

Silbertrifluoracetat-initiierte Reaktionen von Chlortriphenyllallen mit Cyclopentadien – Vinylkation-analoge Cycloadditionen von Allenylkationen

Englbert Bäuml^{*)} und Herbert Mayr^{*,*)}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 6. Februar 1984

Chlortriphenyllallen (**8**) reagiert mit Cyclopentadien in Gegenwart äquimolarer Mengen Silbertrifluoracetat zu einem Gemisch von Trifluoressigsäureestern, deren Hydrolyse die Alkohole **16–21** ergibt. Das intermediär gebildete Triphenyllallenyl-Kation (**9**) wird hierbei ausschließlich am sp-Terminus angegriffen und geht mit Cyclopentadien Additions- sowie [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen ein. Die experimentell beobachteten Lanthaniden-induzierten chemischen Verschiebungen der Protonen der Alkohole **17–21** stimmen gut mit den nach der McConnell-Gleichung berechneten Werten überein.

Silver Trifluoroacetate Initiated Reactions of Chlorotriphenyllallene with Cyclopentadiene – Vinyl Cation Type Cycloadditions of Allenyl Cations

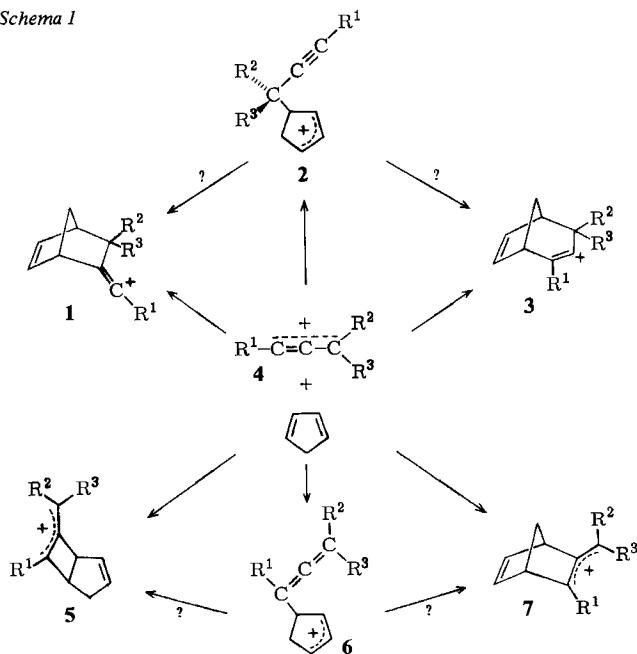
Chlorotriphenyllallene (**8**) and cyclopentadiene react in the presence of equimolar amounts of silver trifluoroacetate to give a mixture of trifluoroacetates which hydrolyse to the alcohols **16–21**. The intermediate triphenyllallenyl cation (**9**) is exclusively attacked at the sp-terminus and undergoes addition as well as [2 + 2] and [4 + 2] cycloaddition reactions with cyclopentadiene. The experimentally observed lanthanide-induced chemical shifts of the protons of **17–21** agree well with values calculated on the basis of the McConnell equation.

Wir berichteten kürzlich, daß Allenylkationen mit Cyclopentadien in zwei grundsätzlich verschiedenen Weisen reagieren können (Schema 1)¹⁾. Greift Cyclopentadien den sp²-Kohlenstoff des Allenylkations an, erhält man das Propargylcyclopentenyl-Kation **2** und als Folgeprodukte die Vinylkationen **1** und **3**. Kommt es dagegen zum Angriff auf den sp-Terminus, entstehen das Allenylcyclopentenyl-Kation **6** oder dessen potentielle Cyclisierungsprodukte, die Allylkationen **5** und **7**.

Fast ausschließlich Abfangprodukte der Kationen **1–3** erhielten wir für R² = R³ = CH₃, C₂H₅ oder R² = C₆H₅, R³ = H. Nur in einigen Fällen wurden in geringen Ausbeuten Substanzen isoliert, die sich von **5–7** ableiten. Mit dem Triphenyllallenyl-Kation (R¹–R³ = C₆H₅) werden dagegen ausschließlich die Reaktionswege der unteren Hälfte von Schema 1 beschritten, so daß nun die Vinylkation-analogen Reaktionsweisen von Allenylkationen ebenfalls einer systematischen Untersuchung zugänglich geworden sind²⁾.

^{*)} Neue Anschrift: Institut für Chemie, Medizinische Hochschule Lübeck, Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1.

Schema 1



1. Reaktionsbedingungen und Strukturaufklärung

Beim Versuch, Chlortriphenylallen (8) in gleicher Weise¹⁾ wie andere Allenylkation-Vorstufen unter Zinkchlorid-Ether-Katalyse mit Cyclopentadien umzusetzen, erhielten wir ein komplexes Produktgemisch, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt wurde. Der unübersichtliche Verlauf dieser Reaktion überrascht nicht, da in Gegenwart von Zinkchlorid die Allylkationen 5–7 nicht irreversibel vom Anion abgefangen werden und somit die Möglichkeit zu Folgereaktionen haben³⁾.

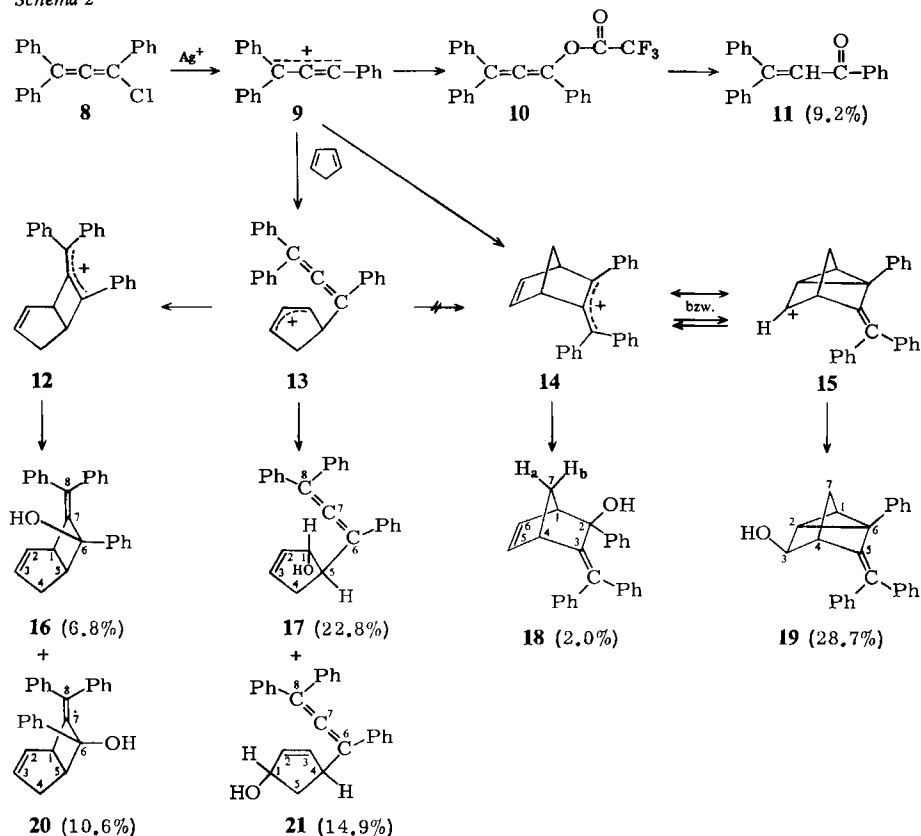
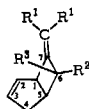
Behandelt man dagegen 8 und Cyclopentadien mit Silbertrifluoracetat in Pentan⁴⁾, so gehen die durch Addition von 9 an Cyclopentadien entstehenden Carbenium-Ionen 12–15 irreversible Kombinationsreaktionen mit dem Trifluoracetat-Anion ein. Nach alkalischer Aufarbeitung isoliert man das Keton 11 und die Alkohole 16–21 mit insgesamt 95% Ausbeute.

Das Keton 11 wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert, die nach Meyer und Schuster durch Säure-katalysierte Umlagerung von Triphenylpropargylalkohol gewonnen wurde⁵⁾.

Die Alkohole 16 und 20 konnten durch die Übereinstimmung der ¹³C-NMR-Signale der Gerüstkohlenstoffe mit den entsprechenden Daten von 7-Isopropyliden-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (22) als 6-Phenyl-7-ylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ole identifiziert werden (Tab. 1). Die relative Konfiguration an C-6 folgt aus den ¹H-NMR-Spektren. In 20 befinden sich 3-H sowie 4-H_{a,b} im positiven Abschirmbereich der Phenylgruppe und sind daher gegenüber 16 um 0.4 bzw. etwa 0.6 ppm nach hohem Feld verschoben. Mit dieser Zuordnung steht im Einklang, daß die sterisch abgeschirmte

endo-OH-Gruppe in **16** wenig zur Komplexierung neigt, so daß in **16** bei Zusatz von Lanthaniden-Shift-Reagenzien nur geringe Verschiebungen auftreten (Tab. 4).

Schema 2


 Tab. 1. ^{13}C -NMR-Spektren einiger 7-Ylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ole


R^1	R^2	R^3	Formel	C-1,5	C-2,3	C-4	C-6
CH_3	Ph	OH	22 ^{a)}	48.4 49.5	131.6 132.4	31.7	79.8
Ph	Ph	OH	16	49.0 51.9	131.9 132.7	32.4	80.7
Ph	OH	Ph	20	48.7 51.7	130.4 132.8	35.3	84.9

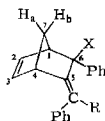
^{a)} Lit.¹⁾.

Die Alkohole **17** und **21** (IR: 3400 cm^{-1}) zeigen im IR-Spektrum keine Allenbande, geben sich aber durch ihre ^{13}C -NMR-Spektren (**17**: 3 s bei $\delta = 112.2, 114.3, 205.5$; **21**: 3 s bei $\delta = 112.8, 114.0, 205.5$) als tetrasubstituierte Allene zu erkennen. Außer **17** und **21** sind somit noch die entsprechenden *cis*-disubstituierten Cyclopenten-Derivate denkbar. Im ^1H -NMR-Spektrum unterscheiden sich **17** und **21** vor allem durch die chemische Verschiebung des zur Allengruppe geminalen Methinprotons. Wegen der doppelten Allylstellung ist es in **21** um 0.94 ppm stärker entschirmt als in **17**. Die damit mögliche Konstitutionszuordnung wird durch Entkoppeln des 1-Protons (CHOH) erhärtet: 1-H koppelt in **17** mit einem, in **21** hingegen mit zwei aliphatischen Protonen.

Durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ kann 5-H in **17** soweit von den anderen Protonen isoliert werden, daß es als Doppeltriplett mit einer großen (*cis*!) und zwei kleineren (*trans*!) Kopplungen absorbiert; daraus ergibt sich die für **17** formulierte *trans*-Konfiguration. Die *trans*-Konfiguration von **21** folgt aus dem Befund, daß bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ das Proton 4 stärker verschoben wird als das zur OH-Gruppierung *trans*-ständige vicinale 5-H. Eine relativ gute Übereinstimmung der nach der McConnell-Gleichung⁶⁾ berechneten Verschiebungen mit den experimentellen Werten (Tab. 4) stützt die vorgeschlagenen Strukturen.

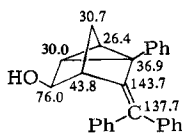
18 besitzt ähnliche Strukturelemente wie das früher identifizierte 5-[(*Z*)- α -Chlorbenzyliden]-*endo*-6-phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**23**), wie sich aus dem Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ergibt (Tab. 2). Seine Konstitution folgt weiterhin aus dem Befund, daß es sich durch Säure-katalysierte Umlagerung von **27** erzeugen läßt (vgl. unten).

Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zweier 5-Ylidennorbornene

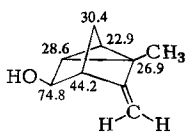


R	X	Formel	1-H	2-H	3-H	4-H	7a-H	7b-H
Ph	OH	18	2.83	5.83	6.53	3.67	1.82	2.45
Cl	H	23 ^{a)}	3.12	5.85	6.31	3.56	1.67	1.67
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-6	C-7
Ph	OH	18	57.0	136.7 ^{b)}	137.0 ^{b)}	50.0	82.2	49.7
Cl	H	23 ^{a)}	51.2	132.8 ^{b)}	137.0 ^{b)}	49.6	52.5	50.6

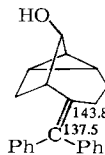
a) Verb. **15m** in Lit.¹⁾. — b) Eindeutige Zuordnung nicht möglich.



19



24⁷⁾



25⁸⁾

Abb. 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen einiger tricyclischer Alkohole

Die Struktur von **19** folgt schließlich durch Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den Signalen entsprechender Fragmente in den Tetracyclen **24** und **25**. Wiederum wird die Konstitution von **19** durch die Bildung aus **27** bestätigt.

2. Bildungsweise

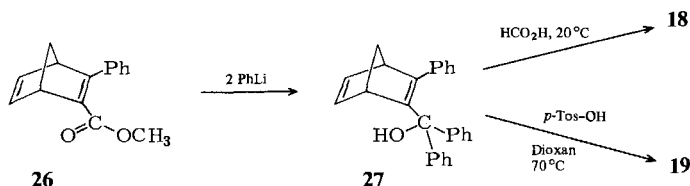
Die Entstehung der Additionsprodukte **16**–**21** läßt sich durch die in Schema 2 skizzierten Reaktionswege erklären. Durch Silber-Ionen-unterstützte Heterolyse von **8** entsteht zunächst das Triphenylallenyl-Kation **9**, das außer mit Cyclopentadien in untergeordnetem Maß auch mit dem Trifluoracetat-Ion reagiert (9%). Dabei bildet sich der Allenylester **10**, dessen Hydrolyse das ungesättigte Keton **11** ergibt.

Mit Cyclopentadien kann das Allenylkation entweder unter Bildung des monocyclischen Carbenium-Ions **13** reagieren oder eine $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ - bzw. $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition eingehen, wobei die Bicyclen **12** und **14** entstehen. Da wir hier nicht entscheiden können, ob **12** und **14** stufenweise durch Cyclisierung von **13** oder durch konzertierte Cycloaddition entstehen, haben wir in Schema 2 die Formulierung gewählt, die sich aus den Versuchen unter stabilen Ionen-Bedingungen ergibt (**12** stufenweise, **14** konzertiert)⁹⁾.

Vermutlich sind sterische Gründe dafür verantwortlich, daß das Allylkation **12** ausschließlich am endocyclischen Allylende angegriffen wird, so daß lediglich die beiden diastereomeren Alkohole **16** und **20** isoliert werden. Der höhere Anteil an **20** reflektiert den leichteren Zugang zur *exo*-Seite des bicyclischen Allylkations **12**. Durch sterische Effekte ist es auch zu erklären, daß von den vier möglichen Abfangprodukten des Cyclopentenyl-Kations **13** nur zwei (**17** und **21**) gefunden werden. Die voluminöse Triphenylallenyl-Gruppe schirmt die Oberseite des Fünfrings so stark ab, daß CF_3CO_2^- nur von unten an den Allylteil von **13** herankommt.

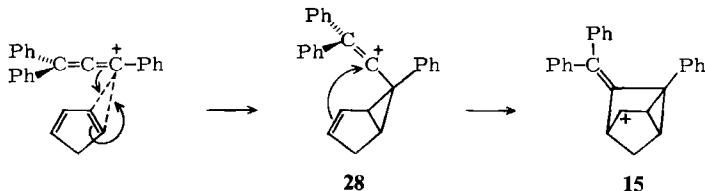
18 ist das erwartete *exo*-Additionsprodukt des Norbornadienylcarbinyl-Kations **14**. Da **18** aber nur mit 2% Ausbeute isoliert wird, kann aus diesen Ergebnissen nicht auf eine Selektivität des *exo*-Angriffs geschlossen werden.

Formal stellt **19** ein Abfangprodukt von **15** dar. Es ist jedoch nicht klar, ob **14** und **15** im Gleichgewicht miteinander stehen oder ob sie lediglich Resonanzstrukturen derselben Spezies (Homopentadienyl-Kation) darstellen. In letzterem Fall wären **18** und **19** als Derivate einer gemeinsamen Vorstufe aufzufassen.



Unabhängig synthetisiertes **27** lagert sich unter Protonenkatalyse zunächst in **18**, unter schärferen Bedingungen aber in **19** um. Dieser Befund weist auf die höhere thermodynamische Stabilität von **19** hin, erlaubt jedoch keinen Rückschluß auf die Struktur von **14** oder **15**. Die Beobachtung, daß das durch Ionisation von **27** entstehende Car-

benium-Ion **14/15** eine Vorstufe von **18** und **19** darstellt, schließt den nachstehend skizzierten alternativen Bildungsweg¹⁰⁾ von **15** über das Vinylkation **28** nicht rigoros aus; sie macht ihn jedoch unwahrscheinlich, zumal Abfangprodukte des Vinylkations **28** nicht beobachtet wurden.



Der in Schema 2 vorgeschlagene Bildungsweg ist somit in der Lage, die Entstehung aller aufgefundenen Reaktionsprodukte zu deuten. Da in Pentan, dem hier verwendeten unpolaren Lösungsmittel, selbst relativ gut stabilisierte Carbenium-Ionen stark mit einem Gegenion assoziiert sein sollten, erschien uns eine detailliertere mechanistische Studie unter diesen Bedingungen wenig aussichtsreich. Zu diesem Zweck scheinen die in der folgenden Arbeit gewählten stabilen Ionen-Bedingungen geeigneter zu sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und 3; innerhalb einer Gruppe sind die IR-Banden nach fallender Intensität geordnet. — ¹H-NMR-Spektren: Jeol JNM-C-60-HL und Jeol PMX-60. — ¹³C-NMR-Spektren: Jeol JNM-PS-100. — Massenspektren: Varian MAT CH 4 und Varian MAT 311 A. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1-Chlor-1,3,3-triphenylpropadien (8) wurde nach Lit.¹¹⁾ mit 65% Ausb. aus Triphenylpropinol¹²⁾ und Thionylchlorid/Pyridin synthetisiert. Farblose Prismen mit Schmp. 68–69°C aus Ether (Lit.¹¹⁾ 68–69°C).

1. Silbertrifluoracetat-initiierte Umsetzung von 1-Chlor-1,3,3-triphenylallen (8) mit Cyclopentadien

Eine Lösung von 10,0 g (33,1 mmol) **8** und 6,6 g (100 mmol) Cyclopentadien in 500 ml *n*-Pentan wurde bei 0°C unter Rühren portionsweise mit 7,3 g (33 mmol) fein gepulvertem Silbertrifluoracetat versetzt. Nach 6stdg. Rühren unter Lichtausschluss wurde das abgeschiedene Silberchlorid abfiltriert und mit 50 ml *n*-Pentan nachgewaschen. Zur Verseifung des Esters wurde das Filtrat langsam in eine Lösung von 15 g (268 mmol) KOH in 200 ml Ethanol gegossen und 45 min intensiv gerührt. Nach Zusatz von 400 ml Wasser kristallisierten noch vor der Abtrennung der wäßrigen Phase 2,34 g **19** aus, das filtriert wurde. Nach Entfernung der wäßrigen Phase wurde die Pentanlösung auf 5°C gekühlt (Kühlschrank), wobei sich 2,31 g eines 2:1-Gemisches aus **21** und **19** kristallin abschieden. Nach Eindampfen der Mutterlauge im Rotationsverdampfer verblieben 7,0 g eines Produktgemisches, das durch Säulenchromatographie getrennt wurde (500 g Kieselgel Merck, Korngröße 0,063–0,200 mm; Laufmittelgradient: 2,5 l Petrolether/CH₂Cl₂ 2:1, 2,5 l Petrolether/CH₂Cl₂ 1:1, 2,5 l Petrolether/CH₂Cl₂ 1:2, 5 l CH₂Cl₂, 1 l Ether).

Fraktion 1: 539 mg nicht identifizierte Produkte; *Fraktion 2:* 760 mg **16**; *Fraktion 3:* 48 mg **16** und **18** (1:1); *Fraktion 4:* 164 mg **18**; *Fraktion 5:* 294 mg **18** und **11** (15:85); *Fraktion 6:* 1365 mg

11 und **20** (45 : 55); *Fraktion 7*: 480 mg **20**; *Fraktion 8*: 1580 mg **17**; *Fraktion 9*: 1608 mg eines Gemisches aus **17**, **19** und **21**.

Fraktion 9 wurde mit dem vor der chromatographischen Trennung isolierten Kristallgemisch von **21** und **19** vereinigt und an Kieselgel (CH_2Cl_2 /Petrolether/Essigester 20:1:1) getrennt. Mit zunehmender Retentionszeit wurden isoliert: 1062 mg **17**, 986 mg **19** und 1728 mg **21**.

Summiert man die aus den einzelnen Arbeitsgängen gewonnenen Ausbeuten, so ergeben sich 864 mg (9.2%) **11**, 784 mg (6.8%) **16**, 2.64 g (22.8%) **17**, 232 mg (2.0%) **18**, 3.33 g (28.7%) **19**, 1.23 g (10.6%) **20**, 1.73 g (14.9%) **21**.

7-(Diphenylmethylen)-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-6-ol (16): Farblose Prismen mit Schmp. 102.5–104 °C (Ether). – IR (KBr): 3540 (OH), 2910, 3040, 3010 (CH), 1490, 1595 (Aromatengerüst), 690, 1440, 740, 720, 770, 1180, 1170, 1055 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.42 (s; 1H, OH), 2.33–3.00 (m; 2H, 4a-H, 4b-H), 3.22 (td, $J_{5,1} = J_{5,4\text{-cis}} = 8.0$ Hz, $J_{5,4\text{-trans}} = 2.0$ Hz; 1H, 5-H), 4.24 (mc; 1H, 1-H), 5.60–6.00 (m; 2H, 2-H, 3-H), 7.14, 7.33 (2 mc; 15H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 32.4 (t; C-4), 49.0, 51.9 (2 d; C-1, C-5), 80.7 (s; C-6), 124.7, 126.3, 126.7, 127.5, 127.7, 128.2, 128.7, 129.4 (Phenyl-C), 131.9, 132.7 (2 d; C-2, C-3), 137.4, 138.3, 140.2, 145.2, 147.7 (5 s; 3 C_{ipso} , C-7, C-8). – MS (70 eV): m/e = 350 (100%, M^+), 284 (18), 273 (11), 245 (51), 206 (34), 178 (33), 167 (37), 111 (43), 105 (73), 77 (53), 69 (71), 67 (61), 55 (69).

trans-5-(Triphenylpropadienyl)-2-cyclopenten-1-ol (17): Farbloses, mikrokristallines Material vom Schmp. 132.0–132.5 °C (Ether). – IR (KBr): 3520, 3400 (OH), 3030, 2890 (CH), 1490, 1595 (Aromatengerüst), 695, 770, 1020, 1445 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.92 (br. s; 1H, OH), 2.12–3.05 (m; 2H, 4a-H, 4b-H), 3.33 (mc; 1H, 5-H), 4.95 (br. s; 1H, 1-H), 5.67–6.08 (m; 2H, 2-H, 3-H), 7.17–7.77 mit Maximum bei 7.37 (m; 15H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 38.2 (t; C-4), 47.4 (d; C-5), 82.7 (d; C-1), 112.2, 114.3 (2 s; C-6, C-8), 126.6, 127.3, 128.2, 128.4, 128.6 (Aromaten-C), 132.4, 133.9 (2 d; C-2, C-3), 135.7 (s; C_{ipso}), 136.4 (s; 2 C_{ipso}), 205.5 (s; C-7). – MS (70 eV): m/e = 350 (40%, M^+), 269 (92), 268 (82), 267 (90), 191 (90), 167 (100), 165 (77).

3-(Diphenylmethylen)-2-phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (18): Farblose Rhomboeder vom Schmp. 107.5–108.5 °C (Ether). – IR (KBr): 3420, 3550 (OH), 2970, 3040, 3000, 2920 (CH), 1630, 1640 (C=C), 1490, 1595 (Aromatengerüst), 695, 725, 1020, 750, 1030, 1440 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.82 (d, J = 8.8 Hz; 1H, 7a-H), 2.45 (d, J = 8.8 Hz; 1H, 7b-H), 2.53 (br. s; 1H, OH), 2.83 (br. s; 1H, 1-H), 3.67 (br. s; 1H, 4-H), 5.83 (dd, $J_{5,6} = 5.6$ Hz, $J_{1,6} = 2.8$ Hz; 1H, 6-H), 6.53 (dd, $J_{5,6} = 5.6$ Hz, $J_{5,4} = 2.8$ Hz; 1H, 5-H), 7.02, 7.31 (2 mc; 15H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 49.7 (t; C-7), 50.0 (d; C-4), 57.0 (d; C-1), 82.2 (s; C-2), 126.2, 126.5, 126.7, 126.9, 127.8, 128.0, 128.7, 129.5 (Aromaten-C), 136.7, 137.0 (2 d; C-5, C-6), 136.0, 141.1, 142.6, 145.7, 146.9 (5 s; 3 C_{ipso} , C-3, C-8). – MS (70 eV): m/e = 350 (100%, M^+), 285 (16), 284 (72), 283 (36), 245 (17), 207 (27), 206 (37), 178 (32), 167 (18), 115 (48), 105 (67).

5-(Diphenylmethylen)-6-phenyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-exo-3-ol (19): Watteartige Kristalle vom Schmp. 172–173 °C (CCl_4 /Pentan). – IR (KBr): 3300 (OH), 3040, 3010, 2920, 2900, 2860 (CH), 1640 (C=C), 1485, 1590 (Aromatengerüst), 1060, 1030, 885, 760, 710, 1435, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.72 (br. s; 1H, OH), 2.05 (br. s; 4H, 1-H, 2-H, 7a-H, 7b-H), 2.70 (br. s; 1H, 4-H), 4.32 (br. s; 1H, 3-H), 6.78 (s; 5H, Aromaten-H), 6.91 (s; 5H, Aromaten-H), 7.23 (mc; 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.4 (d; C-1), 30.0 (d; C-2), 30.7 (t; C-7), 36.9 (s; C-6), 43.8 (d; C-4), 76.0 (d; C-3), 125.5, 125.6, 126.3, 126.6, 127.1, 127.7, 129.7, 129.9, 130.2 (Phenyl), 132.0, 139.4, 143.3 (3 s; C_{ipso}), 137.7 (s; C-8), 143.7 (s; C-5). – MS (70 eV): m/e = 350 (100%, M^+), 332 (6), 167 (53), 165 (20), 91 (22).

7-(Diphenylmethyl)-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-exo-6-ol (20): Gelbes Harz, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. — IR (KBr): 3400 (OH), 3030, 2900 (CH), 1650 (C=C), 1595, 1490 (Aromatengerüst), 695, 760, 1440, 1065, 1030, 1185 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.43–2.67 (m; 3 H, 4a-H, 4b-H, OH), 3.20 (td, $J_{5,1} = J_{5,4\text{-cis}} = 8.0$ Hz; $J_{5,4\text{-trans}} = 1.6$ Hz; 1 H, 5-H), 4.25 (mc; 1 H, 1-H), 5.36–5.60 und 5.67–5.93 (2 m; 2 H, Vinyl-H), 6.93–7.63 mit Maxima bei 7.11 und 7.35 (m; 15 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 35.3 (t; C-4), 48.7, 51.7 (2 d; C-1, C-5), 84.9 (s; C-6), 126.9, 127.1, 127.3, 127.0, 128.2, 129.2 (Phenyl-C), 130.4, 132.8 (2 d; C-2, C-3), 136.5, 138.6, 140.0, 142.3, 146.3 (5 s; 3 C_{ipso} , C-7, C-8). — MS (70 eV): m/e = 350 (51%, M^+), 349 (24), 332 (6), 284 (41), 283 (62), 245 (77), 231 (54), 206 (66), 178 (100), 167 (73), 165 (62), 152 (42), 105 (56).

trans-4-(Triphenylpropadienyl)-2-cyclopenten-1-ol (21): Farbloses, mikrokristallines Material mit Schmp. 132.5–133.5 °C (Ether). — IR (KBr): 3400 (OH), 3050, 3020, 2930, 2960, 2860 (CH), 1480, 1590 (Aromatengerüst), 685, 760, 1040, 1440, 730, 1020, 1110 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.78 (s; 1 H, OH), 2.28 (br. t, AB-Teil eines ABXY-Spektrums, scheinbare Kopplung = 5 Hz; 2 H, 5a-H, 5b-H), 4.27 (mc; 1 H, 4-H), 5.00 (mc; 1 H, 1-H), 6.05 (mc; 2 H, 2-H, 3-H), 7.33 (mc; 15 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 41.2 (t; C-5), 44.7 (d; C-4), 77.0 (d; C-1), 112.8, 114.0 (2 s; C-6, C-8), 126.3, 127.2, 127.3, 128.0, 128.2, 128.4, 128.6 (Aromaten-C), 133.9, 137.4 (2 d; C-2, C-3), 135.6 (s; C_{ipso}), 136.5 (s; 2 C_{ipso}), 205.5 (s; C-7). — MS (70 eV): m/e = 350 (33%, M^+), 268 (26), 267 (100), 265 (16), 167 (22), 165 (20).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$ (350.5) Ber. C 89.11 H 6.33

16: Gef. C 88.95 H 6.11 17: Gef. C 89.04 H 6.17

18: Gef. C 89.11 H 6.34 19: Gef. C 89.09 H 6.33

20: Gef. C 86.13 H 6.01 21: Gef. C 89.04 H 6.04

2. Lanthaniden-Verschiebungsexperimente an den Alkoholen 16–21

Käufliches Europium(III)-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionat = $\text{Eu}(\text{fod})_3$ wurde vor den Messungen 6 h bei 80 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet, in CDCl_3 gelöst und mit Hilfe einer Mikroliterspritze zur Lösung des Substrats in CDCl_3 gegeben. Tab. 3 verdeutlicht am Beispiel von **19**, wie sich die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen dabei ändern. Die graphische Darstellung in Abb. 2 zeigt eine lineare Abhängigkeit der induzierten chemischen Verschiebung von der Konzentration an Verschiebungsreagenz. Der Verschiebungsgradient $\Delta = \Delta\delta/\Delta(\text{mol Eu}(\text{fod})_3/\text{mol Alkohol})$ wurde als Steigung dieser Geraden durch lineare Regressionsanalyse ermittelt und findet sich mit den entsprechenden Daten für die anderen Alkohole in Tab. 4.

Nach McConnell und Robertson⁶⁾ läßt sich der Verschiebungsgradient Δ_i nach Gl. (1) berechnen:

$$\Delta_i = \frac{K(3 \cos^2 \Theta - 1)}{r_i^3} \quad (1)$$

r_i bedeutet hierin den Abstand zwischen dem betrachteten Proton H_i und dem Europium-Ion, Θ den Winkel zwischen dem Abstandsvektor r_i und der Bindung funktionelle Gruppe – Eu^{3+} . K ist eine molekülspezifische, von der Geometrie und der Art der funktionellen Gruppe abhängige Konstante.

Um r_i und Θ durch Ausmessen an Dreiding-Molekülmodellen bestimmen zu können, wählten wir in Analogie zu den Arbeiten von Crumrine¹³⁾ und Wilt⁸⁾ den O – Eu^{3+} -Abstand zu 3.0 Å und den Winkel C – O – Eu zu 130°. Weitere geometrische Annahmen sind bei den einzelnen Molekülen in Tab. 4 vermerkt. Mit Hilfe von r_i und Θ berechneten wir für alle nichtaromatischen Protonen eines Moleküls die Größe Δ_i/K und bestimmten schließlich K in der Weise, daß sich eine optimale Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Werten Δ ergab. Die aus

Tab. 4 hervorgehende weitgehende Korrelation von Δ_{exp} und Δ_{ber} bestätigt die oben getroffenen Strukturzuordnungen.

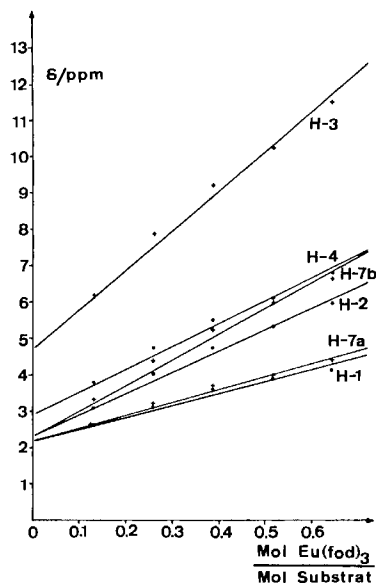


Abb. 2. ^1H -Chemische Verschiebungen der Protonen des 5-(Diphenylmethyl)-6-phenyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-*exo*-3-ols (**19**) in Abhängigkeit von zugegebenem $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Verschiebungsreagenz

Tab. 3. ^1H -Chemische Verschiebungen von **19** in Abhängigkeit von zugesetztem $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Verschiebungsreagenz

$\frac{\text{Eu}(\text{fod})_3}{\text{Substrat}}$	1-H	2-H	3-H	4-H	7a-H	7b-H
0	2.05	2.05	4.32	2.70	2.05	2.05
0.13	2.62	3.12	6.20	3.78	2.62	3.35
0.26	3.13	4.03	7.88	4.75	3.23	4.42
0.39	3.57	4.75	9.19	5.50	3.66	5.26
0.52	3.89	5.32	10.25	6.08	4.00	5.97
0.65	4.23	5.96	11.45	6.78	4.39	6.68

3. Umlagerungsreaktionen von **27**

$\alpha, \alpha, 3$ -Triphenyl-2,5-norbornadien-2-methanol (**27**): In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden unter Stickstoffschutz 2.28 g (0.328 mol) Lithium in 40 ml absol. Ether vorgelegt. Innerhalb 1 h wurden 23.3 g (0.148 mol) Brombenzol in 50 ml absol. Ether unter Rühren so zugetropft, daß die Reaktionsmischung mäßig siedete. Nach dem Zutropfen wurde noch 1 h unter Rückfluß gekocht und dann das überschüssige Lithium mit einer Pinzette entfernt. Dann tropfte man 14.0 g (0.0619 mol) **26**¹⁴⁾ in 50 ml absol. Ether innerhalb von 2 h zu und rührte noch weitere 2 h bei Raumtemp. Es wurde mit 200 ml Eiswasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 50 ml Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers blieb ein kristalliner Rückstand, aus dem nach Umkristallisieren aus Ether 13.4 g (61%) blaßgelbe Prismen vom Schmp. 99°C er-

Tab. 4. Eu(fod)₃-induzierte chemische Verschiebungen

	$\delta_0^a)$	16 $\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^c)$		$\delta_0^a)$	17 $\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, e)$
1-H	4.27	0.26		1-H	4.90	11.10	10.66
2-H	5.85	0.04		2-H	5.99	2.50	2.24
3-H	5.85	0.04		3-H	5.93	2.57	2.27
4a-H	3.09	0.26		4a-H	2.43	2.43	2.94
4b-H	2.47	0.07		4b-H	2.92	3.34	4.44
5-H	3.28	0.41		5-H	3.36	7.55	7.13

	$\delta_0^a)$	18 $\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, f)$		$\delta_0^a)$	19 $\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, g)$
1-H	3.30	2.19	2.31	1-H	2.17	3.36	3.64
4-H	3.73	0.62	0.96	2-H	2.37	5.80	5.73
5-H	6.56	0.54	0.55	3-H	4.71	10.88	14.82
6-H	5.89	0.65	0.52	4-H	2.92	6.21	6.03
7a-H	1.87	0.58	0.85	7a-H	2.16	3.60	3.72
7b-H	2.62	1.97	1.78	7b-H	2.26	7.21	6.39

	$\delta_0^a)$	20 $\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, h)$		$\delta_0^a)$	21 $\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, i)$
1-H	4.16	1.87	1.92	1-H	5.08	17.01	17.91
2-H	5.69	1.27	1.10	2-H	6.08	8.88	9.20
3-H	5.40	1.02	0.87	3-H	6.08	6.53	4.21
4a-H	1.65	2.03	3.44	4-H	4.03	6.05	5.49
4b-H	2.23	0.97	0.76	5a-H	2.38	5.45	6.58
5-H	2.83	5.75	6.87	5b-H	2.28	11.33	11.52

a) Auf (mol Verschiebungsreagens/mol Alkohol) = 0 extrapolierte chemische Verschiebungen. – b) $\Delta_{\text{exp}} = \Delta\delta/\Delta$ (mol Verschiebungsreagens/mol Alkohol). – c) Wegen der geringen Verschiebung ist eine Korrelation zwischen Δ_{exp} und Δ_{ber} nicht aussagekräftig. – d) $K(3 \cos^2\Theta - 1)/r_i^3$ (McConnell, Lit.⁶⁾. – e) $K = 637$; Interplanarwinkel C-5, C-1, O, Eu = 180° . – f) $K = 195$; Interplanarwinkel C-3, C-2, O, Eu = 180° . – g) $K = 534$; Interplanarwinkel 3-H, C-3, O, Eu = 0° . – h) $K = 727$; Interplanarwinkel C-5, C-6, O, Eu = 0° . – i) $K = 843$; Interplanarwinkel 1-H, C-1, O, Eu = 0° .

halten wurden. – IR (KBr): 3560 (OH), 2960, 3020, 2930, 3050, 2860 (CH), 1590 (C=C), 1440, 1480, 1550 (Aromatengerüst), 695, 765, 1000, 990 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.87, 2.37 (2 br. d, $J_{7a,7b}$ = 6.0 Hz; 2H, 7a-H, 7b-H), 2.73 (br. s; 1H, OH), 3.32, 3.65 (2 mc; 2H, 1-H, 4-H), 6.42 (dd, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz, $J_{1,6}$ = 1.6 Hz; 1H, 6-H), 6.85 (dd, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz, $J_{4,5}$ = 2.4 Hz; 1H, 5-H), 7.09, 7.23 (2 mc; 15H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 55.5, 58.6 (2 d; C-1, C-4), 69.3 (t; C-7), 81.5 (s; C-OH), 126.6, 127.0, 127.3, 127.6, 127.9 (Aromaten-C), 141.0, 142.9 (2 d; C-5, C-6), 138.1, 144.4, 146.0, 148.5, 152.9 (5 s; C-5, C-6, 3 C_{ipso}). – MS (70 eV): m/e = 350 (58%, M^+), 332 (5), 284 (24), 245 (12), 207 (26), 183 (35), 167 (11), 133 (49), 105 (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$ (350.5) Ber. C 89.11 H 6.33 Gef. C 89.07 H 6.39

Umlagerung von 27 zu 18: 200 mg (0.57 mmol) **27** in 1 ml THF wurden mit 20 ml 50proz. Ameisensäure versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. wurden 30 ml Ether zugesetzt, die Ameisensäure mit dest. Wasser (viermal 50 ml) ausgewaschen und die organische Phase über $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaCl}_2$ getrocknet. Nach Abziehen des Ethers erhielt man 195 mg (97.5%) gelbes Öl, das als spektroskopisch reines **18** identifiziert werden konnte. Durch Zugabe von wenig Ethanol kristallisierte das Öl, es wurden 150 mg **18** isoliert. Bei 60°C war die Umlagerung von **27** zu **18** schon nach 2 h beendet.

Umlagerung von 27 zu 19: 200 mg (0.57 mmol) **27** in 5 ml Dioxan wurden mit einer Lösung von 1 g *p*-Toluolsulfonsäure in 1.5 ml dest. Wasser versetzt und 3 h auf 70°C erwärmt. Dann wurden 40 ml Ether zugegeben und die *p*-Toluolsulfonsäure mit Na₂CO₃-Lösung ausgewaschen. Die Etherphase wurde nochmals mit dest. Wasser (dreimal 10 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers blieben 190 mg (95%) kristalliner Rückstand, der als spektroskopisch reines **19** identifiziert wurde.

-
- ¹⁾ H. Mayr und I. K. Halberstadt-Kausch, Chem. Ber. **115**, 3479 (1982).
 - ²⁾ H. Mayr und E. Bäuml, Tetrahedron Lett. **24**, 357 (1983).
 - ³⁾ Vgl. hierzu ^{3a)} H. Mayr, Angew. Chem. **93**, 202 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 184 (1981), und ^{3b)} H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. **48**, 1159 (1983).
 - ⁴⁾ Zur Rolle des Silber-Gegenions vgl. H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan und G. Greenwood, J. Chem. Soc. B **1971**, 2257.
 - ⁵⁾ K. H. Meyer und K. Schuster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 819 (1922).
 - ⁶⁾ H. M. McConnell und R. E. Robertson, J. Chem. Phys. **29**, 1361 (1958).
 - ⁷⁾ A. Chollet und P. Vogel, Helv. Chim. Acta **61**, 732 (1978).
 - ⁸⁾ J. W. Wilt und R. Niinimäe, J. Org. Chem. **45**, 5402 (1980).
 - ⁹⁾ E. Bäuml und H. Mayr, Chem. Ber. **118**, 694 (1985), nachstehend.
 - ¹⁰⁾ Der erste Schritt dieser Reaktionssequenz entspricht einem für Vinylkation-Cycloadditionen vorgeschlagenen Mechanismus: H. U. Wagner und R. Gompper, Tetrahedron Lett. **1971**, 4061.
 - ¹¹⁾ T. L. Jacobs und D. M. Fenton, J. Org. Chem. **30**, 1808 (1965).
 - ¹²⁾ K. Heß und W. Weltzien, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2511 (1921).
 - ¹³⁾ D. S. Crumrine und H.-H. B. Yen, J. Org. Chem. **41**, 1273 (1976).
 - ¹⁴⁾ E. Bäuml und H. Mayr, J. Org. Chem. **48**, 2600 (1983).

[39/84]