

6, 8-12, R = (-)-Menthyl

Schema 2. Es sind nur die D-Isomere aufgeführt. TBDMS steht für *tert*-Butyl(dimethyl)silyl. a: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 120°C, 72 h; Ausb. 62% (8: 31%, 9: 26%, 10: 5%) oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 60°C, 96 h, 8.5 kbar; Ausb. 71% (8: 35%, 9: 30%, 10: 6%). b: Et<sub>3</sub>O, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, RT; Ausb. 100% 10, farbloses Öl. c: MeOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, RT, 12 h; Ausb. 75%. d: Dimethylformamid (DMF), Pyridiniumdichromat, RT, 8.5 h; Ausb. 57% 12, F<sub>p</sub> = 166–168°C (n-Hexan). e: Tetrahydrofuran (THF), KI/1<sub>2</sub>, RT, 5 h; Ausb. 94%. f: Toluol, n-Bu<sub>3</sub>SnH, 80°C, 30 h; Ausb. 92% 11, farbloses Öl. g: Toluol, DIBAH, -70°C, 20 h; Ausb. 70%. h: DMF, TBDMSCl, 40°C, 1.5 h; Ausb. 92%. i: NaOH, EtOH, 40°C, 24 h; Ausb. 77% 13, farbloses Öl. j: Toluol, DIBAH, -70°C, 12 h; Ausb. 54% 14, farbloses Öl.

Eingegangen am 20. Juli 1981 [Z 41]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 616–621

[1] a) R. R. Schmidt, R. Angerbauer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 783; b) *Carbohydr. Res.* 72 (1979) 272; *ibid.* 89 (1981) 159, 193; c) R. R. Schmidt, A. Wagner, *Synthesis* 1981, 272.

[5] W. Abele, R. R. Schmidt, noch unveröffentlicht; W. Abele, Diplomarbeit und Dissertation, Universität Konstanz 1978 bzw. 1981.

[6] Siehe [1b] und dort zit. Lit.

[7] <sup>13</sup>C-Konformation wurde auch bei den Pseudoglycuronaten 8 und 12 beobachtet.

[8] Eine entsprechende Reaktionssequenz ist beschrieben: E. J. Corey, M. Shibasaki, J. Knolle, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1625; O. Hernandez, *ibid.* 1978, 219.

## Eintopfverfahren zur Synthese von 1-Alken-5-in-Derivaten<sup>[1]</sup>

Von Hanno Priebe und Henning Hopf\*

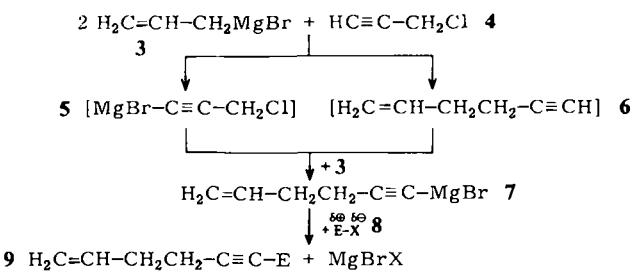
In 3-Stellung metallierte Propargylhalogenide 1 sind dem Zwitterion 2 äquivalent, einer Spezies, die sich als funktionalisierter C<sub>3</sub>-Baustein zum Aufbau komplizierterer Kohlenstoffgerüste anbietet, da sie sowohl mit elektro- als auch mit nucleophilen Partnern verknüpfbar sein sollte:



[\*] Prof. Dr. H. Hopf, H. Priebe

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Wie die im folgenden beschriebene Eintopfreaktion zur Synthese von 1-Alken-5-in-Derivaten 9 zeigt, ist das auch der Fall, wenngleich die reaktiven Zentren in 1 nicht gleichzeitig, sondern nacheinander aktiviert werden. Die Verbindungen (siehe [2]) lassen sich bequem herstellen, wenn zunächst zwei Äquivalente Allylmagnesiumbromid 3<sup>[3]</sup> mit Propargylchlorid 4<sup>[4]</sup> umgesetzt werden.



E-X 8	-E in 9	Ausb. [%]
H <sub>2</sub> O	-H	93
CH <sub>2</sub> O	-CH <sub>2</sub> OH	18
CH <sub>3</sub> CHO	-CH(OH)CH <sub>3</sub>	50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO	-CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	32
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CHO	-CH(OH)-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45
H <sub>2</sub> C=CH-CHO	-CH(OH)-CH=CH <sub>2</sub>	31
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	-C(OH)CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	83
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C=O	-C(OH)CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	35
H <sub>2</sub> C=CH-CO-CH <sub>3</sub>	-C(OH)CH <sub>3</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )	22
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CHO	-CHO	15
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	-CO-CH <sub>3</sub>	17
CO <sub>2</sub>	-CO <sub>2</sub> H	63
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	13

Dabei bildet sich über 5 (Typ 1/2) oder 6 nahezu quantitativ 5-Hexen-1-inyl-magnesiumbromid 7, das mit elektrophilen Reagenzien 8 als gewünschte Produkte 9<sup>[5]</sup> abgefangen werden kann.

Einen ersten Eindruck von der Anwendungsbreite des Verfahrens vermitteln die tabellarisch zusammengefaßten Reaktionen, deren Ausbeuten bis auf die Umsetzung von 7 mit Aceton noch nicht optimiert wurden. Das Grignard-Reagens 3 und die Kupplungskomponente 4 können variiert werden: Beispielsweise liefern Ethylmagnesiumbromid, 4 und Acetaldehyd 3-Heptin-2-ol (22%<sup>[5]</sup>); aus 3, Propiolaldehyd und Acetaldehyd entsteht 7-Octen-3-in-2,5-diol (36%<sup>[5]</sup>).

Eingegangen am 21. August 1981 [Z 45a]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 635–639

[1] Alkine und Cumulene, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: H. Hopf, H. Siegel, L. Eisenhuth, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3772.

[2] H. Priebe, H. Hopf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4.

[3] O. Grummitt, E. P. Budewitz, C. C. Chudd, *Org. Synth. Coll. Vol.* 4 (1963) 749.

[4] Die Verwendung von Propargylchlorid 4 ist entscheidend, da 4 im Gegensatz zum entsprechenden Bromid mit dem im Überschuß vorhandenen Magnesium in Ether nicht reagiert.

[5] Alle neuen Substanzen wurden durch die üblichen spektroskopischen Methoden und die Elementaranalyse charakterisiert.

## Kreuzkonjugierte Triene durch thermische Isomerisierung von Alkinen<sup>[1]</sup>

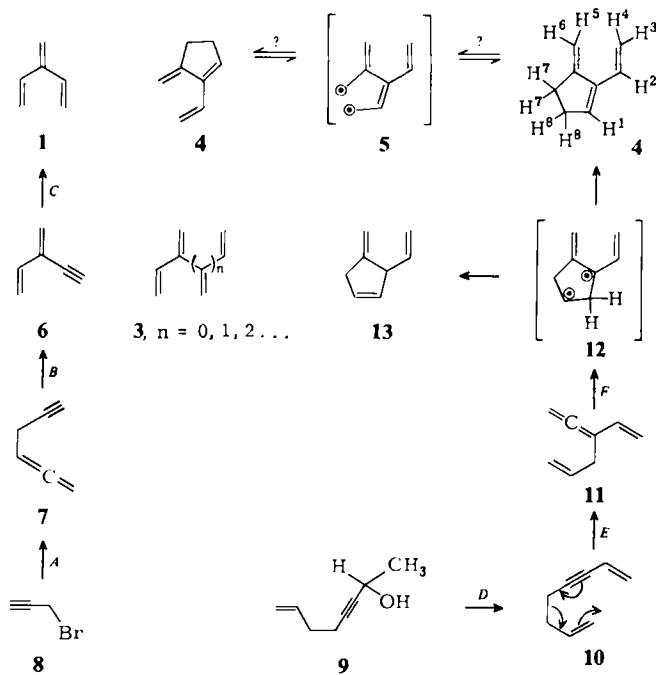
Von Hanno Priebe und Henning Hopf\*

Obgleich einfache kreuzkonjugierte Polyolefine wie 2-Vinyl-1,3-butadien 1 und 3,4-Bis(methylen)-1,5-hexadien 2

[\*] Prof. Dr. H. Hopf, H. Priebe

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

( $\equiv 3$ ,  $n=1$ ) bekannt sind, wurde die mit ihnen beginnende Serie homologer Kohlenwasserstoffe **3** („Dendralene“) bisher vernachlässigt<sup>[5]</sup>. Zur Herstellung der Dendralene werden klassische Reaktionen wie Eliminierungen und Kondensationen<sup>[5]</sup> bevorzugt. Wir beschreiben hier außer einem neuen Weg zu **1** die Herstellung des konformativ teilweise fixierten 2-Vinylbutadiens **4**. Die beiden Synthesen sind insofern miteinander verwandt, als die Edukte bereits die erwünschte Anzahl von  $\pi$ -Elektronen und Kohlenstoffatomen enthalten. Bei **4** interessiert vor allem, ob dieses Molekül unter Bildung eines Diradikals **5** eine degenerierte 8 $\pi$ -Isomerisierung (Automerisierung) eingehen kann.



A: 1. Mg/Ether, 2. CuCl, 3. + **8** (60% Gesamtausbeute); B: 500°C, 49%; C: Lindlar-H<sub>2</sub>, 60%; D: TsOH, 120–150°C/100 Torr, 24%; E: 400–500°C; F: 440°C. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **4** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.43 (m, 2H<sup>a</sup>), 2.64 (m, 2H<sup>b</sup>), 4.84 (m, H<sup>b</sup>), 4.99 (dt, H<sup>b</sup>,  $J_{5b}$  = 2.6,  $J_{5a}$  = 1.1 Hz), 5.17 (dm, H<sup>a</sup>), 5.53 (dm, H<sup>a</sup>), 6.21 (ps, H<sup>b</sup>), 6.39 (dddt, H<sup>b</sup>,  $J_{13}$  = 17.6,  $J_{14}$  = 11.1,  $J_{18}$  = 0.8,  $J_{12}$  = 1.1 Hz).

Zur Herstellung von **1** wird Propargylbromid **8** zu 1,2-Hexadien-5-in **7** dimerisiert. **7** isomerisiert bei 500°C zu 2-Ethynyl-1,3-butadien **6**, das durch Lindlar-Hydrierung **1** ergibt<sup>[5]</sup>.

Edukt für **4** ist 1,7-Octadien-3-in **10**, das aus dem Alkenylalkohol **9**<sup>[9]</sup> durch säurekatalysierte Dehydratisierung erhalten wird. Unter Cope-Umlagerung (400–500°C) isomerisiert **10** zum Allen **11**. Erwartungsgemäß<sup>[10]</sup> reagiert **11** zum Diradikal **12**, das sich durch 1,2-Wasserstoffwanderung zu **4** und dessen nichtkonjugiertem Isomer **13** stabilisiert. Während bei 440°C 44% **4** und 52% **13** entstehen (Rest **10** und **11**, GC), ist **13** bei 500°C fast alleiniges Umlagerungsprodukt (93%, Rest **4**).

Die Strukturzuordnung für **4** beruht auf <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten sowie dem Schwingungs- und dem Elektronenspektrum [Acetonitril,  $\lambda_{\text{max}} = 252$  nm ( $\lg \epsilon = 3.7$ )]. Im Vergleich zum konformativ freieren **1** [ $\lambda_{\text{max}} = 224$  nm ( $\lg \epsilon = 4.4$ )] weist **4** eine bathochrome Verschiebung auf, die näherungsweise derjenigen des vollständig fixierten 3-Methylen-1,4-cyclohexadiens entspricht [ $\lambda_{\text{max}} = 242$ , sh bei 247 nm ( $\lg \epsilon = 4.4$ )<sup>[12]</sup>].

Pyrolyseexperimente mit Methylderivaten von **10** liefern die entsprechenden Abkömmlinge von **4** und **13**. Da über-

dies durch thermische Umlagerung von 1,2-Diethinylcyclobutan ein weiteres kreuzkonjugiertes Trien (1,2-Dihydropentalen) hergestellt werden kann, verspricht die thermische Umlagerung von Alkinen ein nützliches Verfahren zur Gewinnung verzweigter Polyolefine zu werden.

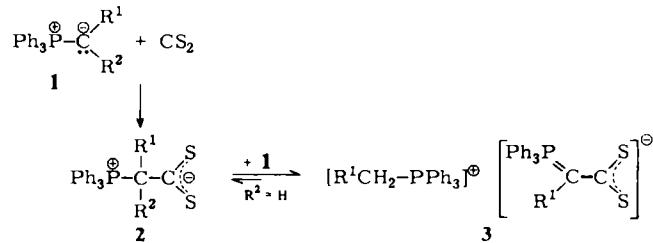
Eingegangen am 21. August 1981 [Z 45 b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 640–645

- [1] Thermische Isomerisierungen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: H. Priebe, H. Hopf, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1210.
- [5] Die bisher umfassendste Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften kreuzkonjugierter Polyolefine (incl. **1**) enthält die Dissertation von A. Cassens (Universität Göttingen 1979), in der auch die Herstellung mehrerer Dendralene mit fixierter Struktur beschrieben ist. Vgl. außerdem: J. Kindler bzw. J. Janssen, Dissertation, Universität Göttingen 1975 bzw. 1979. Wir danken Prof. Dr. W. Lüttke für Information über diese Arbeiten und für weitere Literaturhinweise.
- [9] H. Priebe, H. Hopf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4.
- [10] a) V. Dalacker, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 1974, 15; b) W. D. Huntsman, J. A. De Boer, M. H. Woosley, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5846.
- [12] H. Plieninger, W. Maier-Borst, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 62.

## 2-Methyl-2-triphenylphosphonio-dithiopropionat – ein photosensitiver Komplexligand mit labiler P—C-Bindung\*\*

Von Udo Kunze\*, Reinhard Merkel und Werner Winter

Alkylidienphosphorane **1** greifen Heteroallene nucleophil an<sup>[1]</sup>. Über die komplexchemischen Eigenschaften der primären Additionsprodukte **2** war bisher nichts bekannt. Mit Carbonyldisulfid ergeben nur disubstituierte Ylide **1** stabile Betaine **2**<sup>[4,5]</sup>; Ylide **1**, R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> = H, bilden in der Regel spontan Phosphoniumsalze **3**<sup>[4]</sup>.



Durch Umsetzung von **2**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, mit Pentacarbonylmanganhalogeniden unter striktem Lichtausschluß (Molverhältnis 1:1 in Tetrahydrofuran, 1–3 d Röhren) erhält man in ca. 75% Ausbeute die violetten Tricarbonylkomplexe **4a–c**, die in Lösung äußerst lichtempfindlich sind und durch Laserstrahlung (Krypton-Laser, 647.1 nm, 1 W) spontan zersetzt werden.

Die neuen Komplexe **4a–c** haben im Carbonylbereich je drei intensive IR-Absorptionen nahezu gleicher Frequenz, die eine faciale Tricarbonylanordnung anzeigen. Analog läßt sich der Rheniumkomplex **5b** aus BrRe(CO)<sub>5</sub>

[\*] Prof. Dr. U. Kunze, R. Merkel

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Doz. Dr. W. Winter [+]

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

[+] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Koordinationschemie funktioneller Phosphor-Ylide, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.