

# Zur Heck-Reaktion von 1-Chloralk-1-inen – Synthese und Charakterisierung von 1,3-disubstituierten 7-(Prop-2-ynyliden)bicyclo[2.2.1]heptanen und anderen Bicyclen

Michael Weigelt <sup>a)</sup>, Diana Becher <sup>a)</sup>, Eike Poetsch <sup>b)</sup>, Clemens Bruhn <sup>a)</sup>, Dieter Ströhl <sup>a)</sup> und Dirk Steinborn <sup>a)\*</sup>

<sup>a)</sup> Halle/S., Institut für Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

<sup>b)</sup> Darmstadt, E. Merck

Eingegangen am 4. März 1999

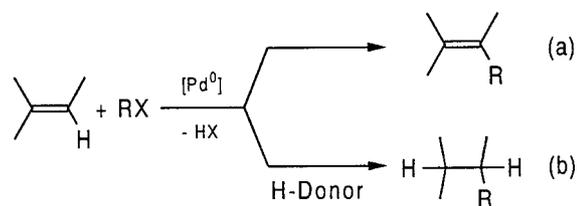
**Keywords:** C–C coupling, Alkynes, Enynes, Homogeneous catalysis, Palladium

## On the Heck Reaction of 1-Chloroalk-1-ynes – Synthesis and Characterization of 1,3-Disubstituted 7-(Prop-2-ynylidene)bicyclo[2.2.1]heptanes and Other Bicyclen

**Abstract.** The Heck reaction of cyclohexene with 1-chloroalk-1-ynes  $\text{ClC}\equiv\text{CR}$  (**1** ( $\text{R} = \text{Ph}$  **a**,  $c$ -Hex **b**,  $n$ -Bu **c**,  $n$ -Oct **d**)<sup>1)</sup> using  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{NaO}_2\text{CH}/[\text{NEt}_3\text{Bz}]\text{Cl}$  as catalyst system (DMF, 25 °C) affords 1,3-disubstituted 7-(prop-2-ynylidene)bicyclo[2.2.1]heptanes **2** as tandem products by reaction of cyclohexene and  $\text{ClC}\equiv\text{CR}$  in a ratio of 1:2. To a smaller extent, substituted 7-[(cyclohexenyl)methylidene]bicyclo-[2.2.1]heptanes **3** (tandem products by reaction of cyclohexene and  $\text{ClC}\equiv\text{CR}$  in a ratio of 2:1) and the regular Heck products (alkynylcyclohexenes **4**) are formed. The homocoupling of **1** to give  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$  does not take place, except for  $\text{R} = n$ -Oct where it proceeds as side reaction. The analogous reaction of  $\text{ClC}\equiv\text{CR}$  with cycloheptene affords the

2:1 products (substituted 8-[(cycloheptenyl)methylidene]bicyclo[3.2.1]octanes **6**) as main products and the 1:2 products (1,3-disubstituted 7-(prop-2-ynylidene)bicyclo[3.2.1]octanes **5**) as well as the regular Heck products (alkynylcycloheptenes **7**) as side products. The ratio **5** : **6** is strongly influenced by the ratio cycloheptene : **1**. The products **2**, **5a** and **6** were isolated and characterized by means of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The molecular structures of 7-(1,3-diphenylprop-2-ynylidene)bicyclo[2.2.1]heptane (**2a**) and 8-[(cycloheptenyl)phenylmethylidene]bicyclo[3.2.1]octane (**6a**) (as mixture of the cyclohept-3- and -4-enyl double bond isomers) were determined by single-crystal X-ray structure analysis.

Die palladiumkatalysierte Substitution von Vinylwasserstoffen (Heck-Reaktion) gemäß Schema 1 (a) gehört zu den wichtigsten C–C-Knüpfungsreaktionen in der organischen Synthesechemie [1]. Typische Katalysatorsysteme sind die "klassischen" Heck-Systeme (z.B.  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{PR}_3/\text{NR}'_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $o$ -Tolyl;  $\text{R}' = \text{Et}$ ,  $n$ -Bu);  $T = 100\text{--}150$  °C) [2] und die Larock-Systeme (z.B.  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{MOAc}$  ( $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$ ),  $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Cl}$ ;  $T = 25$  °C in DMF) [3]. Insbesondere in Gegenwart von H-Donatoren wie Formiaten tritt auch eine Hydroorganylierung gemäß Schema 1 (b) ein [4].



**Schema 1** Heck-Reaktion.  $\text{R} = \text{Aryl}$ , Vinyl, Benzyl, ...;  $\text{X} = \text{I}$ , Br, Triflat, ...

Als Reaktionspartner  $\text{RX}$  fanden bevorzugt Aryl-, Vinyl- und Benzyljodide Anwendung, so daß nach Sche-

ma 1 (a)  $\text{C}(\text{sp}_2)\text{--}\text{C}(\text{sp}_2)$ - und  $\text{C}(\text{sp}_2)\text{--}\text{C}(\text{sp}_3)$ -Bindungsknüpfungen resultieren. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, unter Verwendung von 1-Halogenalk-1-inen  $\text{XC}\equiv\text{CR}$   $\text{C}(\text{sp}_2)\text{--}\text{C}(\text{sp})$ -Bindungsknüpfungen zu realisieren. Schon Heck berichtet, daß mit  $\text{BrC}\equiv\text{CPh}$  anstelle von Heck-Produkten nur Diphenylbutadiin als Homokupplungsprodukt gebildet wird [5]. Jeffery berichtet über Umsetzungen von 1-Iodalk-1-inen  $\text{IC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = n$ -Bu,  $n$ -Hex, Ph,  $\text{SiMe}_3$ ) mit aktivierten Olefinen (vinylgen Carbonylverbindungen) wie But-3-en-2-on und Methylprop-2-enoat zu den entsprechenden (*E*)-Eninonen bzw. (*E*)-Eninoaten  $\text{R--C}\equiv\text{C--CH=CH--C}(\text{O})\text{--R}'$  ( $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{OMe}$ ) [6]. 1-Bromalk-1-ine setzen sich unter Heck-Bedingungen mit Norbornenen und Norbornadienen in Gegenwart von terminalen Alkinen als weitere Reaktionspartner unter Ringbildung und -expansion um [7]. Schließlich sei noch erwähnt, daß palladiumkatalysierte  $\text{C}(\text{sp})\text{--}\text{C}(\text{sp})$ -Bindungsknüpfungen durch Reaktion von terminalen Alkinen  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CH}$  mit  $\text{IC}\equiv\text{CR}$  zu unsymmetrisch substituierten Diinen  $\text{RC}\equiv\text{C--C}\equiv\text{CR}'$  realisiert worden sind [8].

Wir haben kürzlich darüber berichtet [9], daß sich Cyclohexen mit  $\text{XC}\equiv\text{CPh}$  ( $\text{X} = \text{I}$ , Br, Cl) in Gegenwart des (hydrierenden) Larock-Katalysatorsystems

<sup>1)</sup> Abkürzungen:  $c$ -Hex = Cyclohexyl,  $n$ -Bu =  $n$ -Butyl,  $n$ -Hex =  $n$ -Hexyl,  $n$ -Oct =  $n$ -Octyl, Bz = Benzyl

([Pd(OAc)<sub>2</sub>]/NaO<sub>2</sub>CH/[NEt<sub>3</sub>Bz]Cl in DMF; *T* = 25 °C) zu Oligomeren und Polymeren als Hauptprodukte umgesetzt, wobei deren Bildung aber nicht ausschließlich palladiumkatalysiert ist. Abgesehen davon werden aber auch Heck-Produkte und/oder Diphenylbutadiin als Homokupplungsprodukt gebildet. Da der größte Anteil an Heck-Produkten (24 mol-% bezogen auf eingesetztes Halogenalkin) bei Verwendung von ClC≡CPh gefunden worden ist und nach unserer Kenntnis 1-Chloralk-1-ine bislang noch nicht in Heck-Reaktionen mit Olefinen eingesetzt wurden, haben wir derartige Reaktionen umfassender untersucht. Wir berichten hier über die Ergebnisse der Umsetzungen mit Cyclohexen und -hepten.

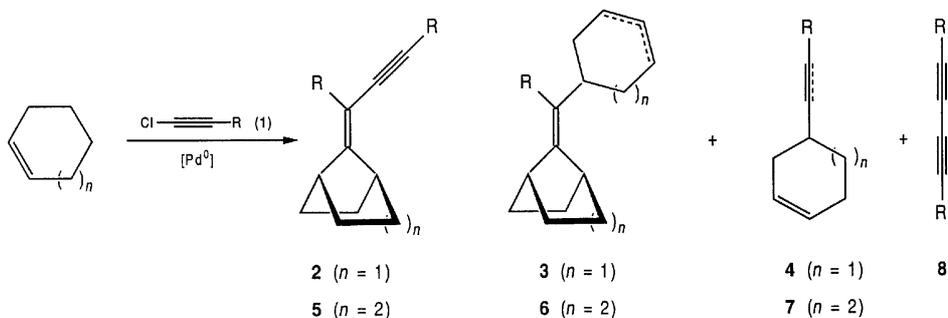
## Ergebnisse und Diskussion

### Heck-Reaktion von 1-Halogenalk-1-inen mit Cyclohexen

Zur Optimierung des Katalysatorsystems ist die Reaktion von 1-Chlor-2-phenylacetylen **1a** mit Cyclohexen herangezogen worden. Heck-Katalysatorsysteme ([Pd(OAc)<sub>2</sub>]/P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>/NEt<sub>3</sub> in DMF oder in NEt<sub>3</sub>; *T* = 100–150 °C) ergeben auch unter hydrierenden Reaktionsbedingungen ([Pd(OAc)<sub>2</sub>]/P(*o*-tolyl)<sub>3</sub>/NEt<sub>3</sub>/HCOOH in DMSO; *T* = 60 °C) bei vollständigem Umsatz von ClC≡CPh **1a** bis zu 22 mol-% eines Gemisches niedermolekularer Verbindungen, von denen der größere Teil keine Heck-Produkte, sondern das Homodimer PhC≡C–C≡CPh **8a** und/oder Zersetzungsprodukte

von **1a** sind. Typische Larock-Systeme ([Pd(OAc)<sub>2</sub>]/MOAc/[NEt<sub>3</sub>Bz]Cl in DMF, M = Na, K; *T* = 25 °C) erwiesen sich als wenig reaktiv (*U*(**1a**) ca. 50 mol-%, *t* = 10 d), während unter hydrierenden Larock-Bedingungen ([Pd(OAc)<sub>2</sub>]/MO<sub>2</sub>CH/[NEt<sub>3</sub>Bz]Cl in DMF, M = Na, K; *T* = 25 °C) schon nach 2 Tagen Umsätze an **1a** von mehr als 80% erreicht wurden. Mit Kaliumformiat als Base betrug der Umsatz zu gaschromatographisch nachweisbaren Produkten aber max. 8 mol-%, wobei die Heck-Produkte noch als Isomergemische anfallen. Hinsichtlich Reaktivität und Selektivität hat sich das hydrierende Larock-System [Pd(OAc)<sub>2</sub>]/NaO<sub>2</sub>CH/[NEt<sub>3</sub>Bz]Cl im Molverhältnis 0,05:1:3 in DMF (*T* = 25 °C) als das günstigste erwiesen. Im allgemeinen ist mit einer Palladiumkonzentration von 5 mol-% bezogen auf Chloralkin und einem 15fachen Überschuß an Cyclohexen gearbeitet worden.

Einen Überblick über die Ergebnisse der Umsetzungen von 1-Chloralk-1-inen ClC≡CR **1** (R = Ph **a**, *c*-Hex **b**, *n*-Bu **c**, *n*-Oct **d**) mit Cyclohexen vermitteln Schema 2 (*n* = 1) und Tabelle 1. Zum Vergleich sind die entsprechenden Umsetzungen mit BrC≡CPh und IC≡CPh mit angeführt. IC≡CPh setzt sich nahezu ausschließlich zu Oligomeren und Polymeren um. Heck-Produkte werden nicht gebildet; lediglich zu 1% entsteht das Homokupplungsprodukt Diphenylbutadiin **8a**. Die Reaktion von BrC≡CPh führt zu 12 mol-% an Heck-Produkten und zu 3 mol-% an **8a**, während das Chloralkin **1a** unter gleichen Reaktionsbedingungen den doppelten Umsatz an Heck-Produkten ergibt.



**Schema 2** Heck-Reaktion von 1-Chloralk-1-inen mit Cyclohexen und -hepten. R = Ph **a**, *c*-Hex **b**, *n*-Bu **c**, *n*-Oct **d**.

**Tab. 1** Zur Heck-Reaktion von ClC≡CR **1** mit Cyclohexen (Cyclohexen : XC≡CR = 15 : 1; *T* = 25 °C). Zum Vergleich sind die Umsetzungen von XC≡CPh (X = Br, I) mit aufgenommen.

Nr.	R/X	<i>t</i> in h	<i>U</i> (XC≡CR) in mol-%	<i>U</i> <sub>GC</sub> (XC≡CR) <sup>a)</sup> in mol-%	Produktverteilung <sup>b)</sup> in %			
					<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>8</b>
1	Ph/I	48	100	1	–	–	–	<b>97</b>
2	Ph/Br	48	100	15	<b>58</b> + 4 <sup>c)</sup>	<b>8</b> + 1	<b>4</b> + 3	<b>19</b>
3	Ph/Cl	48	86	24	<b>74</b> + 1	<b>5</b> + 2	<b>7</b> + 3 <sup>c)</sup>	–
4	<i>c</i> -Hex/Cl	48	100	22	<b>58</b> + 10 <sup>c)</sup>	2	8	–
5	<i>n</i> -Bu/Cl	48	100	14	<b>62</b> + 5	–	–	–
6	<i>n</i> -Oct/Cl	72	100	16	<b>66</b> + 4	<b>2</b>	7	<b>3</b> + 3 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Umsatz an XC≡CR zu gaschromatographisch nachweisbaren Produkten. <sup>b)</sup> Hauptisomere (falls vorhanden) sind fett hervorgehoben. Abweichungen zu 100% sind auf nicht identifizierte Verbindungen im GC/MS zurückzuführen. <sup>c)</sup> Derivate mit höherem Hydrierungsgrad enthalten.

Hauptprodukte der Heck-Reaktion sind in allen Fällen die Norbornanverbindungen **2**, die in einer Tandemreaktion aus einem Äquivalent Cyclohexen und zwei Äquivalenten  $\text{ClC}\equiv\text{CR}$  **1** (1:2-Produkte) gebildet werden. In untergeordneter Menge entstehen auch die regulären Heck-Produkte **4** aus einem Äquivalent Cyclohexen und einem Äquivalent **1** (1:1-Produkte) sowie Norbornanderivate **3** aus zwei Äquivalenten Cyclohexen und einem Äquivalent **1** (2:1-Produkte). Auffallend ist, daß keinerlei Homokupplung von **1** zu  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$  **8** erfolgt, abgesehen von der Bildung geringer Mengen mit  $\text{R} = n\text{-Oct}$  (lfd. Nr. 6, Tabelle 1). Bedingt durch das Katalysatorsystem tritt insbesondere bei den 1:2-Produkten **2** und den regulären Heck-Produkten **4** eine partielle Hydrierung der Dreifachbindung ein.

Die 1,3-disubstituierten 7-(Prop-2-ynyliden)bicyclo[2.2.1]heptane (1:2-Produkte) **2** sind neuartige Enin-Verbindungen. Sie konnten durch präparative Dünnschichtchromatographie mit zentrifugal beschleunigter Dünnschichtplatte in Ausbeuten von 2–13% (bezogen auf eingesetztes **1**) in einer Reinheit von 85–97% (GC) isoliert sowie vollständig spektroskopisch und im Falle von **2a** auch strukturell charakterisiert werden.

#### Heck-Reaktion von 1-Chloralk-1-inen mit Cyclohepten

Die Ergebnisse der Umsetzungen von 1-Chloralk-1-inen **1** mit Cyclohepten sind in Schema 2 ( $n = 2$ ) und Tabelle 2 zusammengestellt. Bei gleichen Reaktionsbedingungen werden deutlich höhere Umsätze zu Heck-Produkten erreicht als bei Cyclohexen (50–85 mol-% vs. 14–24 mol-% bei einem Verhältnis von Cycloolefin : **1** = 15 : 1). Hauptprodukte sind nunmehr aber die 2:1-Produkte **6**. Als Nebenprodukte werden die 1:2-Produkte **5** und die regulären Heck-Produkte **7** gebildet. Wie bei den Umsetzungen mit Cyclohexen spielt die Homokupplung des Chloralk-1-ins zu **8** keine oder höchstens eine untergeordnete Rolle.

Bei der Umsetzung von  $\text{ClC}\equiv\text{CPh}$  **1a** werden die 1:2-Produkte **5** zum Hauptprodukt, wenn das Verhältnis von

Cyclohepten : **1a** von 15:1 auf 1:1 reduziert wird (Eintrag 1–3, Tabelle 2). Allerdings sinkt dabei auch der Anteil an niedermolekularen Produkten um etwa die Hälfte (69 vs. 33 mol-%). Auch bei den alkylsubstituierten Chloralk-1-inen **1c** und **1d** steigt die Menge an 1:2-Produkten **5** an, wenn das Verhältnis Cyclohepten : **1** reduziert wird, allerdings geht der Anteil an Heck-Produkten insgesamt sehr stark zurück (Einträge 5 vs. 6 und 7 vs. 8, Tabelle 2).

Die Bicyclen **6** sind ein Gemisch aus 3 Isomeren, die sich in der Position der Doppelbindung im Cycloheptenring (Cyclohept-3- bzw. -4-enyl) bzw. in der Konfiguration der asymmetrisch substituierten C-Atome unterscheiden. Die Verbindungen **6b–d** konnten durch Umsetzung von **1** mit dem 15fachen Überschuß an Cyclohepten (Eintrag 4, 5, 7, Tab. 2) wiederum durch präparative Dünnschichtchromatographie (Chromatotron) in Ausbeuten von 25–53% mit einer Reinheit (GC) von 95–98% in Form des erwähnten Isomeregemisches isoliert werden. Die Umsetzung von Cyclohepten mit **1a** im Verhältnis 3:1 ergab ein Gemisch von **5a** und **6a**, das sich chromatographisch gut trennen ließ, so daß zur Isolierung beider kein separater Ansatz notwendig war (Eintrag 2, Tab. 2). **5a** wurde in einer Ausbeute von 8% mit einer Reinheit (GC) von über 99% und das Isomeregemisch **6a** in einer Ausbeute von 11% mit einer Reinheit (GC) größer als 97% isoliert. Neben der spektroskopischen Charakterisierung von **5a** und der Verbindungen **6** konnte **6a** auch strukturell charakterisiert werden.

#### Struktur und spektroskopische Charakterisierung von 1,3-disubstituierten (Prop-2-ynyliden)bicyclen **2** und **5a**

Von 7-(1,3-Diphenylprop-2-ynyliden)bicyclo[2.2.1]heptan (**2a**) konnte eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse angefertigt werden. In der Elementarzelle finden sich zwei symmetrieunabhängige Moleküle, die sich nur geringfügig in den Bindungslängen und -winkeln unterscheiden. Die Struktur eines der beiden Moleküle ist in

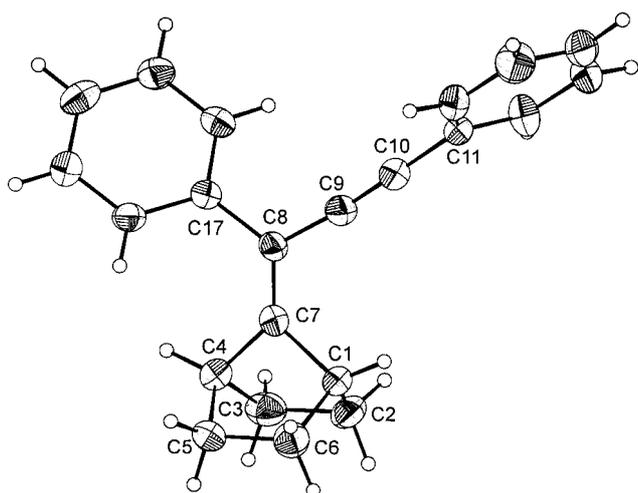
**Tab. 2** Zur Heck-Reaktion von  $\text{ClC}\equiv\text{CR}$  **1** mit Cyclohepten ( $t = 4$  d,  $T = 25$  °C).

Nr.	R	= : ≙ <sup>a)</sup>	U( <b>1</b> ) in mol-%	U <sub>GC</sub> ( <b>1</b> ) <sup>b)</sup> in mol-%	Produktverteilung <sup>c)</sup> in %			
					<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
1	Ph	15 : 1	100	69	<b>3</b> + <b>5</b>	<b>59</b> + 1	24 (12) <sup>d)</sup>	–
2	Ph	3 : 1	100	54	<b>31</b> + 1	<b>37</b> + <1	22 (11)	–
3	Ph	1 : 1	100	33	<b>64</b> + 2	<b>10</b> + 4	14 (9) <sup>d)</sup>	–
4	<i>c</i> -Hex	15 : 1	100	85	5 <sup>d)</sup>	<b>87</b> + <1	4 (5) <sup>d)</sup>	2 (7) <sup>d)</sup>
5	<i>n</i> -Bu	15 : 1	100	50	2	<b>88</b> + 1	1	–
6	<i>n</i> -Bu	3 : 1	100	26	<b>16</b>	<b>71</b> + 1	–	–
7	<i>n</i> -Oct	15 : 1	100	68	4	<b>84</b> + <1	9 (12)	–
8	<i>n</i> -Oct	1 : 1	100	18	<b>26</b> + 2	<b>38</b> + 2	7 (6) <sup>d)</sup>	14 (7) <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Verhältnis von Cyclohepten zum 1-Chloralk-1-in **1**. <sup>b)</sup> Umsatz von **1** zu gaschromatographisch nachweisbaren Produkten.

<sup>c)</sup> Hauptisomere (falls vorhanden) sind fett hervorgehoben. Abweichungen zu 100% sind auf nicht identifizierte Verbindungen im GC/MS zurückzuführen. In Klammern ist die Anzahl (GC/MS) der Isomeren (gegebenenfalls unter Einbeziehung der partiell hydrierten Verbindungen) angeführt. <sup>d)</sup> Derivate mit höherem Hydrierungsgrad enthalten.

Abb. 1 dargestellt. Es treten keine ungewöhnlichen Bindungsparameter auf. Die durch das Norbornangerüst bedingte Spannung kommt besonders am Winkel C1–C7–C4 ( $97,5(3)/97,4(3)^\circ$ ) zum Ausdruck, der in einem spannungsfreien Olefin  $120^\circ$  beträgt. Die Winkel an den sp-hybridisierten C-Atomen C9 und C10 weichen im Kristall um bis zu  $5,8(4)/2,5(4)^\circ$  vom idealen Wert ( $180^\circ$ ) ab.



**Abb. 1** Molekülstruktur von 7-(1,3-Diphenylprop-2-ynyliden)bicyclo[2.2.1]heptan (**2a**). Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in  $^\circ$ ): C7–C8 1,330(5)/1,341(5), C8–C9 1,446(5)/1,442(6), C9=C10 1,205(5)/1,211(6), C10–C11 1,447(6)/1,433(6), C8–C17 1,489(5)/1,497(5); C1–C7–C4  $97,5(3)/97,4(3)$ , C8–C9–C10  $174,2(4)/177,5(4)$ , C9–C8–C17  $116,2(3)/115,3(3)$ , C9–C10–C11  $179,0(4)/178,5(4)$ .

Erwartungsgemäß ist das konjugierte Enin-System (C1, C4, C7, C8, C9, C10, C11, C17) planar (maximale Abweichung  $0,068(4)$  Å für C4/ $0,101(4)$  Å für C1). Die beiden Phenylringe C11–C16 und C17–C22 sind um  $71,9(2)/83,7(2)^\circ$  bzw.  $39,7(2)/31,4(2)^\circ$  gegenüber die-

ser Ebene verdreht, so daß  $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Enin-System keine Rolle spielen.

Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten der 1,3-disubstituierten (Prop-2-ynyliden)bicyclen **2** sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Signalzuordnung wurde durch die Aufnahme von COSY-, HETCOR-, HMBC-, NOESY- und  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sichergestellt. Das Norbornangerüst der Verbindungen **2** weist fünf nicht-äquivalente Kohlenstoffatome (C1, C4, C2/C6, C3/C5, C7) auf. Für **2a** wurde durch ein NOESY-NMR-Spektrum (Kern-Overhauser-Effekt des Brückenkopfprotons H4 zu den Protonen der Phenylgruppe) die relative Position des Propinylidensubstituenten in Bezug auf die beiden (nicht-äquivalenten) Hälften des Norbornan-Gerüsts (C1 C2C3 und C4C5C6) bestimmt.

Die beiden H-Atome an den Brückenköpfen C1 und C4 der Norbornanverbindungen **2a–d** ergeben in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bedingt durch die Kopplung zu den beiden vicinalen exoständigen H-Atomen Triplets ( $^3J(\text{H},\text{H}_{\text{exo}}) = 4,1–4,4$  Hz). Im Falle von **2d** wurde die spektrale Auflösung soweit erhöht ( $0,1–0,3$  Hz/Punkt), daß eine weitere Signalaufspaltung zu erkennen war und die Kopplungskonstante  $^3J(\text{H},\text{H}_{\text{endo}})$  zu  $0,3$  Hz abgeschätzt werden konnte, was in guter Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur steht [10]. Die Größe beider Kopplungskonstanten genügt gut der Karplus-Beziehung. Die hohe s-Elektronendichte in den C–H-Bindungen der Brückenköpfe kommt in den sehr hohen  $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstanten ( $143–147$  Hz) zum Ausdruck. Ähnliche Werte sind in Norbornanen, Norbornenen und Norbornadienen gefunden worden [11].

Das Bicyclo[3.2.1]octan-Derivat **5a** stimmt in allen wesentlichen NMR-Parametern mit der homologen Norbornanverbindung **2a** überein. Die auffälligsten Unterschiede sind die etwas tieffeldverschobenen Signale der Brückenkopf-CH-Gruppen ( $\Delta\delta_{\text{C}}$  ca.  $1–2$  ppm,

**Tab. 3** Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten der disubstituierten (Prop-2-ynyliden)bicyclen **2** und **5a** ( $\delta$  in ppm).

		<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>	<b>5a</b>
$\delta_{\text{C}}^{\text{a)}$	C <sup>1</sup> H	40,05	38,34	38,34	38,34	42,03
		(146,6)	(145,5)	(145,5)	(145,5)	(139,6)
	C <sup>4</sup> H	37,00	35,43	35,62	35,64	38,29 <sup>c)</sup>
		(145,6)	(143,6)	(145,5)	(144,5)	(139,6)
	C7=	161,29	154,78	156,26	156,21	163,03 <sup>d)</sup>
	=C1(R)–C2≡	108,55	112,72	106,62	106,71	109,62
	=C1(R)–C2≡	89,54	78,68	80,55	80,62	89,98
$\delta_{\text{H}}^{\text{b)}$	≡C3–R	88,55	93,76	88,20	88,29	90,02
	C <sup>1</sup> H	3,03	2,70	2,70	2,70	3,31–3,36
		(4,4)	(4,3)	(4,3)	(4,3)	
	C <sup>4</sup> H	2,83	2,61	2,55	2,54	2,91–2,97 <sup>c)</sup>
		(4,2)	(4,2)	(4,1)	(4,2)	

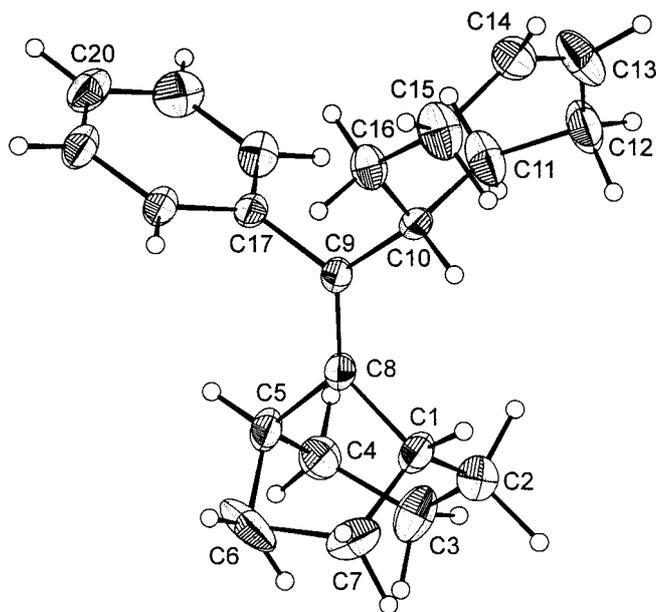
<sup>a)</sup> In Klammern  $^1J(\text{C},\text{H})$  in Hz. <sup>b)</sup> In Klammern  $^3J(\text{H},\text{H}_{\text{exo}})$  in Hz. <sup>c)</sup> **5a**: C<sup>5</sup>H. <sup>d)</sup> **5a**: C<sup>8</sup>.

<sup>2)</sup> Hier und nachfolgend sind die Werte für die beiden symmetrieunabhängigen Moleküle durch einen Schrägstrich getrennt hintereinander aufgeführt.

$\Delta\delta_{\text{H}}$  ca. 0,1–0,3 ppm) und die etwas kleineren  $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstanten ( $\Delta J$  ca. 6–7 Hz), was auf geringere Ringspannungen hinweist.

#### Struktur und spektroskopische Charakterisierung der 8-[(Cycloheptenyl)methyliden]bicyclo[3.2.1]octane (**6**)

Die durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von 8-[(Cycloheptenyl)phenylmethyliden]bicyclo[3.2.1]octan **6a** ist in Abb. 2 wiedergegeben. Im Kristall liegen – offenbar in statistischer Verteilung – drei verschiedene Molekülsorten vor, und zwar das Cyclohept-4-enyl-isomer (Doppelbindung C13=C14) sowie zwei Cyclohept-3-enylisomere (Doppelbindung C12=C13 bzw. C14=C15). In Anbetracht dessen ist die Genauigkeit der Strukturanalyse, bei der alle H-Atome frei verfeinert werden konnten, als gut einzuschätzen [ $R1 = 0,0722$  (beob.);  $wR2 = 0,1832$  (alle Daten)].



**Abb. 2** Molekülstruktur der Doppelbindungsisomeren 8-[(Cyclohept-4- und 8-[(Cyclohept-3-enyl)phenylmethyliden]bicyclo[3.2.1]octan (**6a**). Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): C8–C9 1,330(4), C9–C10 1,520(3), C9–C17 1,510(3), C10–C11 1,522(5), C10–C16 1,517(4), C11–C12 1,525(5), C15–C16 1,511(4), C12–C13 1,407(6), C14–C15 1,404(5), C13–C14 1,384(6); C1–C8–C5 102,7(2), C10–C9–C17 116,6(2), C10–C11–C12 115,7(3), C11–C12–C13 118,7(3), C12–C13–C14 127,4(3), C13–C14–C15 127,1(3), C14–C15–C16 120,8(3), C15–C16–C10 116,7(3), C16–C10–C11 113,0(3).

Das olefinische System (C1, C5, C8, C9, C10, C17) ist fast planar (größte Abweichung für C5: 0,017(4) Å). Der Phenylring (C17–C22) steht auf dieser Ebene fast senkrecht (84,9(1)°), so daß konjugative  $\pi$ -Wechselwirkungen auszuschließen sind. Der Winkel C1–C8–C5 ist

mit 102,7(2)° deutlich kleiner als für ein  $sp_2$ -hybridisiertes C-Atom erwartet wird (120°), aber doch um 5,2° größer als in der Norbornanverbindung **2a**. Legt man die Bindungslängen im Cycloheptenylring zugrunde, läßt sich ein Verhältnis vom Cyclohept-4-enylisomer zu den beiden Cyclohept-3-enyl-isomeren von ca. 1 : 2 abschätzen.

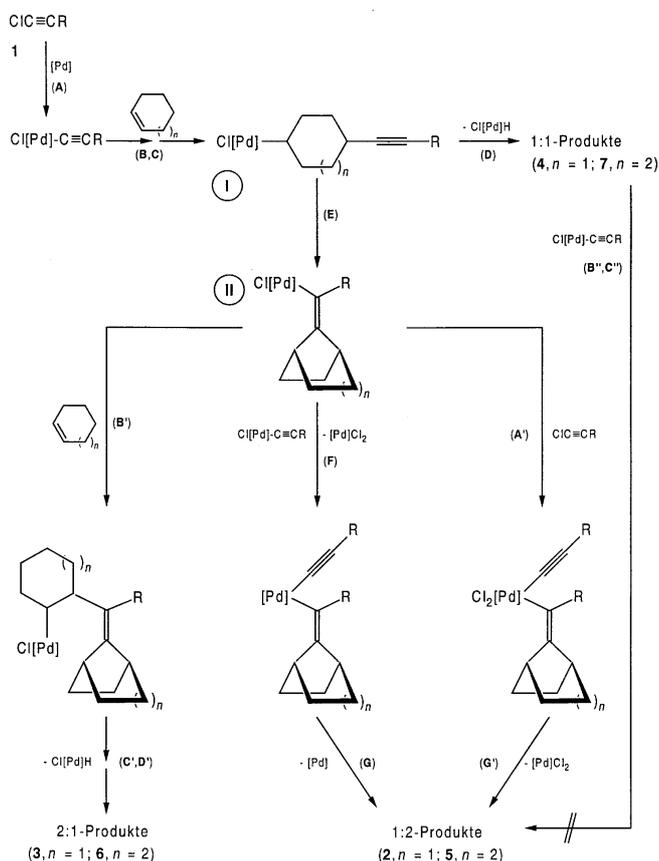
Wegen der freien Drehbarkeit um C9–C10 sind in Lösung die beiden Cyclohept-3-enyl-isomeren nicht zu unterscheiden. Da das Cyclohept-4-enyl-isomer zwei und das Cyclohept-3-enyl-isomer drei Chiralitätszentren aufweisen, ergeben sich sehr komplexe NMR-Spektren, die nur partiell ausgewertet werden konnten. So können bei **6a** drei Isomere unterschieden werden (**6a'**, **6a''**, **6a'''**). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen die Signale von zwei Isomeren (**6a''**, **6a'''**) sehr eng beieinander und sind von ungefähr gleicher Intensität. Das legt die Vermutung nahe, daß es sich um Diastereomere handelt, die in etwa gleicher Konzentration vorliegen. Die Signale des dritten Isomers **6a'** weichen stärker ab und sind von geringerer Intensität. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Signalzuordnung über HETCOR-NMR-Experiment) läßt sich ein Verhältnis **6a'** : **6a''** : **6a'''** ca. 1 : 1,5 : 1,5 ableiten. Unter Berücksichtigung des Ergebnisses der Röntgenkristallstrukturanalyse könnte es sich somit bei **6a'** um das Cyclohept-4-enyl-isomer handeln.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wird die bicyclische Struktur der Verbindungen durch die charakteristischen Signale der Brückenkopf-CH-Gruppen (C<sup>1</sup>H, C<sup>5</sup>H) bei  $\delta_{\text{C}} = 37,05$ –38,85 ppm und  $\delta_{\text{H}} = 2,02$ –3,01 ppm belegt. Charakteristisch sind in den  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die um mindestens 10 Hz größeren  $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstanten (134–139 Hz) als die der restlichen cycloaliphatischen CH-Gruppen. Die beiden olefinischen C-Atome sind als quartäre C-Atome leicht zu identifizieren (C8 =:  $\delta_{\text{C}} = 143,70$ –146,90 ppm; =C(cyclo-C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)R:  $\delta_{\text{C}} = 129,73$ –135,32 ppm). Das zum Bicyclus gehörende Methyliden-C-Atom (C8) ist charakteristisch tieffeldverschoben. Tertiäre C-Atome im olefinischen Bereich geben den Cycloheptenylsubstituenten zu erkennen (–CH=CH–:  $\delta_{\text{C}} = 131,30$ –132,65; –CH=CH–:  $\delta_{\text{H}} = 5,71$ –5,86 ppm). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6b** treten bei einigen Signalen Signalverbreiterungen auf, die nicht auf eine Zersetzung der Substanz zurückzuführen sind und nur eine unvollständige Identifizierung zulassen.

#### Mechanismus der Reaktion

Es kann davon ausgegangen werden, daß die regulären Heck-Produkte **4** und **7** in einem Reaktionszyklus gebildet werden, dem eine oxidative Addition des Chloralk-1-ins **1** an den Pd(0)-Katalysatorkomplex (**A**), Koordination und Insertion des Cycloolefins (**B**), Isomerisierung (**C**) zur Zwischenstufe **I** sowie eine  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung (**D**) und baseninduzierte Abspaltung

von HCl aus Cl-[Pd]-H unter Rückbildung des Pd(0)-Komplexes zugrunde liegt (Schema 3) [1]. Es ist bekannt, daß sich 1-Chlor-2-phenylacetylen mit Palladium(0)-Komplexen unter oxidativer Addition zu Alkynylpalladium(II)-Komplexen umsetzt (Reaktionsschritt A) [12]. Palladiumkatalysierte Doppelbindungsisomerisierungen (C) sind zahlreich beschrieben [13].



**Schema 3** Zum Mechanismus der Heck-Reaktion mit 1-Chloralk-1-inen. R = Ph **a**, *c*-Hex **b**, *n*-Bu **c**, *n*-Oct **d**. Die eckigen Klammern deuten die Ligandensphäre von Pd an.

Die bicyclischen Verbindungen **2/5** und **3/6** sollten ausgehend von der Zwischenstufe **I** durch intramolekulare Insertion der Dreifachbindung in die Pd-C-Bindung (**E**) gebildet werden (Schema 3). Die Palladiumalkenylverbindung **II** kann nicht unter  $\beta$ -Wasserstoffeliminierung reagieren, weil entweder keine  $\beta$ -H-Atome vorhanden sind (R = Ph) oder diese aus stereoelektronischen Gründen nicht zur  $\beta$ -H-Eliminierung neigen (R = *c*-Hex, *n*-Bu, *n*-Oct). Ausgehend von **II** läßt sich die Bildung der 2:1-Bicyclen **3/6** zwanglos durch Insertion des Olefins in die Pd-C-Bindung (**B'**) gefolgt von Isomerisierungen (**C'**) und  $\beta$ -H-Eliminierung (**D'**) verstehen.

Für die Bildung der 1:2-Bicyclen **2/5** kommen zwei plausible Wege in Betracht: a) Reaktion von **II** mit Cl-[Pd]-C≡CR im Sinne einer Transmetallierung (**F**), die möglicherweise über einen Vierzentrenübergangszustand verläuft [14], und nachfolgender reduktiver Eli-

minierung (**G**). b) Oxidative Addition des Chloralkins **1** an **II** unter Bildung einer Palladium(IV)-Zwischenverbindung (**A'**) [15] und nachfolgender reduktiver Eliminierung (**G'**). Das bei beiden Reaktionen gebildete Palladiumchlorid muß zur katalytisch aktiven Pd(0)-Verbindung reduziert werden, um den Katalysezyklus zu schließen. Da Umsetzungen von 4-(Phenylethynyl)cyclohexen sowie von 5- und 4-(Phenylethynyl)cyclohepten mit ClC≡CPh (**1a**) nicht zu den Bicyclen **2a/5a** führten, scheint es ausgeschlossen, daß diese aus den regulären Heck-Produkten gemäß **B''** und **C''** (Schema 3) gebildet werden.

Neben den regulären Heck-Produkten **4/7** entstehen auch partiell hydrierte Derivate. Die Hydrierung der Dreifach- zur Doppel- und/oder Einfachbindung verläuft in Anwesenheit von H-Donoren wahrscheinlich auch palladiumkatalysiert [16]. Als Primärprodukt entsteht prinzipiell ein (*Z*)-Alken, das nachfolgend ebenfalls palladiumkatalysiert zum (*E*)-Alken isomerisieren bzw. weiter zum entsprechenden Alkan hydriert werden kann. Es sind Beispiele beschrieben, wo der Wassergehalt den Verlauf derartiger Hydrierungen maßgeblich beeinflusst [16].

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren sind, sofern nichts anderes vermerkt ist, in CDCl<sub>3</sub> (Referenz: CHCl<sub>3</sub>  $\delta$ /ppm = 7,24; CCl<sub>3</sub>  $\delta$ /ppm = 77,00) an Varian-Spektrometern (Gemini 2000, Unity 500) gemessen worden. Die <sup>1</sup>H-gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit der "gated-decoupler"-Technik aufgenommen. Gaschromatographische Untersuchungen wurden an einem Gaschromatographen CP9000 (Chrompack) vorgenommen. Für die GC/MS-Untersuchungen stand ein Gaschromatograph 5890 (Serie II) in Verbindung mit einem Massenspektrometer 5972 (Hewlett-Packard) zur Verfügung. An einem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer AMD 402 (AMD INTECTRA GmbH) wurden die MS-Untersuchungen durchgeführt. Die IR-Spektren der festen Substanzen wurden an einem MATTSON 5 000 FTIR Spektrometer mit Cäsiumiodid-Strahlteiler gemessen. Flüssigkeiten wurden als Kapillar-IR oder als Chloroformlösung an einem BRUKER IFS 25 Spektrometer vermessen. Zur chromatographischen Reinigung (PTLC) der Verbindungen wurde ein Chromatron 8924 (Harrison Research) mit zentrifugal beschleunigter Dünnenschichtplatte eingesetzt.

Für die Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ist die übliche Schlenk-Technik angewendet worden. Lösungsmittel, Cyclohexen und DMF sind vor Gebrauch destilliert worden. ClC≡CPh (**1a**) [17], ClC≡C(*c*-Hex) (**1b**) [18] und ClC≡C(*n*-Bu) (**1c**) [18] sind nach Literaturvorschriften erhalten worden. ClC≡C(*n*-Oct) (**1d**) ist analog zu **1b/1c** [18] her-

gestellt worden. Alle 1-Chloralk-1-ine wurden unter Argon und Lichtausschluß bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert.

**1b:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm} = 1,22\text{--}1,34$  (m, 3H;  $\text{C}^5\text{HH}$ ,  $\text{C}^6\text{HH}$ ,  $\text{C}^7\text{HH}$ ),  $1,37\text{--}1,46$  (m, 2H;  $\text{C}^4\text{HH}$ ,  $\text{C}^8\text{HH}$ ),  $1,46\text{--}1,54$  (m, 1H;  $\text{C}^6\text{HH}$ ),  $1,63\text{--}1,72$  (m, 2H;  $\text{C}^5\text{HH}$ ,  $\text{C}^7\text{HH}$ ),  $1,72\text{--}1,80$  (m, 2H;  $\text{C}^4\text{HH}$ ,  $\text{C}^8\text{HH}$ ),  $2,31\text{--}2,38$  (m, 1H;  $\text{C}^3\text{H}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm} = 24,76$  (C5, C7),  $25,79$  (C6),  $29,27$  (C3),  $32,39$  (C4, C8),  $57,21$  (C1; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : d,  $^3J(\text{C,H}) = 5,2$  Hz),  $73,57$  (C2). – IR (kapillar):  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2231$  (w;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ). – MS:  $m/z$  (%)  $144$  (2) [M + 2],  $143$  (1) [M + 1],  $142$  (6) [M<sup>+</sup>],  $107$  (25) [M –  $^{35}\text{Cl}$ ],  $91$  (38),  $79$  (100),  $77$  (39),  $67$  (24),  $65$  (39),  $51$  (48). **1d:** Kp. (9,6 Torr)  $84\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 63%, Reinheit (GC) > 99%. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm} = 0,87$  (t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 6,9$  Hz;  $\text{C}^{10}\text{H}_3$ ),  $1,19\text{--}1,32$  (m, 8H;  $\text{C}^6\text{H}_2$ ,  $\text{C}^7\text{H}_2$ ,  $\text{C}^8\text{H}_2$  und  $\text{C}^9\text{H}_2$ ),  $1,32\text{--}1,40$  (m, 2H;  $\text{C}^5\text{H}_2$ ),  $1,48$  (quin., 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7,3$  Hz;  $\text{C}^4\text{H}_2$ ),  $2,14$  (t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7,1$  Hz;  $\text{C}^3\text{H}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm} = 13,94$  (C10),  $18,66$  (C3),  $28,32$  (C4),  $28,73$  (C5),  $22,57/28,98/29,09/31,76$  (C6, C7, C8, C9),  $56,89$  (C1; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : t,  $^3J(\text{C,H}) = 5,5$  Hz),  $69,74$  (C2). – IR (kapillar):  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2244$  (w;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ). – MS:  $m/z$  (%)  $157$  (0,01) [M – Methyl],  $137$  (2) [Decinyl],  $115$  (13) [Chlorhexinyl],  $101$  (11) [Chlorpentinyl],  $95$  (19) [Heptinyl],  $81$  (47) [Hexinyl],  $67$  (41) [Pentinyl],  $55$  (71),  $41$  (100).

#### Umsetzung von Cyclohexen und Cyclohepten mit 1-Chloralk-1-inen (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

##### a) Ohne präparative Isolierung der Reaktionsprodukte

Cyclohexen bzw. -hepten (1 – 15 mmol) und 1-Chloralk-1-in (1,0 mmol) sind in DMF (2 ml) mit dem Katalysatorgemisch (0,050 mmol [Pd(OAc)<sub>2</sub>], entspricht 5 mol-% bezogen auf das 1-Chloralk-1-in; 1,0 mmol [NBzEt<sub>3</sub>]Cl; 3,0 mmol NaO<sub>2</sub>CH) unter Verwendung von Biphenyl bzw. Naphthalin (0,5 mmol) als innerer GC-Standard unter anaeroben Bedingungen bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  umgesetzt worden. Nach Ablauf der Reaktion (2–4 Tage) wurde Wasser (20 ml) zugesetzt, der Niederschlag abfiltriert und gründlich mit Diethylether (2 × 20 ml) gewaschen. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Die getrocknete (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) organische Phase ist nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum gaschromatographisch untersucht worden. Jeder Versuch wurde mindestens zweimal durchgeführt, so daß den Umsätzen (GC) zumindest Doppelbestimmungen zugrunde liegen. Die Produktidentifizierung erfolgte gaschro-

matographisch unter Zuhilfenahme von Vergleichssubstanzen und/oder durch GC/MS-Untersuchungen.

##### b) Mit präparativer Isolierung der Reaktionsprodukte

Der fünffache Ansatz (ohne Zusatz von Biphenyl/Naphthalin) ist wie zuvor beschrieben aufgearbeitet worden, wobei alle leichtflüchtigen Komponenten bei  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vakuum (0,01 Torr) gründlich entfernt worden sind. Das verbleibende ölige Reaktionsprodukt wurde in *n*-Hexan aufgenommen und am Chromatotron an Kieselgel (gipshaltiges Kieselgel 60 PF<sub>254</sub>; Merck; 4 mm Schichtdicke) mit *n*-Hexan als mobiler Phase in mehrere Fraktionen getrennt. Jede Fraktion ist gaschromatographisch analysiert worden. Gleichartige Fraktionen wurden vereinigt, und durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum ist schließlich die reine Substanz isoliert worden (Tabelle 4). Die isolierten Produkte wurden unter Argon und Lichtausschluß bei  $-20$  bzw.  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Keine der Umsetzungen wurde in Bezug auf die Ausbeute der isolierten Produkte optimiert. Den Signalzuordnungen in den NMR-Spektren liegen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -APT-, COSY-, HETCOR- und  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und teilweise auch HMBC- und NOESY-NMR-Spektren zugrunde.

##### 7-(1,3-Diphenylprop-2-ynyliden)bicyclo[2.2.1]heptan (2a)

Farbloser Feststoff. *Fp.*  $80\text{--}81\text{ }^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta/\text{ppm} = 1,41\text{--}1,59$  (m, 4H; H<sub>2</sub><sup>endo</sup>, H<sub>3</sub><sup>endo</sup>, H<sub>5</sub><sup>endo</sup>, H<sub>6</sub><sup>endo</sup>),  $1,68\text{--}1,82$  (m, 2H; H<sub>3</sub><sup>exo</sup>, H<sub>5</sub><sup>exo</sup>),  $1,82\text{--}1,94$  (m, 2H; H<sub>2</sub><sup>exo</sup>, H<sub>6</sub><sup>exo</sup>),  $2,83$  (t, 1H,  $^3J(\text{H,H}_{\text{exo}}) = 4,2$  Hz; C<sup>4</sup>H),  $3,03$  (t, 1H,  $^3J(\text{H,H}_{\text{exo}}) = 4,4$  Hz; C<sup>1</sup>H),  $7,24\text{--}7,34$  (m, 4H; 1- und 3-Ph: je 1H<sub>p</sub>, 3-Ph: 2H<sub>m</sub><sup>3</sup>),  $7,34\text{--}7,40$  (m, 2H; 1-Ph: 2H<sub>m</sub>),  $7,44\text{--}7,52$  (m, 4H; 1- und 3-Ph: je 2H<sub>o</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta/\text{ppm} =$  Bicyclo[2.2.1]heptan:  $28,30$  (C2, C6),  $29,02$  (C3, C5),  $37,00$  (C4; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : md,  $^1J(\text{C,H}) = 146,6$  Hz),  $40,05$  (C1; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : md,  $^1J(\text{C,H}) = 145,6$  Hz),  $161,29$  (C7); Prop-2-ynyliden:  $88,55$  (C3; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : t,  $^3J(\text{C,H}) = 5,0$  Hz),  $89,54$  (C2),  $108,55$  (C1); Phenyl:  $124,03$  (3-Ph: C<sub>i</sub>; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : t,  $^3J(\text{C,H}) = 8,0$  Hz),  $126,81/127,63$  (1- und 3-Ph: C<sub>p</sub>; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : td,  $^1J(\text{C,H}) = 159,7$  Hz/160,6 Hz,  $^3J(\text{C,H}) = 7,5$  Hz/7,5 Hz),  $128,02$  (1-Ph: C<sub>m</sub><sup>3</sup>); gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : dd,  $^1J(\text{C,H}) = 160,4$  Hz,  $^3J(\text{C,H}) = 7,4$  Hz),  $128,17$  (3-Ph: C<sub>m</sub>; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : dd,  $^3J(\text{C,H}) = 7,9$  Hz),  $128,47/131,40$  (1- und 3-Ph: C<sub>o</sub>),  $139,07$  (1-Ph: C<sub>i</sub>; gated  $^{13}\text{C-NMR}$ : t,  $^3J(\text{C,H}) = 8,0$  Hz). – IR (KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2202$  (w;  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ),  $1645$  (w;  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ). – MS:  $m/z$  (%)  $285$  (22) [M + 1],  $284$  (100) [M<sup>+</sup>],

**Tab. 4** Umsetzungen von Cyclohexen und Cyclohepten mit 1-Chloralk-1-inen **1** unter Isolierung der Reaktionsprodukte

Nr.	= : ≡ <sup>a)</sup>	<i>t</i> in d	Prod.	TL <sup>b)</sup>	Reinheit (GC) in %	Ausbeute GC in mol-%	Ausbeute isol. in mg (mol-%)
3 <sup>c)</sup>	15 : 1	2	<b>2a</b>	3	> 97	18	90,4 (13)
4 <sup>c)</sup>	15 : 1	2	<b>2b</b>	1	> 93	12	82,5 (11)
5 <sup>c)</sup>	15 : 1	2	<b>2c</b>	3	> 85	7	14,6 (2)
6 <sup>c)</sup>	15 : 1	3	<b>2d</b>	2	> 93	9	63,0 (7)
2 <sup>d)</sup>	3 : 1	4	<b>5a</b>	1	> 99	24	62,3 (8)
			<b>6a</b>	2	> 97	15	164,2 (11)
4 <sup>d)</sup>	15 : 1	4	<b>6b</b>	1	> 95	70	795,6 (53)
5 <sup>d)</sup>	15 : 1	4	<b>6c</b>	1	> 95	42	448,1 (33)
7 <sup>d)</sup>	15 : 1	4	<b>6d</b>	2	> 98	54	412,9 (25)

<sup>a)</sup> Cycloalken : **1**. <sup>b)</sup> Anzahl der Trennungsläufe auf dem Chromatotron. <sup>c)</sup> Tabelle 1. <sup>d)</sup> Tabelle 2.

<sup>3)</sup> In [9] sind irrtümlich C<sub>o</sub>H und C<sub>m</sub>H vertauscht.

283 (22) [M – 1], 256 (50) [M – Ethylen], 255 (63) [M – Ethyl].

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub> Gef.: C 92,54 H 6,85  
(284,41) Ber.: C 92,91 H 7,09.

7-[1,3-Di(cyclohexyl)prop-2-ynylidene]bicyclo[2.2.1]heptan (2b)

Oranges Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm = 1,09–1,21 (m, 1H; 1-*c*-Hex: C<sup>4</sup>H<sub>HH</sub>), 1,21–1,40 (m, 9H; H<sub>2</sub><sup>endo</sup>, H<sub>3</sub><sup>endo</sup>, H<sub>5</sub><sup>endo</sup>, H<sub>6</sub><sup>endo</sup>, 1-*c*-Hex: 4C<sup>3/5</sup>H<sub>HH</sub>, 3-*c*-Hex: C<sup>4</sup>H<sub>HH</sub>), 1,41–1,60 (m, 9H; H<sub>3</sub><sup>exo</sup>, H<sub>5</sub><sup>exo</sup>, 3-*c*-Hex: C<sup>4</sup>H<sub>HH</sub>, 1-*c*-Hex: 3H von C<sup>2</sup>H<sub>2</sub> und 3H von C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1,60–1,68 (m, 3H; H<sub>2</sub><sup>exo</sup>, H<sub>6</sub><sup>exo</sup>, 1-*c*-Hex: C<sup>4</sup>H<sub>HH</sub>), 1,68–1,77 (m, 4H; 1-*c*-Hex: je 1H C<sup>3</sup>H<sub>HH</sub>, je 1H C<sup>5</sup>H<sub>HH</sub>), 1,77–1,85 (m, 2H; 1-*c*-Hex: 1H von C<sup>2</sup>H<sub>HH</sub> und 1H von C<sup>6</sup>H<sub>HH</sub>), 2,14–2,21 (m, 1H; 1-*c*-Hex: C<sup>1</sup>H), 2,52 (m, 1H; 3-*c*-Hex: C<sup>1</sup>H), 2,61 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H,H<sub>exo</sub>) = 4,2 Hz; C<sup>4</sup>H), 2,70 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H,H<sub>exo</sub>) = 4,3 Hz; C<sup>1</sup>H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm = Bicyclo[2.2.1]heptan: 28,35 (C2, C6), 29,24 (C3, C5), 35,43 (C4; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 143,6 Hz), 38,34 (C1; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 145,5 Hz), 154,78 (C7); Prop-2-ynyliden: 78,68 (C2), 93,76 (C3), 112,72 (C1); Cyclohexyl: 24,75 (3-*c*-Hex: C3, C5), 25,90 (1-*c*-Hex: C4), 25,98 (3-*c*-Hex: C4), 26,37 (1-*c*-Hex: C3, C5), 29,67 (3-*c*-Hex: C1), 32,21/33,06 (1- und 3-*c*-Hex: C2, C6), 41,26 (1-*c*-Hex: C1; gated <sup>13</sup>C-NMR: <sup>1</sup>J(C,H) = 126,2 Hz). – IR (kapillar): ν/cm<sup>-1</sup> = 2209/2174 (w; ν(C≡C)), 1669 (w; ν(C=C)). – MS: *m/z* (%) 298 (2) [M + 2], 297 (16) [M + 1], 296 (63) [M<sup>+</sup>], 268 (8) [M – Ethen].

C<sub>22</sub>H<sub>32</sub> Gef.: C 88,63 H 10,59  
(296,50) Ber.: C 89,12 H 10,88.

7-[1-Butylhept-2-ynylidene]bicyclo[2.2.1]heptan (2c)

Gelbes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm = 0,88<sup>4)</sup> (t, 3H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,4 Hz; Hep-2-ynyliden: C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 0,91<sup>4)</sup> (t, 3H; <sup>3</sup>J(H,H) = 7,2 Hz; 1-Butyl: C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>), 1,19–1,39 (m, 6H; H<sub>2</sub><sup>endo</sup>, H<sub>3</sub><sup>endo</sup>, H<sub>5</sub><sup>endo</sup>, H<sub>6</sub><sup>endo</sup>, Hept-2-ynyliden: C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>), 1,39–1,47 (m, 4H; 1-Butyl: C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1,47–1,55 (m, 2H; Hept-2-ynyliden: C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 1,55–1,60 (m, 2H; H<sub>3</sub><sup>exo</sup>, H<sub>5</sub><sup>exo</sup>), 1,60–1,67 (m, 2H; H<sub>2</sub><sup>exo</sup>, H<sub>6</sub><sup>exo</sup>), 2,07 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,4 Hz; 1-Butyl: C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), 2,29 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,0 Hz; Hept-2-ynyliden: C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 2,55 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H,H<sub>exo</sub>) = 4,1 Hz; C<sup>4</sup>H), 2,77 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H,H<sub>exo</sub>) = 4,2 Hz; C<sup>1</sup>H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm = Bicyclo[2.2.1]heptan: 28,43 (C2, C6), 29,10 (C3, C5), 35,62 (C4; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 145,5 Hz), 38,34 (C1; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 145,5 Hz), 156,26 (C7); Hept-2-ynyliden: 13,87 (C7), 19,03 (C4), 21,91 (C6), 31,20 (C5), 80,55 (C2), 88,20 (C3), 106,62 (C1); 1-Butyl: 13,51 (C4), 21,87 (C3), 31,02 (C2), 33,11 (C1). – IR (kapillar): ν/cm<sup>-1</sup> = 2218/2174 (w; ν(C≡C)). – MS: *m/z* (%) 245 (9) [M + 1], 244 (46) [M<sup>+</sup>], 215 (20) [M – Ethyl], 187 (100) [M – Butyl].

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub> Gef.: C 87,89 H 11,25  
(244,43) Ber.: C 88,45 H 11,55.

7-[1-Octylundec-2-ynylidene]bicyclo[2.2.1]heptan (2d)

Oranges Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm = 0,84–0,89 (2 t, gegeneinander um 0,002 ppm verschoben, 6H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,0 Hz; Undec-2-ynyliden: C<sup>11</sup>H<sub>3</sub>, 1-Octyl: C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 1,17–1,34 (m, 22H; H<sub>2</sub><sup>endo</sup>, H<sub>3</sub><sup>endo</sup>, H<sub>5</sub><sup>endo</sup>, H<sub>6</sub><sup>endo</sup>, 9CH<sub>2</sub>), 1,34–1,43 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1,43–1,49 (m, 2H; 1-Oct: C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 1,49–1,53 (m, 2H;

Undec-2-ynyliden: C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>), 1,53–1,59 (m, 2H; H<sub>3</sub><sup>exo</sup>, H<sub>5</sub><sup>exo</sup>), 1,59–1,67 (m, 2H; H<sub>2</sub><sup>exo</sup>, H<sub>6</sub><sup>exo</sup>), 2,06 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,4 Hz; 1-Octyl: C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), 2,28 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7,0 Hz; Undec-2-ynyliden: C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 2,54 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H,H<sub>exo</sub>) = 4,2 Hz; C<sup>4</sup>H), 2,70 (t, 1H, <sup>3</sup>J(H,H<sub>exo</sub>) = 4,3 Hz; C<sup>1</sup>H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm = Bicyclo[2.2.1]heptan: 28,44 (C2, C6), 29,11 (C3, C5), 35,64 (C4; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 144,5 Hz), 38,34 (C1; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 145,5 Hz), 156,21 (C7); Undec-2-ynyliden: 13,98 (C11<sup>5)</sup>), 19,34 (C4), 29,06 (C5), 80,62 (C2), 88,29 (C3), 106,71 (C1); 1-Octyl: 13,98 (C8<sup>5)</sup>), 28,79 (C2<sup>6)</sup>), 33,38 (C1); restliche CH<sub>2</sub>: 22,60 (2CH<sub>2</sub>), 28,79), 28,91, 29,04, 29,19, 29,27, 29,43, 31,78, 31,87. – IR (CHCl<sub>3</sub><sup>6)</sup>): ν/cm<sup>-1</sup> = 2254/2177 (w; ν(C≡C)). – MS: *m/z* (%) 357 (10) [M + 1], 356 (34) [M<sup>+</sup>], 299 (7) [M – Butyl], 285 (8) [M – Pentyl], 271 (15) [M – Hexyl], 259 (20), 243 (47) [M – Octyl].

C<sub>26</sub>H<sub>44</sub> Gef.: C 87,01 H 12,13  
(356,64) Ber.: C 87,56 H 12,44.

8-(1,3-Diphenylprop-2-ynylidene)bicyclo[3.2.1]octan (5a)

Gelbes Öl (farbloser Feststoff aus *n*-Pentan). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 1,54–1,61 (m, 1H; C<sup>3</sup>H<sub>HH</sub>), 1,61–1,74 (m, 4H; CH<sub>H</sub> zu 26,07, CH<sub>H</sub> zu 35,85, CH<sub>2</sub> zu 27,58), 1,74–1,93 (m, 5H; C<sup>3</sup>H<sub>HH</sub>, CH<sub>H</sub> zu 26,07, CH<sub>H</sub> zu 35,85, CH<sub>2</sub> zu 35,42), 2,91–2,97 (m, 1H; C<sup>5</sup>H), 3,31–3,36 (m, 1H; C<sup>1</sup>H), 7,24–7,32 (m, 4H; Ph), 7,33–7,38 (m, 2H; Ph), 7,41–7,48 (m, 2H; Ph), 7,44–7,51 (m, 2H; Ph). – <sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm = Bicyclo[3.2.1]octan: 18,16 (C3), 26,07/27,58/35,42/35,85 (C2/C4/C6/C7), 38,29 (C5; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 139,6 Hz), 42,03 (C1; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 139,6 Hz), 163,03 (C8); Prop-2-ynyliden: 89,98 (C2), 90,02 (C3), 109,62 (C1); Phenyl: 124,38 (3-Ph: C<sub>1</sub>), 126,78/127,62 (1-*c*-Ph: C<sub>o</sub>), 128,09/128,25 (1-*c*-Ph: C<sub>m</sub>), 128,65/131,44 (1-*c*-Ph: C<sub>o</sub>), 139,15 (1-Ph: C<sub>i</sub>; gated <sup>13</sup>C-NMR: t, <sup>3</sup>J(C,H) = 7,7 Hz). – IR (kapillar): ν/cm<sup>-1</sup> = 2200 (w; ν(C≡C)). – MS: *m/z* (%) 300 (3) [M + 2], 299 (24) [M + 1], 298 (96) [M<sup>+</sup>], 270 (33) [M – Ethen].

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub> Gef.: C 91,17 H 7,29  
(298,43) Ber.: C 92,57 H 7,43.

8-[(Cyclohept-3/4-enyl)phenylmethylidene]bicyclo[3.2.1]octan (6a)

Farbloser Feststoff (kristallisiert bei 0–5 °C aus *n*-Pentan). *Fp.* 78–80 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ/ppm = 1,16–1,26 (m), 1,31–1,44 (m), 1,44–1,53 (m), 1,53–1,80 (m), 1,89–2,02 (m), 2,02–2,21 (m; C<sup>1</sup>H oder C<sup>5</sup>H), 2,64–2,71 (m; Cycloheptenyl: C<sup>1</sup>H<sup>''</sup>/C<sup>1</sup>H<sup>'''</sup>), 2,72–2,79 (m; Cycloheptenyl: C<sup>1</sup>H<sup>''</sup>), 2,93–3,01 (m; C<sup>1</sup>H oder C<sup>5</sup>H), 5,71–5,74 (m; Cycloheptenyl: C<sup>4</sup>H<sup>''</sup>, C<sup>5</sup>H<sup>''</sup>), 5,74–5,79 (m; Cycloheptenyl: C<sup>3</sup>H<sup>''</sup>, C<sup>4</sup>H<sup>''</sup>, C<sup>3</sup>H<sup>'''</sup>, C<sup>4</sup>H<sup>'''</sup>), 7,01–7,05 (m; H<sub>o</sub>), 7,05–7,09 (m; H<sub>o</sub>''/H<sub>o</sub>'''), 7,16–7,23 (m; H<sub>p</sub>), 7,24–7,28 (m; H<sub>m</sub>''/H<sub>m</sub>'''), 7,28–7,29 (m; H<sub>m</sub>'''). – <sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm = Bicyclo[3.2.1]octan: 37,05/38,85 (je 2CH, (C<sup>1</sup>''/C<sup>1</sup>''')/(C<sup>5</sup>''/C<sup>5</sup>''')); gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 138,1/138,6 Hz), 37,09/38,83 (C1/C5; gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) = 138,1/138,6 Hz), 146,49 (C8'), 146,90 (C8''/C8'''); Phenylmethyliden: 125,72 (C<sub>p</sub>'), 125,80 (C<sub>p</sub>''/C<sub>p</sub>'''), 127,55 (C<sub>m</sub>'), 127,57 (C<sub>m</sub>''/C<sub>m</sub>'''), 129,66 (C<sub>o</sub>'), 129,68 (C<sub>o</sub>''/C<sub>o</sub>'''), 132,18/132,22 (C<sub>i</sub>''/C<sub>i</sub>'''), 132,66 (C<sub>i</sub>'), 142,06/142,02 (C<sub>i</sub>''/C<sub>i</sub>'''), 142,28 (C<sub>i</sub>'); Cyclohept-3/4-enyl: 41,55/41,59 (C<sub>i</sub>''/C<sub>i</sub>''');

<sup>4)</sup> partiell überlagert; <sup>5)</sup> zufällige Isochronie; <sup>6)</sup> zufällige Isochronie.

gated  $^{13}\text{C}$ -NMR: md,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 127,7$  Hz), 47,48 (C1'; gated  $^{13}\text{C}$ -NMR: md,  $^1J(\text{C},\text{H}) = 125,7$  Hz), 131,30, 132,37/132,42, 132,45/132,49 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ); restliche  $\text{CH}_2$  (Cycloheptenyl, Bicyclo[3.2.1]octan): 18,56, 27,11, 27,16, 27,69, 27,72, 27,97, 28,03, 28,61, 28,64, 33,19, 35,26, 35,32, 35,37 (mind.  $2\text{CH}_2$ ), 35,38 (mind.  $2\text{CH}_2$ ), 35,42, 35,47 (mind.  $3\text{CH}_2$ ), 38,13, 38,18. – IR (KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1} = 3017$  (s), 2920 (vs, br), 2862 (vs, br), 2846 (vs, br), 1436 (s), 697 (s, br). – MS:  $m/z$  (%) 293 (6) [M+1], 292 (25) [M<sup>+</sup>], 264 (5) [M – Ethylen], 237 (16) [M – Butenyl].

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}$  Gef.: C 89,73 H 9,07  
(292,47) Ber.: C 90,35 H 9,65.

8-[1-(Cyclohept-3/4-enyl)cyclohexylmethyliden]bicyclo[3.2.1]octan (**6b**)

Farbloser Feststoff (kristallisiert bei 0–5 °C aus Ethanol). *Fp.* 76–78 °C. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta/\text{ppm} = 1,07$ –1,08 (m), 1,18–1,32 (m), 1,32–1,56 (m), 1,56–1,67 (m), 1,67–1,79 (m), 1,98–2,12 (m), 2,12–2,23 (m), 2,79–2,91 (m), 5,74–5,77 (m), 5,80–5,83 (m). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta/\text{ppm} = 18,83$  ( $3\text{CH}_2$ ), 18,85 (mind.  $3\text{CH}_2$ ), 18,88 ( $\text{CH}_2$ ), 24,30 ( $\text{CH}_2$ ), 26,26 ( $3\text{CH}_2$ ), 26,31 ( $2\text{CH}_2$ ), 27,17 (mind.  $2\text{CH}_2$ ), 27,44 ( $\text{CH}_2$ ), 27,50 (mind.  $4\text{CH}_2$ ), 27,57 ( $\text{CH}_2$ ), 27,70 ( $\text{CH}_2$ ), 27,98 ( $\text{CH}_2$ ), 28,52 ( $\text{CH}_2$ ), 28,78 ( $2\text{CH}_2$ ), 28,90 ( $\text{CH}_2$ ), 31,71 ( $\text{CH}_2$ ), 33,74 ( $\text{CH}_2$ ), 33,79 ( $\text{CH}_2$ ), 35,24 ( $2\text{CH}_2$ ), 35,31 ( $\text{CH}_2$ ), 35,49 ( $\text{CH}_2$ ), 35,55 ( $3\text{CH}_2$ ), 35,64 ( $\text{CH}_2$ ), 36,89 ( $\text{CH}_2$ ), 38,10 (mind.  $2\text{CH}$ ; gated  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $^1J(\text{C},\text{H}) = 134,4$  Hz), 38,42 (CH), 38,47 (mind.  $2\text{CH}$ ), 131,93 (mind.  $3\text{CH}$ ), 132,34 (CH), 132,54 (mind.  $2\text{CH}$ ), 135,32 ( $\text{C}_{\text{quar}}$ ), 143,70 (evtl.  $2\text{C}_{\text{quar}}$ ), 143,72 (evtl.  $3\text{C}_{\text{quar}}$ ). – IR (KBr):  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2923$  (s), 2360 (s), 2338 (s). – MS:  $m/z$  (%) 300 (2) [M + 2], 299 (15) [M + 1], 298 (62) [M<sup>+</sup>], 215 (95) [M – c-Hex], 203 (28) [M – Cycloheptenyl].

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}$  Gef.: C 87,96 H 11,02  
(298,52) Ber.: C 88,52 H 11,48.

8-[1-(Cyclohept-3/4-enyl)pentyliden]bicyclo[3.2.1]octan (**6c**)

Oranges Öl. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta/\text{ppm} = 0,84$ –0,92 (m; Pentyliden:  $\text{C}^5\text{H}_3$ ), 1,21–1,32 (m; Pentyliden:  $\text{C}^4\text{H}_2$ ), 1,32–1,40 (m;  $\text{C}^7\text{H}_2$ ), 1,40–1,47 (m;  $\text{C}^6\text{HH}$ ), 1,47–1,58 (m;  $\text{C}^6\text{HH}$ ), 1,58–1,70 (m), 1,71–1,86 (m), 1,87–1,98 (m; Cycloheptenyl, Pentyliden:  $\text{C}^2\text{H}_2$ ), 1,98–2,01 (m; Cycloheptenyl), 2,01–2,11 (m), 2,12–2,25 (m; Cycloheptenyl), 2,28–2,37 (m; Cycloheptenyl), 2,39–2,49 (m; Cycloheptenyl:  $\text{C}^1\text{H}$ ), 2,63–2,69 (m;  $\text{C}^1\text{H}$  oder  $\text{C}^5\text{H}$ ), 2,74–2,86 (m;  $\text{C}^1\text{H}$  oder  $\text{C}^5\text{H}$ ), 5,74–5,79 (m; Cycloheptenyl), 5,81–5,84 (m; Cycloheptenyl). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta/\text{ppm} =$  Bicyclo[3.2.1]octan: 18,69 ( $\text{C}^3'/\text{C}^3''$ ), 18,71 ( $\text{C}^3'$ ), 37,25/37,27/37,29 und 37,61/37,63/37,69 ( $\text{C}^1'/\text{C}^1''/\text{C}^1'''$  und  $\text{C}^5'/\text{C}^5''/\text{C}^5'''$ ); gated  $^{13}\text{C}$ -NMR: md,  $^1J(\text{C},\text{H})$  ca. 135/136 Hz), 143,98 ( $\text{C}^8'$ ), 144,34 ( $\text{C}^8''/\text{C}^8'''$ ); Pentyliden: 13,95 ( $\text{C}^5$ ), 23,32/23,35/23,37 ( $\text{C}^4'/\text{C}^4''/\text{C}^4'''$ ), 29,82/29,91 ( $\text{C}^2''/\text{C}^2'''$ ), 129,73/129,85 ( $\text{C}^1''/\text{C}^1'''$ ), 130,26 ( $\text{C}^1'$ ); Cyclohept-3/4-enyl: 28,32/28,43 und 34,70/34,90 ( $\text{C}^2''/\text{C}^2'''$  und  $\text{C}^5''/\text{C}^5'''$ ), 29,60 ( $\text{C}^3'$  oder  $\text{C}^6'$ ), 33,57/33,69/33,76 ( $\text{C}^7'/\text{C}^7''/\text{C}^7'''$ ), 42,43/42,49 ( $\text{C}^1''/\text{C}^1'''$ ); gated  $^{13}\text{C}$ -NMR: md,  $^1J(\text{C},\text{H})$  ca. 127 Hz), 48,68 ( $\text{C}^1'$ ); gated  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $^1J(\text{C},\text{H}) = 125,2$  Hz), 131,60, 132,17/132,25, 132,57/132,62 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ); restliche  $\text{CH}_2$ : 27,14, 27,23, 27,40, 27,46, 27,47, 27,82, 28,77, 32,77, 33,02, 35,15, 35,27, 35,30 (mind.  $3\text{CH}_2$ ), 35,33 (mind.  $2\text{CH}_2$ ), 37,81. – IR (kapillar):  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2951$  (vs), 2927 (vs), 2865 (s), 2849 (s), 1467 (s), 1455 (s), 1446 (s). – MS:  $m/z$  (%) 274 (1) [M + 2], 273 (5) [M + 1], 272 (25) [M<sup>+</sup>], 244 (5) [M – Ethylen], 229 (8) [M – Propyl], 215 (30) [M – Butyl].

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$  Gef.: C 87,57 H 11,59  
(272,48) Ber.: C 88,16 H 11,84.

8-[1-(Cyclohept-3/4-enyl)nonyliden]bicyclo[3.2.1]octan (**6d**)

Oranges Öl. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta/\text{ppm} = 0,83$ –0,91 (2 t, gegeneinander um 0,0035 ppm verschoben,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6,8$  Hz; Nonyli-

**Tab. 5** Kristalldaten sowie Angaben zur Strukturbestimmung von **2a** und **6a**

	<b>2a</b>	<b>6a</b>
Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}$
Molmasse, g mol <sup>-1</sup>	284,38	292,44
Temperatur, K	293(2)	220(1)
Kristallgröße, mm × mm × mm	0,3 × 0,3 × 0,1	0,5 × 0,3 × 0,3
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Z	8	4
a, Å	17,427(3)	6,3348(8)
b, Å	10,015(3)	14,499(2)
c, Å	19,293(4)	19,131(3)
$\beta$ , °	100,44(2)	97,28(1)
V, Å <sup>3</sup>	3311(1)	1743,1(4)
berechnete Dichte $\rho_{\text{ber.}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1,141	1,114
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ , mm <sup>-1</sup>	0,064	0,062
Meßbereich (2 $\theta$ ), °	4,60–48,00	5,14–48,00
Reflexe: gemessen	22591	10912
symmetrieunabhängig	5179 ( $R_{\text{int.}} = 0,1449$ )	2641 ( $R_{\text{int.}} = 0,0407$ )
beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$	2143	2088
Daten/restraints/Parameter	5179/0/397	2641/0/311
R1 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0672	0,0722
wR2 (alle Daten)	0,1829	0,1832
GoF	0,872	1,096
Restelektronendichte max./min., e Å <sup>-3</sup>	0,396/–0,179	0,461/–0,259

den: C<sup>9</sup>H<sub>3</sub>), 1,21–1,33 (m), 1,33–1,40 (m), 1,40–1,46 (m), 1,46–1,58 (m), 1,28–1,71 (m), 1,71–1,86 (m), 1,86–1,98 (m), 1,98–2,02 (m; Cycloheptenyl), 2,02–2,11 (m; Cycloheptenyl), 2,11–2,26 (m; Cycloheptenyl: C<sup>2</sup>HH"/C<sup>2</sup>HH'" oder C<sup>5</sup>HH"/C<sup>5</sup>HH'", C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/C<sup>6</sup>H<sub>2</sub>'), 2,27–2,37 (m; Cycloheptenyl), 2,38–2,50 (m; Cycloheptenyl: C<sup>1</sup>H), 2,62–2,70/2,78–2,87 (m, C<sup>1</sup>H/C<sup>5</sup>H), 5,71–5,80 (m), 5,80–5,86 (m). – <sup>13</sup>C-NMR: δ/ppm = Bicyclo[3.2.1]octan: 18,70 (C<sup>3</sup>/C<sup>3</sup>"'), 18,72 (C<sup>3</sup>'), 37,25/37,27/37,29 und 37,64/37,66/37,69 (C<sup>1</sup>/C<sup>1</sup>"'/C<sup>1</sup>"' und C<sup>5</sup>/C<sup>5</sup>"'/C<sup>5</sup>""); gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) ca. 135/135 Hz), 143,99 (C<sup>8</sup>'), 144,35 (C<sup>8</sup>"'/C<sup>8</sup>""); Nonyliden: 14,00 (C<sup>9</sup>), 129,81/129,92 (C<sup>1</sup>"'/C<sup>1</sup>"'), 130,33 (C<sup>1</sup>'); Cyclohept-3/4-enyl: 28,33/28,44 und 34,71/34,91 (C<sup>2</sup>"'/C<sup>2</sup>"' und C<sup>5</sup>"'/C<sup>5</sup>"'), 28,77/28,79 (C<sup>3</sup>/C<sup>6</sup>'), 42,42/42,48 (C<sup>1</sup>"'/C<sup>1</sup>""); gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) ca. 128 Hz), 48,67 (C<sup>1</sup>'); gated <sup>13</sup>C-NMR: md, <sup>1</sup>J(C,H) ca. 126 Hz), 131,62/131,63, 132,20/132,27, 132,59/132,65 (–CH=CH–); restliche CH<sub>2</sub>-Gruppen: 22,62 (mind. 3CH<sub>2</sub>), 27,14, 27,23, 27,41, 27,46, 27,48, 27,49, 27,83 (2CH<sub>2</sub>), 29,32 (mind. 3CH<sub>2</sub>), 29,48 (mind. 3CH<sub>2</sub>), 29,90, 30,11, 30,22, 30,34, 30,37, 30,39, 31,34, 31,45, 31,53, 31,87 (mind. 3CH<sub>2</sub>), 32,78, 33,03, 35,15, 35,28, 35,32 (2CH<sub>2</sub>), 35,35, 37,82. – IR (kapillar): ν/cm<sup>-1</sup> = 2951 (vs), 2924 (vs), 2863 (vs), 2850 (vs), 1958 (s), 1466 (s), 1454 (s), 1446 (s). – MS: m/z (%) 330 (1) [M + 2], 329 (6) [M + 1], 328 (21) [M<sup>+</sup>], 300 (5) [M – Ethylen], 215 (37) [M – Oct].

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub> Gef.: C 86,94 H 11,90  
(328,59) Ber.: C 87,73 H 12,27.

#### Röntgenkristallstrukturanalyse von **2a** und **6a**

Ein jeweils geeigneter Einkristall wurde auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer unter Verwendung von MoK<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 0,71073 Å, Graphitmonochromator) vermessen. Die Kristalldaten sowie Einzelheiten zur Intensitätsdatensammlung und Strukturverfeinerung sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Beide Datensätze sind aufgrund der geringen μ-Werte nicht absorptionskorrigiert. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden (SHELXS-86), die Verfeinerung erfolgte mit der vollen Matrix gegen F<sup>2</sup> (SHELXL-93) [19]. Kohlenstoffatome wurde anisotrop verfeinert. Bei **2a** wurden die H-Atome aufgrund der Molekülgeometrie lokalisiert und mit dem 1,2-fachen Auslenkungsparameter ihres Bindungspartners in die Verfeinerung einbezogen (riding model). Bei **6a** wurden alle H-Atome frei verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-119098 (**2a**) sowie CSD-119099 (**6a**) angefordert werden.

#### Literatur

- [1] S. Bräse, A. de Meijere in Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH,

- Weinheim 1998, S. 99; W. Cabri, I. Candiani, Acc. Chem. Res. **1995**, 28, 2; A. de Meijere, F. E. Meyer, Angew. Chem. **1994**, 106, 2473; R. F. Heck in Compr. Org. Synthesis (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1991, S. 833
- [2] H. A. Dieck, R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 1133
- [3] T. Jeffery, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 1287; R. C. Larock, B. E. Baker, Tetrahedron Lett. **1988**, 29, 905
- [4] S. Cacchi, A. Arcadi, J. Org. Chem. **1983**, 48, 4236; R. C. Larock, P. L. Johnson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1989**, 1368
- [5] H. A. Dieck, R. F. Heck, unveröffentlichte Ergebnisse; zitiert in R. F. Heck, Org. React. **1982**, 27, 345
- [6] T. Jeffery, Synthesis **1987**, 70
- [7] C.-H. Liu, C.-H. Cheng, M.-C. Cheng, S.-M. Peng, Organometallics **1994**, 13, 1832
- [8] G. C. M. Lee, B. Tobias, J. M. Holmes, D. A. Harcourt, M. E. Garst, J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 9330; C. Amatore, E. Blart, J. P. Genêt, A. Jutand, S. Lemaire-Audoire, M. Savignac, J. Org. Chem. **1995**, 60, 6829
- [9] M. Weigelt, D. Becher, D. Ströhl, C. Bruhn, E. Poetsch, D. Steinborn, Monatsh. Chem. **1998**, 129, 1329
- [10] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, Springer-Verlag, Berlin 1990, 3. Aufl.; R. J. Abraham, J. Fisher, Magn. Reson. Chem. **1985**, 23, 856
- [11] Datenbank SPECINFO, Chemical Concepts GmbH, Weinheim; FIZ Karlsruhe, STN Servicezentrum Karlsruhe.
- [12] J. Burgess, M. E. Howden, R. D. W. Kemmitt, N. S. Sridhara, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1577; G. Mann, D. Baranano, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 9205; M. Weigelt, D. Becher, E. Poetsch, C. Bruhn, D. Steinborn, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- [13] G. W. Parshall, S. D. Ittel, Homogenous Catalysis, Wiley, New York 1992, S. 9; A. C. Albéniz, P. Espinet, Y.-S. Lin, Organometallics **1995**, 14, 2977
- [14] K. Matos, J. A. Soderquist, J. Org. Chem. **1998**, 63, 461
- [15] A. J. Canty, Acc. Chem. Res. **1992**, 25, 83; B. L. Shaw, New J. Chem. **1998**, 22, 77
- [16] B. M. Trost, R. Braslau, Tetrahedron Lett. **1989**, 30, 4657; J. M. Tour, J. P. Cooper, S. L. Pandalwar, J. Org. Chem. **1990**, 55, 3452
- [17] M. Makosza, M. Fedorynski, Roczn. Chem. **1975**, 49, 1779
- [18] R. E. Murray, Synth. Commun. **1980**, 10, 345
- [19] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, SHELXL-93, Programs for Crystal Structure Determinations, Universität Göttingen, Göttingen 1986, 1993

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. Dirk Steinborn  
Institut für Anorganische Chemie  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Kurt-Mothes-Str. 2  
D-06120 Halle

Fax: Internat. code (0)345-5527028

e-Mail: steinborn@chemie.uni-halle.de