

Cycloadditionen des 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methylvinylkations an Olefine. Stereochemie und Struktur der Reaktionsprodukte

Klaus Rainer Bofinger und Michael Hanack*

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

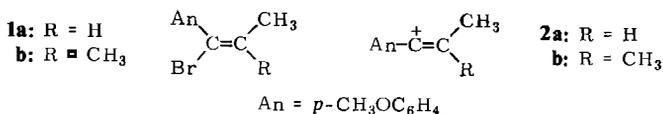
Eingegangen am 13. August 1984

(*E*)-1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**1a**) reagiert mit (*Z*)-2-Buten und Silber-tetrafluorborat unter Cycloaddition des intermediär entstehenden Vinylkations **2a** stereospezifisch zu *cis*-1-(4-Methoxyphenyl)-2,3,4-trimethyl-1-cyclobuten (**3**); mit (*E*)-2-Buten wird **3** und *trans*-1-(4-Methoxyphenyl)-2,3,4-trimethyl-1-cyclobuten (**4**) im Verhältnis 1:4 erhalten. Diese Ergebnisse sprechen für eine synchrone Cycloaddition des Vinylkations **2a** an (*Z*)- und (*E*)-2-Buten. Bei der Umsetzung von **1a** mit AgBF₄ bzw. AgSbF₆ und Vinylcyclopropan (**11**), Ethylvinylether (**12**) und Isobuten (**13**) werden überwiegend die Cyclohexenderivate **14a**, **14b** und **14c** erhalten.

Cycloadditions of 1-(4-Methoxyphenyl)-2-methylvinyl Cation to Olefins. Stereochemistry and Structure of the Reaction Products

(*E*)-1-Bromo-1-(4-methoxyphenyl)-1-propene (**1a**) reacts stereospecifically with (*Z*)-2-butene and silver tetrafluoroborate by cycloaddition of the intermediate vinyl cation **2a** to give *cis*-1-(4-methoxyphenyl)-2,3,4-trimethyl-1-cyclobutene (**3**); with (*E*)-2-butene, **3** and *trans*-1-(4-methoxyphenyl)-2,3,4-trimethyl-1-cyclobutene (**4**) are formed in a ratio of 1:4. These results are in accord with a synchronous cycloaddition of the vinyl cation **2a** to (*Z*)- and (*E*)-2-butene. Cyclohexene derivatives **14a**, **14b**, and **14c** are obtained predominantly by the reaction of **1a** and AgBF₄ or AgSbF₆ with vinylcyclopropane (**11**), ethyl vinyl ether (**12**), and isobutene (**13**), respectively.

In vorhergehenden Arbeiten^{1,2)} konnten wir zeigen, daß bei der Umsetzung von (*E*)-1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**1a**) und 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (**1b**) mit Silber(I)-Salzen (AgBF₄, AgSbF₆) in Gegenwart von disubstituierten, insbesondere cyclischen Olefinen durch Cycloaddition der intermediär entstehenden Vinylkationen **2a**, **b** Cyclobutenderivate erhalten werden. Über die Stereochemie der Reaktionsprodukte konnte bisher keine Aussage gemacht werden.



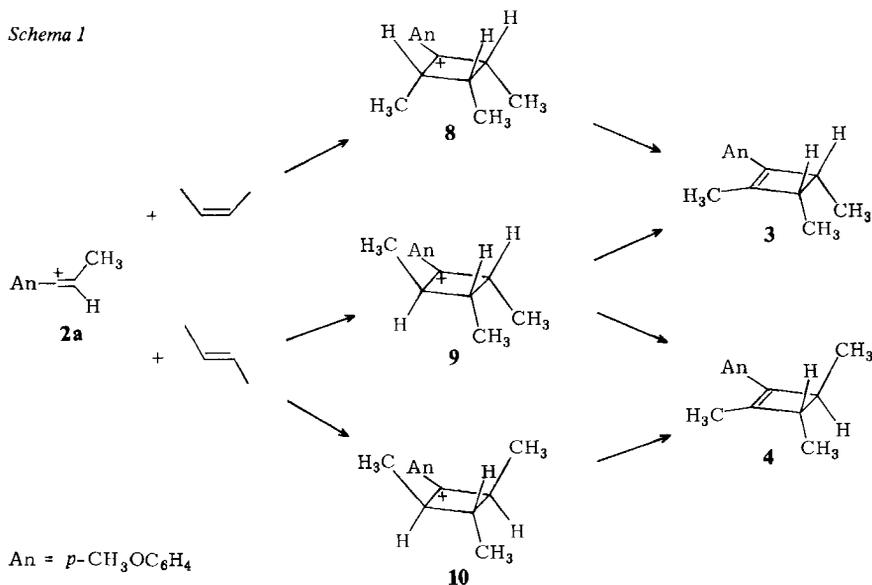
Die Identifizierung von **4** gestaltete sich schwieriger, da eine Abtrennung des *cis*-Cyclobutens **3** durch Säulenchromatographie nicht gelang und die Isolierung durch präparative Gaschromatographie mit einer teilweisen Isomerisierung verbunden war. So wurde bei der gaschromatographischen Trennung ein Gemisch zweier Substanzen erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergab, daß ein Gemisch des *trans*-Cyclobutens **4** (70%) und des durch thermische Ringöffnung daraus entstandenen Butadienderivats **7** (30%) vorliegt.

Für die Richtigkeit der Konfigurationen von **3** und **4** sprechen auch die thermischen Stabilitäten beider Verbindungen: Während das *cis*-Cyclobuten **3** bei 170°C noch stabil ist und keine Isomerisierung zu einem Butadienderivat eingeht, isomerisiert das *trans*-Isomere **4** bereits innerhalb einer Stunde quantitativ zum Butadienderivat **7**.

Die notwendigerweise bei thermischen Reaktionen konrotatorisch verlaufende Ringöffnung bei Cyclobutenen führt beim *cis*-Isomeren **3** zu einer größeren sterischen Hinderung der sich drehenden Methylgruppen und damit zu einer erhöhten thermischen Stabilität von **3** im Vergleich zum *trans*-Isomeren **4**.

Die Cyclobutene **3** und **4** entstehen durch Abspaltung eines Protons aus den bei der Cycloaddition als Zwischenstufen auftretenden Cyclobutylkationen **8**, **9** und **10**²⁾. Die stereospezifische Bildung von **3** bei der Reaktion mit (*Z*)-2-Buten ist nur denkbar, wenn hier als Zwischenstufe ausschließlich das all-*cis*-Cyclobutylkation **8** durchlaufen wird (Schema 1).

Schema 1

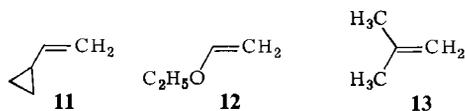


Die Cycloadditionsreaktion verläuft damit als *syn*-Addition bezüglich der Olefinkomponente ab; in bezug auf das Vinylkation **2a** tritt *endo*-Spezifität ein. Beide Faktoren sind Merkmale einer synchronen Cycloadditionsreaktion. Eine mehrstufige Reaktion mit einem elektrophilen Angriff des Vinylkations an der Dop-

pelbindung kann die ausschließliche Bildung des all-*cis*-Cyclobutylkations **8** nicht erklären. Entsprechend Schema 1 ist deshalb anzunehmen, daß das Vinylkation **2a** mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten in einer synchronen [$2\pi_s + 2\pi_a$]-Cycloaddition zu den Cyclobutylkationen **8**, **9** und **10** reagiert.

Der nicht stereospezifische Verlauf der Reaktion mit (*E*)-2-Buten stellt keinen Widerspruch zu dieser Annahme dar. Auch bei einem stereospezifischen Verlauf der Cycloadditionsreaktion unter Ausbildung des Cyclobutylkations **9** sind im nachfolgenden Eliminierungsschritt beide Cyclobutenderivate (**3** und **4**) zu erwarten.

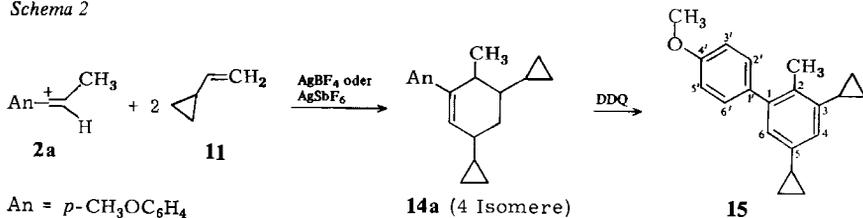
Bei den bisher für die Cycloadditionsreaktionen von uns verwendeten Olefinen handelte es sich um 1,2-disubstituierte bzw. um cyclische Olefine. Wir untersuchten deshalb auch den Verlauf der Umsetzung von (*E*)-1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**1a**) mit den monosubstituierten Olefinen Vinylcyclopropan (**11**), Ethylvinylether (**12**) und Isobuten (**13**) in Gegenwart von Silber-tetrafluoroborat bzw. Silber-hexafluoroantimonat.



Durch Reaktionen mit den monosubstituierten Olefinen sollte geprüft werden, ob diese ebenfalls eine [$2 + 2$]-Cycloaddition eingehen und ob diese regiospezifisch verläuft. Vinylcyclopropan (**11**) erschien hierfür besonders geeignet, da der Dreiring positive Ladungen oder Partialladungen in α -Stellung, wie sie bei polaren Zwischenstufen oder Übergangszuständen zu erwarten sind, sehr gut stabilisiert ⁵⁾.

Bei den Reaktionen von (*E*)-1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**1a**) mit Vinylcyclopropan (**11**) wurden unabhängig vom verwendeten Silbersalz stets vier diastereomere 1:2-Addukte der Struktur **14a** in einer Ausbeute von 85% erhalten (Schema 2). Weitere Additionsprodukte, insbesondere 1:1-Addukte traten nicht auf, d. h. das intermediäre Vinylkation reagiert hier mit zwei Olefineinheiten.

Schema 2

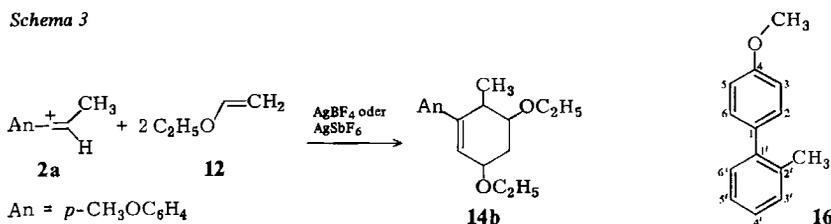


Da eine befriedigende Trennung der Isomeren in präparativem Maßstab weder durch flüssig- noch durch gaschromatographische Methoden zu erreichen war, wurde ein Gemisch der vier Diastereomeren **14a** mit DDQ dehydriert. Die Reaktion liefert in 72proz. Ausbeute das Biphenylderivat **15**. Andere Produkte wurden dabei nicht erhalten. Die Struktur von **15** ist durch ¹H-, ¹³C-NMR- und Massenspektren gesichert.

In gleicher Weise verläuft die Reaktion bei Verwendung von 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)ethen. Durch GC/MS wurden auch hier zwei 1:2-Addukte gefunden. Da der Vergleich der Massenspektren mit denen von **14a** eindeutig für eine Cyclohexenstruktur spricht, wurde auf eine Isolierung mit nachfolgender spektroskopischer Identifizierung verzichtet.

Ähnlich wie mit Vinylcyclopropan (**11**) wurden auch bei der Umsetzung von **1a** mit Ethylvinylether (**12**) unabhängig vom verwendeten Silbersalz zu 66% Cyclohexenderivate erhalten, die durch Säulenchromatographie als Gemisch isoliert wurden. Andere Additionsprodukte wurden nicht gefunden. Aufgrund des Massen-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums handelt es sich um ein Gemisch der stereoisomeren Cyclohexenderivate **14b**. Diese sind beim Erhitzen nicht stabil, sondern spalten bei thermischer Belastung, auch bei der gaschromatographischen Untersuchung, zwei Moleküle Ethanol ab. Dadurch entsteht aus allen Isomeren **14b** dasselbe Biphenylderivat **16** (Schema 3). Eine Aussage über die Anzahl der Isomeren **14b** ist nicht möglich.

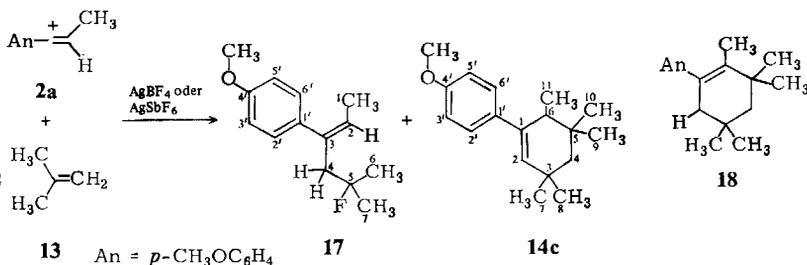
Schema 3



Bei den Reaktionen von **1a** mit Isobuten (**13**) wurden mit AgBF₄ die gleichen Produkte erhalten wie mit AgSbF₆, die relative Produktzusammensetzung ist jedoch stark vom Silbersalz abhängig.

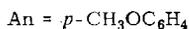
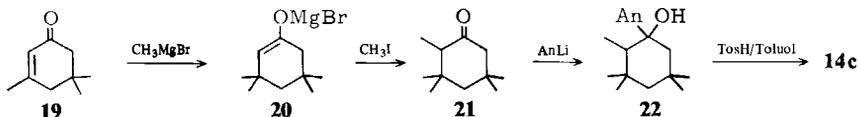
Mit Silber-tetrafluoroborat entstanden das Homoallylfluorid **17** und das 1-(4-Methoxyphenyl)-3,3,5,5,6-pentamethyl-1-cyclohexen (**14c**) im Verhältnis von 50:1, mit Silber-hexafluoroantimonat im Verhältnis von 1:10 (Schema 4). Erwartungsgemäß wird unter diesen Bedingungen das Homoallylfluorid **17** nur noch in geringem Umfang erhalten (Tab. 2), nach GC/MS wurden jedoch drei 1:2-Addukte gebildet. Durch Säulenchromatographie und anschließende präparative GC konnte das vorwiegend entstandene Isomere (60%) isoliert werden.

Schema 4



Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (400 MHz) und nach den Erfahrungen bei den Cycloadditionsversuchen mit Vinylcyclopropan (**11**) wurde dem Hauptprodukt die Struktur **14c** zugeordnet. Zweifel blieben jedoch wegen des Zusammenfallens der Signale zweier Methylgruppen (1.08 ppm), obwohl die Struktur **14c** keine äquivalenten Methylgruppen aufweist und ein Zusammenfallen von Signalen nichtäquivalenter Protonen bei einer Meßfrequenz von 400 MHz nur selten auftritt. Für einen eindeutigen Strukturbeweis wurde **14c** auf unabhängigem Weg synthetisiert (Schema 5).

Schema 5



Ausgehend von Isophoron (**19**) wurde durch 1,4-Addition von Methylmagnesiumbromid⁶⁾ das Magnesiumenolat **20** erhalten und mit Methyljodid direkt zum Pentamethylcyclohexanon **21** umgesetzt. **21** reagierte mit 4-Methoxyphenyllithium zum Alkohol **22**, der durch Dehydratisierung mit p -Toluolsulfonsäure in Toluol das Cyclohexen **14c** ergab. Der literaturbekannte Weg⁷⁾ zur Synthese des Pentamethylcyclohexanons **21** ist demgegenüber aufwendiger und wurde deshalb nicht verfolgt.

Neben dem Cyclohexenderivat **14c** wurde bei der Dehydratisierung des Alkohols **22** in geringem Umfang ein weiteres Produkt gefunden, das nach GC mit einem der beiden nicht identifizierten 1:2-Addukte identisch ist. Es kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß es sich dabei um das Saytzev-Eliminierungsprodukt **18** handelt (Schema 4).

Die Produktverteilung der Reaktionen von **1a** mit den monosubstituierten Olefinen **11**, **12** und **13** ist in Tab. 2 zusammengefaßt. Auf die in Tab. 2 angeführten Nebenprodukte **1'a**, **5** und **6** wird, soweit diese ohne Beteiligung der Olefine zustande kommen, nur kurz eingegangen.

Tab. 2. Reaktionsprodukte der Umsetzung von 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**1a**) mit Vinylcyclopropan (**11**), Ethylvinylether (**12**) und Isobuten (**13**) in Gegenwart von AgBF_4 und AgSbF_6

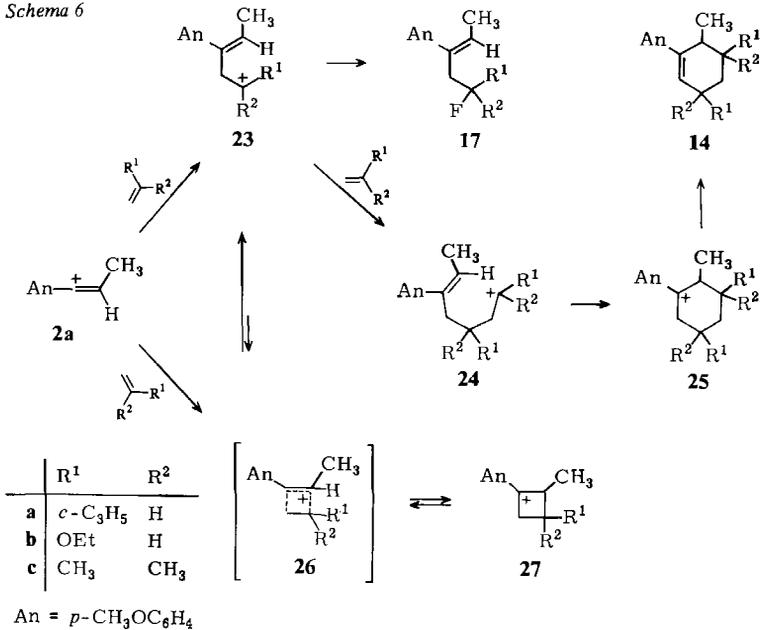
Olefin	Salzzusatz	Reaktionsprodukte in % a, b)				
		 (X = Br, F) 1a	 5	 6	 17	 14
11	AgBF_4	9.2	2.5	1.1	—	85.8
12	AgBF_4	22.5	6.4	1.7	—	66.5
13	AgBF_4	12.6	4.9	0.5	76.3	1.3
13	AgSbF_6	3.6	10.2	3.0	5.7	58.0

^{a)} An = $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$. — ^{b)} Für R^1 und R^2 siehe Schema 2, 3 und 4.

1-(4-Methoxyphenyl)-1-propin (**5**) entsteht aus dem Vinylkation **2a** durch Abspaltung eines Protons. 1-Fluor-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**1'a**, X = F) und 4'-Methoxypropiphenon (**6**) bilden sich durch Reaktion von **2a** mit BF_4^- bzw. mit Spuren von Wasser.

Aufgrund der Produktanalyse ergibt sich für den Reaktionsablauf das in Schema 6 dargestellte Bild: Das aus dem Vinylbromid **1a** mit AgBF_4 oder AgSbF_6 erzeugte Vinylkation **2a** reagiert mit den verwendeten monosubstituierten Olefinen den Homoallylkation **23**. Dies kann durch eine direkte Alkylierung des Olefins ebenso geschehen wie über den polaren Übergangszustand **26** oder das Cyclobutylkation **27**, wie sie bei einer synchronen Mehrzentrenreaktion zu erwarten sind²⁾.

Schema 6



Das Homoallylkation **23** ist durch die Substituenten am kationischen Zentrum so gut stabilisiert und deshalb gegenüber dem Cyclobutylkation **27** so bevorzugt, daß keine Folgeprodukte von **27** erhalten werden.

Als weitere Konsequenz ihrer hohen Stabilisierung sollten die Homoallylkationen **23** besonders selektiv gegenüber Nucleophilen sein. Dies und die verglichen mit BF_4^- höhere Nucleophilie von Ethylvinylether (**12**) und Vinylcyclopropan (**11**) erklären, daß in diesen Fällen nicht die Fluoride **17**, sondern durch Addition von weiterem Olefin über die Kationen **24** und **25** schließlich die Cyclohexenderivate **14** gebildet werden.

Bei den Versuchen mit Isobuten (**13**) wird das Homoallylkation **23c** bevorzugt durch BF_4^- unter Bildung des Homoallylfluorids **17** abgefangen (Tab. 2, Schema 6). Ohne Anwesenheit eines solchen Nucleophils ist die Reaktion von **23c**

mit weiterem Isobuten gegenüber einer intramolekularen Reaktion bevorzugt. Der andersartige Verlauf der Reaktion mit Isobuten (Tab. 2) dürfte vor allem darin begründet sein, daß die Reaktion des Homoallylkations **23c** mit weiterem Isobuten aus sterischen Gründen erschwert ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Geräte und Arbeitsbedingungen wie in Lit.⁸⁾

HPLC (analytisch): Pumpen: Waters M 6000 A und Beckman 110 A. Säulen: Stahlsäulen, Länge 12.5 cm, Innendurchmesser 4–8 mm mit Polygosil 60-5 und Polygosil 60-5 RP18. Detektoren: Biotronic BT 3030 und Shimadzu SPD 2 A.

Mitteldrucksäulenchromatographie: Pumpe: CfG Duramat. Säulen: Latek Glassäulen, Länge 58 cm, Füllhöhe 40–55 cm, Innendurchmesser 12.7 und 25.4 mm mit Kieselgel 60 (15–40 µm) und Kieselgel 60 (40–63 µm). Detektor: ISCO UA 5 (254 nm).

Synthesen

1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen: Bei –20°C wird zu einer Lösung von 7.3 g (50 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-1-propin⁹⁾ und 0.072 g (0.2 mmol) Quecksilber(II)-bromid in 50 ml absol. Chloroform unter Rühren die genau stöchiometrische Menge Bromwasserstoff in etwa 50 ml Chloroform langsam zutropft.

Die Bromwasserstofflösung wird durch Einleiten von trockenem HBr-Gas in Chloroform bei –18°C hergestellt. Zur Bestimmung des HBr-Gehalts werden Proben mit einem Methanol/Wasser-Gemisch versetzt und mit 0.1 N NaOH gegen Methylorange titriert. Die Dosierung des Hg-Katalysators wird so gewählt, daß, bezogen auf die Gesamtmenge des Lösungsmittels, eine Konzentration von 2.0 mmol/l vorliegt.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt durch Chromatographie mit *n*-Hexan über eine 30-cm-Kieselgelsäule gereinigt. Man erhält nach diesem Verfahren ein Gemisch mit 85–90% (*E*)- und 10–15% (*Z*)-Isomeren, das durch präp. GC getrennt wird. Ausb. 9.6 g (85%). – (*E*)-1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen (**1a**): ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 1.60 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₃), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 6.11 (q, *J* = 7 Hz, 1 H, Vinyl), 6.65, 6.80, 7.12, 7.27 (AA'BB', 4 H, Aryl). – (*Z*)-1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-1-propen: ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 1.88 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₃), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 6.08 (q, *J* = 7 Hz, 1 H, Vinyl), 6.70, 6.86, 7.24, 7.40 (AA'BB', 4 H, Aryl).

2,3,3,5,5-Pentamethylcyclohexanon (21): In einem 1-1-Dreihalskolben mit Intensivkühler, kühlbarem Tropftrichter und mechanischem Rührer werden unter Stickstoffatmosphäre 24.3 g (1.0 mol) Magnesiumspäne in 100 ml absol. Ether vorgelegt. Dazu tropft man unter Rühren eine Lösung von 100 g (1.05 mol) Methylbromid in 200 ml absol. Ether. Dabei werden mit Hilfe eines Kryostaten Tropftrichter und Intensivkühler auf –25°C gekühlt. Wenn das gesamte Magnesium aufgelöst ist, wird die Kühlung des Tropftrichters unterbrochen und der Intensivkühler mit Wasser betrieben. Zu der Grignard-Verbindung werden nun 1.5 g Kupfer(I)-bromid gegeben, worauf die Lösung eine tiefblaue Farbe annimmt. Dazu tropft man unter Rühren 133 g (0.95 mol) frisch destilliertes Isophoron (**19**) in 100 ml absol. Ether. Anschließend wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt und danach der größte Teil des Ethers (etwa 300 ml) abdestilliert und durch ein Gemisch von 250 ml absol. HMPT und 150 ml absol. THF ersetzt. Dabei wird mit Eiswasser gekühlt, da die Zugabe von HMPT

mit einer starken Erwärmung verbunden ist. Zu der nun sehr viskosen Reaktionsmischung werden nach Abkühlung auf Raumtemp. unter starkem Rühren in einem Zuge 142 g (1.0 mol) Methyljodid gegeben. Anschließend wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf Eiswasser gegossen. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert. Danach wird die organische Phase zur Entfernung von HMPT gründlich mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Fraktionierung über eine Spaltrohrkolonne wird schließlich **21** rein erhalten. Sdp. 91°C/11 Torr. Ausb. 71 g (42%). — IR (Film): 2950 (C—H), 2708 (C=O), 1365, 1385 cm^{-1} (*gem.* Dimethyl). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 0.85 (s, 3H, CH_3), 0.96 (d, J = 7 Hz, 3H, CH_3), 0.99 (s, 3H, CH_3), 1.06 (s, 6H, 2 CH_3), 1.49 (dd, J_1 = 13.5, J_2 = 1.5 Hz, 1H, eq 4-H), 1.70 (dd, J_1 = 13.5, J_2 = 0.8 Hz, 1H, ax 4-H), 2.07 (dd, J_1 = 12, J_2 = 1.5 Hz, 1H, eq 6-H), 2.24 (dd, J_1 = 12, J_2 = 0.8 Hz, 1H, ax 6-H), 2.24 (q, J = 7 Hz, 1H, 2-H). — Als Nebenprodukte werden 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanon (22%) und 1,3,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien (16%) erhalten (GC).

1-(4-Methoxyphenyl)-2,3,3,5,5-pentamethylcyclohexanol (22): Zu einer Lösung von 14 g (75 mmol) 1-Brom-4-methoxybenzol in 200 ml absol. Ether werden bei -30°C unter Stickstoffatmosphäre 75 mmol *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Nach 15 min Rühren werden 11.8 g (70 mmol) **21** in 100 ml absol. Ether zugetropft. Der dabei auftretende Niederschlag wird durch Zugabe von THF in Lösung gebracht. Danach wird im Verlauf von 1 h auf 0°C erwärmt und dann auf Eis gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser und Ammoniumchloridlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedickt. Das verbleibende Öl kristallisiert nach Zugabe von etwas Petrolether ($30-50^\circ\text{C}$) im Tiefkühlschrank aus und wird durch Umkristallisieren aus Petrolether ($30-50^\circ\text{C}$) gereinigt. Schmp. 85.5°C . Ausb. 14 g (72%). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 0.66 (d, J = 7 Hz, 3H, CH_3), 0.89 (s, 3H, CH_3), 0.96 (s, 3H, CH_3), 1.20 (s, 3H, CH_3), 1.27 (s, 3H, CH_3), 1.39–1.61 (m, 5H, 2 CH_2 , OH), 1.66 (q, J = 7 Hz, 1H, CH). — MS: m/e = 276 (10%, M^+), 261 (5), 258 (5), 243 (10), 191 (100).

1-(4-Methoxyphenyl)-3,3,5,5,6-pentamethyl-1-cyclohexen (14c): 5.0 g (18 mmol) **22** werden mit 150 ml Toluol und 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis kein Wasser mehr übergeht. Dann wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Entfernen des Lösungsmittels mit Petrolether ($30-50^\circ\text{C}$) als Elutionsmittel über eine 30-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Ausb. 4.2 g (90%). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.87 (d, J = 7 Hz, 3H, CH_3), 0.96 (s, 3H, CH_3), 1.05 (s, 3H, CH_3), 1.08 (s, 6H, 2 CH_3), 1.21, 1.25, 1.54, 1.58 (AB-Quartett, 2H, CH_2), 2.23 (q, J = 7 Hz, 1H, CH), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 5.46 (s, 1H, Vinyl), 6.83, 6.85, 7.27, 7.29 (AA'BB', 4H, Aryl). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 16.0, 29.0, 29.4, 30.3 (C-7—C-10), 32.6, 33.4 (C-3, C-5), 33.6 (C-11), 42.3 (C-6), 44.9 (C-4), 55.3 (OCH_3), 113.6 (C-3',5'), 127.2 (C-2',6'), 132.1 (C-2), 135.7 (C-1'), 139.6 (C-1), 158.5 (C-4'). — MS: m/e = 259 (20%, $\text{M}^+ + 1$), 258 (92, M^+), 244 (20), 243 (100), 202 (10).

Cycloadditionsversuche

Silber-tetrafluoroborat und Silber-hexafluoroantimonat sind stark hygroskopisch und enthalten meist geringe Mengen freies BF_3 bzw. SbF_5 . Sie werden deshalb unmittelbar vor der Reaktion i. Vak. getrocknet. Dazu werden 5.0 mmol Silbersalz in einem 100-ml-Zweihalskolben, der mit Tropftrichter und Magnetührstab versehen ist, eingewogen und mit 5 ml absol. Benzol versetzt. Nun wird Vakuum (0.1 Torr) angelegt und unter Rühren auf 70°C erhitzt. Nach etwa 2 h, wenn das Benzol vollständig entfernt ist, wird das Reaktionsgefäß über die Kühlfallen (flüss. Stickstoff) der Ölpumpe belüftet.

Bei Reaktionen mit flüssigen Olefinen gibt man 12 ml Dichlormethan, Tetrachlormethan oder 1,2-Dichlorethan und 2–3 ml Olefin zu dem getrockneten Silbersalz. Anschließend

werden 3.2 mmol Vinylbromid **1a**¹⁰⁾, 6.4 mmol Pyridin, 2,6-Lutidin oder 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin und 2–3 ml (25 mmol) Olefin bei 15–20°C unter Rühren zugetropft.

Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird mit halbkonz. Ammoniak versetzt und mit Ether extrahiert. Schließlich wird die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt.

Für Reaktionen mit gasförmigen Olefinen wird ein 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Intensivkühler mit Quecksilberventil und einem Gaseinleitungsrohr mit Dreiweghahn versehen. Nach der Trocknung des Silbersalzes wird die Apparatur mit dem Olefin gefüllt. Dann werden der Intensivkühler und der Kolben mit Hilfe eines Kryostaten auf –30°C gekühlt, etwa 6 ml Olefin einkondensiert und 12 ml Dichlormethan zugegeben. Nun wird die Kühlung des Kolbens entfernt und im übrigen nach der oben gegebenen Beschreibung verfahren. Die Produktzusammensetzung wird gaschromatographisch bestimmt. Die Identifizierung der Produkte geschieht mit Hilfe von LC, GC und spektroskopischen Methoden.

Eine Änderung der Ansatzgröße ist problemlos möglich. Ansätze zwischen 2.5 und 25 mmol verlaufen mit gleicher Ausbeute und Produktverteilung.

Produkte der Cycloadditionsversuche

Reaktionen mit (*Z*)- und (*E*)-2-Buten

cis-1-(4-Methoxyphenyl)-2,3,4-trimethyl-1-cyclobuten (**3**): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.08 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.87 (dd, *J*₁ = 1.5, *J*₂ = 1.9 Hz, 3H, CH₃), 2.72 (m, 1H, CH), 3.10 (m, 1H, CH), 3.79 (s, 3H, CH₃), 6.84, 6.86, 7.24, 7.26 (AA'BB', 4H, Aryl). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 12.5, 13.0, 13.7 (C-5–C-7), 36.9, 39.6, (C-3, C-4), 55.3 (OCH₃), 113.9 (C-3',5'), 127.1 (C-2',6'), 128.8 (C-1'), 140.1 (C-2), 140.6 (C-1), 158.1 (C-4'). – MS: *m/e* = 202 (50%, M⁺), 187 (100), 172 (55), 158 (15), 146 (20).

trans-1-(*p*-Methoxyphenyl)-2,3,4-trimethyl-1-cyclobuten (**4**): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.19 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.89 (dd, *J*₁ = 1.5, *J*₂ = 1.9 Hz, 3H, CH₃), 2.12 (m, 1H, CH), 2.46 (m, 1H, CH), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 6.85, 6.88, 7.23, 7.26 (AA'BB', 4H, Aryl). – MS: *m/e* = 202 (90%, M⁺), 187 (100), 172 (45), 146 (25).

(2*Z*,4*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)-4-methyl-2,4-hexadien (**7**): ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.52 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 1.63 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 1.82 (dd, *J*₁ = 1, *J*₂ = 1 Hz, 3H, CH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 5.09 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H, Vinyl), 5.75 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H, Vinyl), 6.86, 6.89, 6.96, 6.98 (AA'BB', 4H, Aryl).

Reaktionen mit Vinylcyclopropan (**11**)

3,5-Dicyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-1-cyclohexen (**14a**): ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 0–2.5 (m, 15H, 3-Ring, 6-Ring), 0.96 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 5.75 (m, 1H, Vinyl), 6.75, 6.89, 7.22, 7.37, (AA'BB', 4H, Aryl). – MS: *m/e* = 283 (23%, M⁺ + 1), 282 (100, M⁺), 267 (20), 200 (25), 185 (25). – Die Reaktion des Vinylbromids **1a** mit Vinylcyclopropan ergibt vier Diastereomere der Struktur **14a**, die nicht in befriedigender Reinheit zu isolieren sind. Um einen sicheren Strukturbeweis zu erhalten, wird ein Gemisch der Isomeren zum Biphenylderivat **15** umgesetzt.

3,5-Dicyclopropyl-1-(4-methoxyphenyl)-2-methylbenzol (**15**)¹¹⁾: In einem 20-ml-Kolben mit Rückflußkühler werden unter Stickstoffatmosphäre 0.07 g (0.2 mmol) des Isomeren-gemischs **14a** mit 0.1 g (0.4 mmol) Dichlordicyan-*p*-benzochinon in 5 ml Toluol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Dann werden feste Bestandteile abfiltriert und diese gründlich mit *n*-Hexan extrahiert. Die Extrakte werden über eine Aluminiumoxid-Säule gereinigt und nach Ent-

fernen der Lösungsmittel spektroskopisch untersucht. Ausb. 0.05 g (72%). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.64$ (m, 4H, Cyclopropyl- CH_2), 0.91 (m, 4H, Cyclopropyl- CH_2), 1.84 (m, 2H, Cyclopropyl-CH), 2.25 (s, 3H, CH_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3), 6.71 (s, 1H, Aryl), 6.72 (s, 1H, Aryl), 6.88, 6.90, 7.16, 7.18 (AA'BB', 4H, Aryl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.7, 8.9, 14.4, 15.0$ (Cyclopropyl), 16.3 (CH_3), 55.3 (OCH_3), 113.4 (C-3',5'), 122.7 (C-4), 124.9 (C-6), 130.4 (C-2',6'), 132.7 (C-1'), 135.1 (C-2), 140.5 (C-1), 141.6, 141.7 (C-5, C-3), 158.4 (C-4). — MS: $m/e = 279$ (20%, $\text{M}^+ + 1$), 278 (100, M^+), 263 (50), 237 (25), 222 (25).

Reaktionen mit Ethylvinylether (12)

3,5-Diethoxy-1-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-1-cyclohexen (14b): $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.05$ (d, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.24 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.28 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.5–2.1 (m, 3H, 6-Ring), 3.4–4.0 (m, 6H, OCH und OCH_2), 3.8 (s, 3H, OCH_3), 5.9 (d, $J = 4$ Hz, 1H, Vinyl), 6.7, 6.9, 7.2, 7.4 (AA'BB', 4H, Aryl). — MS: $m/e = 291$ (3%, $\text{M}^+ + 1$), 290 (13, M^+), 260 (5), 244 (65), 229 (45), 199 (25), 198 (100).

4-Methoxy-2'-methylbiphenyl (16): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.28$ (s, 3H, CH_3), 3.85 (s, 3H, OCH_3), 6.93, 6.95, 7.23, 7.25 (AA'BB', 4H, Aryl), 7.20, 7.21, 7.22, 7.23 (ABCD, 4H, Toly). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.5$ (CH_3), 55.3 (OCH_3), 113.5 (C-3,5), 125.7 (C-5'), 126.9 (C-4'), 129.9 (C-3'), 130.2 (C-2,6, C-6'), 134.5 (C-1), 135.5 (C-2'), 141.6 (C-1'), 158.6 (C-4). — MS: $m/e = 199$ (16%, $\text{M}^+ + 1$), 198 (100, M^+), 183 (15), 167 (10).

Reaktionen mit Isobuten (13)

1-(4-Methoxyphenyl)-3,3,5,5,6-pentamethyl-1-cyclohexen (14c): Die spektroskopischen Daten sind im Abschnitt „Synthesen“ angegeben.

5-Fluor-3-(4-methoxyphenyl)-5-methyl-2-hexen (17): $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18$ (d, $J_{\text{HF}} = 21$ Hz, 6H, 2CH_3), 1.62 (d, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3), 2.70 (d, $J_{\text{HF}} = 17$ Hz, 2H, CH_2), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 5.62 (q, $J = 7$ Hz, 1H, Vinyl), 6.80, 6.90, 7.05, 7.15 (AA'BB', 4H, Aryl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.9$ (C-1), 27.0 (C-6, C-7, $J_{\text{CF}} = 24.5$ Hz), 50.6 (C-4, $J_{\text{CF}} = 23.3$ Hz), 55.2 (OCH_3), 95.8 (C-5, $J_{\text{CF}} = 167$ Hz), 113.5 (C-3',5'), 125.9 (C-2), 129.8 (C-2',6'), 133.4 (C-1'), 136.6 (C-3, $J_{\text{CF}} = 7$ Hz), 159.0 (C-4'). — MS: $m/e = 222$ (100%, M^+), 202 (71), 187 (75), 175 (75), 173 (50), 147 (70).

- ¹⁾ G. Hammen und M. Hanack, *Angew. Chem.* **91**, 649 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 614 (1979).
- ²⁾ M. Hanack, I. Harder und K. R. Bofinger, *Tetrahedron Lett.* **22**, 553 (1981).
- ³⁾ T. Clerc und E. Pretsch, *Kernresonanzspektroskopie*, 2. Aufl., S. 83 ff., Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1973.
- ⁴⁾ H. Hüther und H. A. Brune, *Org. Magn. Reson.* **3**, 737 (1971); H. A. Hill und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2047 (1967).
- ⁵⁾ J. D. Roberts und R. H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2509 (1959); H. Hart und P. A. Law, ebenda **86**, 1957 (1964); H. Hart und J. M. Sandri, ebenda **81**, 320 (1959); J. Salün und M. Hanack, *J. Org. Chem.* **40**, 1994 (1975); M. Hanack und H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **79**, 709 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 666 (1967); G. A. Olah, P. W. Westerman und J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3548 (1974).
- ⁶⁾ G. H. Posner, *Org. React.* **19**, 1 (1979); M. S. Kharasch und P. O. Tawney, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2308 (1941).
- ⁷⁾ J. C. Richer und R. Arlotto, *Can. J. Chem.* **55**, 3294 (1975); W. S. Johnson und H. Posvic, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1361 (1947); R. E. Ireland und J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* **27**, 1620 (1962).
- ⁸⁾ I. Harder und M. Hanack, *Chem. Ber.* **118**, 2974 (1985), vorstehend.
- ⁹⁾ C. A. Grob und R. Nussbaumer, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2529 (1971).
- ¹⁰⁾ Eingesetzt entweder als reines (*E*)-Isomeres oder als (*E/Z*)-Gemisch ($\approx 90:10$).
- ¹¹⁾ Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. IV/Ib, S. 880, Thieme, Stuttgart 1975.