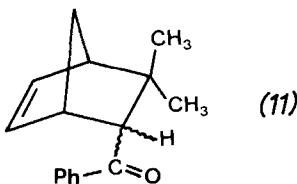


(3h) entstanden. Unter heterogenen Bedingungen (Suspension von Zinkchlorid in Dichlormethan) waren spontane Temperaturerhöhungen beim Einsetzen der Reaktion nicht vermeidbar, und es wurden nur Spuren der Additionsprodukte erhalten.

Die Bicyclooctadiene (2) haben ähnliche  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wie 3-Chlor-4,4-dimethyl-bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien<sup>[5]</sup>. 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 verschoben als H-1 (Tabelle 2). Die starke Hochfeldverschiebung einer Methylgruppe in den 5-( $\alpha$ -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<sup>[6]</sup>. Durch Reaktion von (4c) mit Silbertrifluoracetat in siedendem Ether und alkalische Aufarbeitung erhält man *exo*- und *endo*-(11) mit einer Carbonylbande bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ .

[a] In  $\text{CDCl}_3$ .

bung einer Methylgruppe in den 5-( $\alpha$ -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<sup>[6]</sup>. Durch Reaktion von (4c) mit Silbertrifluoracetat in siedendem Ether und alkalische Aufarbeitung erhält man *exo*- und *endo*-(11) mit einer Carbonylbande bei  $1670\text{ cm}^{-1}$ .



Wir schlagen vor, daß die Propargylhalogenide (3) unter dem Einfluß von Zinkchlorid primär unter Bildung der Allenylkationen (5) dissoziieren. Cyclopentadien greift dann am  $\text{sp}^2$ -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  $\text{sp}^2$ -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)]<sup>[7]</sup>. 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<sup>[8]</sup>. Eine Arylgruppe  $\text{R}^1$  in  $\alpha$ -Stellung zum kationischen Zentrum stabilisiert dagegen (8) so stark, daß die höhere Spannungsenergie des Norbornens überkompensiert wird. – Auf einer Isomerisierung von (3) zu Halogenallenonen 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<sup>[9]</sup>. Außerdem reagiert 3-Chlor-3-methyl-1-butin unter Zinkchlorid-Katalyse nicht mit Cyclopentadien, sondern bildet das unter diesen Bedingungen stabile 1-Chlor-3-methyl-1,2-butadien.

### Arbeitsvorschrift

1.2 g  $\text{ZnCl}_2$  wurden in 1.5 ml Ether gelöst, in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Dazu wurde unter Röhren eine Lösung von 5.21 g (25.0 mmol) (3f) und 1.65 g (25.0 mmol) Cyclopentadien in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 1 h bei  $-40^\circ\text{C}$  wurde der Katalysator mit konz. wäßriger Ammoniaklösung ausgewaschen und die organische Phase über  $\text{CaCl}_2$  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*, MM1 Molecular Mechanics, QCPE Program No. 318. Indiana University, Bloomington, Indiana 1975. Wir danken cand. chem. *D. Wilhelm* für die Rechnungen.
- [8] *W. D. Pfeifer, 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<sup>[\*\*]</sup>

Von *Klaus Rustemeier* und *Eberhard Breitmaier*<sup>[\*]</sup>

Professor *Rudolf Tschesche* zum 75. Geburtstag gewidmet

3-Ethoxyacroleine (2) sind vielseitig anwendbare  $\text{C}_3$ -Bausteine, vor allem für Heterocyclisierungen<sup>[11]</sup>. Wie wir nun fanden, eignen sie sich generell zur Einführung der Oxopropenyl-Gruppe. Hierzu setzt man sie mit einem Alkyl-, Aryl- oder Heteroaryl-magnesiumbromid (1) um; nach Aufarbeitung in saurer Lösung erhält man die entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyde (6) mit Ausbeuten zwischen ca. 30 und 60% (Tabelle 1). Vergleichbare Reaktionen mit cyclischen Enolen<sup>[2a]</sup> und Enolthern<sup>[2b]</sup> sowie offenkettigen Enaminoaldehyden<sup>[2c]</sup> sind bekannt.

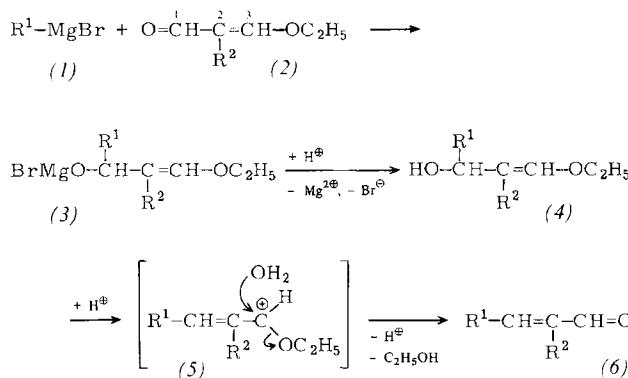
Daß die Oxopropenylierung über den Alkohol (4) verläuft, wird durch die Isolierung der durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisierten Zwischenstufen (4x) und (4y),  $\text{R}^1 = 2\text{-Pyridyl}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Methyl}$  bzw.  $\text{Ethyl}$ , gestützt. Die Hydrolyse des Alkohols (4) zum Aldehyd (6) gelingt fast quantitativ durch Erwärmen in 2 N 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,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -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.



getropft, daß die Lösung gerade siedet. Nach vollständiger Zugabe erhitzt man noch 2 h unter Rückfluß und läßt abkühlen.

(4x, y): Die Lösung von (1),  $R^1=2\text{-Pyridyl}$ , wird tropfenweise unter Eiskühlung zu 0.15 mol (2),  $R^2=\text{Me}$ , Et, in 150 ml Diethylether gegeben und noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach hydrolysiert man unter Eiskühlung mit 100 ml 2N Schwefelsäure. Die organische Phase wird abgetrennt und zweimal mit wenig 2N Schwefelsäure gewaschen. Die vereinigten sauren Extrakte werden ammoniakalisch gemacht und mit Ether extrahiert. Nach Abziehen des Ethers wird destilliert und anschließend umkristallisiert. Die fast farblosen tafelförmigen Kristalle von (4x) und (4y) sind nur

Tabelle 1. 3-Alkyl-, 3-Aryl- und 3-Heteroarylacroleine (6); physikalische Daten und Ausbeuten. (1) wird mit der stöchiometrischen Menge  $R^1\text{Br}$  erzeugt.

| (6) | Solvans [a]                | $R^1$                   | $R^2$ | $K_p$ [°C/Torr] | $F_p$ [°C] (Solvans)                    | Ausb. [%] [b] | Lit. |
|-----|----------------------------|-------------------------|-------|-----------------|---|---------------|------|
| a   | $\text{Et}_2\text{O}$      | Phenyl                  | Me    | 64–65/0.5       |   | 52            | [3]  |
| b   |                            |                         | Et    | 62–64/0.1       |   | 45            | [4]  |
| c   |                            |                         | iPr   | 77–78/0.2       |   | 49            | [5]  |
| d   |                            |                         | nPr   | 79/0.5          |   | 49            | [4]  |
| e   | THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ | <i>p</i> -Methoxyphenyl | Me    | 101–102/0.1     |   | 42            | [6]  |
| f   |                            |                         | Et    | 102–104/0.1     |   | 40            | [6]  |
| g   |                            |                         | iPr   | 114–115/0.2     |   | 42            |      |
| h   |                            |                         | nPr   | 110–115/0.05    |   | 39            |      |
| i   | THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ | <i>p</i> -Biphenyl      | Me    | 140–145/0.05    | 79 ( <i>n</i> -Hexan)                   | 56            |      |
| j   |                            |                         | Et    | 145–150/0.05    | 78 (Ligroin)                            | 53            |      |
| k   |                            |                         | iPr   | 150–160/0.05    | 75–78 (Ligroin)                         | 55            |      |
| l   |                            |                         | nPr   | 160–170/0.1     |   | 45            |      |
| m   | THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ | 2-Thienyl               | Me    | 92–93/0.2       |   | 40            |      |
| n   |                            |                         | Et    | 84–85/0.1       |   | 49            |      |
| o   |                            |                         | iPr   | 92–94/0.2       |   | 39            |      |
| p   |                            |                         | nPr   | 84/0.05         |   | 48            |      |
| q   | THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ | $\alpha$ -Naphthyl [c]  | Me    | 120–121/0.07    | 52–58 (Ligroin)                         | 52            |      |
| r   |                            |                         | Et    | 124–128/0.05    | 44–51 (Ligroin)                         | 42            |      |
| s   | THF                        | Styryl                  | Me    | 108–110/0.05    | 58 ( $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ ) | 28            | [7]  |
| t   | $\text{Et}_2\text{O}$      | <i>n</i> -Butyl         | Me    | 64–65/15        |   | 56            | [8]  |
| u   |                            | <i>n</i> -Pentyl        | Me    | 84–85/15        |   | 39            | [9]  |
| v   |                            | <i>n</i> -Hexyl         | Me    | 98–100/15       |   | 41            | [10] |
| w   |                            | <i>n</i> -Octyl         | Me    | 124/15          |   | 50            |      |
| x   | THF                        | 2-Pyridyl               | Me    | 70–72/0.2       | 39                                      | 50            |      |
| y   |                            |                         | Et    | 71–73/0.2       | Öl                                      | 54            |      |

[a] Solvens bei der Grignardierung: THF/ $\text{Et}_2\text{O}$ : Tetrahydrofuran:Diethylether 3:2. [b] Bezogen auf eingesetztes (2). Die Ausbeuten bezogen auf umgesetztes (2) sind durchschnittlich 20% höher. [c] Das verwendete käuflische  $\alpha$ -Naphthylbromid enthielt etwa 20% des  $\beta$ -Isomers.

### Arbeitsvorschrift

(1): 2 g Magnesiumspäne werden mit 20 ml des in Tabelle 1 angegebenen Lösungsmittels überschichtet. Anschließend werden 0.055 mol Bromid so zugetropft, daß die Lösung ständig siedet. Nach Zugabe der gesamten Bromidmenge erhitzt man noch 30 min unter Rückfluß und läßt dann abkühlen.



(6): Unter Eiskühlung und Rühren wird die (1)-Lösung zu 0.05 mol (2) in 100 ml Diethylether getropft. Man röhrt noch 2 h bei Raumtemperatur und tropft dann unter Eiskühlung 60 ml 1N Schwefelsäure zu. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand destilliert und das Destillat redestilliert oder umkristallisiert.

(1),  $R^1=2\text{-Pyridyl}$ : Zu 5 g Magnesiumspänen in 20 ml Tetrahydrofuran gibt man etwas Ethylbromid. Sobald die Reaktion angesprungen ist, wird eine Lösung aus 5 g Ethylbromid, 16 g 2-Brompyridin und 100 ml Tetrahydrofuran so zu-

im Eisschrank längere Zeit beständig;  $K_p=98$  °C/0.05 Torr bzw. 100–105 °C/0.4 Torr;  $F_p=51$  °C bzw. 42 °C; Ausbeute 50 bzw. 54%.

(6x, y): (4x, y) wird in 2N Schwefelsäure gelöst und 2 h unter Rühren auf 50 °C erwärmt. Nach Zugabe von wäßrigem Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und anschließender Etherextraktion lassen sich (6x) und (6y) annähernd quantitativ isolieren. Während (6x) bei Raumtemperatur einige Zeit beständig ist, erstarrt (6y) nur im Kühlschrank und zerstellt sich schnell in der Wärme.

Eingegangen am 4. März 1980 [Z 576]

- [1] Vgl. z. B. G. Mühl, E. Breitmaier, Angew. Chem. 90, 818 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 772 (1978).
- [2] a) A. S. Dreiding, S. N. Nickel, J. Am. Chem. Soc. 76, 3965 (1944); b) G. P. Mueller, C. B. Honaker, ibid. 73, 2377 (1951); S. D. Gupte, S. V. Suntharkar, J. Org. Chem. 24, 1334 (1959); c) C. Jutz, Chem. Ber. 91, 1867 (1958).
- [3] V. Miller, Kinkel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 526 (1886).
- [4] P. Shorugin, V. Isogulyantz, E. Smolyaninova, K. Bogacheva, S. Skoblikskaya, J. Russ. Phys.-Chem. Soc. 62, 2033 (1930).
- [5] R. Fornit, Seifensieder-Ztg. 62, 697 (1935).
- [6] M. T. Bogert, G. Powell, Am. Perfum. 25, 617, 620 (1930).
- [7] K. Bernauer, I. Shydrzyk, J. Prakt. Chem. 155, 310 (1940).
- [8] G. Sturz, J. L. Kraus, C. R. Acad. Sci. C 271, 744 (1970).
- [9] R. Ahmad, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. 1953, 2125.
- [10] S. Trippett, D. M. Walker, Chem. Ind. (London) 1960, 202.