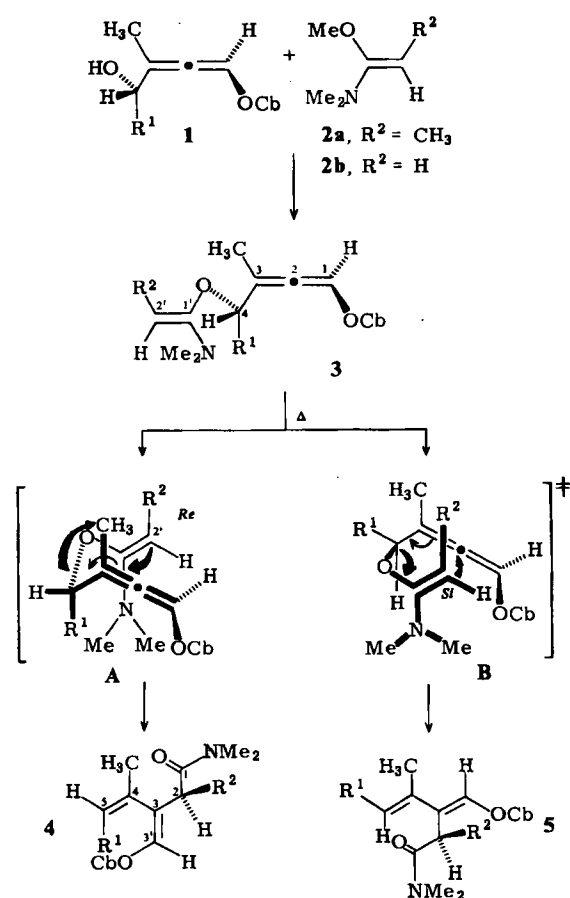


# Allen-Claisen-Umlagerung mit 1,4-Chiralitätsübertragung\*\*

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<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>.

[\*] Prof. Dr. D. Hoppe [1], 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

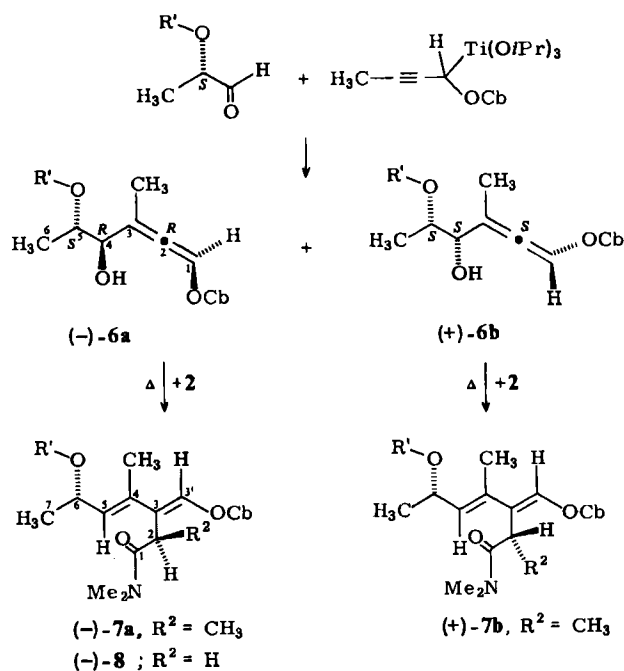
[\*] Neue Adresse:  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

[\*\*] 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 stereotopie Übergangszustände verlaufen kann. Welcher Weg beschritten wurde, zeigt das Produkt: Die sesselartigen Übergangszustände A und B führen zu **4** (2*S*,3*Z*,4*Z*) bzw. **5** (2*R*,3*E*,4*E*), die wannenartigen (nicht gezeigt) zu den Enantiomeren *ent*-**4** (2*R*,3*Z*,4*Z*) bzw. *ent*-**5** (2*S*,3*E*,4*E*) (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<sup>1</sup> ein weiteres stereogenes, einheitlich konfiguriertes Bezugszentrum eingeführt.

Die Umsetzung<sup>[3]</sup> von (*S*)-2-Benzoyloxypropanal<sup>[8]</sup> mit Triisopropoxytitan-*N,N*-diisopropyl-2-butinylcarbammat 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 (a*S*,4*S*,5*S*) 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** (a*R*,4*R*,5*S*)-konfiguriert (Schema 2).



Schema 2. Cb = C(=O)NiPr<sub>2</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>.

(–)-**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> (2*R*,6*S*,3*E*,4*E*)-konfiguriert. Da sich (–)-**7a** bei der Behandlung mit Lithiumdiisopropylamid (50 Äquiv., 1 h bei –78°C in Tetrahydrofuran) über das Amidolat zu 30% in (+)-**7b** umwandelt, unterscheiden sich die Stereoisomere **7** lediglich in der Konfiguration an C-2.

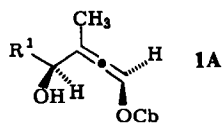
Somit verläuft die Umlagerung (nach Addition) von (–)-**6a** zu (–)-**7a** über den Übergangszustand B und die von (+)-**6b** zu (+)-**7b** über den enantiomeren Übergangszustand<sup>[15]</sup>. R<sup>1</sup> und die NMe<sub>2</sub>-Gruppe vermeiden damit eine 1,3-diaxiale Position, die mit einer Abstoßung verbunden wäre; in B nimmt R<sup>1</sup> 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 diastereomerenreinen 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 enantiomerenreiner 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. Landor (Hrsg.): *The Chemistry of the Allenes*, Vol. 2, Academic Press, London 1982, S. 261; H. F. Schuster, G. M. Coppola: *Allenene 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<sup>1</sup> in **3** nicht-stereogen ist. Wird mit R<sup>1</sup> 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-Benzoyloxypropionsäureethylester nach: S. K. Massad, L. D. Hawkins, D. C. Baker, *ibid.* **48** (1983) 5180.  
[9] (–)-**6a**: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> – 22.9 (c = 5.4, CH<sub>3</sub>OH), R<sub>F</sub> = 0.24; (+)-**6b**: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 15.0 (c = 3.1, CH<sub>3</sub>OH), R<sub>F</sub> = 0.32. – Ausgewählte NMR-Daten (δ-Werte, CDCl<sub>3</sub>), <sup>1</sup>H-NMR: **6a**: 7.42 (qd, J<sub>1,3</sub> = J<sub>1,4</sub> = 2 Hz, 1-H); **6b**: 7.68 (dq, J<sub>1,3</sub> = 2 Hz, J<sub>1,4</sub> = 1.5 Hz); <sup>13</sup>C-NMR, **6a/6b**: 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** (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>3</sub>): Raumgruppe P2<sub>1</sub>, a = 608.1(1), b = 1412.3(1), c = 1643.2(2) pm, β = 95.69(1)°, V = 1.404 nm<sup>3</sup>, Z = 2, μ = 1.48 mm<sup>–1</sup> (MoKα), 4844 gemessene Intensitäten (2θ<sub>max</sub> = 50°) einschließlich Friedel-Paaren, 3949 Reflexe mit |F| > 3σ<sub>F</sub> als beobachtet klassifiziert, empirische Absorptionskorrektur, Patterson- und Fourier-Methoden, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert, R = 0.050 (R<sub>w</sub> = 0.045), Werte für die falsche Absolutkonfiguration: R = 0.083 (R<sub>w</sub> = 0.081); η-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<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>) 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*-No-



tation vorschlagen. **1** und **6** gehören demnach der *syn*- und die Diastereomere (z.B. 1-H und OCH<sub>3</sub> 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.

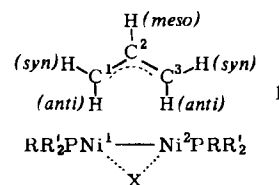
- [13] (–)-**7a**: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> – 133.1 (c = 0.6, CH<sub>3</sub>OH), Fp = 66°C, R<sub>F</sub> = 0.14. (+)-**7b**: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 23.4 (c = 0.8, CH<sub>3</sub>OH), Öl, R<sub>F</sub> = 0.13. (–)-**8**: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> – 33.4 (c = 0.3, CH<sub>3</sub>OH), Öl. – Ausgewählte NMR-Daten (δ-Werte, CDCl<sub>3</sub>): <sup>1</sup>H-NMR: **7a/7b**: 5.47/5.48 (dq, J<sub>3,6</sub> = 9/9 Hz, J<sub>3,4</sub> = 1/1 Hz, 5-H); **8**: 7.48 (s, 2'-H), 5.38 (d, J<sub>5,6</sub> = 8 Hz, 5-H). – <sup>13</sup>C-NMR, **7a/7b**: 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** (C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, a = 970.7(1), b = 1540.7(2), c = 1820.6(2) pm, V = 2.723 nm<sup>3</sup>, Z = 4, μ = 0.07 mm<sup>–1</sup> (MoKα), 2721 gemessene Intensitäten (2θ<sub>max</sub> = 50°), davon 2104 mit |F| > 3σ<sub>F</sub> signifikant, direkte Methoden (SHELXTL), C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome geometrisch positioniert, R = 0.065 (R<sub>w</sub> = 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 (SiMe<sub>3</sub> für CH<sub>3</sub>) 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 Hanco\*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Das große synthetische und katalytische Potential der einkernigen η<sup>3</sup>-Allyl-Nickel-X-Verbindungen (X = Halogen, Allyl, H) **2**<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 variationsfähigen Zugang zu dieser Verbindungsklasse berichtet: Setzt man **1**: 1-Gemische aus Triorganophosphanen **7** und den Nickel(0)-Komplexen **4** oder **5** mit den η<sup>3</sup>-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. Hanco [†]

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.