

(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.

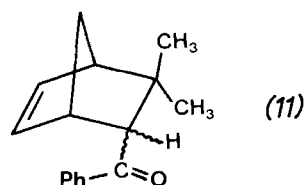
Die Bicyclooctadiene (2) haben ähnliche ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wie 3-Chlor-4,4-dimethyl-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien^[5]. Während beide Brückenkopfprotonen in (2a) und (2b) ähnliche chemische Verschiebungen zeigen ($\delta = 2.48$ – 2.63), ist in den Norbornenen (4) H-4 wesentlich stärker abgeschirmt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

