

Journal of Organometallic Chemistry, 153 (1978) 165–179
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE DIMERISIERUNG VON ENDSTÄNDIGEN α -HYDROXYACETYLENEN MIT RHODIUMKOMPLEXKATALYSATOREN

HANS JOSEF SCHMITT und HELLMUT SINGER *

Fachbereich Chemie, Universität Mainz, Becher Weg 34/SB 1, D 6500 Mainz (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Dezember 1977)

Summary

The dimerisation of monosubstituted α -hydroxyacetylenes, which is catalysed by rhodium complexes, yields 1,4-disubstituted vinylacetylenes. The catalyst has been optimized for 3-methylbut-1-yn-3-ol as the substrate by using different ligands. Kinetic measurements were carried out with the monomers 3-methylbut-1-yn-3-ol, 3-methylpent-1-yn-3-ol and 1-ethynylcyclohexan-1-ol. In addition the rates of the dimerisation have been compared with those for a further series of α -hydroxyacetylenes. The by-products from the reaction of 3-methylbut-1-yn-3-ol with $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ as catalyst were determined and the yields of the products compared with those of but-1-yn-3-ol and prop-1-yn-3-ol. Codimerisations of 3-methylbut-1-yn-3-ol with some other terminal tertiary hydroxyacetylenes show that the less bulky acetylene is preferentially fixed in a π -complex and the second hydroxyacetylene is added to the π -bonded acetylene in the rate-determining step.

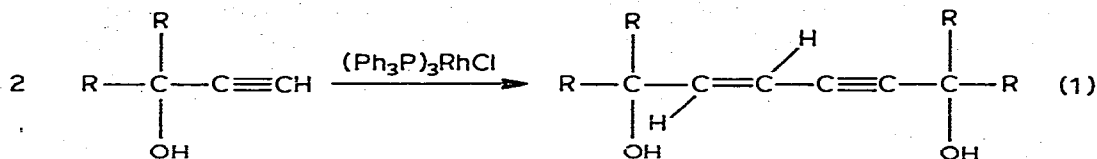
Zusammenfassung

Die Dimerisierung endständiger α -Hydroxyacetylene zu 1,4-disubstituierten Vinylacetylenen wird von Rhodiumkomplexen katalysiert. Das Katalysatorsystem wurde über die Verwendung verschiedener Liganden mit 3-Methylbut-1-in-3-ol als Substrat optimiert. Kinetische Messungen wurden mit den Monomeren 3-Methylbut-1-in-3-ol, 3-Methylpent-1-in-3-ol und 1-Ethynylcyclohexan-1-ol vorgenommen und die Geschwindigkeiten der Dimerisierung mit der einer Reihe weiterer α -Hydroxyacetylene verglichen. Die Nebenprodukte der Umsetzung von 3-Methylbut-1-in-3-ol mit $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ als Katalysator sind bestimmt, und die Produktverteilung ist mit der beim But-1-in-3-ol und Prop-1-in-3-ol verglichen worden. Codimerisierungen von 3-Methylbut-1-in-3-ol mit anderen endständigen tertiären Alkinolen zeigen, dass das weniger sperrige Acetylen bevorzugt als π -Komplex gebunden wird und ein zweites Alkinol im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an das im π -Komplex vorliegende Acetylenmolekül addiert wird.

Einleitung

Die oxidative Verknüpfung endständiger Acetylene mit Kupfer(II)-salzen zu Di-inen, die nach ihrem Entdecker Glaser-Kupplung benannt wird [1], hat einen breiten Anwendungsbereich [2]. In der Variante nach Strauss [3] entstehen 1,4-disubstituierte *cis*- und *trans*-Vinylacetylene [2]. Die Reaktion bleibt aber nicht auf dieser Stufe stehen, die zweite Dreifachbindung kann ebenfalls hydriert werden [4].

Die Dimerisierung endständiger α -Hydroxyacetylene mit Tris(triphenylphosphan)-chlororhodium(I) als Katalysator zu 1,4-disubstituierten *trans*-Vinylacetylenen (Gl. 1) ist beschrieben [5]. Wir haben begonnen, diese Reaktion näher zu untersuchen.



Ergebnisse

Das Katalysatorsystem

Das Katalysatorsystem mit Rhodium als Zentralatom wurde empirisch über den Einsatz verschiedener Liganden optimiert (Tab. 1). Als Katalysatorkomplex wurde polymeres 2-Methylallyl-dichlororhodium(III) [6] eingesetzt, das ohne Zusatz von geeigneten Liganden nicht in Lösung geht und damit inaktiv bleibt. 3-Methylbut-1-in-3-ol diente als Substrat.

In der untersuchten Reihe stellt Triphenylphosphan den wirksamsten Liganden dar. Eine Substitution ergibt für alle untersuchten Beispiele über elektronische und/oder sterische Effekte einen deutlichen Abfall der Katalysatoraktivität. Stickstoffheterocyclen und Phosphite ergeben nur schwach aktive Systeme (bis zu 10% Umsatz nach drei Stunden).

In Fig. 1 ist der Umsatz des Methylbutinols in Abhängigkeit von der Menge an

TABELLE 1

DIE DIMERISIERUNG VON 3-METHYLBUT-1-IN-3-OL MIT $[(\text{C}_4\text{H}_7)\text{RhCl}_2]_n$ UND VERSCHIEDENEN LIGANDEN IN BENZOL BEI 65°C
(Rh/Ligand/Methylbutinol = 1/3/260)

Ligand	Umsatz in % ^a nach 3 Stunden	Ligand	Umsatz in % ^a nach 3 Stunden
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	6	$(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	40
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	70	$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	40
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$	13 ^b	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	13
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	5	$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	4
		$(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	35
		$(o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	20

^a Gaschromatographisch bestimmt. ^b Mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ entsteht als Hauptprodukt 1,2,4-Tri(1-hydroxy-1-methylethyl)benzol.

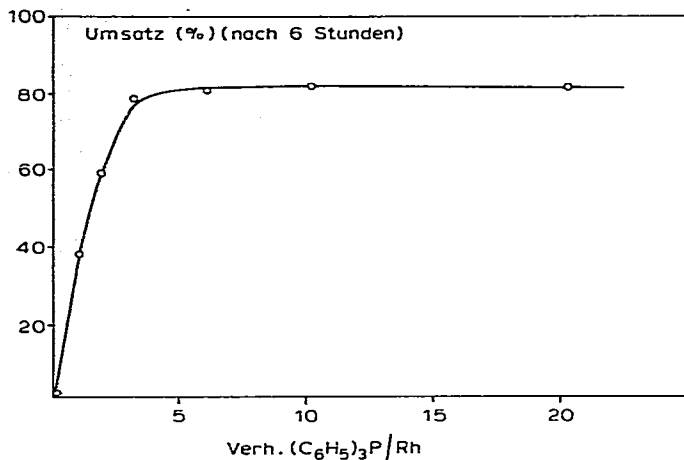


Fig. 1. Die Umsetzung von 3-Methylbut-1-in-3-ol in Abhängigkeit von der Menge $(C_6H_5)_3P$ bezogen auf 2-Methylallyl-dichlororhodium(III) (Rhodium/ α -Alkinol 1/260, 65° C in Benzol).

zugewetztem Triphenylphosphan bezogen auf den Rhodiumkomplex dargestellt. Der Verlauf entspricht dem bei der Dimerisierung von Pent-1-in mit dimerem Bis(cycloocten)-chlororhodium(I) und Diethylphenylphosphan als Ligand [7]. Erst wenn die Phosphankonzentration annähernd die des Substrats erreicht, verlangsamt sich die Reaktion deutlich.

Für das 3-Methylpent-1-in-3-ol halbiert sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung des Verhältnisses Phosphan zu Rh von 10/1 auf 100/1.

Neben 2-Methylallyl-dichlororhodium(III) wurden Tetrakis (π -cycloocten) μ -dichlorodirrhodium(I) [8] und π -Butadien- μ -dichlorodichloro-bis-(1-methylallyl)-dirrhodium(III) [9] zusammen mit $(C_6H_5)_3P$ eingesetzt. Unter gleichen Bedingungen betrug das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten (Abnahme des Monomeren nach 2. Ordnung) $k(Rh(I))/k(Rh(III))$ etwa 1.8. Der Endumsatz nach 6 Stunden Reaktionszeit war mit beiden Komplexen gleich (85%).

Kinetische Experimente

Die kinetischen Experimente wurden bevorzugt in Dioxan als Lösungsmittel durchgeführt, weil das Dimere des Methylbutinols mit wachsendem Umsatz in Benzol ausfällt.

Bei Einsatz von 3-Methylbut-1-in-3-ol und 3-Methylpent-1-in-3-ol wurde festgestellt, dass bei 60° C die Reaktionsgeschwindigkeit in Benzol um den Faktor 1.8 grösser ist als in Dioxan. Wahrscheinlich spielen Solvatationseffekte des Äthers eine Rolle.

Unter jeweils gleichen Bedingungen wurden die Umsätze von 3-Methylbut-1-in-3-ol und 1-Ethynylcyclohexan-1-ol in Abhängigkeit von der Zeit bei 50, 60 und 70° C verfolgt. Bei Auftragung des Monomerabfalls nach 2. Ordnung ergibt sich die beste Übereinstimmung mit linearem Verhalten (Fig. 2 und 3). Ethynylcyclohexanol dimerisiert bei 70° C doppelt so schnell wie das Methylbutinol.

Zur Ermittlung der Ordnung der Reaktion bezüglich des Rhodiumkomplexes wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen bei

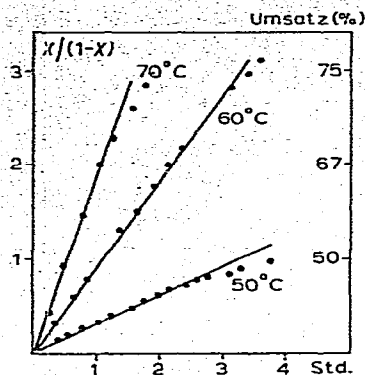


Fig. 2. 3-Methylbut-1-in-3-ol.

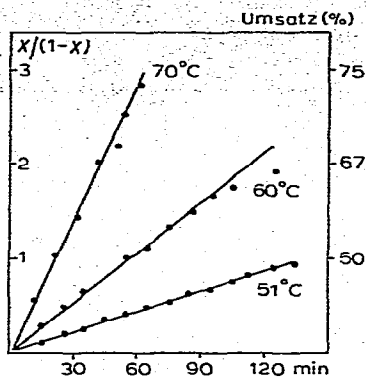


Fig. 3. 1-Ethynylcyclohexan-1-ol.

Der Umsatz des Alkinols in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen wurde gaschromatographisch bestimmt (2 m Säule mit 7% OV-1 bei 80°C); Rh/(C₆H₅)₃P/Alkinol 1/5/260).

$X = \text{relativer Umsatz} = [M]_0 - [M]_t / [M]_0$.

$[M]_0 = \text{Ausgangskonzentration des Monomeren (1 molare Lösung in Dioxan)}$;

$[M]_t = \text{Konzentration des Monomeren zur Zeit } t$.

60°C in Dioxan durchgeführt, graphisch ausgewertet und die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Rhodiumkonzentration aufgetragen (Fig. 4). Es ergibt sich eine Abhängigkeit nach 1. Ordnung und damit für die Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt die Beziehung $v = k_{\text{exp}} \cdot [K][M]^2$.

Aus den Aktivierungsenergien für die Dimerisierung von Methylbutinol und von Ethynylcyclohexanol können Werte für die Aktivierungsenthalpien und -entropien abgeleitet werden (Tab. 2). Die Daten lassen vermuten, dass in den Aktivierungsenthalpien neben einem kinetisch bestimmten auch ein thermodynamisch bestimmter Anteil enthalten ist, der dazu führt, dass Ethynylcyclohexanol, das doppelt so schnell dimerisiert wie Methylbutinol, eine etwas höhere Aktivierungsenthalpie aufweist.

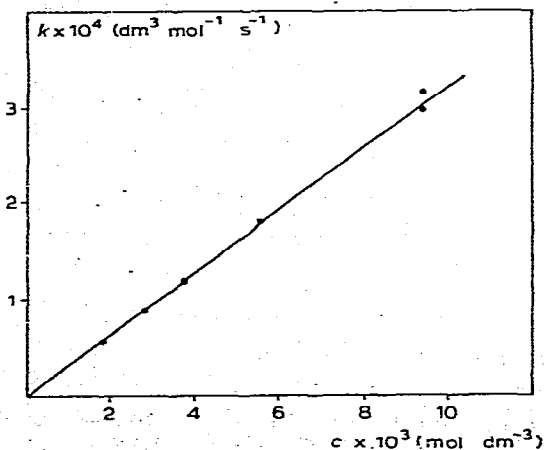


Fig. 4. Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen die Konzentration des Rhodiumkomplexes für die Umsetzung von 3-Methylbut-1-in-3-ol mit unterschiedlichen Einwaagen an [(C₆H₅)₃P]₃RhCl (In Dioxan bei 60°C; [M]₀/[Rh]₀ 100/1 bis 500/1; [M]₀ = 0.95 mol dm⁻³.)

TABELLE 2

AKTIVIERUNGSENTHALPIEN UND -ENTROPIEN FÜR DIE DIMERISIERUNG VON 3-METHYLBUT-1-IN-3-OL UND 1-ETHINYLCYCLOHEXAN-1-OL MIT $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ BEI $60^\circ C$ IN DIOXAN ($[K]_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)

Alkohol	$k_{exp.}$ ($\text{dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	E_a (kJ mol^{-1})	ΔH^\ddagger (kJ mol^{-1})	ΔS^\ddagger ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
3-Methylbut-1-in-3-ol	3.2×10^{-2}	88	85	-18.9
1-Ethynylcyclohexan-1-ol	7.5×10^{-2}	100	97	25.6

Beide Aktivierungsentropien sind niedrig; die sterischen Anforderungen in den "aktiven Komplexen" sollten danach gering sein.

Die Geschwindigkeit der Dimerisierung (relative Werte in Klammern) einiger untersuchter α -Alkonoole nimmt in folgender Reihe stark zu: 3-Methylbut-1-in-3-ol (1) < 1-Ethynylcyclohexan-1-ol (2) und 1-Ethynylcyclopentan-1-ol (2) < 3-Methylpent-1-in-3-ol (2.8) << 3,4,4-Trimethylpent-1-in-3-ol (15) << 3,3-Diphenylprop-1-in-3-ol (>30) < 1-Ethynylfluoren-1-ol (>30). Das Ethynylfluorenol wird am schnellsten umgesetzt; mit diesem Monomeren erschöpft sich der Katalysator aber bereits nach 75 durchlaufenen Cyclen (Tab. 3).

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Monomeren werden überwiegend auf sterische Faktoren zurückgeführt. Zu der gleichen Aussage kommen Kiji und Mitarbeiter [7] beim Vergleich der von ihnen mit Rhodiumkomplexen als Katalysatoren dimerisierten endständigen Alkine.

Die Geschwindigkeitskonstante der Trimerisierung von 3-Methylbut-1-in-3-ol mit dem Katalysatorsystem π -Butadien- μ -dichlorodichlorobis(1-methylallyl)-dirhodium(III) und vier Äquivalenten Triphenylarsan ist ermittelt worden (1 molare Lösung von Methylbutinol in Benzol bei $60^\circ C$ mit 14 mmol dm^{-3} Rhodium-Komplex). Pro Mol Katalysator werden etwa 50 Mol Monomere umgesetzt. Die Auswertungen nach der integralen und der differentiellen Methode geben eine befriedigende Übereinstimmung (Tab. 4). Die Reaktionsordnung in Bezug auf das Monomere ist bis etwa 40% Umsatz gut erfüllt; danach treten Abweichungen vom linearen Verhalten auf.

Produktverteilung

Die Dimerisierung von 3-Methylbut-1-in-3-ol mit $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ als Katalysator ergibt 2,7-Dimethyloct-3-trans-en-5-in-2,7-diol in hoher Ausbeute und Selektion.

TABELLE 3

UMSATZZAHLEN [10] FÜR VERSCHIEDENE MONOMERE (MIT $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ BEI $60^\circ C$ IN BENZOL)

Monomeres	$[M]_0/[K]_0$	Umsatzzahlen nach		
		15 min	45 min	6 Stunden
3-Methylbut-1-in-3-ol	260/1	18	46	230
3-Methylpent-1-in-3-ol	240/1	36	108	230
1-Ethynylfluoren-1-ol	250/1	125	150	150

TABELLE 4

DIE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER OLIGOMERISIERUNG VON 3-METHYLBUT-1-IN-3-OL MIT $(C_6H_7RhCl_2)_2 \cdot C_4H_6$ UND $4(C_6H_5)_3As$ BZW. $5(C_6H_5)_3P$ IN BENZOL BEI $60^\circ C$

Ligand	k_c^a	k_t^b	n_c	n_t
$(C_6H_5)_3As$	1.7×10^{-2}	$1.7 \times 10^{-2} (dm^9 mol^{-3} s^{-1})$	3.2	3
$(C_6H_5)_3P$	3.4×10^{-2}	$3.7 \times 10^{-2} (dm^6 mol^{-2} s^{-1})$	1.9	2

$^a k_c$ aus $v = f(c)$, $n_c =$ Ordnung nach Van't Hoff. $^b k_t$ aus $v = f(t)$, $n_t =$ Ordnung nach der Zeit.

TABELLE 5

PRODUKTVERTEILUNG DER DIMEREN DES PROP-1-IN-3-OLS, BUT-1-IN-3-OLS UND 3-METHYLBUT-1-IN-3-OLS

Alkinol	Mol-Verhältnis 1,4- zu 2,4-disubst. Vinylacetylen	Umsatzzahl: Mol Dimere pro Mol Katalysator
Propinol	0.071	15
Butinol	0.78	250
Methylbutinol	30.3	230

TABELLE 6

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DES 2-METHYLIDENPENT-3-IN-1,5-DIOLS (BEZEICHNUNG DER SUBSTITUENTEN S. TAB. 7)

1H -NMR-Spektrum a			IR-Spektrum	
Proton	δ (ppm)	J (Hz)	Absorptionen (cm^{-1})	Zuordnung
CH ₂ -A	4.22 m		3350s, br	OH
CH ₂ -B	4.48 s, br		2930s	CH ₂
OH	4.78 s		2870s	CH ₂
H-1	5.58 d, br	2.0	2210w	C=C
H-2	5.75 d, br	2.0	1620s	C=C

a $CDCl_3$ /Aceton- d_6 1/1, TMS.

TABELLE 7

1H -NMR-SPEKTREN VON 3-METHYLIDENHEPT-4-IN-2,6-DIOL (LINKE SPALTE) UND OCT-3-*trans*-EN-5-IN-2,7-DIOL (100 MHz, $CDCl_3$, TMS)

2,4-Disubst. Vinylacetylen $R_A-C \begin{matrix} H(1) \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H(2) \end{matrix} -C \equiv C - R_B$			1,4-Disubst. Vinylacetylen $R_A-C \begin{matrix} H(2) \\ \\ C \\ \\ H(1) \end{matrix} -C \equiv C - R_B$	
Proton	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
CH ₃ -A	1.35 d	6.4	1.26 d	6.4
CH ₃ -B	1.46 d	6.4	1.44 d	6.4
OH	3.82 s		3.82 s	
CH-A	4.28 m	6.4	4.28 m	6.4
CH-B	4.63 q		4.63 q	
H-1	5.31 m		5.7 d a	15.8
H-2	5.44 m		6.2 d a	15.8

a Mit Feinstruktur.

tivität [5]. Diese Umsetzung wurde unter Erfassung der Nebenprodukte genauer untersucht.

Über eine Silylierung der Produkte wurde zunächst gaschromatographisch die Entstehung von Tetrameren ausgeschlossen. Neben dem Hauptprodukt (91%, relative Retentionszeit auf einer 20 m Kapillarsäule = 1.00) wurde ein leichter flüchtiges Nebenprodukt (3%, $R_{rel.}$ 0.84) nach Anreicherung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und über eine GC-MS-Kopplung als 2,6-Dimethyl-3-methylidenhept-4-in-2,8-diol identifiziert (CDCl_3 , TMS; δ 1.44 (s, $\text{CH}_3\text{-A}$), 1.58 (s, $\text{CH}_3\text{-B}$), 2.70 (s, OH), 5.50 (d, H-1) und 5.67 (d, H-2) ppm mit J 1.5 Hz; Bezeichnung der Substituenten s. Tab. 7). Ein dritter und vierter Peak im Gaschromatogramm des Produktgemisches (5% bzw. 1%; $R_{rel.}$ 2.40 bzw. 2.82) konnten dem symmetrischen und dem asymmetrischen cyclischen Trimeren zugeordnet werden, die nach Literaturvorschriften [11,12] unabhängig hergestellt wurden.

Die Produktverteilung bei der Dimerisierung von Prop-1-in-3-ol und But-1-in-3-ol wurde mit der von 3-Methylbut-1-in-3-ol verglichen (Tab. 5). Bei der Oligomerisierung von Propinol mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ (60°C in Benzol) werden nur etwa 15 Mol Monomere zu zwei verschiedenen Dimeren umgesetzt; der Hauptteil dieses Alkinols reagiert zu höheren Oligomeren. Die beiden Dimeren wurden aus dem Reaktionsgemisch sublimiert und das Hauptprodukt spektroskopisch identifiziert (Tab. 6). Es erscheint im Gaschromatogramm vor dem Hex-2-trans-en-4-in-1,6-diol ($R_{rel.}$ 0.88 und 1.00).

Die Umsetzung von But-1-in-3-ol mit dem Wilkinson-Katalysator ergibt laut GC-Analyse zwei Produkte im Verhältnis 14/11 (Tab. 5). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Mischung (Tab. 7) und eine GC-MS-Kopplung bestätigen die Vermutung [5], dass es sich um ein Gemisch der beiden linearen Dimeren handelt, von denen das flüchtigere Produkt das 2,4-Isomere darstellt ($R_{rel.}$ 0.89 und 1.00).

Die Dimerisierung von Pent-1-in-3-ol ergibt ebenfalls ein 1/1 Gemisch der entsprechenden 2,4- und 1,4-disubstituierten Vinylacetylene neben geringen Mengen an cyclischen Trimeren.

Unter Einbeziehung der Ergebnisse von Kiji et al. [7] lässt sich zusammenfassen: sterische Effekte erhöhen die Geschwindigkeit der Dimerisierung von endständigen Alkinen mit Rhodiumkomplexen, und sie begünstigen die Bildung linearer Dimerer.

Es ist bereits beschrieben [5,13], dass Phenylacetylen bei der Umsetzung mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ neben einem hohen Anteil an Oligomeren das Dimere 1,4-Diphenylbut-1-trans-en-3-in ergibt. Wir haben jetzt gefunden, dass bei der Reaktion zu Beginn ein Gemisch von 2,4- und 1,4-Diphenylvinylacetylen im Verhältnis 1/3 entsteht; nach längerer Reaktionszeit ist das 2,4-Diphenylbut-1-en-3-in aber nicht mehr nachzuweisen. Die olefinischen Protonen des 2,4-Derivates erscheinen in CDCl_3 bei δ 6.23 und 6.45 ppm jeweils als Dublett mit J 1.0 Hz (1,4-Derivat vgl. [5]). In der Vorliteratur ist das leichter flüchtige 2,4-Derivat ($R_{rel.}$ 0.79 und 1.00) nicht erwähnt worden.

Codimerisierungen

Unterschiedliche Ausgangskonzentrationen von 3-Methylbut-1-in-3-ol (A) und 3-Methylpent-1-in-3-ol (C) wurden in Dioxan bei 40°C dimerisiert. In Tab. 8 ist der Anteil der verschiedenen linearen Dimeren und Codimeren für den Ablauf einer Reaktion an einem Beispiel dargestellt. Die geringe Menge an 2,4-

TABELLE 8

PRODUKTVERTEILUNG BEI DER MISCHDIMERISIERUNG VON 3-METHYLBUT-1-IN-3-OL (A) UND 3-METHYLPENT-1-IN-3-OL (C) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER REAKTIONSDAUER (40°C IN DIOXAN,

$[A]_0$ 0.58 mol dm⁻³, $[C]_0$ 0.67 mol dm⁻³ und $[K]_0 = 5.9 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³)

Bei den Kurzbezeichnungen enthält das Monomere, das als zweites genannt ist, stets die Dreifachbindung

t (min)	AA (%) ^a	AC (%) ^b	CA* (%) ^c	CC (%) ^d
80	28.4	38.8	14.7	18.0
130	28.0	38.2	14.5	19.2
225	27.0	38.4	14.5	20.1
260	26.5	38.4	14.6	20.5
325	25.9	38.5	14.6	21.0

^a AA = 2,7-Dimethyloct-3-trans-en-5-in-2,7-diol (50 m Kapillarsäule, $R_{rel.}$ 1.00). ^b AC = 2,7-Dimethylnon-3-trans-en-5-in-2,7-diol ($R_{rel.}$ 1.14). ^c CA = 3,8-Dimethylnon-4-trans-en-6-in-3,8-diol ($R_{rel.}$ 1.16). ^d CC = 3,8-Dimethyldec-4-trans-en-6-in-3,8-diol ($R_{rel.}$ 1.34).

TABELLE 9

MENGENVERHÄLTNIS DER MISCHDIMEREN AC UND CA BEI VERSUCHEN MIT VERSCHIEDENEN ANFANGSKONZENTRATIONEN (40°C IN DIOXAN, KONZENTRATIONEN IN mol dm⁻³)

Vers.	$[A]_0$	$[C]_0$	$[K]_0$	$[C]_0/[A]_0$	$([C]_0 + [A]_0)/[K]_0$	AC/CA
1	0.41	0.35	4.2×10^{-3}	0.85	180	2.77
2	0.59	0.51	4.3×10^{-3}	0.86	260	2.72
3	0.58	0.67	5.9×10^{-3}	1.16	210	2.64
4	0.29	0.99	6.0×10^{-3}	3.41	210	2.75

disubstituierten Vinylacetylenen und an cyclischen Trimeren wurde bei der Auswertung vernachlässigt. In Tab. 9 ist das Verhältnis der beiden Mischdimeren AC und CA* bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen erfasst. Es wird davon praktisch nicht beeinflusst und verändert sich auch nicht während des Reaktionsablaufes (Tab. 8).

Obwohl Methylpentinol (C) allein dreimal so schnell dimerisiert wie Methylbutinol (A), überwiegen bei der Mischdimerisierung die Produkte AA und AC gegenüber CA und CC. Daraus folgt, dass Methylbutinol über die Dreifachbindung bevorzugt in einem π -Komplex gebunden wird. Andererseits wird Methylpentinol bevorzugt an das Methylbutinol addiert, denn es ist $(AC + CC) > (AA + CA)$.

In einem weiteren Versuch wurden 5 ml Methylbutinol (A) und 5 ml 3,4,4-Trimethylpent-1-in-3-ol (E) in 40 ml Benzol bei 60°C mit 0.2 g Wilkinson-Katalysator umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse (50 m Kapillarsäule) nach 4 Stunden Reaktionszeit ergab 40% AA ($R_{rel.}$ 1.00), 55% AE (2,7,8,8-Tetramethylnon-3-trans-en-5-in-2,7-diol, $R_{rel.}$ 1.07), 3% EA (2,2,3,8-Tetramethylnon-4-trans-en-6-in-3,8-diol, $R_{rel.}$ 1.09) und 2% EE (2,2,3,8,9,9-Hexamethyldec-4-trans-en-6-in-3,8-diol, $R_{rel.}$ 1.15).

Diese Mischdimerisierung wird sehr ausgeprägt von dem sterischen Effekt der

* Bei den Kurzbezeichnungen enthält das Monomere, das als zweites genannt ist, stets die Dreifachbindung.

TABELLE 10

PRODUKTVERTEILUNG BEI DER CODIMERISIERUNG VON 3-METHYLBUT-1-IN-3-OL (A) UND BUT-1-IN-3-OL (B) (0.3 ml A und 0.3 ml B in 5 ml Benzol bei 60°C; Molverh. A/B 4/5)

2,4-BB	2,4-BA	2,4-AB	2,4-AA	1,4-AA	1,4-AB	1,4-BA	1,4-BB
<i>Ausbeuten in % nach 3 Stunden Reaktionszeit:</i>							
18	26	0.3	0.3	18	15	13	10
<i>Rel. Retentionszeiten auf der 20 m-Kapillarsäule:</i>							
0.986	0.898	0.924	0.836	1.000	1.071	1.043	1.117

tertiären Butylgruppe in E gelenkt, der sich sehr viel stärker im π -Komplex auswirkt als bei der Addition: (AA + AE) \gg (EA + EE). Trimethylpentinol allein dimerisiert etwa 15 mal so rasch wie das Methylbutinol; damit im Einklang ist bei der Mischdimerisierung (AE + EE) > (EA + AA).

Bei der Codimerisierung von 0.5 ml Methylbutinol (A) und 0.5 ml 1-Ethynylcyclopentan-1-ol (F) mit 73 mg $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ in 5 ml Benzol bei 60°C ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der Umsetzung von Methylbutinol und Methylpentinol. Nach vier Stunden sind 27% AA ($R_{rel.}$ 1.00), 31% AF (1.39), 20% FA (1.37) und 22% FF (2.81) entstanden. Dabei konnten 2-Methyl-6-(1-hydroxycyclopent-1-yl)hex-3-trans-en-5-in-2-ol (AF) und 1-(1-Hydroxycyclopent-1-yl)-5-methylhex-1-trans-en-3-in-5-ol (FA) über das 1H -NMR-Spektrum des Gemisches zugeordnet werden, weil sich die Signale der Methylprotonen benachbart zur Doppelbindung (δ 1.23 ppm) und zur Dreifachbindung (δ 1.42 ppm) unterscheiden.

Mit 3-Methylbut-1-in-3-ol-1*d*₁ wird überraschenderweise nur ein Dimerisationscyclus durchlaufen. Wir haben deshalb auch die Codimerisierung von Methylbutinol (A) und Methylbutinol-1*d*₁ (D) verfolgt (Monomere/Rhodium 110/1, 4 Stunden bei 60°C in Benzol). Das Produktgemisch konnte 1H -NMR-spektroskopisch analysiert werden, weil die verschiedenen olefinischen Protonenresonanzen nicht interferieren. (Der Anteil der Dideuteroverbindung DD wurde indirekt aus der Integration der Resonanzen der Methylgruppen und der olefinischen Protonen bestimmt.)

Die Ausbeuten der linearen Dimeren betragen: 31% AA, 19% AD (2,7-Dimethyl-oct-3-trans-en-5-in-2,7-diol-3*d*₁), 30% DA (2,7-Dimethyl-oct-3-trans-en-5-in-2,7-diol-4*d*₁) und 20% DD (2,7-Dimethyl-oct-3-trans-en-5-in-2,7-diol-3,4*d*₂). Aus

TABELLE 11

VERTEILUNG DER DIMEREN BEI DER CODIMERISIERUNG VON 3,4-DIMETHYLPENT-1-IN-3-OL (G) UND PHENYLACETYLEN (H) [17] (45 mg $[(C_6H_5)_3]_3RhCl$, 0.5 g G, 0.46 g H in 10 ml CH_2Cl_2 bei 40°C)

2,4-HH	2,4-HG	1,4-HH	1,4-HG	1,4-GH	1,4-GG
<i>Ausbeuten in % nach einer Reaktionszeit von drei Stunden:</i>					
14	12	30	19	15	10
<i>Rel. Retentionszeiten auf einer 20 m Kapillarsäule:</i>					
1.10	0.94	1.53	1.18	1.22	1.00

dieser Produktverteilung folgt, dass das nicht deuterierte Methylbutinol (A) im Schritt der Addition bevorzugt reagiert (primärer Isotopeneffekt, $AA + DA > AD + DD$), dagegen für die π -Komplexbildung kein messbarer Unterschied besteht (sek. Isotopeneffekt, $AA + AD = DA + DD$).

Bei der Codimerisierung von Methylbutinol (A) und Butinol (B) tritt auch ein höherer Anteil 2,4-disubstituierter Vinylacetylene auf, so dass die Palette der Dimeren acht Substanzen umfasst (Tab. 10), von denen vier durch Vergleich mit authentischen Substanzen zugeordnet werden konnten. Die Zuordnung der übrigen Peaks bereitete danach, gestützt auf die Erfahrungen der vorhergehenden Dimerisierungen und Codimerisierungen, keine Schwierigkeiten.

Die Additionsrichtung wird eindeutig vom π -gebundenen Acetylen gesteuert, denn neben 2,4-BB entsteht 2,4-BA als Hauptprodukt. Zusätzlich ist ersichtlich, dass B gegenüber A bevorzugt im π -Komplex gebunden wird, A dagegen etwas rascher die Addition eingeht.

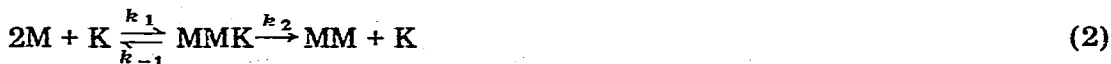
Auch die Codimerisierung von Phenylacetylen mit 3,4-Dimethylpent-1-in-3-ol verdeutlicht, dass das π -gebundene Acetylen die Richtung der Addition bestimmt (Tab. 11). 2,4-Disubstituierte Vinylacetylene mit 3,4-Dimethylpent-1-in-3-ol als π -gebundenem Substrat am Rhodium werden, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, gar nicht gebildet.

Diskussion

Kinetik

Es ist bekannt [14–16], dass ein Überschuss an Triphenylphosphan die Hydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator hemmt. Da ein Zusatz von $(C_6H_5)_3P$ bis zu 20 fachem Überschuss (Fig. 1) bei der Dimerisierung von Alkinolen weder den Umsatz noch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, kann angenommen werden, dass das Substrat einen der drei Phosphan-Liganden im Rhodiumkomplex verdrängt und diese Reaktion erst rückläufig ist, wenn Substrat und $(C_6H_5)_3P$ in ähnlicher Konzentration vorliegen.

Ein Versuch, den Monomerabfall nach 2. Ordnung zu deuten, ergibt folgende Überlegung (Gl. 2; M = Monomeres, MM = Dimeres, K = Katalysator, MMK = aktiver Komplex):



Mit dem Stationaritätsprinzip für den aktiven Komplex ergibt sich Gl. 3 für die Bildungsgeschwindigkeit von MM:

$$v(MM) = k_1 k_2 / \{(k_{-1} + k_2)[K][M]^2\} \quad (3)$$

Damit können für die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante zwei Grenzfälle diskutiert werden: (a) mit $k_{-1} \ll k_2$ wird $k_{exp.} = k_1$, und die Koordination des Alkinols an das Zentralatom stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar; (b) mit $k_{-1} \gg k_2$ werden die Gleichgewichtskonstante der Koordination ($K = k_1/k_{-1}$) und k_2 geschwindigkeitsbestimmend. Die verschiedenen experimentellen Daten erlauben den Schluss, dass diese Alternative zutreffen kann.

Dimerisierungen

Wie sich in der Reihe Methylbutinol, Butinol und Propinol andeutet (Tab. 5) wird die Additionsrichtung bei der Dimerisierung durch sterische Faktoren beeinflusst. Hierbei können im engeren Sinne nur Butinol und Methylbutinol miteinander verglichen werden, da Propinol überwiegend zu cyclischen Trimeren reagiert. Alle übrigen tertiären Alkinole ergeben gleichfalls in hoher Selektivität 1,4-disubstituierte Vinylacetylene.

Die Umsetzung von Ethinylferrocen mit dem Wilkinson-Katalysator ergibt als Hauptprodukt das 1,4-Diferrocenylbut-1-*trans*-en-3-in in guter Ausbeute (ca. 80% [17]). Mit $[(C_6H_5)_3P]_2Ir(CO)Cl$ oder mit $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ als Katalysator wurde dieses Dimere nur zu 5 bzw. 10% erhalten; das Hauptprodukt stellte ein lineares Trimeres dar [18].

Die Codimerisierung von Methylbutinol und Phenylacetylen mit $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ als Katalysator ist in der Vorliteratur [5] beschrieben; dabei ist eines der beiden möglichen linearen Codimeren isoliert und charakterisiert worden. Wir haben zunächst tertiäre α -Alkinole miteinander umgesetzt, die für sich fast ausschliesslich 1,4-disubstituierte Vinylacetylene bilden.

Die Geschwindigkeit der Dimerisierung nimmt in der Reihe 3-Methylbut-1-in-3-ol, 1-Ethinylcyclopentan-1-ol, 3-Methylpent-1-in-3-ol, 3,4,4-Trimethylpent-1-in-3-ol zu (Tab. 12; $k(XX)/k(AA)$ ist das Verhältnis der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten bei der Dimerisierung). Aus den Umsätzen der Codimerisierungen von Methylbutinol mit den drei übrigen α -Alkinolen lässt sich ableiten, dass die Substratmoleküle die Geschwindigkeit der Reaktion und die Produktverteilung unterschiedlich beeinflussen. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird überwiegend vom Alkinol bestimmt, das addiert wird, und die Produktverteilung wesentlich durch das π -gebundene Alkinol, an das addiert wird. Bei der Codimerisierung konkurrieren die beiden Substratmoleküle um Koordinationsstellen am Rhodium. Das am besten zur π -Koordination befähigte Substrat ist jeweils das Methylbutinol, so dass im nachfolgenden, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bevorzugt AX und AA gebildet werden und nicht XX und XA.

Mechanismus

Der in der Literatur vorgeschlagene Mechanismus [5] umfasst folgende Teilschritte: (a) π -Komplexierung eines Alkinols an den Wilkinsonkomplex unter Verdrängung eines Triphenylphosphans, (b) oxidative Addition eines zweiten Alkinols, (c) C—C Verknüpfung (*cis*-Insertion), (d) H-Übertragung (reduktive Eliminierung) und (e) Ablösung des Produkts. Mit den neu gewonnenen Ergeb-

TABELLE 12

RELATIVE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER DIMERISIERUNG UND EINE RELATION VON PRODUKTMENGEN BEI DER CODIMERISIERUNG VERSCHIEDENER α -HYDROXYACETYLENE (A = Methylbutinol, X = C, E bzw. F)

Verhältnis	Ethinylcyclopentanol (F)	Methylpentinol (C)	Trimethylpentinol (E)
$k(XX)/k(AA)$	2.0	2.8	15
$(AA + AX)/(XA + XX)$	1.4	1.8 ^a	19

^a Reaktionstemperatur 40° C, übrige Versuche 60° C.

TABELLE 13

DARGESTELLTE DIMERE DER STRUKTUR $R_1R_2C(OH)CH=CHC\equiv CC(OH)R_1R_2$

Verbindung	Summen- formel	Mol. Gew.	Analysen gef. (ber.) (%)		Schmp. (°C)
			C	H	
1,4-Di(1-hydroxycyclopent-1-yl)-but-1- <i>trans</i> -en-3-in	$C_{14}H_{20}O_2$	220,31	76,0 (70,33)	8,8 (9,15)	90
2,3,8,9-Tetramethyldec-4- <i>trans</i> -en-6-in-3,8-diol [17]	$C_{14}H_{24}O_2$	224,35	74,0 (74,95)	10,4 (10,78)	94
2,9-Dimethyl-3,8-disopropyldec-4- <i>trans</i> -en-6-in-3,8-diol [17]	$C_{18}H_{28}O_2$	280,45	76,9 (77,09)	11,3 (11,50)	87,5
2,7-Diphenyl-oct-3- <i>trans</i> -en-5-in-2,7-diol [17]	$C_{20}H_{20}O_2$	292,38	81,0 (82,16)	6,8 (6,89)	101--102 (Zers.)
1,4-Di(1-hydroxyfluoren-1-yl)-but-1- <i>trans</i> -en-3-in	$C_{30}H_{20}O_2$	412,49	87,0 (87,36)	4,9 (4,89)	269--268 (Zers.)
1,1,6,6-Tetraphenylhex-2- <i>trans</i> -en-4-in-1,6-diol	$C_{30}H_{24}O_2$	416,52	86,2 (86,51)	5,8 (5,81)	142

nissen kann dieser Mechanismus bestätigt und etwas modifiziert werden.

Der Schritt a ist sehr schnell bzw. stellt ein vorgelagertes Gleichgewicht dar, das für das Methylbutinol ganz stark auf der Seite des π -gebundenen Alkinols liegt. Schritt b ist ebenfalls nicht geschwindigkeitsbestimmend, sonst sollte für diese Reaktion, wie für oxidative Additionen an $L_2Ir(CO)Cl$ beschrieben [19–21], eine stark negative Aktivierungsentropie auftreten, was nicht zutrifft (Tab. 2).

Bei Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen wird angenommen, dass die am Übergangsmetall ablaufenden Additionen und Eliminierungen unter Beteiligung von Übergangsmetallhydriden in der Regel sehr schnell ablaufen [22]. Geschwindigkeitsbestimmend wäre dann die C–C-Verknüpfung, denn die Ablösung des Produkts wird nicht zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beitragen, weil ein Zusatz von Dimerem die Reaktion nicht hemmt.

Experimentelles

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit den Geräten: Varianmat 711 und Varianmat CH 7A (Massenspektren), Varian 60 und 100 (NMR-Spektren), Beckman IR 10 und Perkin–Elmer 720 (IR-Spektren) sowie Varian Aerograph mit 2 m Säule (SE-30) angeschlossen an den Varianmat CH 7A (GC-MS Kopplung).

Die Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Kalium am Rückfluss zum Sieden erhitzt und destilliert. Die Acetylene wurden durch eine Destillation gereinigt. Die im Handel erhältlichen Phosphane und anderen Liganden wurden in der Regel ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Rhodiumkomplexe wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Einige α -Alkinole, die nicht im Handel erhältlich sind, wurden nach bekannten Verfahren dargestellt [23,24].

Zur Darstellung von 3-Methylbut-1-in-3-ol-1 d_1 wurde Methylbutinol mit Ethylmagnesiumbromid umgesetzt, die Reaktionslösung mit D_2O hydrolysiert und mit P_2O_5 in D_2O neutralisiert. Das Produkt wurde über eine Mikrodrehbandkolonne destilliert.

Für die kinetischen Versuche wurden 5 ml Lösungsmittel mit 0.4 ml innerem Standard (n-Heptan, n-Decan, Mesitylen bzw. Naphthalin) und 0.5 ml bzw. 0.5 g monomerem α -Hydroxyacetylen gemischt, durch Evakuieren entgast und anschliessend mit Argon gesättigt. Nach gaschromatographischer Bestimmung des Ausgangswertes wurde der Katalysatorkomplex mit der gewünschten Menge Ligand im Argongegenstrom zugemischt, nochmals entgast und mit Argon gesättigt. Der Ansatz wurde in ein thermostatisiertes Paraffinbad getaucht und die Reaktion gaschromatographisch verfolgt.

Verwendet wurde ein Gaschromatograph Modell Fractovap 2200 (Carlo Erba) mit FID und 2 m Säule ($\phi_i = 2$ mm) gefüllt mit 7% Silicon OV-1 auf Chromosorb (Ofentemperatur 60 bis 80°C). Die Integration des Detektorausgangssignals wurde elektronisch von einem Integrator Autolab 6300 (Spectra Physics) vorgenommen.

Als zweiter Gaschromatograph wurde ein Kapillarsäulen-Gerät Modell Fractovap 2101 (Carlo Erba) mit linearem Temperaturprogramm benutzt. Eine 20 bzw. 50 m Glaskapillare ($\phi_i = 0.34$ mm), beschichtet mit FFAP (Polyethylenglykol partiell verestert mit Nitroterephthalsäure), diente zur Auftrennung der Substanz-

gemische. Die Integration erfolgte bei diesem Gerät mit einem Autolab Mini-
grator (Spectra Physics). Die Einspritztechnik ist beschrieben [25,26].

Die stark polare Phase FFAP bewirkt, dass die verwendeten Lösungsmittel
vor dem Methylbutinol und den anderen Hydroxyacetylenen die Säule verlassen.
Im Gegensatz hierzu wurde auf der gepackten Säule (OV-1) das Methylbutinol
vor dem Benzol eluiert.

Über eine Eichung mit authentischen Substanzen wurden für das Methylbuti-
nol und seine Oligomeren relative Korrekturfaktoren für die quantitative Aus-
wertung ermittelt (Monomeres 1.0; lineare Dimere 1.2; sym. cyclisches Trimeres
1.6; asym. cycl. Trimeres 2.6 und lineares Trimeres 1.8).

Die in Tab. 13 aufgeführten Dimeren wurden wie folgt dargestellt: Das Mono-
mere wird unter Zusatz von 0.5–1 Mol % $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ in Benzol, Dioxan
oder Methylenchlorid gelöst und bei 40–60°C unter Argon-Atmosphäre umge-
setzt (Reaktionszeit 3–4 Stunden). Die Reinigung der Produkte erfolgt durch
Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petroläther (40–60°C) und eine Sublimation. Die
Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch bestimmt.

Das 1,1,6,6-Tetraphenylhex-2-trans-en-4-in-1,6-diol wurde in Dioxan darge-
stellt und fiel dabei als Addukt mit einem Molekül Dioxan aus (Schmp. 115°C;

TABELLE 14

NMR-SPEKTREN (innerer Standard TMS, δ -Werte in ppm, Bezeichnung der Substituenten siehe Tab. 7)

- 1-Ethynylcyclopentan-1-ol* ($CDCl_3$): 1.73 (m, $(CH_2)_4$), 2.38 (s, $\equiv C-H$) und 3.24 (s, OH).
- 1,4-Di(1-hydroxycyclopent-1-yl)but-1-en-3-in* ($CDCl_3$): 1.7–2.2 (m, $(CH_2)_4$ und OH), 6.03 (d, H-1) und 6.49 (d, H-2) mit J 16.6 Hz.
- 3,4-Dimethylpent-1-in-3-ol* (CCl_4): 0.99 (d, CH_3 -isopropyl) und 1.02 (d, CH_3 -isopropyl) mit J 6.7 Hz, 1.40 (s, CH_3), 1.70 (m, tert-CH), 2.33 (s, $\equiv C-H$) und 2.43 (s, OH).
- 2,3,8,9-Tetramethyldec-4-en-6-in-3,8-diol* ($CDCl_3$): 0.93 (d, CH_3 -isopropyl-A), 1.02 (d, CH_3 -isopropyl-B) und 1.05 (d, CH_3 -isopropyl-B') mit J 6.5 Hz, 1.27 (s, CH_3 -A), 1.48 (s, CH_3 -B), 1.75 (m, tert-CH; J 6.5 Hz), 2.10 (s, OH), 5.85 (d, H-1) und 6.28 (d, H-2) mit J 16.5 Hz.
- 3,4,4-Trimethylpent-1-in-3-ol* (CCl_4): 1.02 (s, tert-Butyl), 1.42 (s, CH_3), 2.39 (s, $\equiv C-H$) und 2.62 (s, OH).
- 2,2,3,8,9,9-Hexamethyldec-4-en-6-in-3,8-diol* ($CDCl_3$): 0.95 (s, tert-Butyl-A), 1.06 (s, tert-Butyl-B), 1.26 (s, CH_3 -A), 1.47 (s, CH_3 -B), 1.38 (s, OH), 1.97 (s, OH), 5.88 (d, H-1) und 6.44 (d, H-2) mit J 16.0 Hz.
- 3-Isopropyl-4-methylpent-1-in-3-ol* (CCl_4): 0.98 (d, CH_3 -isopropyl), 1.02 (d, CH_3 -isopropyl) und 1.83 (m, tert-CH) mit J 6.8 Hz, 1.85 (s, OH) und 2.32 (s, $\equiv C-H$).
- 2,9-Dimethyl-3,8-diisopropyldec-4-en-6-in-3,8-diol* ($CDCl_3$): 0.87 (d, CH_3 -isopropyl-A), 0.90 (d, CH_3 -isopropyl-A'), 1.01 (d, CH_3 -isopropyl-B) und 1.04 (d, CH_3 -isopropyl-B') mit J 6.8 Hz, 1.97 (m, tert-CH), 1.74 (s, OH), 5.81 (d, H-1) und 6.05 (d, H-2) mit J 16.2 Hz.
- 3-Phenylbut-1-in-3-ol* ($CDCl_3$): 1.81 (s, CH_3), 2.57 (s, OH) 2.69 (s, $\equiv C-H$) und 7.3–7.9 (m, arom. Prot.).
- 2,7-Diphenyloct-3-en-5-in-2,7-diol* ($CDCl_3$): 1.68 (s, CH_3 -A), 1.79 (s, CH_3 -B), 2.11 (s, OH), 5.91 (d, H-1) und 6.51 (d, H-2) mit J 16.0 Hz, 7.3–7.8 (m, arom. Prot.).
- 1-Ethynylfluoren-1-ol* ($CDCl_3$): 2.50 (s, $\equiv C-H$), 2.70 (s, OH) und 7.2–8.0 (m, arom. Prot.).
- 1,4-Di(1-hydroxyfluoren-1-yl)but-1-en-3-in* ($DMSO-d_6$): 6.16 (s, OH), 6.78 (s, OH), 5.98 (d, H-1) und 6.15 (d, H-2) mit J 16.2 Hz, 7.6–8.0 (m, arom. Prot.).
- 1,1-Diphenylprop-2-in-1-ol* ($CDCl_3$): 2.90 (s, OH), 2.95 (s, $\equiv C-H$) und 7.4–8.0 (m, arom. Prot.).
- 1,1,6,6-Tetraphenylhex-2-en-4-in-1,6-diol* ($CDCl_3$): 2.90 (s, OH), 2.95 (s, OH), 6.24 (d, H-1) und 7.12 (d, H-2) mit J 16.7 Hz, 7.6–8.3 (m, arom. Prot.).

Gef.: C, 80.9; H, 6.0, ber.: C, 80.9, H, 6.3%). Durch Umfällen aus CH_2Cl_2 und Petroläther wurde das lösungsmittelfreie Produkt gewonnen (Tab. 13).

Die NMR-Spektren sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch Sach- und Personalmittel unterstützt.

Literatur

- 1 C. Glaser, *Liebigs Ann. Chem.*, 154 (1870) 137.
- 2 G. Eglinton und W. McGrae, in *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 4, Interscience Publishers, 1963, S. 225 ff.
- 3 F. Strauss, *Liebigs Ann. Chem.*, 342 (1905) 190.
- 4 H. Neunhoeffer und W.K. Franke, in *Methoden der organischen Chemie*, (Houben-Weyl) 5/1d, 4. Auflage, Thieme-Verlag, 1972, S. 609 ff.
- 5 H. Singer und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 849.
- 6 F. Pruchnik, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 1229.
- 7 S. Yoshikawa, J. Kiji und J. Furukawa, *Makromol. Chem.*, 178 (1977) 1077.
- 8 G. Winkhaus und H. Singer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3602.
- 9 J. Powell und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 597.
- 10 W. Strohmeier und E. Hitzel, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 389.
- 11 P. Bicev, A. Furlani und G. Sartori, *Gass. Chim. Ital.*, 103 (1973) 849.
- 12 P. Chini, A. Santambrogio und N. Palladino, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 830.
- 13 R.J. Kern, *J. Polymer Sci.*, A-1, 7 (1969) 621.
- 14 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.
- 15 L. Horner und H. Siegel, *Liebigs Ann. Chem.*, 751 (1971) 135.
- 16 Y. Demortier und I. de Aguirre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1614.
- 17 Ch. Wörsdörfer-Waag, *Staatsexamensarbeit in Chemie*, Univ. Mainz, 1976.
- 18 C.U. Pittmann und L.R. Smith, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 203.
- 19 P.B. Chock und J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3511.
- 20 E.M. Miller und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 480.
- 21 W.H. Thompson und C.T. Sears, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 769.
- 22 P. Heimbach und R. Traunmüller, *Chemie der Metall-Olefin-Komplexe*, Verlag Chemie, 1970, S. 70 ff.
- 23 K. Schwetlick mit Autorenkollektiv, *Organikum (Organisch-chemisches Grundpraktikum)*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 15. Auflage, 1976, S. 561.
- 24 P. Cadiot, *Ann. Chim. Paris*, 13. Série, 1 (1956) 214.
- 25 H. Grob und G. Grob, *Chromatographia*, 5 (1972) 1.
- 26 H. Grob und H.J. Jaeggi, *Chromatographia*, 5 (1972) 11.