

Alkine und Kumulene, IX¹⁾

Die Palladium(0)-katalysierte Dimerisierung von 1,2,4-Pentatrien (Vinylallen)

Herbert Siegel^{*)}, Henning Hopf^{*)*}, Alfred Germer^{**)*)} und Paul Binger^{**)*)}

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg^{*)} und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr^{**)*)}

Eingegangen am 16. Dezember 1977

Die Dimerisierung von 1,2,4-Pentatrien (**1**) an einem Pd⁰/Triisopropylphosphin-Katalysator bei 35°C liefert die vier Sechsring-Dimeren **2–5**. Das Hauptprodukt **3** isomerisiert mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol zu über 90% zu den isomeren 2-(1-Propenyl)toluolen **9** und **10**. Aus der Produktverteilung geht hervor, daß der Butadien-Teil von **1** mit der Pd⁰-Verbindung bevorzugt oder ausschließlich unter oxidativer Addition reagiert, wobei die zu **3** führende Schwanz-Schwanz-Verknüpfung überwiegt. Alternativen zu diesem Reaktionsmechanismus werden diskutiert.

Alkynes and Cumulenes, IX¹⁾

Palladium(0)-Catalyzed Dimerization of 1,2,4-Pentatriene (Vinylallene)

The dimerization of 1,2,4-pentatriene (**1**) on a Pd⁰/triisopropylphosphine catalyst at 35°C provides the four six-membered ring dimers **2–5**. On treatment with potassium *tert*-butoxide in *tert*-butyl alcohol the main product **3** isomerizes in more than 90% yield to the isomeric 2-(1-propenyl)toluenes **9** and **10**. The product distribution suggests that the butadiene part of **1** reacts with the Pd⁰ compound preferentially or exclusively by oxidative addition, and that the tail-to-tail coupling which leads to **3** predominates. Alternative reaction mechanisms are discussed.

1,2,4-Pentatrien (**1**, Vinylallen) ist das kleinste Molekül, das gleichzeitig über eine konjugierte und eine kumulierte Dien-Einheit verfügt.

Da die beiden Untereinheiten von **1**, 1,3-Butadien und Allen (Propadien), in zahlreichen thermischen²⁾, photochemischen³⁾ und katalytischen^{4a–c)} Di- und Oligomerisierungsreaktionen verwendet worden sind, interessierte die Beantwortung der Frage, ob die Vereinigung beider Systeme in **1** zu neuartigem chemischen Verhalten führt oder

¹⁾ VIII. Mitteil.: P. Blickle und H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 449.

²⁾ D. Seebach in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. IV, Teil 4, S. 137ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

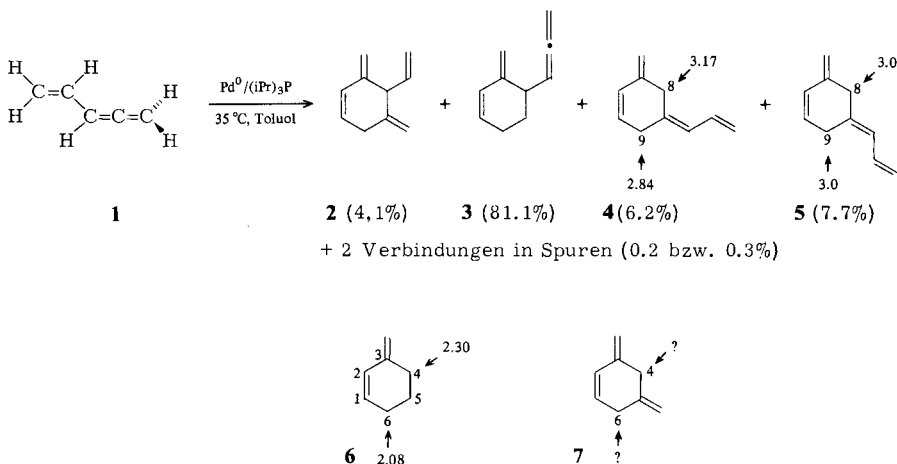
³⁾ G. Kaupp in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. IV, Teil 5a, *Photochemie I*, S. 292ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1975.

⁴⁾ ^{4a)} P. W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. 2, Academic Press, New York 1975. — ^{4b)} P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. II, Academic Press, New York 1971. — ^{4c)} F. L. Bowden und R. Giles, *Coord. Chem. Rev.* **20**, 81 (1976).

ob sich die für beide Dien-Komponenten jeweils charakteristischen Reaktionen²⁻⁴⁾ am Vinylallen wiederfinden. Wir haben aus diesem Grunde das Verhalten von **1** unter den Bedingungen der Gasphasenpyrolyse⁵⁾, der sensibilisierten Photodimerisierung und -addition⁶⁾ und in Gegenwart verschiedener Übergangsmetall-Katalysatoren studiert. Durch Palladium(0) ausgelöste Dimerisierungsreaktionen von **1** sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Dimerisierung von **1** an einem Pd⁰/Triisopropylphosphin-Katalysator

Vinylallen^{7,8)} (**1**) reagiert in Anwesenheit eines *in situ* erzeugten, Triisopropylphosphin-modifizierten Pd⁰-Katalysators bei 35°C in 16 Stunden zu einem Produktgemisch, das zu 91% aus Di-, zu 9% aus nichtdestillierbaren höheren Oligomeren besteht. Die Dimeren-Fraktion setzt sich laut gaschromatographischer Analyse aus sechs Komponenten zusammen, von denen durch präparative Gaschromatographie das Haupt- und drei Nebenprodukte abgetrennt und spektroskopisch und chemisch (in der Reihenfolge der Elution) als 3,5-Bismethylen-4-vinyl-1-cyclohexen (**2**), 3-Methylen-4-propadienyl-1-cyclohexen (**3**), 5-(Z)-Allyliden-3-methylen-1-cyclohexen (**4**) und 5-(E)-Allyliden-3-methylen-1-cyclohexen (**5**) identifiziert wurden.



Kohlenwasserstoff **2** stimmt in den spektroskopischen Eigenschaften mit einem Dimeren von **1** überein, das bereits früher unter den Pyrolyseprodukten des Vinylallens nachgewiesen wurde und dessen Struktur u. a. durch Hydrier- und Cycloadditionsexperimente gesichert ist⁵⁾. Die dimere Natur der sonst nicht weiter untersuchten Spuren geht aus der GC/MS-Kopplung hervor (siehe exp. Teil).

⁵⁾ R. Schneider, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1977.

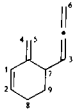
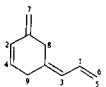
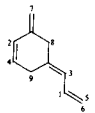
⁶⁾ H. Siegel, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1975 und Dissertation, Karlsruhe 1978.

⁷⁾ J. Grimaldi und M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 947.

⁸⁾ P. Klaboe, T. Torgrimsen, D. H. Christensen, H. Hopf, A. Eriksson, G. Hagen und S. J. Cyvin, Spectrochim. Acta, Part A **30**, 1527 (1974).

Die Konstitutionszuordnung der neuen Vinylallen-Dimeren 3–5 beruht weitgehend auf den massenspektroskopisch ermittelten Molmassen und den in der Tabelle zusammengefaßten spektroskopischen Daten, die sich ohne Schwierigkeiten interpretieren lassen. Lediglich die Zuordnung von 4 und 5 als *Z*- und *E*-Isomere bedarf näherer Erläuterung.

Tab.: Spektroskopische Daten der Vinylallen-Dimeren 3–5

			
	3	4	5
UV (Ethanol) λ_{\max} (nm), ϵ			
224 (31 300)	223 (46 200)		226 (46 700)
273 (sh, 41 000)	228 (sh, 44 500) 243 (sh, 29 700)		
IR (CCl ₄), cm ⁻¹			
3090 (m) und 3030 (s) vCH-Olefin;	3085 (s) und 3030 (s) vCH-Olefin;		3085 (s) und 3030 (s) vCH-Olefin;
1958 (s) und 843 (s) terminale Allengruppe;	1652 (s), 1638 (s) und 1600 (s) vC=C;		1652 (s), 1638 (s) und 1602 (s) vC=C;
1638 (s) und 1600 (s) vC=C	982 (s), 910 (s), 895 (s) und 875 (s) δ CH-Olefin		982 (s), 897 (s) und 875 (s) δ CH-Olefin
NMR (CDCl ₃ , δ , int. TMS, <i>J</i> in Hz) ^{a)}			
1-H 6.09 (dt, <i>J</i> _{1,2} = 10.5, <i>J</i> _{1,4} = <i>J</i> _{1,5} = 1.5, 1H);	1-H 6.57 (dt, <i>J</i> _{1,5} = 17, <i>J</i> _{1,3} = <i>J</i> _{1,6} = 10.5, 1H);		1-H 6.47 (dt, <i>J</i> _{1,5} = 16.5, <i>J</i> _{1,3} = <i>J</i> _{1,6} = 10.5, 1H);
2-H 5.70 (m, 1H);	2-H 6.09 (dt, <i>J</i> _{2,4} = 10, <i>J</i> _{2,7} = 2, 1H);		2-H 6.12 (dt, <i>J</i> _{2,4} = 10, <i>J</i> _{2,7} = 1.5, 1H);
3-H 5.10 (dt, <i>J</i> _{3,6} = 7.5, <i>J</i> _{3,7} = 6.5, 1H);	3-H 5.83 (ps-d, <i>J</i> _{1,3} = 10.5, 1H);		3-H 5.82 (ps-d, <i>J</i> _{1,3} = 10.5, 1H);
4-H 4.85 (m, 1H);	4-H 5.73 (m, 1H);		4-H 5.69 (m, 1H);
5-H 4.80 (m, 1H);	5-H 5.04 (ps-d, <i>J</i> _{1,5} = 17, 1H);		5-H 5.04 (ps-d, <i>J</i> _{1,5} = 16.5, 1H);
6-H 4.63 (dd, <i>J</i> _{3,6} = 7.5, <i>J</i> _{6,7} = 2.5, 2H);	6-H 4.96 (ps-d, <i>J</i> _{1,6} = 10.5, 1H);		6-H 4.94 (ps-d, <i>J</i> _{1,6} = 10.5, 1H);
7-H 2.95 (m, 1H);	7-H 4.75 (m, 2H);		7-H 4.72 (m, 2H);
8-H 2.09 (m, 2H);	8-H 3.17 (m, 2H);		8-H und 9-H ca. 3.0
9-H 1.70 (m, 2H)	9-H 2.84 (m, 2H)		(m, insges. 4 H)

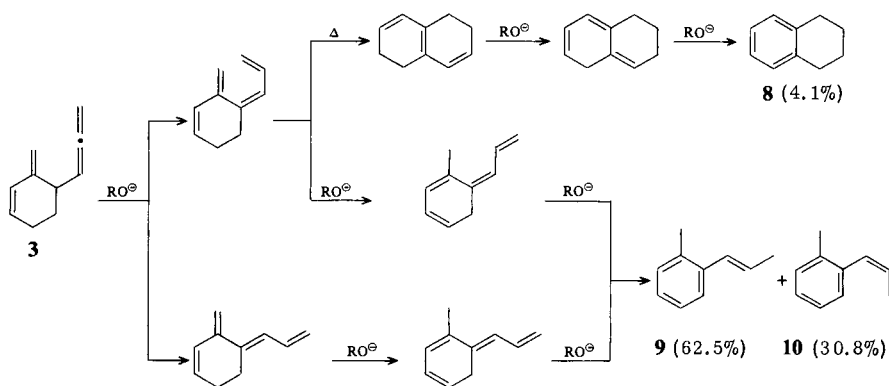
^{a)} Die Bezifferung der Protonen beginnt jeweils mit dem bei tiefstem Feld absorbierenden Signal.

Für diese Stereochemie spricht der Vergleich der chemischen Verschiebungen der endocyclischen Methylengruppen von 4 und 5 im ¹H-NMR-Spektrum mit denjenigen geeigneter Modellverbindungen. Wie aus der Tabelle hervorgeht, absorbieren die Ringmethylengruppen von 4 als deutlich voneinander abgesetzte Multipletts bei $\delta = 3.17$ (8-H, 2H) und 2.84 (9-H, 2H), während sie bei 5 als unaufgelöstes, bei ca. 3.0 zentriertes Signal (4H) erscheinen. Da beide Isomere 3-Methylencyclohexen (6) als Strukturelement enthalten, wurde diese Modellsubstanz durch Wittig-Reaktion aus Cyclohexanon hergestellt und NMR-spektroskopisch untersucht. Wie Entkopplungsexperimente zeigen, absorbieren die Protonen 6- und 4-H bei 2.08 bzw. 2.30 (jeweils Multipletts, 2H).

Für den zum Vergleich noch besser geeigneten Kohlenwasserstoff **7** konnten in der Literatur keine NMR-Daten gefunden werden, jedoch ist anzunehmen, daß beim Übergang von **6** zu **7** der Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Methylengruppen weitgehend erhalten bleibt (d. h. dem Betrag nach gleiche Tieffeldverschiebung des 4- und 6-H-Signals). Wird nun aus **7** durch Hinzufügen eines Vinylrests formal das Dimere **4** aufgebaut, so gelangen die Protonen 8-H unter den Anisotropieeinfluß der zusätzlichen Doppelbindung⁹⁾, was zu einer Verstärkung des Unterschieds zwischen den δ -Werten von 8- und 9-H führen sollte. Im *E*-Isomeren **5** ist es umgekehrt: Das Signal von 9-H wird zu tieferem Feld verschoben, der Unterschied der chemischen Verschiebungen beider Methylengruppen verringert sich. Die obigen Daten sind mit dieser Deutung vereinbar.

Zum chemischen Strukturbeweis wurde das Hauptprodukt **3** mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol in Gegenwart von Dicyclohexyl[18]krone-6¹⁰⁾ zu den *trans*- und *cis*-2-Propenyltoluolen **9** und **10**¹¹⁾ sowie zu Tetralin (**8**) isomerisiert. Die Kohlenwasserstoffe **8**–**10** wurden innerhalb von 14 Tagen bei 70°C mit den in Schema 1 angegebenen Ausbeuten gebildet; sie wurden nach gaschromatographischer Trennung durch ihre Schwingungs- und ¹H-Kernresonanzspektren (**9** und **10**, vgl. exp. Teil) bzw. durch Vergleich mit dem authentischen Kohlenwasserstoff (**8**) identifiziert. Ihre Bildung läßt sich durch eine Folge von basekatalysierten 1,3- und/oder 1,5-Wasserstoffverschiebungen erklären, die mit einer offenbar energetisch aufwendigeren electrocyclischen Reaktion konkurrieren, durch die das bicyclische Gerüst von **8** aufgebaut wird. Prototyp für den letzteren Prozeß ist die thermische Cyclisierung von 1-*cis*-3,5-Hexatrien zu 1,3-Cyclohexadien¹²⁾.

Schema 1. Basekatalysierte Umlagerung von 3-Methylen-4-propadienyl-1-cyclohexen (**3**)



⁹⁾ H. Günther und G. Jikeli, Chem. Rev. **77**, 599 (1977).

¹⁰⁾ B. Wiedenmann und H. Hopf, Zeitschr. Naturforsch., Teil B **32**, 119 (1977).

¹¹⁾ R. J. Lewina und I. Ch. Grinberg, Chem. J., Ser. A., J. Allg. Chem. **1937**, 2306, Zentralbl. **1770** (1938).

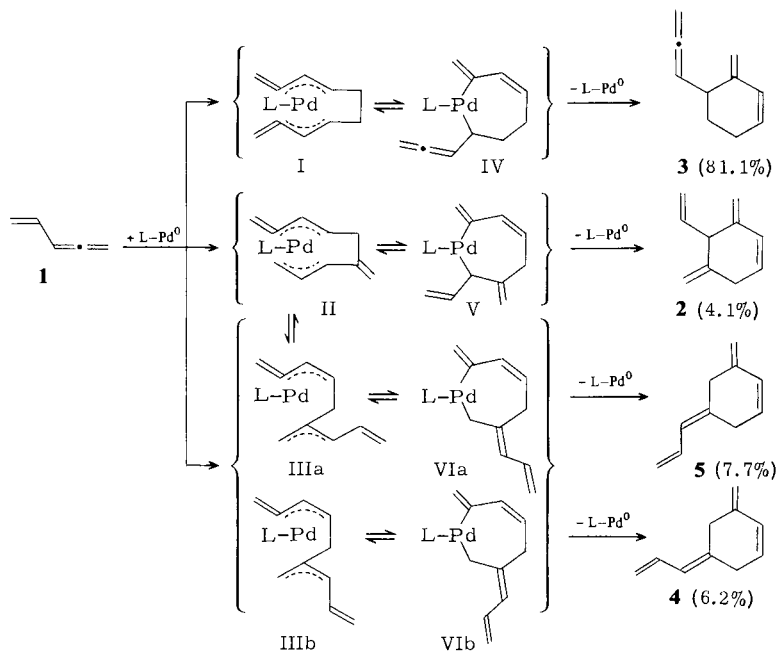
¹²⁾ K. E. Lewis und H. Steiner, J. Chem. Soc. **1964**, 3080.

Überlegungen zum Reaktionsmechanismus

Analog den bekannten Dimerisierungen von 1,3-Butadien⁴⁾ oder Allen⁴⁾ an Ni⁰- oder Pd⁰-Katalysatoren sollte auch die Dimerisierung von **1** am Triisopropylphosphin/Pd⁰-Katalysator stufenweise verlaufen. Auf Grund der gefundenen Reaktionsprodukte **2**–**5** kommen als palladiumorganische Zwischenprodukte die Bis- π -allylkomplexe I–IIIa,b bzw. die entsprechenden Bis- σ -allylkomplexe IV–VIa,b in Frage. Die Produktverteilung zeigt, daß die Butadieneinheit von **1** mit der Palladium(0)-Verbindung bevorzugt oder ausschließlich unter oxidativer Addition reagiert, wobei die zu **3** führende Schwanz-Schwanz-Verknüpfung überwiegt und die Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu **2** bzw. zu **4** und **5** in untergeordnetem Maße auftritt. Eine Kopf-Kopf-Verknüpfung wird nicht gefunden. Demgegenüber wird z. B. bei der nickel(0)-katalysierten Cyclodimerisierung von Piperlylen ausschließlich Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Verknüpfung beobachtet^{4a)}.

Die Bildung von **4** und **5** kann auch durch oxidative Addition einer Butadieneinheit mit einer Alleneinheit von **1** zu IIIa,b erklärt werden. Dagegen findet eine Reaktion zweier Alleneinheiten von **1** offensichtlich nicht statt.

Schema 2. Verlauf der Pd⁰-katalysierten Dimerisation von **1**



Bemerkenswert bei diesen palladium(0)-katalysierten Dimerisierungen von **1** ist die ausschließliche Bildung cyclischer Produkte, da bekanntlich die entsprechenden Dimerisierungen von 1,3-Butadien bevorzugt Octatriene liefern^{4b)}. Dies kann auf den relativ milden Reaktionsbedingungen (35 gegenüber ca. 100°C bei der Butadien-Di-

merisierung) oder auf einer energetischen Benachteiligung der β -H-Eliminierung beruhen, die nach H-Übertragung die entsprechenden offenkettigen Produkte liefert. Über β -Eliminierung und H-Übertragung müßte in allen Fällen das Vinylallensystem zurückgebildet werden. Schließlich sei noch hervorgehoben, daß bei diesen Cyclodimerisierungen nur Sechsringverbindungen entstehen. Bismethylencyclooctadiene, die ebenfalls aus den Zwischenprodukten I–III hervorgehen könnten und u. a. bei der Pyrolyse⁵⁾ bzw. Photolyse⁶⁾ als Primär- bzw. Folgeprodukte auftreten, wurden auch nicht in Spuren nachgewiesen.

Um auf die eingangs erwähnte mögliche Konkurrenz zwischen dem konjugierten und dem kumulierten Dien-System von **1** zurückzukommen, so demonstrieren die hier beschriebenen Experimente, daß sich in Gegenwart eines Pd⁰-Katalysators der Butadien-Charakter von **1** durchsetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Proj. Ho 534/7 und 14) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Bei der Diskussion der Kernresonanzspektren waren die Herren Dr. D. Scheutzwow (Würzburg) und G. Schroth (Mülheim a. d. Ruhr) behilflich. Die GC/MS-Kopplung wurde von der analytischen Abteilung des MPI für Kohlenforschung (Leitung: Dr. G. Schomburg und Dr. D. Henneberg) durchgeführt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian-EM 390 bzw. HA 100 (Angabe der Signale in δ -Werten, TMS interner Standard). – IR-Spektren: Beckman Acculab 4. – UV-Spektren: Varian Cary-17. – Massenspektren: Varian MAT SM 1-BH bzw. MCH 5. – Analytische Gaschromatographie: Becker-Packard 427 und Perkin-Elmer F-11; präparative Gaschromatographie: Varian Aerograph, Modell 920.

1,2,4-Pentatrien (**1**) wurde nach der Literatur⁷⁾ dargestellt und durch Destillation und präparative Gaschromatographie (OPN, 35°C) gereinigt (>98%); es stimmte in den spektroskopischen Daten mit den publizierten Angaben überein⁸⁾.

Pd⁰-katalysierte Dimerisierung von 1,2,4-Pentatrien (1): Zu einer kräftig gerührten Aufschlammung von 0.15 g (0.49 mmol) Bis(2,4-pentandionato)palladium(II) in 5 ml absol. Toluol wurden unter Argon zuerst 0.090 ml (0.079 g, 0.49 mmol) Triisopropylphosphin, dann 0.16 ml (0.136 g, 1.0 mmol) Ethoxydiethylaluminium gegeben. Anschließend tropfte man 7 ml (5.6 g, 84.8 mmol) **1** zu (leichte Erwärmung) und rührte 16 h bei 35°C, wobei sich die Reaktionslösung über gelb nach rotorange verfärbte. Fraktionierende Destillation ergab nach 4.3 g Toluol 5.1 g (91.1%) schwach gelbe Flüssigkeit vom Siedepunkt 30–50°C/0.01 Torr mit (GC/MS; 100-m-Marlophen-Glaskapillarsäule, 115°C) 4.1% **2** (M⁺ 132), 0.13% (M⁺ 132, hydriertes Produkt M⁺ 140, Spektrum übereinstimmend mit Eichspektrum von 2-Ethyl-1,3-dimethylcyclohexan), 81% **3** (M⁺ 132), 0.32% (M⁺ 132, hydriertes Produkt 140, Spektrum übereinstimmend mit Eichspektrum von 1-Methyl-3-propylcyclohexan), 6.2% **4** (M⁺ 132), 7.7% **5** (M⁺ 132), Rest (0.4%), **6** weitere unbekannte Peaks; 0.9 g dunkelbrauner, zäher Rückstand. Präp. GC (6-m-25%-Carbowax, 115°C) lieferte die analysenreinen Produkte 3,5-Bismethylen-4-vinyl-1-cyclohexen (**2**, vgl. Lit.⁵⁾), 3-Methylen-4-propadienyl-1-cyclohexen (**3**), 5-(Z)-Allyliden-3-methylen-1-cyclohexen (**4**) und 5-(E)-Allyliden-3-methylen-1-cyclohexen (**5**). Spektroskopische Daten: Tabelle im Hauptteil.

C ₁₀ H ₁₂ (132.2)	Ber.	C 90.85	H 9.15
	Gef. 3	C 90.99	H 9.02
	4	C 91.18	H 9.30
	5	C 90.86	H 9.37

Basekatalysierte Umlagerung von 3-Methylen-4-propadienyl-1-cyclohexen (3): 0.30 g (2.27 mmol) **3** in 7 ml einer gesätt. Lösung von Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol wurde mit ca. 0.1 g Dicyclohexyl[18]kronen-6¹⁰ versetzt und die Mischung 14 Tage auf 70°C gehalten. Anschließend (Umsatz laut GC-Analyse 98%) wurde auf Eiswasser gegeben, in Pentan aufgenommen, die org. Phase mehrfach mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem analyt. Gaschromatogramm (4-m, 4%-SE 30, 100°C) bestand das Isomerengemisch zu 30.8% aus 2-(*cis*-1-Propenyl)toluol (**10**), 62.5% 2-(*trans*-1-Propenyl)toluol (**9**), 4.1% Tetralin (**8**) und 0.6% einer nicht identifizierten Substanz (relat. Retentionszeiten 1 : 1.41 : 1.78 : 0.66). Da die spektroskopischen Daten von **9** und **10** in Lit.¹¹) unvollständig sind, wurden die beiden Kohlenwasserstoffe auf einer 6-m-25%-Carbowax-Säule getrennt (120°C):

9: IR (CCl₄): 3020 (s, arom. H), 1600 (w) und 1460 (m, arom. Ring), 3060 (m, C=CH), 1650 (m, C=C) und 958 (vs, *trans*-HC=CH-wagging); 2955 (m-s), 2920 (m-s), 2855 (m), 1445 (s) und 1350 cm⁻¹ (m, CH₃). - NMR (CCl₄): 7.30-6.96 (m, 4H, arom. H), 6.53 (qd, $J_1 = 1.5$, $J_2 = 15.6$ Hz, 1H, -CH=C), 5.96 (qd, $J_1 = 6.4$, $J_2 = 15.6$ Hz, 1H, =CH-), 2.28 (ps-s, 3H, CH₃ arom.) und 1.87 (dd, $J_1 = 1.5$, $J_2 = 6.4$ Hz, 3H, =CCH₃).

10: IR (CCl₄): 3035 (vs, arom. H), 1605 (w) und 1492 (m-s, arom. Ring); 3080 (m, C=CH), 1645 (w, C=C) und 700 (m, *cis*-HC=CH-wagging); 2990 (m), 2930 (m), 2875 (m), 1450 (m) und 1378 cm⁻¹ (m, CH₃). - NMR (CCl₄): 7.03 (ps-s, 4H, arom. H), 6.37 (qd, $J_1 = 1.8$, $J_2 = 11.4$ Hz, 1H, -CH=C), 5.72 (qd, $J_1 = 6.9$, $J_2 = 11.4$ Hz, 1H, =CH-), 2.20 (ps-s, 3H, CH₃ arom.) und 1.68 (dd, $J = 1.8$, $J_2 = 6.9$ Hz, 3H, =CCH₃).

[441/77]