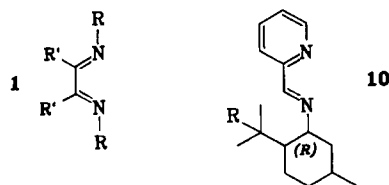


destens drei Dien-Einheiten am Eisen in **5** gebunden sein.

Sehr aktive Katalysatoren wie **3f** zeigen zudem fast bis zum vollständigen Butadienumsatz eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit (Dilatometrie), die Produktablösung (z. B. aus **5**) ist somit geschwindigkeitsbestimmend. Bei der „isopreninduzierten“ Butadiendimerisierung an **3h** bewirkt die Veränderung des Isoprenanteils von 1 auf 10 und auf 100 mol pro mol Fe überraschenderweise eine deutliche Veränderung des Verhältnisses **6**:**7**. Dieser Befund läßt sich mit einer Zwischenstufe vom Typ **5** mit $n=3$ nur schwer erklären, wohl aber mit einem $(\text{dad})\text{Fe}^0$ -System, welches unmittelbar vor der Produktablösung vier Dien-Einheiten am Eisen enthält. Unterschiedliche Isoprenanteile lassen unterschiedliche Anteile von $(\text{dad})\text{Fe}, (\text{C}_4\text{H}_6)_3$ „ (C_5H_8) “ oder $(\text{dad})\text{Fe}, (\text{C}_4\text{H}_6)_2$ „ $(\text{C}_5\text{H}_8)_2$ “ erwarten. Über die Verknüpfung der Diene ist dabei kaum eine Aussage möglich. In einer $(\text{dad})\text{Fe}, (\text{dien})_4$ -Spezies sollten zwei Diene η^2 -gebunden vorliegen, die beiden anderen bereits eine verknüpfte σ, σ -gebundene Einheit bilden, damit der Komplex der Edelgasregel entspricht und zugleich eine sinnvolle Vorstufe für die Produkte ist.

3f ist ein langsamer Katalysator für die Dimerisierung von Isopren oder 1,3-Pentadien, zeigt aber mit 1:1-Gemischen der beiden Diene eine bemerkenswerte Selektivität: Neben 3.3% Isoprendimeren findet man 96.7% Codimere, davon 9.5% 2-Methyl-4-*trans*-propenyl-cyclohexan und 91.5% 1,7-Dimethyl-1,5-cyclooctadien, das damit in über 88% Gesamtausbeute leicht zugänglich wird.

Der Einfluß der Diazadiene auf den Verlauf der katalytischen Reaktion wird möglicherweise noch besser durch Chiralitätstransfer verdeutlicht. Aus einer Vielzahl von chiralen *dad*- und *dad*-ähnlichen Liganden erwiesen sich bisher das (1*R*)-Menthylimin **10a** und die 8-substituierten



Menthylimine **10b** mit 55% *ee* und **10c** mit 62% *ee*-Anteil in **6** als die besten. Diese chirale Induktion wurde mit chiralen „Ni-P“-Systemen bisher nicht erreicht^[10] und ist für eine katalytische Reaktion unpolarer Substrate unter abschließlicher σ/π -Reorganisation sicher ein ungewöhnlich gutes Ergebnis.

Eingegangen am 22. Januar,
in veränderter Fassung am 11. Juli 1985 [Z 1141]

- [1] R. Diercks, L. Stamp, J. Kopf, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* 96 (1984) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 893.
- [2] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York 1975.
- [3] H. tom Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.* 117 (1984) 694; J. Dietrich, *Dissertation*, Universität Hamburg 1984.
- [4] K. Fujita, Y. Ohnumi, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* 113 (1976) 201.
- [5] H. tom Dieck, H. Bruder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 24; H. Bruder, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1977.
- [6] M. Svoboda, H. tom Dieck, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 823.
- [7] Für eine typische Butadienkatalyse werden ca. 5 g (ca. 100 mmol) Butadien und 12–17 mL Ether bei -80°C nach Trocknung einkondensiert, 0.2–0.4 mmol Präkatalysator **2** werden zugegeben, und dann wird der Aktivator R-MgX (bis zur vierfachen Molmenge bezogen auf Fe) oder $\text{Mg-C}_4\text{H}_9$ (bis zur 1.7fachen Molmenge) zugefügt. Bei Raumtemperatur wird die gut gemischte Reaktionslösung bis zur errechneten Maximalkontraktion in einem gradierten, schlanken Schlenk-Rohr (NORMAG)

belassen (0.5–50 h), bei höheren Temperaturen wird in abgeschmolzenen Ampullen gearbeitet. Die Reaktionslösung wird danach in verdünnte H_2SO_4 gegeben, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Produktcharakterisierung über GC, GC/MS sowie präparative GC/NMR.

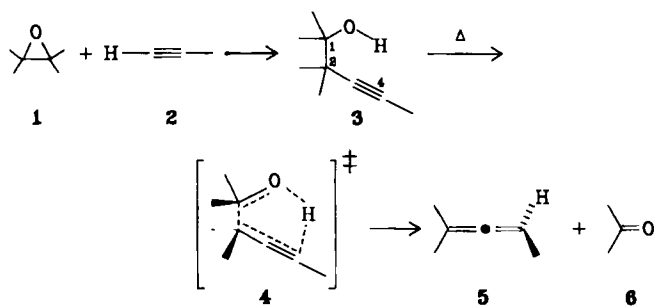
- [8] H. tom Dieck, W. Kollvitz, L. Stamp, *Z. Naturforsch.*, im Druck; W. Kollvitz, *Dissertation*, Universität Hamburg 1984.
- [9] Beschleunigte Reaktion sterisch behinderter Diene an Nickel(0): T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmler, R. Mynott, *Angew. Chem.* 97 (1985) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 313.
- [10] W. J. Richter, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 201.

Neue Retro-En-Reaktionen von β -Hydroxyacetylenen**

Von Henning Hopf* und Reinhard Kirsch

Professor Hans Musso zum 60. Geburtstag gewidmet

3-Butin-1-ole **3** zerfallen bei der Gasphasenpyrolyse in Allene **5** und eine Carbonyl-Komponente **6**^[1].



Wie Viola et al. in umfangreichen mechanistischen Untersuchungen gezeigt haben, handelt es sich hierbei um eine über **4** verlaufende 1,5-sigmatrope Umlagerung vom Retro-En-Typ^[2]. Da sich die Alkohole **3** unter anderem aus Oxiranen **1** und 1-Alkinen **2** herstellen lassen, bewirkt der Zweistufenprozeß $2 \rightarrow 3 \rightarrow 5$ eine Umwandlung terminaler Alkine in terminale Allene unter Kettenverlängerung um ein Kohlenstoffatom^[3]. In Anbetracht der wachsenden Bedeutung der Allene in der präparativen Chemie^[4,5] und der Einfachheit der obigen Synthese erschien es wünschenswert, ihren Anwendungsbereich zu erweitern: Bisher wurden ausschließlich acyclische Butinole **3** pyrolysiert, die in 1- und 4-Stellung Alkyl- und Phenylsubstituenten enthalten^[2,3,6]. Für eine beabsichtigte Allen-Synthese sind jedoch Substituenten in der 1-Position *acyclischer* Edukte **3** bedeutungslos, da dieses Kohlenstoffatom bei der Thermolyse verlorengeht. Bei der Pyrolyse *cyclischer* β -Hydroxyalkyne müßten andererseits α, ω -Allenaldehyde oder -ketone resultieren, da die Fragmente **5** und **6** miteinander verbunden blieben.

Zur Ergänzung der acyclischen Serie^[1] wurden die Alkinole **7**, **9** und **13** und das Diol **16** nach konventionellen Methoden hergestellt^[7] und pyrolysiert (Tabelle 1).

Während aus **7** ausschließlich das erwartete 1,2-Butadien **8** gebildet wird, fallen bei **9** und **13** außer 1,2,4-Pentatrien (Vinylallen) **10** bzw. 1-Propadienylcyclohexen **14** noch die Dehydratisierungsprodukte **12** bzw. **15** an. Über-

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. R. Kirsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

[**] Thermische Umlagerungen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: H. Hopf, R. Kirsch, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3327.

dies isomerisiert **10** bei der angegebenen Temperatur durch 1,5-Wasserstoffverschiebung stereoselektiv zu *cis*-3-Penten-1-in **11**^[8]. Im Falle des Diols **16** erzeugt die Abspaltung eines Formaldehydmoleküls nicht nur das erhoffte Retro-En-Produkt **17**, sondern schafft zugleich die Voraussetzung für eine Wiederholung dieses Fragmentierungsschritts: In der Tat wird 1,3-Butadien **18** als zweites Pyrolyseprodukt erhalten.

In der Reihe der cyclischen β -Hydroxyalkine wurden die *trans*-Alkohole **20** aus den Epoxiden **19** hergestellt^[9] und wie oben (Tabelle 1) pyrolysiert (Tabelle 2).

Tabelle 1 [7]. Herstellung von β -Hydroxyalkinen vom Typ 3 und deren Pyrolyse im Strömungsrohr bei 10^{-3} Torr. - a) 1) PBr_3 , 2) CH_3CHO , Al. - b) 1) LiNH_2 , flüssiges NH_3 , 2) Oxiran. - c) H^+ . - THP = Tetrahydropyran. - Ausbeute außer an **8** (NMR-Analyse) durch GC-Analyse bestimmt.

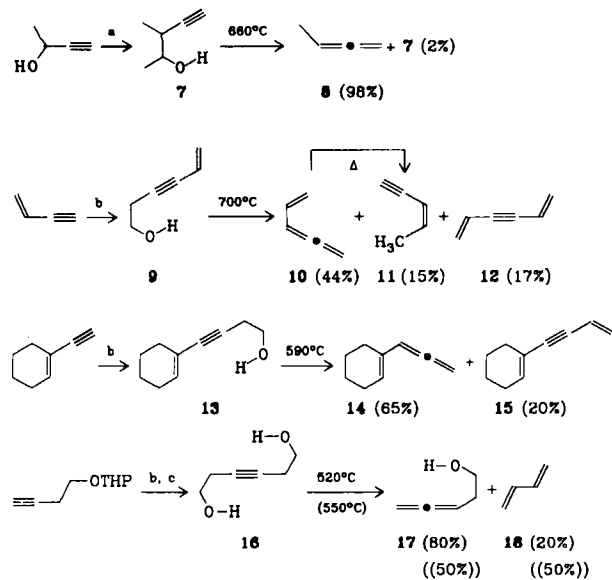
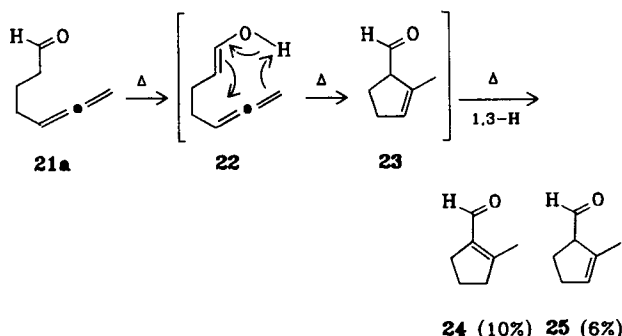


Tabelle 2 [7]. Herstellung von β -Hydroxyalkinen **20** aus den cyclischen Epoxiden **19** mit Lithiumacetylid in Dimethylsulfoxid und Pyrolyse von **20** unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen zu Allenaldehyden und -ketonen **21**. - Ausbeuten durch GC-Analyse bestimmt.

	19	20	21
	R	n	T [°C] 20 → 21
			Ausb. [%]
a	H	3	515
b	H	4	600
c	H	5	575
d	CH_3	4	590

Als Hauptprodukte der Isomerisierungsreaktionen werden aus **20b-d** die Allenaldehyde **21b** und **21c** sowie das Allenketon **21d** gebildet. Außerdem fallen wechselnde Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe an, bei denen es sich laut GC/MS-Analyse um Dehydratisierungsprodukte



der jeweiligen Alkinole handelt. Der Fünfringalkohol **20a** liefert bei 515°C das Allen-Derivat **21a** nur noch in mäßiger Ausbeute, bei gleichzeitiger Erweiterung der Produktpalette: Möglicherweise ist **21a** unter den Pyrolysebedingungen instabil und lagert sich in die gleichfalls isolierten Cyclopentencarbaldehyde **24** und **25** um (Ausbeute durch GC-Analyse bestimmt). In Analogie zu Befunden von Conia et al. über die Thermolyse von 7-Octin-2-on können **22** und **23** als Intermediate dieser Cyclisierung postuliert werden^[10]. Die guten Ausbeuten der Umlagerungen von **20b-d** überraschen insofern, als *trans*-2-(1-Heptynyl)cyclohexanol der thermischen Ringöffnung widersteht^[11,2,11].

Eingegangen am 23. April 1985 [Z 1275]

- [1] A. Viola, J. H. MacMillan, R. J. Proverb, B. L. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6967.
- [2] Übersicht: A. Viola, J. J. Collins, N. Filipp, *Tetrahedron* 37 (1981) 3765.
- [3] Im Gegensatz zu der schon sehr lange bekannten Darstellung terminaler Allene aus terminalen Alkinen unter Beibehaltung der Kohlenstoffzahl (Übersicht: H. Hopf in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, Chichester 1980, S. 779ff.) ist über den obigen Reaktionstyp wenig bekannt; vgl. P. Crabbé, B. Nassim, M.-T. Robert-Lopes, *Org. Synth.* 63 (1984) 203, zit. Lit.
- [4] S. R. Landon (Hrsg.): *The Chemistry of the Allenes*, Academic Press, London 1982.
- [5] H. F. Schuster, G. M. Coppola: *Allenenes in Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York 1984.
- [6] Sind 2- und 4-Stellung von 3 geeignet substituiert, bietet sich die 3 → 5-Fragmentierung auch zur Herstellung chiraler Allene an.
- [7] Alle neuen Edukte und Produkte wurden durch die üblichen spektroskopischen Methoden und die Elementaranalyse charakterisiert.
- [8] Die thermische Äquilibrierung von **10** und **11** ist bekannt: R. Schneider, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1977, und unveröffentlichte Beobachtungen.
- [9] M. Hanack, E. Kunzmann, W. Schumacher, *Synthesis* 1978, 26.
- [10] R. Bloch, P. LePerche, F. Rouessac, J. M. Conia, *Tetrahedron* 24 (1968) 5971.
- [11] R. T. Arnold, G. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4918.