

## 2-Ethynyl-1,3-butadien – ein neues Dien für die Diels-Alder-Reaktion

Hubert Bader, Henning Hopf\* und Helge Jäger

Institut für Organische Chemie, Universität Braunschweig,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 17. Januar 1989

**Key Words:** Cross-conjugated alkynes / Diels-Alder reaction / Dehydration

Mehrere Methoden zur Darstellung von 2-Ethynyl-1,3-butadien (**1**) werden beschrieben und miteinander verglichen. Präparativ leistungsfähig (63% isolierte Ausbeute) ist nur die Gasphasen-Dehydratisierung von 3-Methyl-1-penten-4-yn-3-ol (**20**) über Molekularsieb 5 Å bei 300°C.

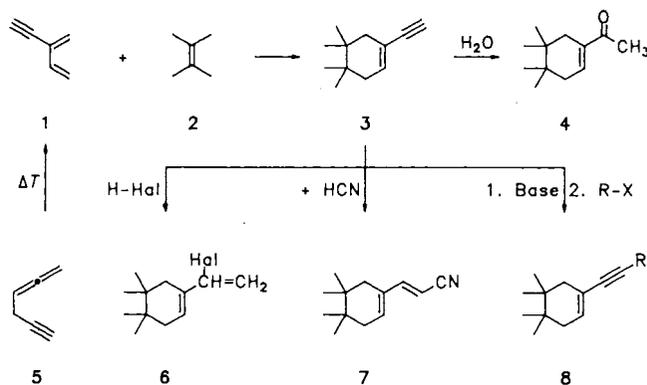
Über 60 Jahre nachdem Diels und Alder die Allgemeingültigkeit des nach ihnen benannten Synthesepinzips erkannten, ist das Reservoir der in dieser [2 + 4]-Cycloaddition verwendeten Dien- und Dienophil-Systeme noch immer nicht erschöpft. Nach wie vor besteht ein unverändertes Interesse an neuen Reaktionskomponenten, die nicht nur leicht zugänglich und von ausreichender Reaktivität sind, sondern außerdem die stereo- und regioselektive Einführung unterschiedlichster Substituenten in vorher festgelegte Positionen der Addukte gestatten.

Zur Erfüllung dieser Anforderungen werden in neuerer Zeit gerne Diene und Dienophile eingesetzt, denen man die im Produkt erwünschte Funktionalität nicht auf den ersten Blick ansieht, und die deshalb strukturell komplizierter sind, als die in der Explorationsphase der „Dien-Synthese“ genutzten Additionspartner. Das von Danishefsky eingeführte 1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien („Danishefsky-Dien“), das u. a. den Aufbau von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Cyclohexenon-Gerüsten gestattet<sup>2)</sup>, ist hierfür ein gutes Beispiel.

Dennoch ist die Annahme, daß es keine einfachen Dien- und Dienophil-Systeme mehr zu entdecken und entwickeln gäbe, irrig. Das soll mit der vorliegenden und weiteren Arbeiten anhand von 2-Ethynyl-1,3-butadien (**1**) und seinen Derivaten gezeigt werden. Der Wert dieses Kohlenwasserstoffs, der im übrigen das einfachste kreuzkonjugierte Alkin darstellt<sup>3)</sup>, beruht auf den zahlreichen Abwandlungsmöglichkeiten der Ethynyl-Funktion<sup>4)</sup>. So müßte sich nach erfolgreicher Addition eines Doppelbindungs-Dienophils **2** an **1** das Diels-Alder-Addukt **3** zu dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Methylketon **4** hydratisieren lassen, die Anlagerung von Halogenwasserstoffen könnte zu den Dienen **6**<sup>5)</sup>, die von Blausäure zu dem ungesättigten Nitril **7** führen<sup>6)</sup>. Da **3** im Falle der Stammsubstanz **1** noch über ein acetylenisches Wasserstoff-Atom verfügt, bietet sich Funktionalisierung und Kettenverlängerung über das Acetylid-Ion an (Herstellung der Derivate **8**).

### Alkynes and Cumulenes, XXI<sup>1)</sup>. – 2-Ethynyl-1,3-butadiene – a Novel Diene for the Diels-Alder Reaction

Several methods for the preparation of 2-ethynyl-1,3-butadiene (**1**) are described and compared with each other. The only preparatively useful route (63% isolated yield) consists in the gas-phase dehydration of 3-methyl-1-penten-4-yn-3-ol (**20**) over molecular sieve 5 Å at 300°C.



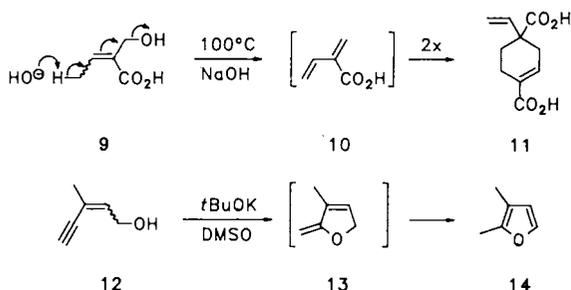
Die präparativen Möglichkeiten mit **1** erweitern sich beim Austausch von **2** gegen Dreifachbindungs-Dienophile, durch deren Addition über entsprechende 1,4-Cyclohexadien-Derivate spezifisch substituierte Ethynylbenzole zugänglich sein sollten. Analog würden Heterodienophile den Weg zu den entsprechenden Heterocyclen und ihren Folgeprodukten erschließen. Eine weitere Wertsteigerung könnte **1** durch seine Verwendung als Syntheseäquivalent erfahren. So ist offenkundig, daß dieses Dienin im Falle der Herstellung von **4** als Äquivalent für das hochreaktive 2-Acetyl-1,3-butadien fungiert<sup>7)</sup>.

Dem hier angedeuteten, möglichen Nutzen des 2-Ethynyl-1,3-butadiens (**1**) in der Synthese stand allerdings bei Beginn unserer Arbeiten seine unbequeme Darstellungsweise entgegen. Ursprünglich durch Pyrolyse von gaschromatographisch gereinigtem 1,2-Hexadien-5-in (**5**) im Stickstoff-Strom bei 500°C hergestellt<sup>8)</sup>, wurden in der Folgezeit auch Lösungen von **2** in Toluol verwendet<sup>9)</sup>. Das Resultat konnte dennoch nicht befriedigen: Im typischen Isomerisierungsexperiment lag bei mehrtägiger, sorgfältig kontrollierter Strömungspyrolyse (300 ml Stickstoff pro Minute, 510°C), bei der Substrat und Lösungsmittel simultan verdampft

wurden, die isolierte Produktmenge bestenfalls im unteren Grammbereich (um 3 g, ca. 40 mmol **1**)<sup>12</sup>. Um dieses neue Dien in präparativen Mengen (20 g, 0.25 mol) bei vertretbarem Zeitaufwand herzustellen, mußten andere Wege eingeschlagen werden.

Hierzu bot sich zunächst die 1,4-Eliminierung von Derivaten des 2-Butens an. Mit diesem Verfahren sind nicht nur in der Vergangenheit zahllose konjugierte Diene hergestellt worden<sup>13</sup>; es bietet sich auch deshalb bei der Lösung des vorliegenden Syntheseproblems an, weil bereits geeignete Ausgangsverbindungen bekannt sind (s. u.). Bestärkt werden diese Überlegungen durch Beobachtungen von Culvenor und Geisman, die bei Behandlung von 2-Hydroxymethyl-2-butensäure (**9**) mit starken Basen Mikanezsäure (**11**) erhielten<sup>14</sup>, ein Dimer der nicht isolierten und hochreaktiven Isoprensäure (**10**)<sup>7,15</sup>; die in Schema 1 gezeigte Basen-katalysierte 1,4-Eliminierung könnte diese Reaktion auslösen.

Schema 1

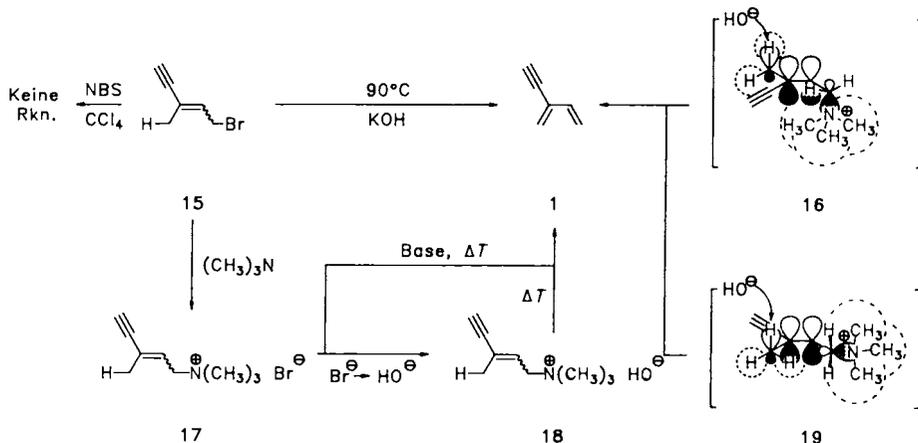


Für die gewünschte Darstellung von **1** müßte **9** durch 3-Methyl-2-penten-4-yn-1-ol (**12**) ersetzt werden, ein aus der Vitamin-A-Chemie sehr gut bekannter (Roche-Synthese von Vitamin A nach Isler und Mitarbeitern<sup>16</sup>) und im Feinchemikalienhandel in Form beider Diastereomerer erhältlich C<sub>6</sub>-Alkohol. Dennoch empfiehlt sich seine Basen-Behandlung nicht, da bereits Arens zeigen konnte, daß Eninole dieses Typs beim Erwärmen mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid über die Zwischenverbindungen **13** – die in einigen Fällen auch isoliert werden konnten – in guten Ausbeuten (> 80%) in Furane wie **14** übergehen. Statt ein Proton des Methyl-Substituenten zu verlieren, bildet **12** ein

Alkoholat, das durch intramolekularen Angriff auf die Dreifachbindung weiterreagiert<sup>17</sup>. Um die gewünschte 1,4-Eliminierung zu induzieren, ist also eine bessere Abgangsgruppe als Hydroxid erforderlich.

Reaktion von **12** (Isomerengemisch) mit Phosphortribromid in Ether lieferte die bekannten isomeren Bromide **15**<sup>18</sup>, die beim Erhitzen (90°C) in Gegenwart von festem Kaliumhydroxid in der Tat zu **1** dehydrobromiert werden, allerdings wurden Ausbeuten um 8% (NMR-Analyse) nie überschritten. Auch die Zugabe von Pyridin oder Dimethylsulfoxid (Vergrößerung der Homogenität der Reaktionsmischung) änderte an diesem mageren Ergebnis nichts. Nachdem auch die Darstellung der Mesylate oder Tosylate von **12** mißlang (sofortige Zersetzung des Edukts unter Schwarzfärbung), wurde ein indirekter Weg gewählt: Behandlung von **15** mit Trimethylamin in Ether bei 0°C lieferte in sehr guter Ausbeute (> 90%) das quartäre Ammonium-Salz **17**, das unbegrenzt haltbar ist. Durch Bromid/Hydroxid-Austausch an Lewatit M 500, einem stark basischen Ionenaustauscher, wurde hieraus die Hofmann-Base **18** freigesetzt und deren wäßrige Lösung in heißes Dekalin (110–120°C) getropft: wiederum wurde **1** erhalten, aber auch bei dieser Versuchsführung nur in bestenfalls 6proz. Ausbeute. Ein wesentlich besseres Resultat lieferte die direkte 1,4-Eliminierung von **17**: Unter optimierten Bedingungen (55proz. wäßriges Kaliumhydroxid, Reaktionstemperatur 110–115°C, sofortiges Entfernen von **1** durch einen Stickstoff-Strom) wurde die Ausbeute auf 40–50% gesteigert. Verglichen mit der eingangs geschilderten Pyrolyse von **5**, mit der pro Tag etwa 0.8–1.0 g **1** gewonnen werden konnte, lag nun dessen isolierte Menge bei ca. 10 g pro Tag.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß das (*Z*)-Ammoniumbromid **17** in allen Eliminierungsversuchen höhere Ausbeuten lieferte (ca. 10%) als sein (*E*)-Isomer. Dafür sind vermutlich stereoelektronische Gründe verantwortlich: Unter der Annahme, daß die aus **17** abzuspaltenden Gruppen bei der Eliminierung eine *anti*-koplanare Orientierung bevorzugen, so ist diese im Falle des (*Z*)-Isomeren (vgl. **16**) leichter zu realisieren als für das (*E*)-Ammoniumbromid. Vielmehr würden sich in dieser Verbindung die Methylgruppe und der voluminöse Trimethylammonium-Substituent sterisch behindern und sich – wie es **19** zeigt – auszuweichen versuchen. Dadurch würde aber die bereits im Übergangszustand der Eliminierung wirksam werdende, stabilisierende  $\pi$ -Überlappung in dem sich bildenden Butadien-Teil von **1** abgeschwächt.

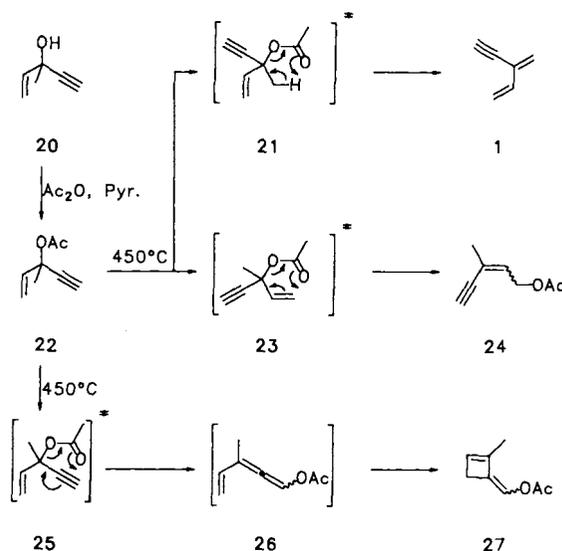


Die Eliminierungsbedingungen sind in allen bisher geschilderten Versuchen vergleichsweise drastisch. Andererseits ist bekannt, daß 1,4-Dibrom-2-butene unter sehr milden Bedingungen debromiert werden können, sei es durch Behandlung mit Natriumiodid/Aceton oder Metalle wie Zink<sup>19</sup>. Es bot sich deshalb an, **15** durch Allylbromierung in das entsprechende Dibromid zu überführen und dieses zu dehalogenieren. Überraschenderweise scheiterte die NBS-Bromierung unter den üblichen Bedingungen. Möglicherweise ist hierfür die konjugierte Enin-Struktur des Edukts verantwortlich. Denn Kontrollversuche mit den verwandten Modellsubstanzen 3-Methyl-2-penten-4-in (Isomerengemisch), 3-Methylen-1-pentin und 2-Methyl-1-buten-3-in verliefen gleichfalls erfolglos.

Obwohl man mit der direkten Eliminierung von **17** dem Ziel näher gekommen war, sprachen praktische Gründe gegen eine Nutzung dieser Methode im Rahmen weiterer Untersuchungen: Auf die drastischen Versuchsbedingungen wurde bereits verwiesen. Ebenso nachteilig sind die stark tränenreizende Wirkung der Bromide **15** und der unangenehme Geruch des Trimethylamins.

Mit 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol (**20**), dem Ethinylierungs-Produkt von Methylvinylketon und Vorstufe der technischen Synthese von **12**, steht jedoch ein Ausgangsmaterial zur Verfügung, das sich durch 1,2-Dehydratisierung in **1** überführen lassen sollte. Auch für diesen Prozeß konnten in kondensierter Phase keine den Anforderungen genügenden Bedingungen gefunden werden. Unter den üblichen sauren Dehydratisierungs-Bedingungen (Acetanhydrid, Schwefelsäure, 120°C; *p*-Toluolsulfonsäure, 120°C; Ionenaustauscher Merck 4765, 110°C) konnte **1** nur in Spuren durch NMR-Analyse identifiziert werden. Besser (6%) verlief die Reaktion mit *p*-Toluolsulfonylisocyanat (hiermit bilden tertiäre Alkohole Carbamate, die beim Erhitzen unter Olefin-Bildung zerfallen<sup>20</sup>) und mit Phosphoroxychlorid in einer Mischung aus 2,4,6-Collidin und 1,5-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-5-en (DBU; 16%), von einer praktisch verwertbaren Methode konnte dennoch nicht die Rede sein. Da aber unter allen der erwähnten Reaktionsbedingungen die Möglichkeit besteht, daß sich **1** sehr wohl bildet, aber sofort mit den verwendeten Reagenzien oder sich selbst weiterreagiert<sup>21</sup>, wurde erneut auf Gasphasenreaktionen ausgewichen. Dazu wurde zunächst aus **20** das Acetat **22** hergestellt und dieses bei Temperaturen oberhalb von 400°C bei 0.001 Torr pyrolysiert. Bei 450°C ist im Produktgemisch kein Edukt mehr vorhanden: neben **1** (39%, GC-Analyse) wurden die bekannten Ester **24**<sup>22</sup> [(*Z*)-**24**, 29%; (*E*)-**24**, 14%] sowie 3-Acetoxymethyliden-2-methyl-1-cyclobuten (**27**, 18%) gleichfalls als Isomerengemisch erhalten (*E/Z*-Verhältnis laut GC-Analyse ca. 1:1).

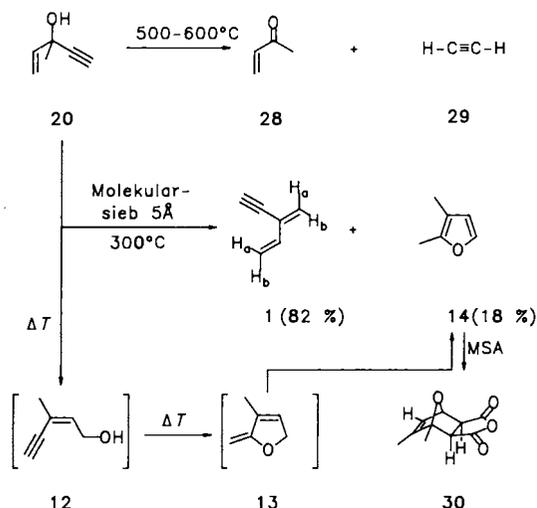
Wenngleich wiederum von beschränktem präparativen Nutzen, ist diese Thermolysereaktion mechanistisch interessant. Das Acetat **22** besitzt nämlich drei Möglichkeiten, sich an pericyclischen Reaktionen zu beteiligen. Es kann über den Übergangszustand **21** im Sinne einer Retro-En-Spaltung Essigsäure verlieren und das gewünschte **1** liefern. Oder aber unter Beteiligung der Doppel- bzw. der Dreifachbindung (Übergangszustände **23** und **25**) durch [3,3]-



sigmatrope Umlagerung zu dem isolierbaren Estern **24** bzw. dem unter den Versuchsbedingungen nicht stabilen Vinylallen-Derivat **26** isomerisieren. Daß die letzteren Triene bei der Gasphasenpyrolyse zu Methylcyclobutenen (hier **27**) isomerisieren, ist inzwischen mehrfach belegt<sup>23</sup>. Unter der Voraussetzung, daß die beobachteten Produktanteile von **1**, **24** und **27** den tatsächlich während der Pyrolyse gebildeten Mengen dieser Verbindungen entsprechen, kann man folgern, daß sich die zu ihnen führenden, konkurrierenden Reaktionen in ihren Aktivierungsenergien kaum unterscheiden. Daß sich Dreifachbindungen an pericyclischen Reaktionen meistens genauso leicht beteiligen wie Doppelbindungen, wurde jüngst erneut (und quantitativ) demonstriert<sup>24</sup>.

Will man die Ausbeute-mindernden sigmatropen Prozesse ausschalten, so muß die Acetoxy-Gruppe in **20** durch einen Rest ersetzt werden, der in seiner Elektronenverteilung nicht der Allyl-Gruppierung entspricht. Ein derartiger Substituent ist u. a. die Hydroxyl-Funktion, womit man im obigen Falle wieder bei dem Alkohol **20** als Edukt angelangt ist. Wird dieser in der Gasphase auf 500–600°C erhitzt, so verliert er überraschenderweise kein Wasser, sondern wird quantitativ zu Methylvinylketon (**28**) und Acetylen (**29**) gespalten. In kondensierter Phase in Gegenwart von Base ist dieser Prozeß als Favorski-Spaltung von Propargylalkoholen seit langem bekannt<sup>25</sup>. Die thermische Reaktion, die nicht auf den Alkohol **20** beschränkt ist<sup>26</sup>, muß nach einem gänzlich anderen Mechanismus verlaufen. Methylvinylketon (**28**) wurde gleichfalls erhalten (250°C), wenn die sich üblicherweise im Pyrolyserohr befindlichen Raschig-Ringe durch Molekularsieb 3 oder 4 Å ersetzt wurden. Während größerporiges Molekularsieb (10 Å) den Alkohol vollständig adsorbiert, wird bei Verwendung von Molekularsieb 5 Å und 300°C ein Produktgemisch erhalten, das laut <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum zu 82% aus **1** und zu 18% aus 2,3-Dimethylfuran (**14**) besteht. Die Bildung des Heterocyclus könnte durch eine Allyl-Umlagerung von **20** zu **12** eingeleitet, durch eine intramolekulare Addition der Alkohol-Funktion an die Dreifachbindung (Bildung von **13**) fortgesetzt und durch eine 1,5-Wasserstoff-Wanderung beendet werden. Das Nebenprodukt **14** ist ein sehr viel reaktiveres Dien als

1: Wird das Pyrolysat bei 0°C mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid (20%) versetzt, so läßt sich nach 30 Minuten das gewünschte Dien 1 sauber abkondensieren. Seine isolierte Ausbeute beträgt 63%. Als Rückstand verbleibt das Diels-Alder-Addukt 30 (12%), dem aufgrund der spektroskopischen Daten (Versuchsteil) die angegebene *exo*-Konfiguration zugeordnet wird. Von besonderem diagnostischen Wert ist das Fehlen einer Kopplung zwischen dem Brückenkopf- und dem benachbarten Methin-Proton. Wäre das Addukt *endo*-konfiguriert, sollte man eine Kopplungskonstante um 4 Hz erwarten, wie der Vergleich mit Modells-substanzen lehrt<sup>27)</sup>.



Durch die Gasphasen-Dehydratisierung über Molekularsieb ist 2-Ethynyl-1,3-butadien (1) nun erstmals in präparativen Mengen (20 g/Tag) auf einfache Weise aus einem leicht erhältlichen Ausgangsmaterial herstellbar. Über sein chemisches Verhalten werden wir in zukünftigen Arbeiten berichten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Land Niedersachsen (Graduiertenstipendium für H. B.) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Die Analyse des Protonenspektrums von 1 führte Herr Prof. Dr. L. Ernst vom Kernresonanzlaboratorium der Chemischen Institute der Universität Braunschweig durch.

## Experimenteller Teil

Schmp. (unkorr.): Kofler-Heiztischmikroskop. — IR: Perkin-Elmer, Modell 1420. — UV: Beckman UV 5230. — NMR: Varian EM-360 und T 60, Bruker AC 200 und WM 400 (<sup>1</sup>H-NMR); Varian CFT 20, Bruker AM 300 (75 MHz) und WM 400 (100 MHz) (<sup>13</sup>C-NMR); alle Spektren in CDCl<sub>3</sub>/int. TMS. — GC: Dani Modell 3800, 15-m-Quarzsäule (SPB-1) (analytisch); Varian 920 bzw. Intersmat IGC 131 M (präparativ).

[3-Methyl-(Z)-2-penten-4-ynyl]trimethylammonium-bromid (17): In eine auf -5 bis 0°C gekühlte Lösung von 159.3 g (1.0 mol) 1-Brom-3-methyl-2-penten-4-in (15, Isomergemisch<sup>18)</sup>) in 1.5 l Ether wird unter kräftigem Rühren Trimethylamin eingeleitet, das zuvor in äquivalenter Menge (1 mol entspricht ca. 100 ml) in eine Kühlfalle (-60°C) kondensiert worden war. Hierbei sollte das Gaseinleitungsrohr nicht in die Reaktionslösung eintauchen, da

Verstopfung und Zurücksteigen erfolgen kann. Nach 12 h wird das Ammonium-Salz abgenutscht und mit Ether Amin-frei gewaschen; Ether-Reste werden im Rotationsverdampfer entfernt; 200.7 g (92%) feinkristallines 17, Schmp. 177°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3240 \text{ cm}^{-1}$  (s), 3009 (s), 3000 (s), 2090 (w), 1490 (s), 1000 (s), 970 (s), 920 (s), 715 (s).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>BrN (218.14) Ber. C 49.56 H 7.39 Br 36.63 N 6.42  
Gef. C 49.28 H 7.05 Br 36.80 N 6.57

2-Ethynyl-1,3-butadien (1) durch 1,4-Hofmann-Eliminierung von 17: Zu ca. 300 ml auf 115–120°C erhitzter konzentrierter Kalilauge (55 Gew.-% in Wasser) wird in einem mit Tropftrichter und Stickstoff-Einleitungsrohr versehenen 500-ml-Zweihalskolben unter kräftigem Rühren und lebhaftem Einleiten eines N<sub>2</sub>-Stroms portionsweise (ca. 5 ml) eine wäßrige Lösung von 20.2 g (0.093 mol) 17 in 50 ml Wasser gegeben. Erneutes Zutropfen erfolgt, wenn das Aufschäumen abgeklungen ist. Der N<sub>2</sub>-Strom trägt das gebildete 1 in drei nachgeschaltete Kühlfallen, die auf 0°C (Kondensation von Wasserdampf) auf -60 und -196°C gekühlt sind. Die Kondensate der beiden letzten Fallen werden vereinigt und mit Wasser (2mal) und gesättigter Weinsäure-Lösung (3mal) gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Molekularsieb (3 Å) getrocknet; 2.58 g (36%) 2-Ethynyl-1,3-butadien (1) als hellgelbe Flüssigkeit. Je nach Versuchsbedingungen (Reaktionstemperatur, N<sub>2</sub>-Strom, Kühlung) schwanken die Ausbeuten zwischen 30 und maximal 50%. Analysenreines, farbloses 1 läßt sich durch Umkondensation i. Vak. (Raumtemp./10<sup>-3</sup> Torr) gewinnen und stimmt in den spektroskopischen Daten mit den Lit.-Angaben überein<sup>8)</sup>. Pro Tag läßt sich das Experiment bequem viermal ausführen.

Da bei der Erstdarstellung<sup>8)</sup> von 1 nur ein 60-MHz-Protonenspektrum erhalten werden konnte, seien die vollständigen <sup>1</sup>H-NMR-Daten hier nachgetragen (Tab. 1).

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von 2-Ethynyl-1,3-butadien (1)<sup>a)</sup>

	1-H <sub>a</sub>	1-H <sub>b</sub>	3-H	4-H <sub>a</sub>	4-H <sub>b</sub>	6-H
1-H <sub>a</sub>	5.598	0.59	-0.64	0.67	1.42	0.64
1-H <sub>b</sub>		5.487	-0.66	0.68	0.72	0.65
3-H			6.352	17.03	10.24	0
4-H <sub>a</sub>				5.669	1.36	0
4-H <sub>b</sub>					5.268	0
6-H						3.039

<sup>a)</sup> In CDCl<sub>3</sub> (δ = 7.25) bei 400.1 MHz. Diagonalelemente der Matrix sind chemische Verschiebungen, Nichtdiagonal-Elemente sind Kopplungskonstanten. Die Werte wurden durch iterative Analyse mit LAOCN3<sup>28)</sup> erhalten; rms-Fehler zwischen berechneten und beobachteten Frequenzen 0.019 Hz. 164 von 192 berechneten Übergängen wurden zugeordnet. Wahrscheinliche Fehler in  $J_{\text{HH}} \pm 0.02$  Hz, bei Kopplungen, an denen 1-H<sub>a</sub> und 1-H<sub>b</sub> beteiligt ist,  $\pm 0.05$  Hz. Die relativen Vorzeichen wurden in Analogie zu Butadien<sup>29)</sup> bzw. 1-Buten-3-in<sup>30)</sup> angenommen.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind bereits in Lit.<sup>31)</sup> enthalten.

Pyrolyse von 3-Acetoxy-3-methyl-1-penten-4-in (22): Eine Probe von 0.92 g (6.67 mmol) des nach Lit.-Angaben<sup>22)</sup> aus 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol (20) hergestellten Acetats 22 wurde bei 450°C/10<sup>-3</sup> Torr in einem mit Raschig-Ringen gefüllten Quarzrohr (Innendurchmesser 3.0 cm, beheizte Länge 80 cm) pyrolysiert. Das hellgelbe Pyrolysat (0.86 g, 93%) wurde in Ether aufgenommen, zweimal mit 5proz. Hydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. Präparative Gaschromatographie (20% Apiezon M auf Chromosorb W, 4 m, 80°C) lieferte vier Fraktionen als farblose Flüssigkeiten:

1. *2-Ethynyl-1,3-butadien* (**1**)<sup>8)</sup> (39%), relat. Retentionszeit 1.0.

2. (*Z*)-*3-Methyl-2-penten-4-in-1-ylacetat* [(*Z*)-**24**] (29%), relat. Retentionszeit 2.8. Der Ester ist Lit.-bekannt<sup>22)</sup>, seine spektroskopischen Daten werden hier vervollständigt: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta = 5.88$  (tm,  $J = 6.9$  Hz, 1H, 2-H), 4.77 (dm,  $J = 6.9$  Hz, 2H, 1-H), 3.25 (s, 1H, 5-H), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 1.92–1.90 (m, 3H, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz):  $\delta = 170.5$  (C=O), 132.1 (C-2), 122.1 (C-3), 82.9 (C-5), 81.3 (C-4), 62.7 (C-1), 22.7 (3-CH<sub>3</sub>), 20.6 (CH<sub>3</sub>CO). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3300$  cm<sup>-1</sup> (s), 2980 (m), 2100 (w), 1745 (vs), 1375 (s), 1230 (vs), 1025 (s), 860 (s).

3. (*E*)-*3-Methyl-2-penten-4-in-1-ylacetat* [(*E*)-**24**] (14%), relat. Retentionszeit 3.5. Der Ester ist gleichfalls bekannt<sup>22)</sup>, seine spektroskopischen Daten werden vervollständigt: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta = 5.99$  (tm,  $J = 7.0$  Hz, 1H, 2-H), 4.64 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H, 1-H), 2.91 (s, 1H, 5-H), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 1.88 (pseudo-s, 3H, CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz):  $\delta = 170.4$  (C=O), 131.8 (C-2), 122.0 (C-3), 85.3 (C-4), 76.0 (C-5), 60.2 (C-1), 20.5 (CH<sub>3</sub>CO), 17.3 (3-CH<sub>3</sub>). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3310$  cm<sup>-1</sup> (s), 2100 (w), 1750 (vs), 1375 (s), 1230 (vs), 1025 (s), 865 (s).

4. *3-Acetoxyethyliden-2-methyl-1-cyclobuten* (**27**) (18%), relat. Retentionszeit 5.1. Die präparative Trennung des Gemischs gelang nicht; für die Bildung von (*E*)- und (*Z*)-**27** sprechen die GC/MS-Kombination (15-m-Quarzkapillarsäule SE 54/Kratos MS-30): 2 Peaks im Verhältnis 1:1 mit nahezu deckungsgleichen Massenspektren:  $m/z$  (%) = 138 (32) [M<sup>+</sup>], 96 (94), 67 (56), 43 (100) sowie die NMR-Spektren, die gleichfalls Signalverdopplung aufweisen: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz):  $\delta = 6.90$ –6.89, 6.71–6.70, (2 × m, 1H, 1'-H), 6.13–6.10, 6.07–6.03 (2 × m, 1H, 1-H), 2.92–2.87, 2.81–2.76 (2 × m, 2H, 4-H), 2.15, 2.14 (2 × s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 1.93–1.81, 1.78–1.70 (2 × m, 3H, CH<sub>3</sub>). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3090$  cm<sup>-1</sup> (w), 1765 (s), 1680 (m), 1370 (s), 1250 (s), 1225 (s), 1205 (s), 1105 (s). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz):  $\delta = 168.5$ , 168.4 (C=O), 144.6, 143.6, 129.1, 126.9 (C-2, C-3), 133.6, 131.4, 121.2, 120.0 (C-1, C-1'), 31.7, 31.4, (C-4), 20.7, 20.6 (CH<sub>3</sub>CO), 14.3, 12.6 (CH<sub>3</sub>).

*2-Ethynyl-1,3-butadien* (**1**) durch Gasphasen-Dehydratisierung von *3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol* (**20**): Es wurde die gleiche Apparatur wie zur Pyrolyse von **22** benutzt (s. o.); die Rohrfüllung bestand aus 400 g Molekularsieb Union Carbide Typ 5 Å (1/16"-Stäbchen). Neues Molekularsieb wurde im Pyrolyserohr durch Verdampfen (Ölpumpenvak.) von 4 g Wasser bei 300°C deaktiviert, wobei in der Kühlfalle 2 g Wasser zurückerhalten wurden. Anschließend wurde das Molekularsieb in eine Chromatographiesäule gefüllt und gründlich mit Methanol und Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 150°C (16 h, Trockenschrank) und 300°C/10<sup>-3</sup> Torr (4 h, Pyrolyseofen) ist das Molekularsieb verwendungsfähig. — 9.6 g (0.1 mol) **20** wurden in einem Verdampferkolben vorgelegt und bei 40°C/10<sup>-3</sup> Torr in 1 h verdampft und durch den 300°C heißen Pyrolyseofen gezogen. Das in der Kühlfalle aufgefangene Zweiphasengemisch (9.2 g) wurde getrennt und die organische Phase (7.4 g) mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Anschließend wurde bei 0°C mit 1.96 g (20.0 mmol) Maleinsäureanhydrid versetzt und 30 min gerührt. I. Ölpumpenvak. wurden 4.94 g (63%) **1** abkondensiert, und der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen. Nach Filtrieren über eine kurze Kieselgelsäule und Entfernen des Lösungsmittels (Ölpumpenvak.) wurden 2.32 g (12%) *exo-1,6-Dimethyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid* (**30**) als blaßgelbes Öl erhalten. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3010$  cm<sup>-1</sup> (w), 2980 (w), 1865 (m), 1785 (vs), 1230 (s), 1100 (s), 1080 (s), 950 (s), 925 (s). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz):  $\delta = 6.16$ –6.11 (m, 1H, 5-H), 5.21 (d,  $J_{3,4} = 1.5$  Hz, 1H, 4-H), 3.55, 2.98 (2 × d,  $J_{2,3} = 6.7$  Hz, 2H, 3-H), 1.81 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H, 6-CH<sub>3</sub>), 1.67 (s, 3H, 1-CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz): 170.4, 169.1 (C=O), 149.3 (C-6), 130.4 (C-5), 90.6, 81.1

(C-1, C-4), 53.3, 50.1 (C-2, C-3), 13.8, 11.4 (CH<sub>3</sub>). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 122 (2), 98 (3), 96 (100) [M<sup>+</sup> – Maleinsäureanhydrid].

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (194.19) Ber. C 61.85 H 5.19  
Gef. C 61.75 H 5.28

In der gleichen Apparatur lassen sich auch größere Mengen **20** (11.5 g, 0.12 mol) dehydratisieren; Ausb. 5.92 g (63%) **1**. Das Experiment läßt sich pro Tag 4–5mal durchführen.

CAS-Registry-Nummern

1: 6929-96-0 / 15: 85850-08-4 / 17: 119297-34-6 / 20: 3230-69-1 / 22: 35272-86-7 / (*Z*)-**24**: 35272-87-8 / (*E*)-**24**: 35272-88-9 / (*E*)-**27**: 119297-35-7 / (*Z*)-**27**: 119297-37-9 / 30: 119297-36-8

<sup>1)</sup> Teil XX: H. Hopf, E. Naujoks, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 609.

<sup>2)</sup> S. Danishefsky, T. Kitahara, C. F. Yan, J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6996.

<sup>3)</sup> H. Hopf, *Angew. Chem.* **96** (1984) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 948.

<sup>4)</sup> Zum chemischen Verhalten von Alkinen siehe: <sup>4a)</sup> *The Chemistry of Acetylenes* (H. G. Viehe, Ed.), Marcel Dekker, New York 1969. <sup>4b)</sup> T. F. Rutledge, *Acetylenic Compounds*, Reinhold Publ. Corp., New York 1968. — <sup>4c)</sup> V. Jäger in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/2a S. 33ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1977. — <sup>4d)</sup> L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1988.

<sup>5)</sup> Zusammenfassung bei H. Neunhoeffer, W. K. Franke in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1d, S. 682ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

<sup>6)</sup> P. Kurtz, H. Schwarz (Erf.) U.S. Patent 2322696 (1944) [*Chem. Abstr.* **38** (1944) 118].

<sup>7)</sup> M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, *Angew. Chem.* **93** (1981) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 864; vgl. H. M. R. Hoffmann, U. Eggert, W. Poly, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1015.

<sup>8)</sup> H. Hopf, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1499.

<sup>9)</sup> 1,2-Hexadien-5-in (**5**) entsteht neben 1,2,4,5-Hexatetraen als zweites Kupplungsprodukt der Kupfer-katalysierten Reaktion von Allenylmagnesiumbromid mit Propargylbromid<sup>10)</sup>. Das Biallen läßt sich aus dem Gemisch durch Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester entfernen. Nach Abtrennung der dabei gebildeten [2.2]Paracyclophane<sup>11)</sup> kann die zurückbleibende Lösung von **5** in Toluol für die obige Pyrolysereaktion verwendet werden.

<sup>10)</sup> H. Hopf, *Angew. Chem.* **82** (1970) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 732.

<sup>11)</sup> H. Hopf, I. Böhm, J. Kleinschroth, *Org. Synth.* **60** (1981) 41.

<sup>12)</sup> H. Jäger, *Dissertation*, Braunschweig, 1986.

<sup>13)</sup> *Methodicum Chemicum* (F. Korte, Ed.), Bd. 4, S. 125ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1980.

<sup>14)</sup> C. C. J. Culvenor, T. A. Geisman, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 3045.

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> L. K. Sydnes, L. Skattebol, C. B. Chapleo, D. G. Leppard, K. L. Svanholt, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta*, **58** (1975) 2061. — <sup>15b)</sup> H. Düttmann, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3480. — <sup>15c)</sup> F. Brion, D. Martina, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 861. — <sup>15d)</sup> W. Poly, D. Schomburg, H. M. R. Hoffmann, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3701.

<sup>16)</sup> O. Isler, H. Kläui, U. Solms in *The Vitamins*, Bd. I (W. H. Sebrell, R. S. Harris, Eds.), S. 102, Academic Press, New York 1967; vgl. O. Isler, R. Rüegg, P. Schudel, *Chimia* **15** (1961) 208.

<sup>17)</sup> W. G. Galesloot, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas* **88** (1969) 671.

<sup>18)</sup> H. H. Inhoffen, H. Pommer, K. Winkelmann, *Liebigs Ann. Chem.* **568** (1950) 174; vgl. M. Montavon, H. Lindlar, R. Marbet, R. Rüegg, G. Ryser, G. Saucy, P. Zeller, O. Isler, *Helv. Chim. Acta* **40** (1957) 1250.

<sup>19)</sup> H. Hopf, L. Trabert, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1786 und dort zit. Literatur.

<sup>20)</sup> L. C. Roach, W. H. Daly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 606.

<sup>21)</sup> Bei längerem Stehen, aber auch kurzfristigem Erwärmen (2 h, 80°C) dimerisiert **1** zu einem Gemisch aus 1,4-Diethynyl-4-vinyl-1-cyclohexen und 2,5-Diethynyl-1,5-cyclooctadien: H. Hopf, H. Jäger, unveröffentl. Ergebn.

- <sup>22)</sup> B. M. Gavrilov, E. N. Zvonkova, R. P. Evstigneeva, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **7** (1971) 1849.
- <sup>23)</sup> <sup>23a)</sup> E. Gil-Av, J. Herling, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1. — <sup>23b)</sup> H. Siegel, H. Hopf, R. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1981** 1812.
- <sup>24)</sup> H. Hopf, G. Wachholz, A. de Meijere, R. Walsh, S. Teichmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 377.
- <sup>25)</sup> Zusammenfassung bei W. Ziegenbein, *Äthinylierung und Alkinylierung*, S. 86ff, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- <sup>26)</sup> H. Bader, *Dissertation*, Braunschweig 1987.
- <sup>27)</sup> L. M. Jackman, S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, p. 289, Pergamon Press, Oxford 1969.
- <sup>28)</sup> A. A. Bothner-By, S. Castellano, *QCPE* 11 (1967).
- <sup>29)</sup> <sup>29a)</sup> R. T. Hobgood, J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.* **12** (1964) 76. — <sup>29b)</sup> A. L. Segre, L. Zetta, A. di Corato, *J. Mol. Spectrosc.* **32** (1969) 296.
- <sup>30)</sup> E. I. Snyder, L. J. Altman, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2004.
- <sup>31)</sup> W. Bremser, L. Ernst, W. Fachinger, R. Gerhards, A. Hardt, P. M. E. Lewis, *Carbon-13 NMR Spectral Data*, 4. Aufl., Spektrum Nr. 46950, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.

[12/89]