

kupfersalz-katalysierte Cyclopropanierung mit Methyl-diazoacetat (4) erhielten wir die siloxy-substituierten Cyclopropane (5) in guten, synthetisch brauchbaren Ausbeuten (Tabelle 1)^[4]. Die in geringer Menge aus Methoxycarbonylcarben gebildeten Dimere – Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester – konnten leicht mittels Filtration durch Aluminiumoxid entfernt werden.

Die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe unter Ringöffnung des Cyclopropanes zu den 1,4-Dicarbonylverbindungen (6) gelingt glatt unter praktisch neutralen Bedingungen mit Fluorid-Ionen^[5]. Am bequemsten läßt sich (6) mit dem leicht herstellbaren Triethylammoniumfluorid^[6] freisetzen. Diese schonende Methode (1 h, 25 °C, Tetrahydrofuran) ermöglichte auch die problemlose Synthese der Aldehydestere (6b-d) und des Alkohols (6h).

Arbeitsvorschrift

(5a): Zu einer auf 90 °C gehaltenen Suspension von Kupfer(II)-pentandionat in 2.00 g (11.6 mmol) (3a) werden in 3 h 1.28 g (12.8 mmol) Methyl-diazoacetat (4) (in 50 ml wasserfreiem Benzol) getropft. Nach dem Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels wird in Pentan aufgenommen und durch eine mit 35 g Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe III) gefüllte Säule filtriert. Beim Einengen des Eluats verbleiben 2.58 g (91%) (5a) als farbloses, NMR-spektroskopisch reines Öl. Kugelrohrdestillation bei 65 °C/0.1 Torr ergibt 2.47 g (87%) analysenreines (5a).

Eingegangen am 24. März 1980 [Z. 573]

- [1] Übersicht: R. V. Stevens, *Acc. Chem. Res.* 10, 193 (1977); S. Danishefsky, *ibid.* 12, 66 (1979); D. Seebach, *Angew. Chem.* 91, 259 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 239 (1979), zit. Lit.
[2] E. Wenkert, *Acc. Chem. Res.* 13, 27 (1980).
[3] G. Stork, P. F. Hudrik, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4462, 4464 (1967); H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmsted, *J. Org. Chem.* 34, 2324 (1969); neue Methoden siehe R. D. Miller, D. R. McKean, *Synthesis* 1979, 730; G. A. Olah, B. G. B. Gupta, S. C. Narang, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* 44, 4272 (1979), zit. Lit.
[4] Bei den Reaktionen von (3a) und (3f) mit Ethyl-diazoacetat wurden nicht die Cyclopropane, sondern direkt die entsprechenden γ -Ketoester erhalten: R. LeGoaller, J.-L. Pierre, C. R. Acad. Sci. Ser. C 276, 193 (1973); die Arbeit enthält keine experimentellen Details.
[5] Erste synthetische Nutzung der hohen Affinität des Fluorid-Ions gegenüber Silicium: E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6190 (1972).
[6] S. Hünig, G. Wehner, *Synthesis* 1975, 180.

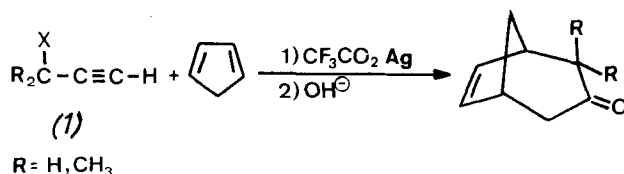
Konkurrenz zwischen [3+4]- und [2+4]-Cycloadditionen von Allenylkationen^[**]

Von Herbert Mayr und Inge K. Halberstadt^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Kationische Cycloadditionen gewinnen für die präparative Chemie zunehmend an Bedeutung. Während [3+4]-Cycloadditionen^[1] von Allylkationen bereits eines der wichtigsten Syntheseprinzipien für siebengliedrige Carbocyclen sind^[2], ist es kürzlich zum ersten Mal gelungen, ein aus einem Vinylderivat erzeugtes Vinylkation in einer [2+2]-Cycloaddition an Cyclohexen zu addieren^[3]. Die Cyclodimerisierung von Acetylenen und Allenen zu Cyclobutanen verläuft ebenfalls über Vinylkationen^[4].

Wir zeigten kürzlich, daß beim Behandeln von Propargylhalogeniden (1) und Cyclopentadien mit äquimolaren Mengen Silbertrifluoracetat [3.2.1]-Bicyclen entstehen, und deu-



teten diese Reaktion durch [3+4]-Cycloaddition intermediärer Allenylkationen^[5].

Wir fanden jetzt, daß sich trisubstituierte Allenylkationen einfacher aus Propargylhalogeniden (3) und katalytischen Mengen Zinkchlorid erzeugen lassen; der Cycloadditionstyp hängt dabei von der Art der Substituenten ab.

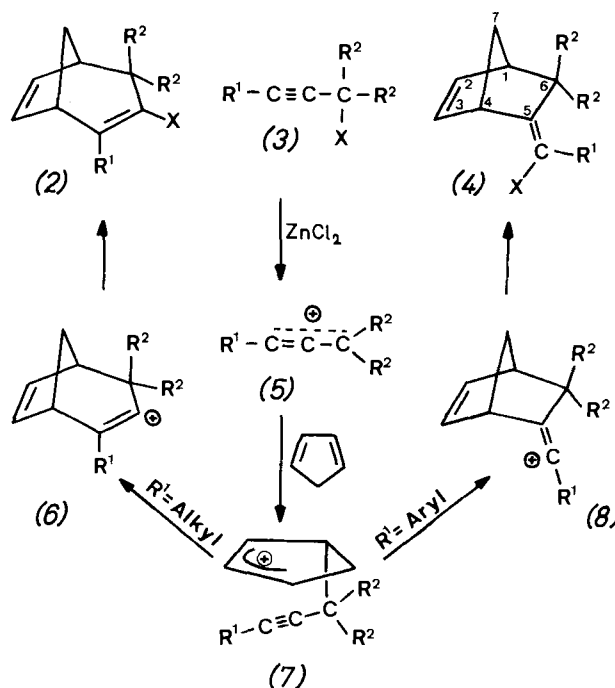
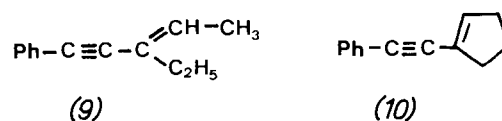


Tabelle 1. Additionsprodukte (2) und (4) von Propargylhalogeniden (3) an Cyclopentadien [a].

	R ¹	R ²	X	Ausb. [%] (2) (4)	Kp [°C/ Torr] [b] Fp [°C]
a	CH ₃	CH ₃	Cl	36 —	37/0.05
b	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	28 —	90–95/15
c	C ₆ H ₅	CH ₃	Cl	— 65	79–80
d	C ₆ H ₅	CH ₃	Br	— 24	81.5–82.5
e [c]	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	— 35	110–115/0.02
f	p-MeOC ₆ H ₄	CH ₃	Cl	— 38	74–75.5
g	p-BrC ₆ H ₄	CH ₃	Cl	— 40	101–102
h [d]	C ₆ H ₅	[e]	Cl	— 20	77–78.5

[a] Alle Reaktionsprodukte wurden durch IR-, NMR-, MS- und CH-Analyse gesichert. [b] Badtemperatur. [c] Nebenprodukt: 4% (9). [d] Nebenprodukt: 7% (10). [e] —R²—R²— = —(CH₂)₄—.

So entstanden aus (3a–h) und Cyclopentadien (Molverhältnis 1:1–2) bei –30 bis –50 °C in Gegenwart von Zinkchlorid-Ether, einem in Dichlormethan löslichen Komplex, die Vinylhalogenide (2a, b) und (4c–h) in 20–65% Ausbeute



(Tabelle 1). Außer höhermolekularen Verbindungen wurden als Nebenprodukte lediglich die Enine (9) und (10) beobachtet, die durch Chlorwasserstoff-Eliminierung aus (3e) bzw.

[*] Dr. H. Mayr, I. K. Halberstadt
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Vorgetragen auf dem 1st European Symposium on Organic Chemistry, Köln, August 1979. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

(3h) entstanden. Unter heterogenen Bedingungen (Suspension von Zinkchlorid in Dichlormethan) waren spontane Temperaturerhöhungen beim Einsetzen der Reaktion nicht vermeidbar, und es wurden nur Spuren der Additionsprodukte erhalten.

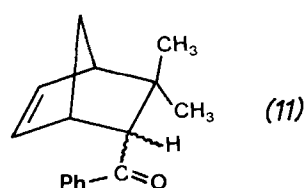
Die Bicyclooctadiene (2) haben ähnliche ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wie 3-Chlor-4,4-dimethyl-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien^[5]. Während beide Brückenkopfprotonen in (2a) und (2b) ähnliche chemische Verschiebungen zeigen ($\delta = 2.48$ – 2.63), ist in den Norbornenen (4) H-4 wesentlich stärker abgeschirmt als H-1 (Tabelle 2). Die starke Hochfeldverschie-

Tabelle 2. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen (δ -Werte) der Benzyliden-norbornene (4) in CCl_4 .

	H-1	H-2, H-3	H-4	H-7a	H-7b	6-CH ₃
(4c) [a]	2.41	6.27	3.89	1.55	1.85	0.68, 1.09
(4d)	2.47	6.25	3.83	1.53	1.90	0.66, 1.09
(4e)	2.85	6.24	3.87	verdeckt		—
(4f)	2.41	6.23	≈ 3.80	1.54	1.86	0.69, 1.11
(4g) [a]	2.41	6.20	3.81	1.53	1.82	0.67, 1.08
(4h)	2.53	6.23	3.87	verdeckt		—

[a] In CDCl_3 .

bung einer Methylgruppe in den 5-(α -Halogenbenzyliden)-6,6-dimethyl-norbornenen (4) werten wir als Indiz für das Vorliegen der (*E*)-Isomere; durch sterische Wechselwirkungen wird die Phenylgruppe aus der Ebene der CC-Doppelbindung verdrängt, so daß eine Methylgruppe in den positiven Abschirmbereich des Benzolrings gelangt^[6]. Durch Reaktion von (4c) mit Silbertrifluoracetat in siedendem Ether und alkalische Aufarbeitung erhält man *exo*- und *endo*-(11) mit einer Carbonylbande bei 1670 cm^{-1} .



Wir schlagen vor, daß die Propargylhalogenide (3) unter dem Einfluß von Zinkchlorid primär unter Bildung der Allenylkationen (5) dissoziieren. Cyclopentadien greift dann am sp^2 -Kohlenstoff von (5) an, wobei das Cyclopentenylkation (7) entsteht, das zu den Vinylkationen (6) oder (8) cyclisiert. Ein konzertierter Mechanismus, bei dem im Übergangszustand die Bindung zum sp^2 -Kohlenstoff von (5) weiter fortgeschritten ist als die zweite Bindung, ist ebenfalls denkbar. Angriff eines Halogenid-Ions von der sterisch weniger behinderten Seite ergibt selektiv schließlich die (*E*)-Vinylchloride (2) und (4).

Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien [Typ (2)] ist nach Kraftfeldrechnungen um 9 kcal/mol stabiler als das isomere 5-Methylen-2-norbornen [Typ (4)]^[7]. Dieser Energieunterschied bewirkt, daß im Fall $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ ausschließlich das cyclische Vinylkation (6) gebildet wird, obwohl hier die lineare Idealgeometrie des Vinylkation-Fragments nicht möglich ist^[8]. Eine Arylgruppe R^1 in α -Stellung zum kationischen Zentrum stabilisiert dagegen (8) so stark, daß die höhere Spannungsenergie des Norbornens überkompensiert wird. – Auf einer Isomerisierung von (3) zu Halogenallen und deren Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien kann das Entstehen von (4) nicht beruhen, da sich nicht aktivierte Allene erst bei hohen Temperaturen mit 1,3-Dienen umsetzen^[9]. Außerdem reagiert 3-Chlor-3-methyl-1-buten unter Zinkchlorid-Katalyse nicht mit Cyclopentadien, sondern bildet das unter diesen Bedingungen stabile 1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien.

Arbeitsvorschrift

1.2 g ZnCl_2 wurden in 1.5 ml Ether gelöst, in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und auf -40°C gekühlt. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung von 5.21 g (25.0 mmol) (3f) und 1.65 g (25.0 mmol) Cyclopentadien in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h bei -40°C wurde der Katalysator mit konz. wäßriger Ammoniaklösung ausgewaschen und die organische Phase über CaCl_2 getrocknet. Filtrieren über 10 g Silicagel ergab 2.62 g (38%) (4f) als NMR-spektroskopisch reines Öl, das beim Anreiben mit Petrolether kristallisierte (farblose Prismen).

Eingegangen am 29. Februar 1980 [Z 575]

- [1] Ringgrößenklassifizierung nach Huisgen: R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 321 (1968).
- [2] H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 819 (1973); D. I. Rawson, B. K. Carpenter, H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 101, 1786 (1979), zit. Lit.
- [3] G. Hammen, M. Hanack, Angew. Chem. 91, 649 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 614 (1979).
- [4] K. Griesbaum, Angew. Chem. 81, 966 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 933 (1969) sowie spätere Arbeiten.
- [5] H. Mayr, B. Grubmüller, Angew. Chem. 90, 129 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 130 (1978).
- [6] Die (*E*)-Konfiguration folgt weiterhin aus der chemischen Verschiebung von H-4, wie der Vergleich ähnlicher (*E*)- und (*Z*)-Isomere zeigt: H. Mayr, unveröffentlicht.
- [7] Berechnet nach N. L. Allinger, MMI Molecular Mechanics, QCPE Program No. 318. Indiana University, Bloomington, Indiana 1975. Wir danken cand. chem. D. Wilhelm für die Rechnungen.
- [8] W. D. Pfeiffer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack, P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. 93, 1513 (1971); E. Lamparter, M. Hanack, Chem. Ber. 105, 3789 (1972).
- [9] H. Pledger, Jr., J. Org. Chem. 25, 278 (1960).

Oxopropenylierung von Grignard-Verbindungen mit 3-Ethoxyacroleinen^[**]

Von Klaus Rustemeier und Eberhard Breitmaier^[*]

Professor Rudolf Tschesche zum 75. Geburtstag gewidmet

3-Ethoxyacroleine (2) sind vielseitig anwendbare C_3 -Bausteine, vor allem für Heterocyclisierungen^[1]. Wie wir nun fanden, eignen sie sich generell zur Einführung der Oxopropenyl-Gruppe. Hierzu setzt man sie mit einem Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylmagnesiumbromid (1) um; nach Aufarbeitung in saurer Lösung erhält man die entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyde (6) mit Ausbeuten zwischen ca. 30 und 60% (Tabelle 1). Vergleichbare Reaktionen mit cyclischen Enolen^[2a] und Enolethern^[2b] sowie offenkettigen Enaminaldehyden^[2c] sind bekannt.

Daß die Oxopropenylierung über den Alkohol (4) verläuft, wird durch die Isolierung der durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisierten Zwischenstufen (4x) und (4y), $\text{R}^1 = 2\text{-Pyridyl}$, $\text{R}^2 = \text{Methyl}$ bzw. Ethyl, gestützt. Die Hydrolyse des Alkohols (4) zum Aldehyd (6) gelingt fast quantitativ durch Erwärmen in 2N Schwefelsäure. Auch bei schonender Hydrolyse anderer Grignard-Addukte (3) (z. B. in eiskalter Ammoniumchloridlösung) läßt sich der Alkohol (4) im Produktgemisch NMR-spektroskopisch nachweisen.

Die synthetisierten Verbindungen (6) wurden durch Elementaranalysen, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie identifiziert. (6) entsteht in der *E*-Form, doch enthalten besonders die isopropyl-substituierten Verbindungen geringe Mengen der *Z*-Form (NMR-Nachweis).

[*] Prof. Dr. E. Breitmaier, Dipl.-Chem. K. Rustemeier
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.