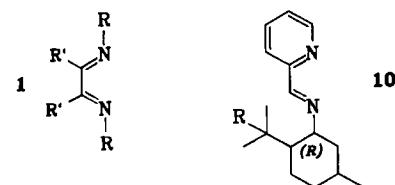


destens drei Dien-Einheiten am Eisen in **5** gebunden sein.

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 (dad)Fe<sup>0</sup>-System, welches unmittelbar vor der Produktablösung vier Dien-Einheiten am Eisen enthält. Unterschiedliche Isoprenanteile lassen unterschiedliche Anteile von (dad)Fe<sub>n</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3-n</sub> „(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)“ oder (dad)Fe<sub>n</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2-n</sub> „(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>“ erwarten. Über die Verknüpfung der Diene ist dabei kaum eine Aussage möglich. In einer (dad)Fe<sub>n</sub>-(dien)<sub>4-n</sub>-Spezies sollten zwei Diene  $\eta^2$ -gebunden vorliegen, die beiden anderen bereits eine verknüpfte  $\sigma,\sigma$ -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 (1R)-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<sup>[10]</sup> und ist für eine katalytische Reaktion unpolarer Substrate unter ausschließlicher  $\sigma/\pi$ -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.* **B36** (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 Mg·C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (bis zur 1.7fachen Molmenge) zugefügt. Bei Raumtemperatur wird die gut gemischte Reaktionslösung bis zur errechneten Maximalkontraktion in einem graduierten, schlanken Schlenk-Rohr (NORMAG)

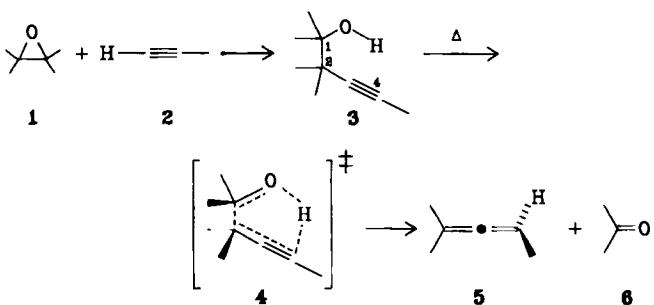
belassen (0.5–50 h), bei höheren Temperaturen wird in abgeschmolzenen Ampullen gearbeitet. Die Reaktionslösung wird danach in verdünnte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben, mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und destilliert. Produktcharakterisierung über GC, GC/MS sowie präparative GC/NMR.

- [8] H. tom Dieck, W. Kollitz, L. Stamp, *Z. Naturforsch.*, im Druck; W. Kollitz, *Dissertation*, Universität Hamburg 1984.
- [9] Beschleunigte Reaktion sterisch behinderter Diene an Nickel(0): T. Bartik, P. Heimbach, T. Himmeler, R. Myntott, *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 $\beta$ -Hydroxyacetylenen\*\*

Von Henning Hopf\* und Reinhard Kirsch  
Professor Hans Mussو zum 60. Geburtstag gewidmet

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



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<sup>[2]</sup>. Da sich die Alkohole **3** unter anderem aus Oxiranen **1** und 1-Alkinen **2** herstellen lassen, bewirkt der Zweistufenprozeß **2** → **3** → **5** eine Umwandlung terminaler Alkine in terminale Allene unter Kettenverlängerung um ein Kohlenstoffatom<sup>[3]</sup>. In Anbetracht der wachsenden Bedeutung der Allene in der präparativen Chemie<sup>[4,5]</sup> und der Einfachheit der obigen Synthese erschien es wünschenswert, ihren Anwendungsbereich zu erweitern: Bissher wurden ausschließlich acyclische Butinole **3** pyrolysiert, die in 1- und 4-Stellung Alkyl- und Phenylsubstituenten enthalten<sup>[2,3,6]</sup>. Für eine beabsichtigte Allen-Synthese sind jedoch Substituenten in der 1-Position *acyclischer* Edukte **3** bedeutungslos, da dieses Kohlenstoffatom bei der Thermolyse verlorenginge. Bei der Pyrolyse *cyclischer*  $\beta$ -Hydroxyalkine müßten andererseits  $\alpha,\omega$ -Allenaldehyde oder -ketone resultieren, da die Fragmente **5** und **6** miteinander verbunden blieben.

Zur Ergänzung der acyclischen Serie<sup>[1]</sup> wurden die Alkine **7**, **9** und **13** und das Diol **16** nach konventionellen Methoden hergestellt<sup>[7]</sup> 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 (Vinylallenen) **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<sup>[9]</sup>. 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  $\beta$ -Hydroxyalkine wurden die *trans*-Alkohole 20 aus den Epoxiden 19 hergestellt<sup>[9]</sup> und wie oben (Tabelle 1) pyrolysiert (Tabelle 2).

Tabelle 1 [7]. Herstellung von  $\beta$ -Hydroxyalkinen vom Typ 3 und deren Pyrolyse im Strömungsrohr bei  $10^{-3}$  Torr. - a) 1)  $\text{PBr}_3$ , 2)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , Al. - b) 1)  $\text{LiNH}_2$ , flüssiges  $\text{NH}_3$ , 2) Oxiran. - c)  $\text{H}^+$ . - THP = Tetrahydropyran. - Ausbeute außer an 8 (NMR-Analyse) durch GC-Analyse bestimmt.

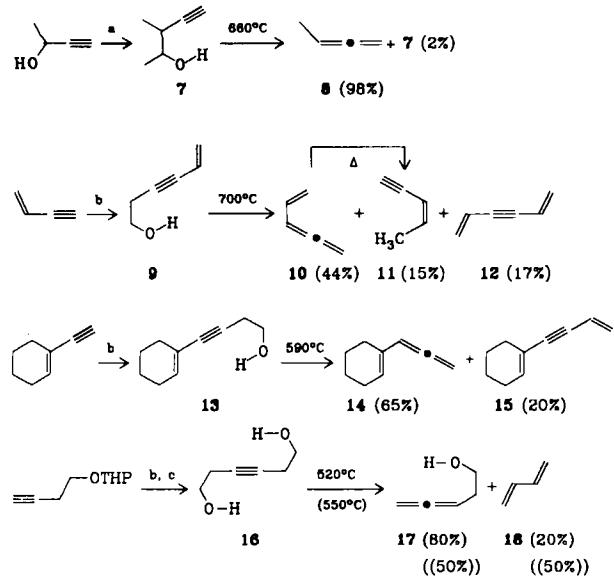
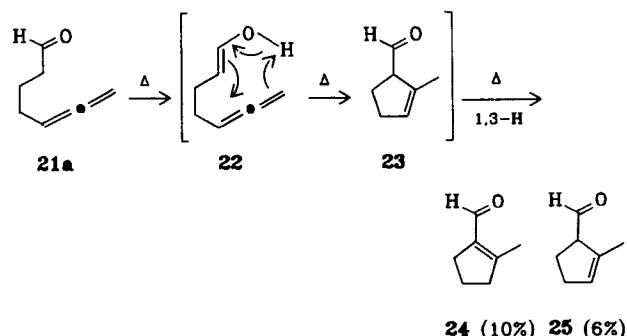


Tabelle 2 [7]. Herstellung von  $\beta$ -Hydroxyalkinen 20 aus den cyclischen Epoxiden 19 mit Lithiumacetylid in Dimethylsulfoxid und Pyrolyse von 20 unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen zu Allenaldehyden und -ketonen 21. - Ausbeuten durch GC-Analyse bestimmt.

19	20	21	
R	n	T [ $^\circ\text{C}$ ] 20 → 21	Ausb. [%]
a	H	515	22
b	H	600	71
c	H	575	72
d	$\text{CH}_3$	590	50

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



24 (10%) 25 (6%)

der jeweiligen Alkinole handelt. Der Fünfringalkohol 20a liefert bei  $515^\circ\text{C}$  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 ebenfalls 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<sup>[10]</sup>. Die guten Ausbeuten der Umlagerungen von 20b-d überraschen insofern, als *trans*-2-(1-Heptynl)cyclohexanol der thermischen Ringöffnung widersteht<sup>[1, 2, 11]</sup>.

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. 779 ff.) 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. Landor (Hrsg.): *The Chemistry of the Allenes*, Academic Press, London 1982.
- [5] H. F. Schuster, G. M. Coppola: *Allenes 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.