

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

Schema 2. Es sind nur die D-Isomere aufgeführt. TBDMS steht für *tert*-Butyl(dimethyl)silyl. a: C₆H₆, 120°C, 72 h; Ausb. 62% (8: 31%, 9: 26%, 10: 5%) oder CH₂Cl₂, 60°C, 96 h, 8.5 kbar; Ausb. 71% (8: 35%, 9: 30%, 10: 6%). b: Et₃O, BF₃·OEt₂, RT; Ausb. 100% 10, farbloses Öl. c: MeOH, Na₂CO₃, RT, 12 h; Ausb. 75%. d: Dimethylformamid (DMF), Pyridiniumdichromat, RT, 8.5 h; Ausb. 57% 12, F_p = 166–168°C (n-Hexan). e: Tetrahydrofuran (THF), KI/1₂, RT, 5 h; Ausb. 94%. f: Toluol, n-Bu₃SnH, 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] ¹³C-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^[1]

Von Hanno Priebe und Henning Hopf*

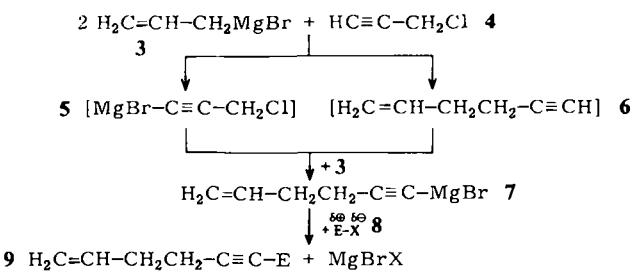
In 3-Stellung metallierte Propargylhalogenide 1 sind dem Zwitterion 2 äquivalent, einer Spezies, die sich als funktionalisierter C₃-Baustein zum Aufbau komplizierterer Kohlenstoffgerüste anbietet, da sie sowohl mit elektro- als auch mit nucleophilen Partnern verknüpfbar sein sollte:



[*] 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^[3] mit Propargylchlorid 4^[4] umgesetzt werden.



E-X 8	—E in 9	Ausb. [%]
H ₂ O	—H	93
CH ₂ O	—CH ₂ OH	18
CH ₃ CHO	—CH(OH)CH ₃	50
C ₂ H ₅ CHO	—CH(OH)C ₂ H ₅	32
(CH ₃) ₂ CH-CHO	—CH(OH)-CH(CH ₃) ₂	45
H ₂ C-CH-CHO	—CH(OH)-CH=CH ₂	31
(CH ₃) ₂ C=O	—C(OH)CH ₃) ₂	83
(CH ₂) ₄ C=O	—C(OH)CH ₂) ₄	35
H ₂ C=CH-CO-CH ₃	—C(OH)CH ₃ (CH=CH ₂)	22
(CH ₃) ₂ N-CHO	—CHO	15
(CH ₃ CO) ₂ O	—CO-CH ₃	17
CO ₂	—CO ₂ H	63
(CH ₂) ₂ O	—CH ₂ CH ₂ -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^[5] 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%^[5]); aus 3, Propiolaldehyd und Acetaldehyd entsteht 7-Octen-3-in-2,5-diol (36%^[5]).

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^[1]

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