. D. Lewis und T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5586 (1982).
- ¹⁵⁾ I. Harder, Dissertation, Univ. Tübingen 1983.
- ¹⁶⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ¹⁷⁾ G. L. Closs und R. A. Moss, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4042 (1964); C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman und D. R. Jones, ebenda **101**, 7282 (1979).
- ¹⁸⁾ R. W. Holder, J. Chem. Educ. **53**, 81 (1976).
- ¹⁹⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- ²⁰⁾ H. U. Wagner und R. Gompper, Tetrahedron Lett. **1971**, 4061.
- ²¹⁾ K. B. Wiberg, B. A. Hess jr., und A. J. Ashe, III, in Carbonium Ions, Vol. III, Hrsg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Wiley-Interscience, New York 1972.
- ²²⁾ J. Salaiün und M. Hanack, J. Org. Chem. **40**, 1994 (1975); J. W. Wolf, P. G. Harch, R. W. Taft und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2902 (1975).
- ²³⁾ W. J. Hehre, Acc. Chem. Res. **8**, 369 (1975); G. A. Olah, R. J. Spear, P. C. Hiberty und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7470 (1976).
- ²⁴⁾ R. P. Corbally, M. J. Perkins, A. S. Carson, P. G. Laye und W. V. Steele, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 778.
- ²⁵⁾ M. Traetteberg, Acta Chem. Scand., Ser. B **29**, 29 (1975).
- ²⁶⁾ L. A. Paquette, Acc. Chem. Res. **4**, 280 (1971); Synthesis **1975**, 347.
- ²⁷⁾ R. G. Salomon, A. Sinha und M. F. Salomon, J. Am. Chem. Soc. **100**, 520 (1978).
- ²⁸⁾ F. J. McQuillin und K. G. Powell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2123.
- ²⁹⁾ F. R. Hartley, Chem. Rev. **73**, 163 (1973).
- ³⁰⁾ H. W. Quinn und R. L. van Gilder, Can. J. Chem. **47**, 4691 (1969).

- ³¹⁾ D. N. Kevill, in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Ed. Z. Rappoport, Wiley & Sons, New York 1982.
- ³²⁾ Y. Poker und D. N. Kevill, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4760 (1965); D. R. Kelsey und R. G. Bergman, ebenda **93**, 1941 (1971).
- ³³⁾ K. R. Bofinger und M. Hanack, *Chem. Ber.* **118**, 2993 (1985), nachstehend.
- ³⁴⁾ M. Hanack und E. Weber, *Chem. Ber.* **116**, 777 (1983); W. Bleckmann und M. Hanack, ebenda **117**, 3021 (1984).
- ³⁵⁾ J. N. Hines, M. J. Peagram, E. J. Thomas und G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 2332.
- ³⁶⁾ A. G. Anderson und P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **41**, 3034 (1976).
- ³⁷⁾ *Organikum*, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- ³⁸⁾ P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- ³⁹⁾ L. Skattebøl, G. A. Abskkaaroun und T. Greibrokk, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1367.

[248/84]