

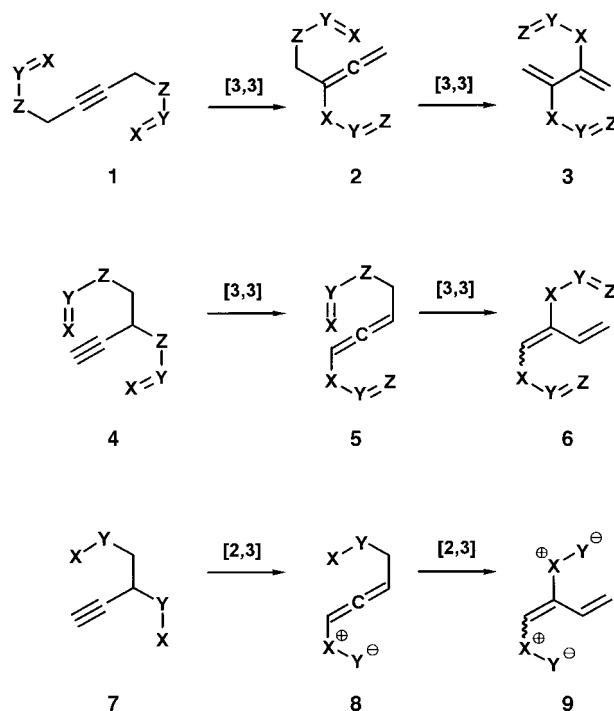
- Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 27; A. J. Wood, P. R. Jenkins, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1853.
- [6] A. N. Boa, J. Clark, P. R. Jenkins, N. J. Lawrence, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 151.
- [7] A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, 4, 285; S. Blechert, M. Schuster, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036; R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413; S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 371.
- [8] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2039; P. Schwab, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- [9] H. S. Overkleeft, U. K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 547; M. A. Leeuwenburgh, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Synlett* **1997**, 1263; H. Ovaa, M. A. Leeuwenburgh, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3025; H. S. Overkleeft, P. Bruggeman, U. K. Pandit, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3869.
- [10] G. Descotes, J. Ramza, J.-M. Basset, S. Pagano, E. Gentil, J. Banoub, *Tetrahedron* **1996**, 52, 10903.
- [11] H. E. Sakkari, J.-P. Gesson, B. Renoux, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4043.
- [12] A. Fürstner, T. Müller, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 424.
- [13] F. E. Ziegler, Y. Wang, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 426.
- [14] P. R. Jenkins, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 771.
- [15] R. J. Ferrier, C.-K. Lee, T. A. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 690.
- [16] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101536, 101537, 101538, 101539 and 1015340“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] B. Werschkun, J. Thiem, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2793.
- [18] a) S. J. Miller, S.-H. Kim, Z.-R. Chen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2108; b) M. S. Visser, N. M. Heron, M. T. Didiuk, J. F. Sagal, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4291; c) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8746; d) J. S. Clark, J. G. Kettle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 123; J. S. Clark, J. G. Kettle, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 127.
- [19] Untersuchungen zur Verbesserung dieser schlechten Ausbeuten sind im Gange.
- [20] a) D. D. Reynolds, W. O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1593; P. Picard, D. Leclercq, J. Moulines, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2731; P. Canonne, G. B. Foscolos, D. Belanger, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1828; E. Piers, V. G. Ashvinikumar, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2380; b) D. S. Middleton, N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1315; c) L. A. Paquette, J. Tae, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7860; d) L. A. Paquette, J. T. Negri, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5072.
- [21] Nachdem diese Zuschrift eingereicht worden war, erschien eine Veröffentlichung über die Spiroanellierung einer Reihe von Zuckerderivaten durch RCM: P. A. V. van Hooft, M. A. Leeuwenburgh, H. S. Overkleeft, G. A. van der Marel, C. A. A. van Boeckel, J. H. van Boom, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6061.
- [22] A. Rosenthal, P. Catsoulacos, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 2747.

Synthese 1,2-difunktionalisierter 1,3-Butadiene durch Sequenzen sigmatroper Umlagerungen**

Klaus Banert,* Wolfgang Fendel und Jana Schlott

Professor Günter Marx zum 60. Geburtstag gewidmet

Sequenzen [3,3]-sigmatroper Umlagerungen wie die bekannte Reaktion $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, z. B. mit $XYZ = \text{NCO}$,^[1] NCS ,^[2] NCSe ,^[3] N_3 ,^[4] SCONMe_2 ,^[5] SCN ,^[6] $\text{C-CO}_2\text{R}$ ^[7] (Orthoester-Claissen-Umlagerung), $\text{C-C}\equiv\text{C}$ ^[8] (Cope-Umlagerung), können zur Umwandlung der 2-Butin-1,4-diyl-Vorstufen **1** in die 2,3-difunktionalisierten 1,3-Butadiene **3** genutzt werden (Schema 1). Ähnliche Produkte entstehen durch zwei aufeinanderfolgende [2,3]-sigmatrope Isomerisierungen, z. B. bei



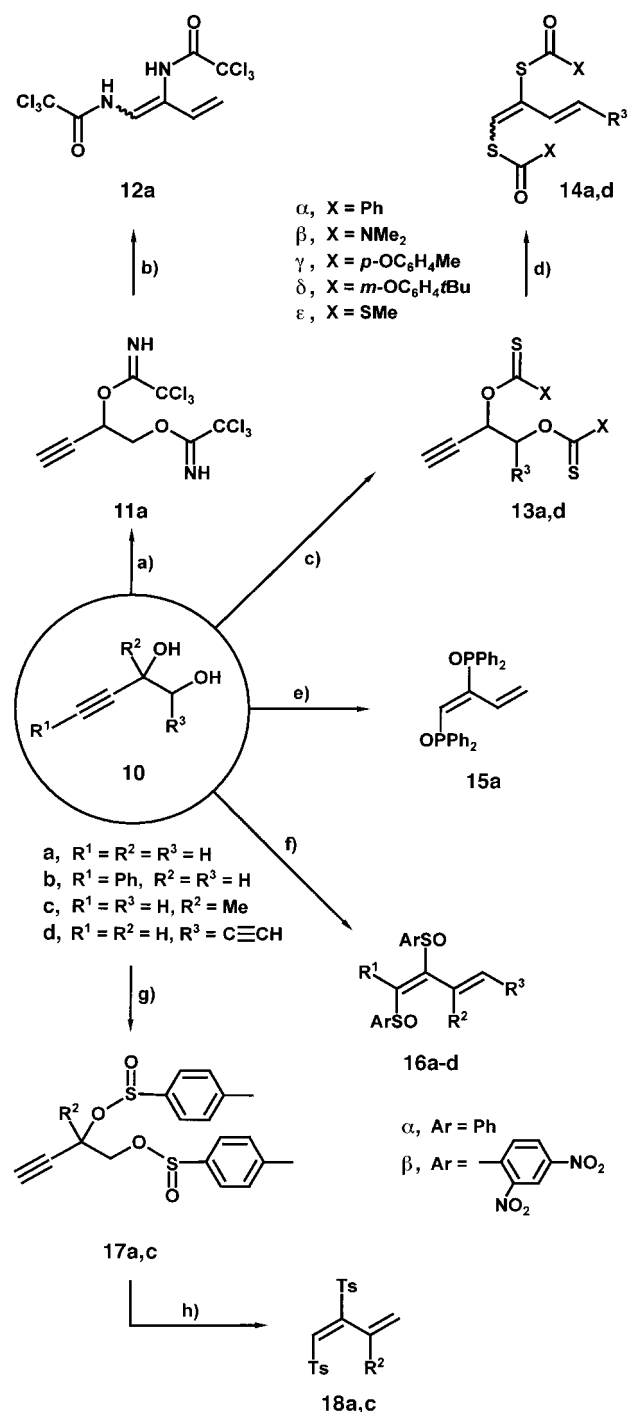
Schema 1. Synthese von doppelt funktionalisierten 1,3-Butadienen durch zwei aufeinanderfolgende sigmatrope Umlagerungen.

der Reaktion von Phosphiniten zu Phosphanoxiden,^[9] Phosphiten zu Phosphonaten^[10], Sulfonaten zu Sulfonen^[11] oder Sulfenaten zu Sulfoxiden.^[11,12] Sigmatrope Umlagerungen wurden unseres Wissens aber bisher nicht zur Synthese von 1,2-difunktionalisierten 1,3-Butadienen eingesetzt. Wir berichten nun über Sequenzen sigmatroper Umlagerungen, die diese Verbindungen leicht zugänglich machen. Dabei werden die beiden funktionellen Gruppen sowohl durch [3,3]-Wanderungen wie $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ als auch durch die [2,3]-Verschiebungen $7 \rightarrow 8 \rightarrow 9$ in Vinylpositionen dirigiert.

[*] Prof. Dr. K. Banert, Dr. W. Fendel, Dipl.-Chem. J. Schlott
Lehrstuhl für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz
Fax: (+49) 371-531-1839
E-mail: klaus.banert@chemie.tu-chemnitz.de

[**] Umlagerungsreaktionen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 6. Mitteilung: K. Banert, *Liebigs Ann.* **1997**, 2005–2018.

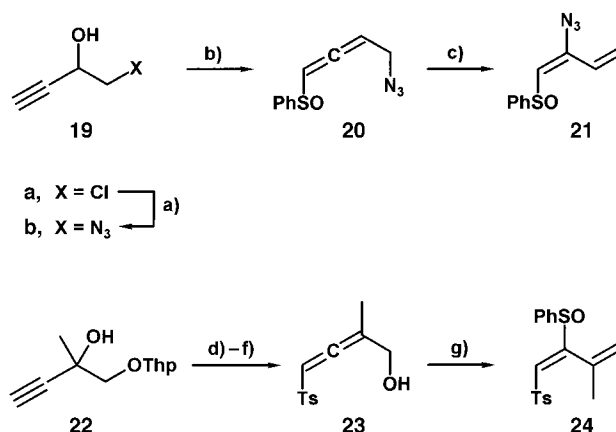
Die Hydroxygruppen der leicht verfügbaren Diole **10**^[13] können einfach in umlagerungsfähige Gruppen umgewandelt werden (Schema 2). Durch nachfolgende Gasphasenthermolyse (Durchflußmethode)^[14] des Imidats **11a** oder Erhitzen von Lösungen der Thiocarbonsäure- und Thiokohlensäure-Derivate **13a,d** und der Sulfinats **17a,c** werden die 1,2-difunktionalisierten 1,3-Butadiene **12a**, **14a,d** und **18a,c** gebildet. Die Reaktionen von **10** zu **15a** oder **16a–d** erfordern keine erhöhten Temperaturen und gelingen in Eintopfverfahren. Während die Produkte **12a** und **14a** der [3,3]-sigmatropen Umlagerungen als trennbare *E/Z*-Gemische entstehen, liefern die [2,3]-Isomerisierungen aus-



schließlich die *E*-konfigurierten Diene **15a**, **16a–d** und **18a,c**; die Sulfoxide **16a–d** liegen wegen der Chiralitätszentren am Schwefel als *like/unlike*-Diastereomerenmische vor.^[15] Bei der Thermolyse in Lösung findet keine nachträgliche Isomerisierung der Doppelbindung statt; so liefert die Umwandlung **13aγ** → **14aγ** sowohl bei geringen Umsätzen als auch bei sehr langen Reaktionszeiten (ca. 50 Halbwertszeiten von **13aγ**) die Produkte im konstanten *E/Z*-Verhältnis von 1:1. Für **13dβ** sind die Sequenzen [3,3]-sigmatroper Wanderungen stereospezifisch: *meso*-**13dβ** liefert fast ausschließlich (*E*)-**14dβ**, während aus *rac*-**13dβ** nahezu reines (*Z*)-**14dβ** entsteht.

Das aus *meso*-**10d** abgeleitete Bissulfinat könnte nicht nur **16da** geben, sondern über zwei voneinander unabhängige [2,3]-Umlagerungen auch zu einem Hexa-1,2,4,5-tetraen-Derivat reagieren. Allerdings konnten wir ein derartiges Produkt nicht nachweisen; offenbar sind die [2,3]-Wanderungen im Sinne von **7** → **8** → **9** bevorzugt.

Für die Synthese von 1,3-Butadienen mit verschiedenen funktionellen Gruppen in den Positionen 1 und 2 durch eine Sequenz sigmatroper Isomerisierungen bieten sich zwei Methoden an (Schema 3): 1. In die Vorstufe **19a**^[13a] werden

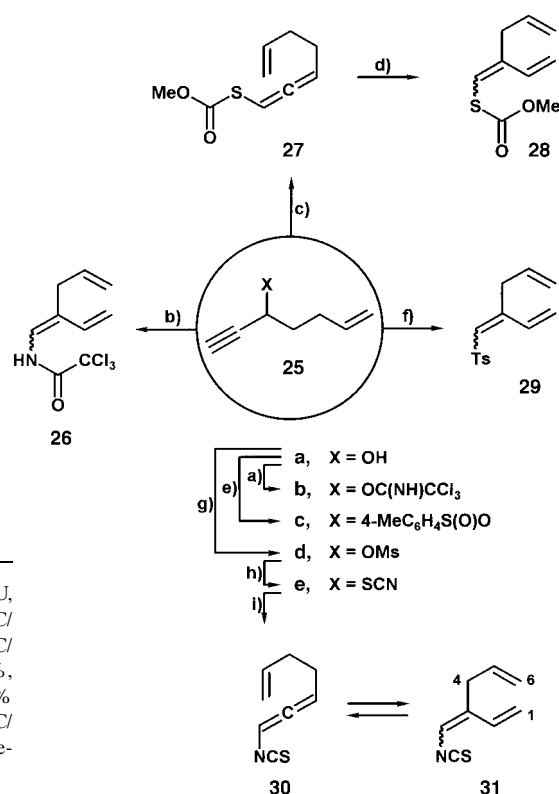


Schema 3. Synthese von 1,3-Butadienen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen an C-1 und C-2. a) NaN₃, H₂O, 60 °C/5 h, 77 %; b) CH₂Cl₂, NEt₃, PhSCl, –15 → –20 °C/24 h; c) CHCl₃, 50 °C/17 h, 48 % bezogen auf **19b**; d) CH₂Cl₂, NEt₃, 4-MeC₆H₄S(O)Cl, 0 °C/3 h; e) PhCl, Li₂CO₃, 130 °C/4 h; f) MeOH, H₂SO₄, 20 °C/16 h, 86 % bezogen auf **22**; g) CH₂Cl₂, NEt₃, PhSCl, 0 °C/2 h, 42 %. – Thp = Tetrahydropyranyl.

Schema 2. Umsetzung der 3-Butin-1,2-diole **10** zu den 1,2-difunktionalisierten 1,3-Butadienen **12**, **14**, **15**, **16** und **18**. a) DBU, CH₂Cl₂, Cl₃CCN, –40 → –20 °C, 97 %; b) Gasphasenthermolyse bei 400 °C/10^{–5} Torr, 40 %, *E/Z* = 1:4; c) Py, THF, PhSCl,^[16] 0 → 20 °C/5 h, 69 % **13aα**; NaH, THF, 0 → 20 °C/16 h, dann Me₂NCSCl/THF, –15 °C/1 h → 20 °C/16 h, 60 % **13aβ**; Py, THF, 4-MeC₆H₄SCl, –10 °C/1 h → 20 °C/4 h, 80 % **13aγ**; Py, THF, 3-*t*-BuC₆H₄SCl, 69 % **13aδ**; Aceton, KOH, dann CS₂, –15 °C/35 min, dann MeI, –15 → 20 °C, 32 % **13aε**; NaH, THF, 20 → 35 °C/25 h, dann Me₂NCSCl/THF, 20 °C/6–16 h, 62 % *meso*-**13dβ**; 71 % *rac*-**13dβ**; d) Toluol, 110 °C/1.5–4 h; ca. 100 % **14aα**, *E/Z* = 1:1; 65 % **14aβ**, *E/Z* = 1.4:1; ca. 100 % **14aγ**, *E/Z* = 1:1; 97 % **14aδ**, *E/Z* = 1.1:1; 80 % **14aε**, *E/Z* = 1.2:1; 75 % (*E*)-**14dβ** (aus *meso*-**13dβ**); 75 % (*Z*)-**14dβ** (aus *rac*-**13dβ**); e) THF, *n*BuLi, –78 °C/45 min, dann zu Ph₂PCl/THF geben, –78 °C/1 h → 20 °C, 25 %; f) THF, NEt₃, PhSCl,^[17] ca. –20 → 0 °C; 66 % **16aα**, Diastereomerenverhältnis 1:1.2; 58 % **16bα**, *like:unlike* = 1:1.5; 40 % **16cα**, Diastereomerenverhältnis 1:1.3; 65 % **16da**, Diastereomerenverhältnis 1:1.3; THF, NEt₃, 2,4-(O₂N)₂C₆H₃SCl, –25 → 0 °C, 46 % **16aβ**, Diastereomerenverhältnis 1:1.4; g) 4-MeC₆H₄S(O)Cl,^[18] NEt₃, THF oder CH₂Cl₂, 0 °C/3 h; h) PhCl, Li₂CO₃, 130 °C/27 h, 55 % **18a**, 40 % **18c** (bezogen auf **10a** bzw. **10c**). – DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, Ts = *p*-Toluolsulfonyl.

mit dem Azid-^[19] und dem Sulfenatrest gezielt zwei Gruppen eingeführt, in deutlich unterschiedlicher Weise, so daß nur das Regioisomer **21** gebildet werden kann. Dessen Struktur belegen nicht nur die spektroskopischen Daten (Tabelle 1), sondern auch die photochemische Umwandlung in 3-Ethenyl-2-phenylsulfinyl-2*H*-azirin. 2. Um zwei relativ ähnliche Substituenten wie die Sulfinat- und die Sulfenatgruppe selektiv einzuführen, wird aus dem partiell geschützten Diol **22**^[20] über **23**^[21] das 1,3-Butadien **24** hergestellt.

Auch Derivate des Alkohols **25a**^[22] können als Ausgangsverbindungen für eine Sequenz sigmatroper Isomerisierungen unter Bildung von funktionalisierten 1,3-Butadienen genutzt werden, wobei im letzten Schritt eine Cope-Umlagerung abläuft (Schema 4). Die Umsetzungen **25a** → **25b** → **26**, **25a** → **27** → **28**, **25a** → **25c** → **29** und **25a** → **25d** → **25e** → **30** → **31** führen zu Trichloracetamiden, Thiocarbonaten, Sul-



Schema 4. Synthese von 2-Allyl-1,3-butadienen mit funktioneller Gruppe an C-1. a) DBU, Et₂O, Cl₃CCN, -40 °C/1 h → 20 °C/1 h, 97%; b) **25b**, Gasphasethermolyse bei 390 °C/10⁻³ Torr, 98%, *E:Z* = 1:2; c) **25a**, NaH, Et₂O, dann zu CSeCl₂/Et₂O tropfen, 0 °C/1 h → 20 °C/24 h, dann MeOH, 20 °C/16 h, 72%; d) Gasphasethermolyse bei 400 °C/10⁻³ Torr, 83%, *E:Z* = 1:1.5; e) CH₂Cl₂, NEt₃, 4-MeC₆H₄S(O)Cl, 0 °C/3 h; f) **25c**, PhCl, 130 °C/15 h, 63% bezogen auf **25a**, *E:Z* = 1:1.6; g) MsCl, NEt₃, 20 °C/24 h, 95%; h) NH₄SCN, MeOH, 60 °C/7 h, 75%; i) Gasphasethermolyse bei 260–400 °C/10⁻³ Torr, 94–80% **30**+**31**. – Ms = Methansulfonyl.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von (*Z*)-**12a**, **14a**, **15a**, **16ba**, **18a**, **21**, **24** und **31**.^[a]

(*Z*)-**12a**: farbloses Öl; ¹H-NMR: δ = 5.26 (d, ³*J* = 10.9, 1H; H-4), 5.27 (d, ³*J* = 17.3, 1H; H-4), 6.41 (dd, ³*J* = 17.3, ³*J* = 10.9, 1H; H-3), 6.74 (d, ³*J*(NH,CH) = 9.4, 1H; H-1), 8.07 (br.s, 1H; NH), 9.35 (br.d, ³*J*(NH,CH) = 9.4, 1H; NH); ¹³C-NMR: δ = 91.57 (CCl₃), 91.75 (CCl₃), 113.94 (C-4), 118.76 (CH), 119.26 (C-2), 131.56 (CH), 159.38 (C=O), 160.68 (C=O).

(*E*)-**14a**: braune Flüssigkeit; ¹H-NMR: δ = 2.39 (s, 3H; SMe), 2.51 (s, 3H; SMe), 5.40 (d, ³*J* = 10.5, 1H; H-4), 5.70 (d, ³*J* = 16.6, 1H; H-4), 6.53 (dd, ³*J* = 16.6, ³*J* = 10.5, 1H; H-3), 7.42 (s, 1H; H-1); ¹³C-NMR: δ = 13.41 (SMe), 13.49 (SMe), 120.18 (C-4), 124.67 (C-2), 130.65 (CH), 131.38 (CH), 184.44 (C=O), 188.64 (C=O); IR (CDCl₃): ν̄ = 2933, 1727 (C=O), 1652 (C=O), 1422, 1313, 1077, 971, 850, 802.

(*Z*)-**14a**: ¹H-NMR: δ = 2.41 (s, 3H; SMe), 2.50 (s, 3H; SMe), 5.25 (d, ³*J* = 10.5, 1H; H-4), 5.54 (d, ³*J* = 16.6, 1H; H-4), 6.60 (dd, ³*J* = 16.6, ³*J* = 10.5, 1H; H-3), 7.65 (s, 1H; H-1); ¹³C-NMR: δ = 13.27 (SMe), 13.38 (SMe), 116.97 (C-4), 125.93 (C-2), 134.83 (CH), 134.92 (CH), 185.48 (C=O), 185.80 (C=O).

15a: farbloser Feststoff, Schmp. 142–143 °C; ¹H-NMR: δ = 5.43 (d, ³*J* = 11.4, 1H; H-4), 5.73 (d, ³*J* = 17.6, 1H; H-4), 6.85 (t, *J*(P,H) = 23.0, 1H; H-1), ca. 7.45 (m, 1H; H-3), 7.40–7.80 (m, 20H; 4 × Ph); ¹³C-NMR (Kopplungskonstanten beziehen sich auf ¹³C, ³¹P-Kopplungen): δ = 126.54 (dd, ³*J* = 6, ⁴*J* = 1.5; C-4), 128.64 (d, ³*J* = 12.3; Ph-*m*), 128.67 (d, ³*J* = 12.3; Ph-*m*), 130.53 (dd, *J* = 9.5, ³*J* = 8.5; C-3), 130.79 (d, ²*J* = 9.9; Ph-*o*), 130.80 (d, ¹*J* = 103; Ph-*i*), 131.84 (d, ³*J* = 9.9; Ph-*o*), 131.97 (d, ⁴*J* = 2.8; Ph-*p*), 132.30 (d, ⁴*J* = 2.8; Ph-*p*), 132.78 (d, ¹*J* = 105; Ph-*i*), 135.77 (dd, ¹*J* = 87, ²*J* = 6.3; C-1), 151.98 (dd, ¹*J* = 81, ²*J* = 2; C-2); ³¹P-NMR (externer Standard: 85proz. H₃PO₄): δ = 21.26 (d, *J*(P,P) = 49.6), 30.22 (d, *J*(P,P) = 49.6); korrekte Elementaranalyse für C₂₈H₂₄O₂P₂.

16ba (unlike-Isomer): farbloser Feststoff, Schmp. 155–157 °C (Zersetzung); ¹H-NMR: δ = 5.78 (dd, ³*J* = 11.6, ²*J* ≈ 1.1, 1H; H-4), 5.97 (dd, ³*J* = 17.5, ²*J* ≈ 1.1, 1H; H-4), 6.55 (dd, ³*J* = 17.5, ³*J* = 11.6, 1H; H-3), 6.94 (br.d, *J* = 6.7, 2H; Ph), 7.22–7.60 (m, 13H; Ph); ¹³C-NMR: δ = 123.91, 124.59, 124.66, 127.50, 127.73, 127.88, 128.96, 129.10, 129.20, 130.89, 131.26, 131.40, 141.11, 141.83, 149.57, 151.56; (like-Isomer): ¹H-NMR: δ = 5.77 (d, ³*J* = 11.5, 1H; H-4), 5.82 (d, ³*J* = 17.5, 1H; H-4), 6.69 (dd, ³*J* = 17.5, ³*J* = 11.5, 1H; H-3), 6.83 (br.d, *J* ≈ 6.7, 2H; Ph), 7.22–7.60 (m, 13H; Ph); ¹³C-NMR:

δ = 123.58, 124.74, 127.57, 127.81, 128.02, 128.42, 129.15, 129.27, 129.79, 131.00, 131.14, 131.41, 142.09, 142.61, 148.98, 152.10; korrekte Elementaranalyse für C₂₂H₁₈O₂S₂.

18a: farbloser Feststoff, Schmp. 95–97 °C; ¹H-NMR: δ = 2.45 (s, 3H; Me), 2.48 (s, 3H; Me), 5.69 (d, ³*J* = 11.9, 1H; H-4), 6.12 (d, ³*J* = 17.9, 1H; H-4), 7.00 (dd, ³*J* = 17.9, ³*J* = 11.9, 1H; H-3), 7.34 (2H; AA'BB'), 7.39 (2H; AA'BB'), 7.42 (s, 1H; H-1), 7.68 (2H; AA'BB'), 7.80 (2H; AA'BB'); ¹³C-NMR: δ = 21.66 (Me), 21.70 (Me), 123.01 (C-3), 128.01 (CH), 128.37 (C-4), 128.55 (CH), 130.05 (CH), 130.25 (CH), 134.91, 135.51 (C-1), 136.71, 145.62, 145.87, 148.60; korrekte Elementaranalyse für C₁₈H₁₈O₂S₂.

21: farbloses Öl; ¹H-NMR: δ = 5.60 (br.d, ³*J* = 10.7, 1H; H-4), 5.95 (d, ³*J* = 16.7, 1H; H-4), 6.00 (br.s, 1H; H-1), 7.05 (dd, ³*J* = 16.7, ³*J* = 10.7, 1H; H-3), 7.49–7.67 (m, 5H; Ph); ¹³C-NMR: δ = 120.97, 122.94, 123.87, 126.05, 129.32, 130.81, 144.02, 146.81; IR (CDCl₃): ν̄ = 3061, 2935, 2154, 2109, 1543, 1444, 1315, 1245, 1036.

24: farbloser Feststoff, Schmp. 119–121 °C; ¹H-NMR: δ = 1.52 (m, 3H; Me), 2.40 (s, 3H; Ar-Me), 4.83 (m, 1H; H-4), 5.22 (m, 1H; H-4), 6.95 (s, 1H; H-1), 7.31 (2H; AA'BB'), 7.40–7.58 (m, 5H; Ph), 7.75 (2H; AA'BB'); ¹³C-NMR: δ = 21.51, 23.41, 120.10, 125.87, 127.08, 127.58, 129.14, 129.77, 132.16, 134.79, 137.29, 140.24, 144.90, 161.18; korrekte Elementaranalyse für C₁₈H₁₈O₂S₂.

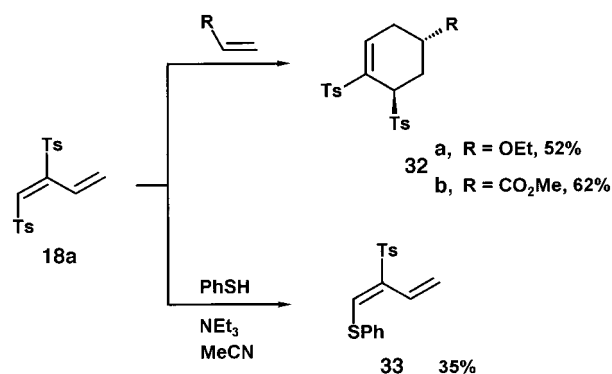
(*E*)-**31**: farblose Flüssigkeit; ¹H-NMR: δ = 3.14 (dt, ³*J* = 6.3, ⁴*J* = 1.6, 2H; H-4), 5.08 (dq, ³*J* = 10.1, ²*J* = ⁴*J* = 1.6, 1H; H-6), 5.13 (dq, ³*J* = 17.3, ²*J* = ⁴*J* = 1.6, 1H; H-6), 5.24 (dt, ³*J* = 10.7, *J* ≈ 0.6, 1H; H-1), 5.43 (dt, ³*J* = 17.3, *J* ≈ 0.6, 1H; H-1), 5.79 (ddt, ³*J* = 17.1, ³*J* = 10.1, ³*J* = 6.3, 1H; H-5), 6.04 (s, 1H; CHNCS), 6.26 (ddd, ³*J* = 17.3, ³*J* = 10.7, *J* ≈ 0.6, 1H; H-2); ¹³C-NMR: δ = 30.77 (C-4), 116.44 (CH-N), 116.61 (=CH₂), 117.23 (=CH₂), 133.90 (CH), 134.04 (CH), 135.61 (NCS), 139.80 (C-3); GC-MS: *m/z* (%): 151 (38) [*M*⁺], 93 (100), 91 (63), 77 (91), 65 (40), 39 (91); IR (CDCl₃): ν̄ = 2108 (NCS).

(*Z*)-**31**: farblose Flüssigkeit; ¹H-NMR: δ = 2.96 (dq, ³*J* = 6.6, ⁴*J* = 1.4, 2H; H-4), 5.12 (dq, ³*J* = 17.6, ²*J* = ⁴*J* = 1.4, 1H; H-6), 5.12 (dq, ³*J* = 10.0, ²*J* = ⁴*J* = 1.4, 1H; H-6), 5.35 (d, ³*J* = 11.0, 1H; H-1), 5.46 (d, ³*J* = 17.6, 1H; H-1), 5.80 (ddt, ³*J* = 17.6, ³*J* = 10.0, ³*J* = 6.6, 1H; H-5), 5.89 (s, 1H; CHNCS), 6.81 (dd, ³*J* = 17.6, ³*J* = 11.0, 1H; H-2); ¹³C-NMR: δ = 33.65 (C-4), 113.96 (CH), 117.47 (=CH₂), 118.01 (=CH₂), 130.52 (CH), 134.24 (CH), 136.23 (NCS), 137.77 (C-3).

[a] ¹H-NMR: CDCl₃, 300 MHz, *J* in Hz; ¹³C-NMR: CDCl₃, 75 MHz, *J* in Hz, Signazuordnung aus DEPT-Experimenten (DEPT = Distortionless Enhancement of Polarization Transfer); MS: EI, 70 eV; IR: ν̄ in cm⁻¹; Elementaranalyse: C, H, S.

fonen und Isothiocyanaten. Während die Gasphasenthermolyse des Thiocyanats **25e** bei 400 °C ausschließlich (*E*)-**31** liefert (Ausbeute 80 %), erhält man bei 260–320 °C ein Gemisch aus (*E*)-**31** und (*Z*)-**31** im Verhältnis 1.5:1 und das Allen **30** in 64–40 % Ausbeute. Die erneute Thermolyse dieses Gemisches bei 400 °C liefert (*E*)-**31** als einziges Produkt. Offenbar ist bei höheren Temperaturen zumindest die Cope-Umlagerung **30** → **31** reversibel.

Diene des Typs **6** oder **9** mit zwei funktionellen Gruppen könnten sich als nützliche Synthesebausteine erweisen. Erste Untersuchungen haben ergeben, daß Tetracyanethylen [4+2]-Cycloaddukte mit **12a** (Ausbeute 63 %), (*Z*)-**14aa** (28 %), **14ab** (44 %), (*Z*)-**14ay** (64 %), (*Z*)-**14ad** (46 %), (*Z*)-**14ae** (71 %), **26** (42 %), (*E*)-**28** (60 %) oder (*E*)-**31** (57 %) bildet. Das Sulfon **18a** reagiert mit elektronenreichen und elektronenarmen Dienophilen regio- und stereoselektiv in Diels-Alder-Additionen zu **32** (Schema 5). Ähnlich selektiv gelingt die nucleophile Substitution **18a** → **33**; auch nucleophile Additionen sind möglich.



Schema 5. Das Bissulfon **18a** als Synthesebaustein.

Eingegangen am 13. Februar 1998 [Z11476]

Stichwörter: Alkine • Allene • Butadiene • Pericyclische Reaktionen • Umlagerungen

- [1] K. Banert, S. Groth, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 865–867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 866–868.
- [2] K. Banert, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 72–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 90–92; K. Banert, S. Groth, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95–96*, 323–324.
- [3] K. Banert, C. Toth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1776–1778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1627–1629.
- [4] H. Priebe, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 728–729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 736–737; K. Banert, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5261–5264; *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1891–1896; K. Banert, M. Hagedorn, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1710–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1675–1676.
- [5] B. Müller, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz, **1997**.
- [6] A. Günther, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, noch unveröffentlicht.
- [7] Y. Ishino, I. Nishiguchi, M. Kim, T. Hirashima, *Synthesis* **1982**, 740–742; A. Srikrishna, S. Nagaraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 311–312.
- [8] H. Hopf, R. Kirsch, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3327–3330.
- [9] T. Pollok, H. Schmidbaur, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1085–1088; R. Y. Chen, B. Z. Cai, K. S. Feng, *Chin. Chem. Lett.* **1992**, *3*, 157–158.
- [10] M. Huché, P. Cresson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, *3–4*, 800–804; M. Huché, P. Cresson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4291–4292.

- [11] G. Smith, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 1530–1535.
- [12] S. Jegannathan, W. H. Okamura, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4763–4764.
- [13] a) R. Lespieau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1928**, *43*, 199–210; b) V. A. Engelhardt, J. E. Castle, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1734; c) D. Miller, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 12–15; d) S. Holand, R. Epsztajn, I. Marszak, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3213–3218; e) H. P. Figey, M. Gelbcke, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5139–5142; f) K. S. Jeong, P. Sjö, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3833–3836.
- [14] Zu den Bedingungen der Gasphasenthermolyse siehe Schema 2 und Lit. [2, 3].
- [15] Die geometrischen Isomere lassen sich über ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zuordnen (unter anderem durch homonucleare NOE-Differenz-Spektren, Versuche mit Lanthanoid-Verschiebungsreagentien, ³J(³¹P,¹H)-Kopplungskonstanten und Vergleiche mit analog substituierten Ethen-1,2-diyl-Verbindungen). Die Konfigurationen der C-C-Doppelbindungen können auch durch die höhere Reaktivität von (*Z*)-**12a**, (*Z*)-**14aa**–*e*, (*E*)-**26**, (*E*)-**28** und (*E*)-**31** bei Diels-Alder-Reaktionen ermittelt werden. Für **16ba** liegt die Kristallstrukturanalyse des *unlike*-Isomers vor; wir danken Herrn Prof. Dr. H.-J. Deiseroth und Herrn Dr. L. Kienle, Universität-Gesamthochschule Siegen, für diese Untersuchung.
- [16] H. Staudinger, J. Siegwald, *Helv. Chim. Acta* **1920**, *3*, 824–833.
- [17] A. G. M. Barrett, D. Dhanak, G. G. Graboski, S. J. Taylor, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1993**, *8*, 550–553.
- [18] F. Kurzer, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1963**, *4*, 937–939.
- [19] K. Banert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1963–1967.
- [20] F. Sondheimer, N. Stjernström, D. Rosenthal, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1280–1284.
- [21] Alternative Synthese von **23**: T. G. Back, E. K. Y. Lai, K. R. Muralidharan, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4595–4602.
- [22] Hergestellt aus Ethynylmagnesiumbromid und 4-Pentalen, 59 %; alternative Synthese von **25a**: D. Seebach, A. K. Beck, B. Schmidt, Y. M. Wang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4363–4384.

Zum Katalysemechanismus der metallfreien Hydrogenase aus methanogenen Archaea: gegensätzliche Stereospezifität von katalysierter und nichtkatalysierter Reaktion**

Bernhard H. Geierstanger, Thomas Prasch, Christian Griesinger,* Gudrun Hartmann, Gerrit Buurman und Rolf K. Thauer*

Hydrogenasen sind Enzyme, die Reaktionen mit molekularem Wasserstoff (H₂) als Substrat oder Produkt katalysieren.^[1] Sie enthalten in der Regel ein redoxaktives Nickel-Eisen- oder Eisen-Zentrum, das H₂ bindet und aktiviert, und mehrere Eisen-Schwefel-Zentren für den Elektronentransfer zum Elektronenacceptor.^[2–4] In den meisten methanogenen

[*] Prof. Dr. C. Griesinger, Dr. B. H. Geierstanger, Dr. T. Prasch
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Fax: (+49) 69-7982-9128
E-mail: cigr@org.chemie.uni-frankfurt.de
Prof. Dr. R. K. Thauer, Dr. G. Hartmann, G. Buurman
Max-Planck-Institut für terrestrische Mikrobiologie
Karl-von-Frisch-Straße, D-35043 Marburg
Fax: (+49) 6421-178209
E-mail: thauer@mail.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 472/P4) gefördert.