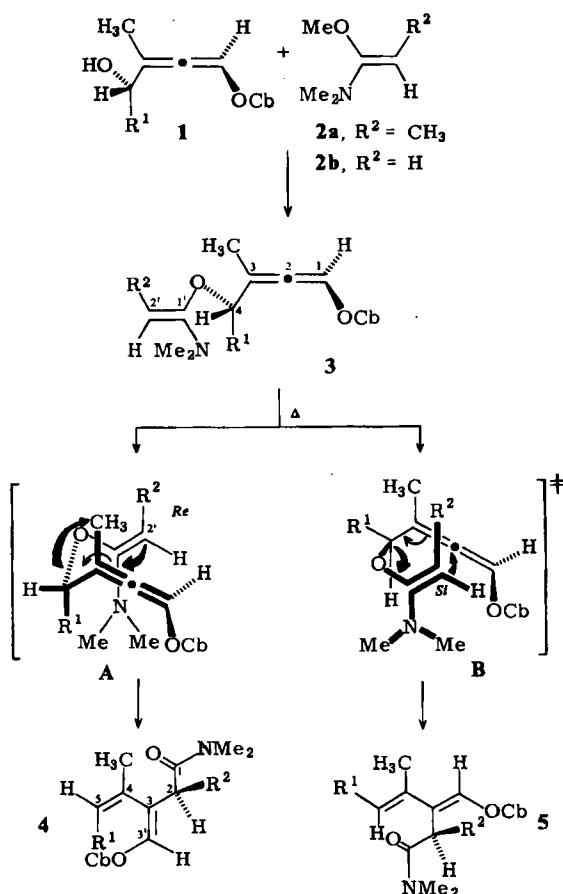


## Allen-Claisen-Umlagerung mit 1,4-Chiralitätsübertragung\*\*

Von Dieter Hoppe\*, Charlotte Gonschorrek, Ernst Egert\* und Dieter Schmidt

[3,3]-Sigmatrope Umlagerungen von Derivaten chiraler Allylalkohole verlaufen oft unter Chiralitätsübertragung, und die Claisen-Umlagerung macht da keine Ausnahme; dabei ist die Richtung der asymmetrischen Induktion in der Regel aus der günstigsten Sesselkonformation des Übergangszustands und der vorgegebenen Topizität der Zielatome der Wanderung vorhersagbar<sup>[1]</sup>. Claisen-Umlagerungen mit  $\alpha$ -Allenylalkoholen, welche zu 1,3-Alkadienen führen, sind zwar bekannt<sup>[2]</sup>, doch wurde ihr stereochemischer Verlauf bisher nicht untersucht.

Wir berichteten kürzlich über einen hoch regio- und stereoselektiven Zugang zu diastereomerenreinen Allenen<sup>[3,4]</sup> wie **1** und haben nun ihre Amid-Claisen-Umlagerung<sup>[5,6]</sup> untersucht. Ein Allen wie **1** und ein Keten-*N*,*O*-acetal **2** ( $R^2 \neq H$ ) sollten zur (*Z*)-konfigurierten<sup>[6]</sup> Zwischenstufe **3** reagieren, deren [3,3]-sigmatrope Umlagerung über vier



Schema 1.  $Cb = C(=O)NiPr_2$ ,  $R^1 = CH_3$ .

[\*] Prof. Dr. D. Hoppe [†], C. Gonschorrek  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen  
Dr. E. Egert, D. Schmidt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

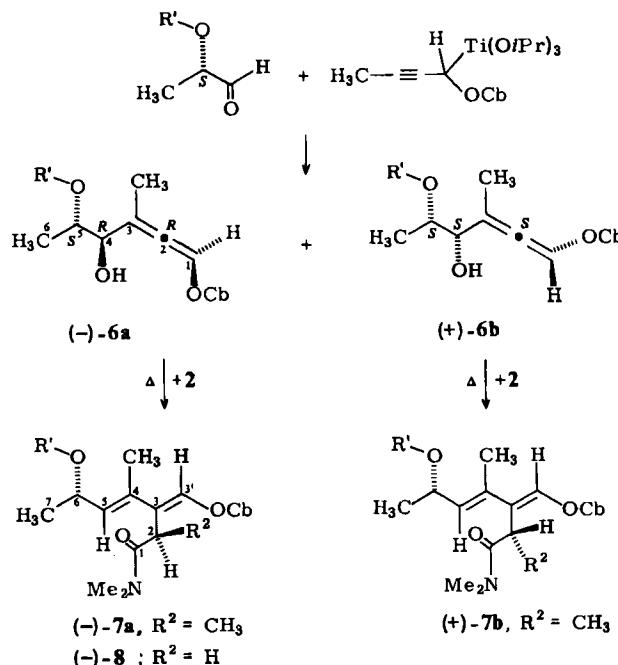
[†] Neue Adresse:  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

[\*\*] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 29. Mitteilung: E. van Hülsen, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 411.

verschiedene stereotope Übergangszustände verlaufen kann. Welcher Weg beschritten wurde, zeigt das Produkt: Die sesselartigen Übergangszustände **A** und **B** führen zu **4** ( $2S,3Z,4Z$ ) bzw. **5** ( $2R,3E,4E$ ), die wannenartigen (nicht gezeigt) zu den Enantiomeren *ent*-**4** ( $2R,3Z,4Z$ ) bzw. *ent*-**5** ( $2S,3E,4E$ ) (Schema 1).

Zur Ermittlung des bevorzugten Übergangszustands ist somit eine Kenntnis der Absolutkonfiguration von Edukt und Produkt unumgänglich<sup>[7]</sup>. Wir haben daher enantiomerenreine Allene des Typs **1** untersucht und zur Vereinfachung von Synthese und Analytik in der Seitenkette  $R^1$  ein weiteres stereogenes, einheitlich konfiguriertes Bezugszentrum eingeführt.

Die Umsetzung<sup>[8]</sup> von (*S*)-2-Benzyloxypropanal<sup>[8]</sup> mit Triisopropoxytitan-*N,N*-diisopropyl-2-butinylcarbamat ergibt die beiden chromatographisch leicht trennbaren, optisch aktiven Diastereomere (*-*)-**6a**<sup>[9]</sup> und (+)-**6b**<sup>[9]</sup> (Ausbeute 71%, 37:63). Die Absolutkonfiguration des weniger polaren Isomers (+)-**6b** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[10]</sup> des *p*-Brombenzoats als (*aS,4S,5S*) ermittelt. Da aufgrund der Bildungsweise<sup>[3,4]</sup> beide Diastereomere **6** am axialchiralen und am zentrochiralen Stereozentrum (C-4) die gleiche *relative*<sup>[11]</sup>, an C-5 aber die gleiche *absolute* Konfiguration aufweisen müssen, ist (*-*)-**6a** (*aR,4R,5S*)-konfiguriert (Schema 2).



Schema 2.  $Cb = C(=O)NiPr_2$ ,  $R' = C_6H_5CH_2$ .

(*-*)-**6a** und (+)-**6b** ergeben beim Erhitzen mit 20 Mol-Äquiv. **2a** (Toluol, 2 h, 50°C) die (*E,E*)-Diene (*-*)-**7a**<sup>[13]</sup> (79%) bzw. (+)-**7b**<sup>[13]</sup> (59%), die von dem jeweils anderen Dien weniger als 5% (<sup>13</sup>C-NMR) enthalten. (*-*)-**7a** ist nach einer Kristallstrukturanalyse<sup>[14]</sup> ( $2R,6S,3E,4E$ )-konfiguriert. Da sich (*-*)-**7a** bei der Behandlung mit Lithiumdiisopropylamid (50 Äquiv., 1 h bei -78°C in Tetrahydrofuran) über das Amidenolat zu 30% in (+)-**7b** umwandelt, unterscheiden sich die Stereoisomere **7** lediglich in der Konfiguration an C-2.

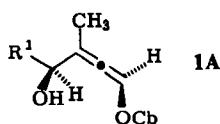
Somit verläuft die Umlagerung (nach Addition) von (*-*)-**6a** zu (*-*)-**7a** über den Übergangszustand **B** und die von (+)-**6b** zu (+)-**7b** über den enantiomeren Übergangszustand<sup>[15]</sup>.  $R^1$  und die  $NMe_2$ -Gruppe vermeiden damit eine 1,3-diaxiale Position, die mit einer Abstoßung verbunden wäre; in **B** nimmt  $R^1$  eine pseudo-äquatoriale Lage ein.

Ungünstig ist in **B** allerdings die Annäherung von C-2' an C-2 aus der sterisch stärker abgeschirmten Richtung des Allenteils<sup>[16]</sup>. Dabei wird die Konfiguration der beiden Doppelbindungen in **5** von der *relativen* Konfiguration von **1** und die an C-2 in **5** von der *absoluten* Konfiguration an C-4 bestimmt (bei gleicher Konfiguration der Enol-Doppelbindung). Erwartungsgemäß liefert daher eine Mischung von *(-)*-**6a** und *(+)*-**6b** mit dem (an C-2' nicht prochiralen) Reagens **2b** ein einheitliches Dien *(-)*-**8**<sup>[13]</sup> (70%, *ds* > 98%).

Diese Synthese bietet mit nur zwei Reaktionsstufen einen einfachen und allgemeinen Zugang zu hochsubstituierten diastereomererenreinen 1,3-Alkadienen des Typs **5**; dabei werden die C-4-C-5- und die C-2-C-3-Bindung neu geknüpft. Die Methode eignet sich auch zur Herstellung enantiomererenreiner Diene wie **7**.

Eingegangen am 11. März,  
in veränderter Fassung am 22. April 1985 [Z 1216]

- [1] Übersicht: P. A. Bartlett, *Tetrahedron* 36 (1980) 2, zit. Lit.
- [2] a) Übersichten: H. Hopf in S. R. Lander (Hrsg.): *The Chemistry of the Allenes*, Vol. 2. Academic Press, London 1982, S. 261; H. F. Schuster, G. M. Coppola: *Allenes in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1984, S. 337; b) J. Ficini, J. Pouliquen, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* 268 (1969) 1446; c) M. Huché, P. Cresson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 2040; d) M. Bertrand, J. Viala, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2575.
- [3] D. Hoppe, C. Riemenschneider, *Angew. Chem.* 95 (1983) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 54.
- [4] Übersicht: D. Hoppe, *Angew. Chem.* 96 (1984) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 926.
- [5] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641 (1961) 1; D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1030.
- [6] Stereochemische Untersuchungen zur Amid-Claisen-Umlagerung von Allylalkoholen: W. Sucrow, P. Polyzou Caldeira, M. Slopianka, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2236; P. A. Bartlett, W. F. Hahne, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 882.
- [7] Diese Aussage gilt streng für den Fall, daß  $R^1$  in **3** nicht-stereogen ist. Wird mit  $R^1$  ein stereogenes Bezugszentrum eingeführt, reicht auch die Kenntnis der relativen Konfiguration der beteiligten racemischen Diastereomere aus.
- [8] D. C. Baker, L. D. Hawkins, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2179; hergestellt aus *(S)*-2-Benzylxyloxypropionsäureethylester nach: S. K. Massad, L. D. Hawkins, D. C. Baker, *ibid.* 48 (1983) 5180.
- [9] *(-)*-**6a**:  $[\alpha]_D^{20} = -22.9$  ( $c = 5.4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $R_F = 0.24$ ; *(+)*-**6b**:  $[\alpha]_D^{20} = +15.0$  ( $c = 3.1$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $R_F = 0.32$ . – Ausgewählte NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^1\text{H-NMR}$ : **6a**: 7.42 (qd,  $J_{1,3} = J_{1,4} = 2$  Hz, 1-H); **6b**: 7.68 (dq,  $J_{1,3} = 2$  Hz,  $J_{1,4} = 1.5$  Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$ , **6a/b**: 114.85/114.49 (C-1), 189.81/190.62 (C-2), 112.78/112.34 (C-3), 76.51/76.36 (C-4), 74.08/75.99 (C-5), 13.71/15.82 (C-6), 17.35/17.04 (3-CH<sub>3</sub>).
- [10] Kristallstrukturanalyse des *p*-Brombenzoats von *(+)*-**6b** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{BrNO}_5$ ): Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 608.1(1)$ ,  $b = 1412.3(1)$ ,  $c = 1643.2(2)$  pm,  $\beta = 95.69(1)$ ,  $V = 1.404 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 1.48 \text{ mm}^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ), 4844 gemessene Intensitäten ( $2\theta_{\max} = 50^\circ$ ) einschließlich Friedel-Paaren, 3949 Reflexe mit  $|F| > 3\sigma_F$  als beobachtet klassifiziert, empirische Absorptionskorrektur, Patterson- und Fourier-Methoden, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert,  $R = 0.050$  ( $R_w = 0.045$ ), Werte für die falsche Absolutkonfiguration:  $R = 0.083$  ( $R_w = 0.081$ );  $\eta$ -Verfeinerung ergab 1.00(2) [17].
- [11] Entgegen unserer früheren Vermutung [3] liefert die Titan-vermittelte Addition *syn*-konfigurierte [12] 4-Hydroxy-1,2-alkadiene **1**. So wurde für das racemische Acetaldehyd-Addukt (**1**,  $R^1 = \text{CH}_3$ ) durch Kristallstrukturanalyse des *p*-Chlorphenylurethans die *(aR\*,4S\*)*-Konfiguration gesichert; die Umkehrung der relativen Konfiguration gegenüber **6** ist wegen geänderter *CIP*-Prioritäten nur scheinbar. E. Egert, D. Schmidt, C. Gonschorrek, D. Hoppe, unveröffentlicht.
- [12] a) In Anlehnung an den weitgehend akzeptierten Vorschlag von *Masamune et al.* [12b] für aldolähnliche Diastereomere möchten wir auch für die rasche Zuordnung von Allenen des Typs **1** zu diastereomeren Reihen, basierend auf der „Zickzack-Konformation“ **1A**, die *syn/anti*-Notation vorschlagen. **1** und **6** gehören demnach der *syn*- und die Diastereomere (z. B. 1-H und OCb vertauscht) der *anti*-Reihe an. Für die stereochemische Kennzeichnung individueller Verbindungen ist jedoch die



Notation vorschlagen. **1** und **6** gehören demnach der *syn*- und die Diastereomere (z. B. 1-H und OCb vertauscht) der *anti*-Reihe an. Für die stereochemische Kennzeichnung individueller Verbindungen ist jedoch die

*CIP*-Notation [12c] vorgeschrieben. – b) S. Masamune, S. A. Ali, D. L. Snitman, D. S. Garvey, *Angew. Chem.* 92 (1980) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 557; c) D. Seebach, V. Prelog, *ibid.* 94 (1982) 696 bzw. 21 (1982) 654.

- [13] *(-)*-**7a**:  $[\alpha]_D^{20} = -133.1$  ( $c = 0.6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $F_p = 66^\circ\text{C}$ ,  $R_F = 0.14$ . *(+)*-**7b**:  $[\alpha]_D^{20} = 23.4$  ( $c = 0.8$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Öl,  $R_F = 0.13$ . *(-)*-**8**:  $[\alpha]_D^{20} = -33.4$  ( $c = 0.3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), Öl. – Ausgewählte NMR-Daten ( $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ ):  $^1\text{H-NMR}$ : **7a/b**: 5.47/5.48 (dq,  $J_{5,6} = 9/9$  Hz,  $J_{3,4} = 1/1$  Hz, 5-H); **8**: 7.48 (s, 2'-H), 5.38 (d,  $J_{5,6} = 8$  Hz, 5-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ , **7a/b**: 171.95/172.84 (C-1), 36.95/37.25 (C-2), 132.90/133.90 (C-3), 133.19/134.17 (C-3), 125.01/125.84 (C-4), 129.86/130.12 (C-5), 70.59/70.89 (C-6), 15.63/15.84 (C-7), 16.87/17.05 (2-CH<sub>3</sub>), 21.41/21.42 (4-CH<sub>3</sub>); **8**: 135.49 (C-3'), 134.13 (C-3), 119.39 (C-4), 129.15 (C-5), 71.00 (C-6), 21.49 (4-CH<sub>3</sub>).

- [14] Kristallstrukturanalyse von **7a** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$ ): Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 970.7(1)$ ,  $b = 1540.7(2)$ ,  $c = 1820.6(2)$  pm,  $V = 2.723 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ), 2721 gemessene Intensitäten ( $2\theta_{\max} = 50^\circ$ ), davon 2104 mit  $|F| > 3\sigma_F$  signifikant, direkte Methoden (SHELXTL), C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert,  $R = 0.065$  ( $R_w = 0.060$ ) [17].

- [15] Das stereogene Zentrum in **R**<sup>1</sup>, welches den Reaktionsverlauf nicht beeinflusst, bleibt hier unberücksichtigt.

- [16] Mit zunehmender Sperrigkeit der Substituenten an C-3 ( $\text{SiMe}_3$  für  $\text{CH}_3$ ) und bei Disubstitution an C-2' in **3** sinkt die Stereoselektivität der Umlagerung. Allerdings ist die Konfiguration der mitentstehenden Isomere bisher ungeklärt; D. Hoppe, C. Gonschorrek, unveröffentlicht.

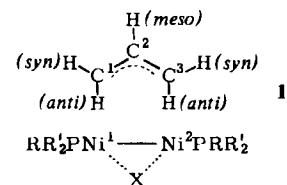
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51506, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Zweikernige Nickelkomplexe mit verbrückenden Allylliganden\*\*

Von Rudolf Hanko\*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Das große synthetische und katalytische Potential der einkernigen  $\eta^3$ -Allyl-Nickel-X-Verbindungen (X = Halogen, Allyl, H) <sup>[1]</sup> und die zunehmende Bedeutung mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe für die homogene Katalyse lenkten das Interesse auf mehrkernige Ni-Komplexe mit überbrückenden Allylliganden (Typ **1**). Diese waren bisher unbekannt; lediglich Versuche zu ihrer Synthese sind beschrieben worden<sup>[2]</sup>.



Im folgenden wird über einen einfachen und variablen Zugang zu dieser Verbindungsklasse berichtet: Setzt man 1:1-Gemische aus Triorganophosphanen **7** und den Nickel(0)-Komplexen **4** oder **5** mit den  $\eta^3$ -Allyl-Nickelhalogenid-Komplexen **2** [Reaktion (1) bzw. (2), Schema 1], oder den Bis(phosphan)-Ethylen-Nickelkomplex **6** mit dem Komplex **3** um [Reaktion (3)], so bilden sich unter Verdrängung der Olefinliganden in hoher Ausbeute die

- [\*] Dr. R. Hanko [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
[+] Neue Adresse: Bayer AG  
Postfach 101709, D-5600 Wuppertal 1  
[\*\*] Professor G. Wilke danke ich für seine Unterstützung.