

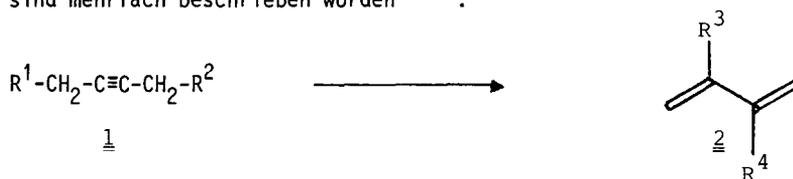
THERMISCHE UMLAGERUNGEN-XV¹⁾ DIE THERMISCHE ISOMERISIERUNG VON
 1,9-DECADIEN-5-IN UND 6-HEPTEN-2-IN-1-YLACETAT

Henning Hopf* und Reinhard Kirsch

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
 Schleinitzstrasse, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

Abstract: Two novel thermal rearrangements providing 2,3-disubstituted 1,3-butadienes are described: the isomerization of 1,9-decadien-5-yne (3) to 4,5-bismethylene-1,7-octadiene (5) and of 1-acetoxy-6-hepten-2-yne (10) to 2-acetoxy-3-allyl-1,3-butadiene (12).

Umwandlungen von Derivaten des 2-Butin-1,4-diols (1i) zu 2,3-difunktionalisierten 1,3-Butadienen 2 sind mehrfach beschrieben worden^{2a-k)}:

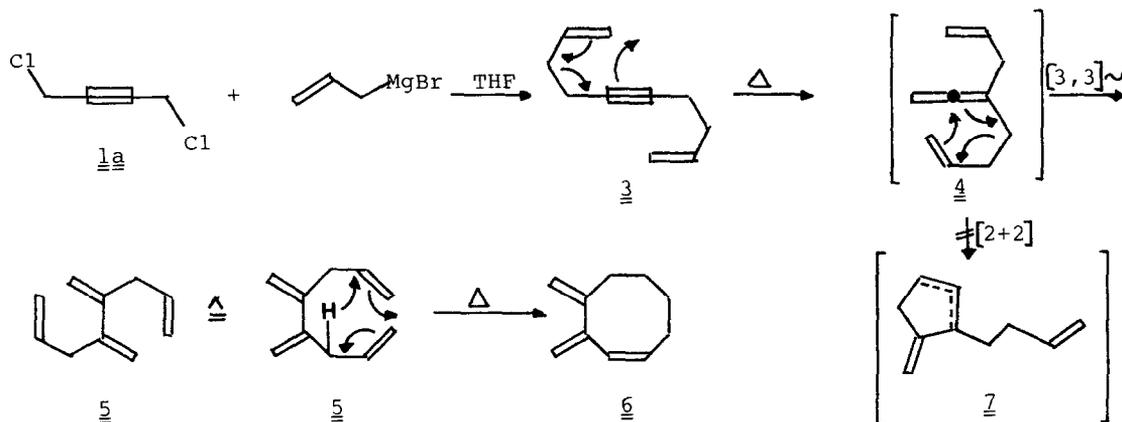


R ¹	R ²	<u>1</u>	R ³	R ⁴	<u>2</u>	Lit.
Cl	Cl	<u>a</u>	D	D	<u>a</u>	2a
OAlk	OAlk	<u>b</u>	Alk	Alk	<u>b</u>	2b
ArS(O)O	ArS(O)O	<u>c</u>	ArO ₂ S	ArO ₂ S	<u>c</u>	2c
ArS-O-	ArS-O-	<u>d</u>	ArS(O)	ArS(O)	<u>d</u>	2c
Hal	Hal	<u>e</u>	Hal	Hal	<u>e</u>	2d
AlkO	AlkO	<u>f</u>	Ar	Ar	<u>f</u>	2e
MeS(O)O	MeS(O)O	<u>g</u>	Alk	Alk	<u>g</u>	2f
ToS-O	ToS-O	<u>h</u>	Alk	Alk	<u>h</u>	2f
OH	OH	<u>i</u>	R'R'CCO ₂ R''	R'R'CCO ₂ R''	<u>i</u>	2g
OH	OH	<u>j</u>	∅S(O)	∅S(O)	<u>j</u>	2h
OH	OAc	<u>k</u>	∅S(O)	Et ₂ N	<u>k</u>	2i
N ₃	N ₃	<u>l</u>	N ₃	N ₃	<u>l</u>	2j
SnMe ₃	SnMe ₃	<u>m</u>	SnMe ₃	SnMe ₃	<u>m</u>	2k
" "	" "	<u>n</u>	I	I	<u>n</u>	2k
" "	" "	<u>o</u>	Me ₂ NCH ₂	Me ₂ NCH ₂	<u>o</u>	2k

Diese Reaktionen verlaufen zwar nach sehr unterschiedlichen Mechanismen²⁾, gleichen sich in struktureller Hinsicht jedoch insofern, als entlang des "Trägers" -CH₂C≡CCH₂- die beiden Gruppen R¹ und R² so lange wandern bzw. R³ und R⁴ neu eingeführt werden, bis die thermodynamisch stabilsten Isomeren bzw. Substitutionsprodukte von 1 gebildet worden sind. Während der Um-

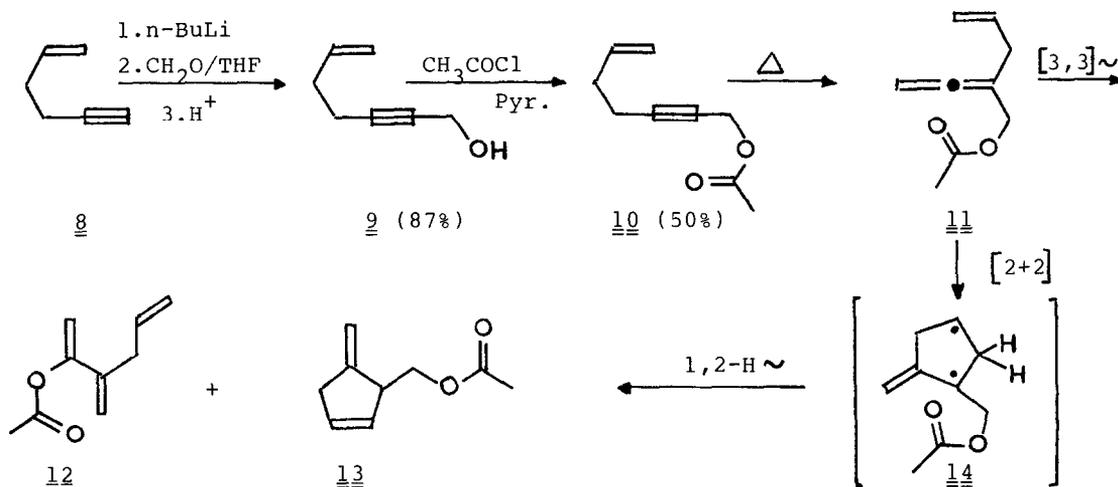
lagerungen kann es, wie u.a. das Beispiel $\underline{1c} \rightarrow \underline{2c}$ zeigt^{2c)}, zu Isomerisierungen innerhalb der Reste R^1 und R^2 kommen.

Gerade weil es sich bei dem $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$ -Prozeß um einen sehr allgemeinen Reaktionstyp handelt (Tabelle), überraschte uns die Tatsache, daß analoge Isomerisierungen von Kohlenwasserstoffsystemen offenbar noch nicht bekannt geworden sind³⁾. Eine geeignete Modellverbindung ist 1,9-Decadien-5-in ($\underline{3}$), das durch Kupplung von $\underline{1a}$ mit überschüssigem Allylmagnesiumbromid leicht gewonnen werden kann⁴⁾:



Sowohl im Strömungsrohr (N_2 , 410°C, Kontaktzeit 25 sec) als auch im statischen System (290°C, 3 h) lagert sich $\underline{3}$ in ausgezeichneten Ausbeuten (90 bzw. 99%, GC-Analyse) zu 4,5-Dimethylen-1,7-octadien ($\underline{5}$) um⁵⁾. Vermutlich handelt es sich bei dieser doppelten Allylverschiebung um eine Folge von Cope-Umlagerungen, deren Primärprodukt $\underline{4}$ die Pyrolysebedingungen nicht übersteht. Die üblicherweise beim Erhitzen von Allyllallen beobachtete Cyclisierung zu Methylencyclopenten⁶⁾, die im Falle von $\underline{4}$ zu einem Gemisch der Triene $\underline{7}$ führen sollte, kommt hier nicht zum Zuge: Offenbar kann dieser Diradikalprozeß⁶⁾ mit der konzertierten Reaktion $\underline{4} \rightarrow \underline{5}$ nicht konkurrieren (s.u.). Bei höheren Temperaturen ist auch $\underline{5}$ thermisch instabil: unter Strömungsbedingungen enthält das Pyrolysat bei 470°C neben $\underline{5}$ (55%) und Zersetzungsprodukten unbekannter Struktur (zusammen 17%) 28% 3,4-Dimethylcycloocten ($\underline{6}$, GC-Analyse)⁷⁾. Der statischen Pyrolyse ausgesetzt (360°C, 3 h), lagert sich $\underline{3}$ ausschließlich zu $\underline{5}$ (78%) und $\underline{6}$ (21%, GC-Analyse) um. In Analogie zur Cyclisierung von 1,7-Octadien zu Cycloocten⁸⁾ läßt sich auch der $\underline{5} \rightarrow \underline{6}$ -Ringschluß als intramolekulare En-Reaktion formulieren.

Da die Aktivierungsenergien von Allylester- die von Cope-Umlagerungen im allgemeinen überschreiten⁹⁾, bestand die Möglichkeit, Intermediate vom Typ $\underline{4}$ zu isolieren, wenn im Substrat $\underline{3}$ eine Allylgruppierung durch einen Acetatrest ersetzt wird. Dazu wurde aus 1-Hexin-5-in ($\underline{8}$)¹⁰⁾ über den Alkohol $\underline{9}$ 6-Hepten-2-in-1-ylacetat ($\underline{10}$) hergestellt¹¹⁾ und der Vakuumpyrolyse (0.1 Torr) unterworfen:



T, °C	Ausbeute, % ^{*)}			
	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
456	32.7	50.8	11.2	5.2
480	28.3	39.5	19.6	12.5
540	24.2	2.5	48.7	26.5

*) GC-Analyse (Gaschromatographie auf SE-30, 100°C).

In der Tat kann als Primärprodukt der ersten [3,3]sigmatropen Umlagerung das Allen 11 nachgewiesen und isoliert werden¹²⁾. Sein Anteil geht bei höheren Temperaturen zurück, wengleich das 5 entsprechende Isomerisierungsprodukt 12¹³⁾ nicht länger alleiniges Endprodukt ist. Gegenüber der vergleichsweise langsamen Allylester-Umlagerung 11 → 12 gewinnt nunmehr die [2+2]-Cycloaddition des Allyllallens 11 an Bedeutung, und es entsteht, via 14, der Fünfringester 13¹⁴⁾.

In summa unterstreichen die hier vorgestellten Resultate die universelle Natur der 1 → 2-Umwandlung, die damit einen der nützlichsten Wege zu 2,3-disubstituierten 1,3-Butadienen - u.a. wertvollen Dien-Komponenten für die Diels-Alder-Addition - darstellt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten durch Sach- und Personalmittel und den Herren Doz. Dr. L. Ernst und Dr. L. Witte (GBF, Braunschweig-Stöckheim) sowie den Herren Dr. H. Kluge und Dr. H.M. Schiebel für NMR-, MS- und GC/MS-Messungen.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Teil-XIV. H. Hopf, G. Wachholz, R. Walsh, Chem.Ber., im Druck.
- 2a) D. Craig, R.B. Fowler, J.Org.Chem. 26, 713 (1961); 2b) G.M. Mkryan, S.M. Gasparyan, E.A. Avetisyan, Sh.L. Mndzhoyan, Zh.Org.Khim. 3, 808 (1967); 2c) G. Smith, C.J.M. Sterling, J.Chem.Soc.(C), 1971, 1530; 2d) W. Jasiobedzki, A. Zimniak, T. Glinka, Roczn.Chem. 49, 111 (1975) u. zit. Lit. vgl. G.M. Mkryan, N.A. Papazyan, G.B. Arsenyan, E.A. Avetisyan,

V.F. Zhurba, A.A. Nazaryan, J.Org.Chem. USSR 7, 2562 (1971); 2e) Y. Ishino, I. Nishiguchi, F. Takihiro, T. Hirashima, Tetrahedron Lett. 21, 1527 (1980); 2f) H. Kleijn, H. Westmijze, J. Meijer, P. Vermer, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 99, 340 (1980); 2g) Y. Ishino, I. Nishiguchi, M. Kim, T. Hirashima, Synthesis 740 (1982); 2h) S. Jeganathan, W.H. Okamura, Tetrahedron Lett. 23, 4763 (1982); 2i) A.J. Bridges, J.W. Fisher, J.Org.Chem. 49, 2954 (1984), dies., Tetrahedron Lett. 24, 445 (1983) u. frühere Arbeiten; 2j) H. Priebe, Angew.Chem. 96, 728 (1984), Internat.Ed.Engl. 23, 736 (1984); 2k) H.J. Reich, K.E. YeIm, I.L. Reich, J.Org.Chem. 49, 3438 (1984).

- 3) Möglicherweise tritt eine doppelte Cope-Umlagerung auch bei der Gasphasenpyrolyse von 1,5,9-Decatriin auf; entsprechende Primärprodukte konnten allerdings von W.V. Dower und K.P.C. Vollhardt, Angew.Chem. 94, 712 (1982), Internat.Ed.Engl. 21, 685 (1982), nicht isoliert werden.
- 4) Ausb. 49%; $K_p = 65^\circ\text{C}/15$ Torr; IR-Film: 3080(m), 2980(m), 2918(s), 1640(s), 1430(m), 990(s) und 912 cm^{-1} (s); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , THF- d_8 , int.TMS): $\delta = 5.85$ (m,2H,-CH=), 5.20 u. 5.09(m,4H,=CH₂), 2.22(m,8H,CH₂CH₂).
- 5) IR (CCl_4): 3080(s), 3010(m), 2980(m), 2915(m), 1685(s), 1597(s), 995(s), 918(vs), 900 cm^{-1} (vs); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int.TMS): $\delta = 5.89$ (m,2H,-CH=), 5.10(m,4H,=CH₂), 5.07(m,4H,=CH₂), 3.03(m,4H,CH₂).
- 6) Übersicht: W.D. Huntsman in S. Patai (Hrsgb.), The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, J.Wiley & Sons, New York, 1980, S.512 ff.
- 7) Identifikation durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit den Angaben der Lit.: L. Skattebøl, S. Solomon, J.Am.Chem.Soc. 87, 4506 (1965).
- 8) W.R. Roth, Chimia 20, 223 (1966).
- 9) Zusammenfassung: H.M. Frey, R. Walsh, Chem.Rev. 69, 103 (1969).
- 10) H. Hopf, H. Priebe, Angew.Chem. 94, 299 (1982), Internat.Ed.Engl. 21, 285 (1982).
- 11) Ausb. 44% (aus 8): $K_p = 81^\circ\text{C}/10$ Torr; IR(Film): 3080(m), 2980(m), 2935(s), 2230(m), 1745(vs), 1640(m), 1435(m), 1378(s), 1310(s), 1230(vs), 1025(s), 990(m), 915 cm^{-1} (s); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int.TMS): $\delta = 5.88$ (m,1H,=CH-), 5.15 u. 5.05(m,2H,=CH₂), 4.65 (m,2H,CH₂O-), 2.29 (m,4H,CH₂CH₂), 2.08(s,3H,CH₃).
- 12) IR(Film): 3080(m), 3010(m), 2990(s), 1960(s), 1745(vs), 1435(s), 1380(vs), 1360(s), 1230(vs), 1025(vs), 990(s), 965(s), 920(s), 855 cm^{-1} (s); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int.TMS): $\delta = 5.81$ (m,1H,-CH=), 5.10 u. 5.07 (m,2H,-C=CH₂), 4.82(m,2H,=C=CH₂), 4.55(m,2H,CH₂O), 2.78(m,2H,CH₂-C=), 2.08(s,3H,CH₃).
- 13) IR(Film): 3080(m), 3010(m), 2980(m), 2920(m), 1770(vs), 1645(s), 1605(s), 1370(vs), 1205(vs), 1140(vs), 915(s), 905(s), 885 cm^{-1} (s); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int.TMS): $\delta = 5.88$ (m,1H,-CH=), 5.23 u. 4.90(m,2H,-C=CH₂), 5.16-5.04(m,4H,=CH₂), 3.01(m,2H,CH₂), 2.22(s,3H,CH₃).
- 14) IR(Film): 3060(m), 2980(m), 2940(m), 1745(vs), 1710(s), 1660(s), 1425(s), 1385(vs), 1310(vs), 1240(vs), 1030(vs), 970(s), 890(vs), 720 cm^{-1} (s); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , int.TMS): $\delta = 5.86$ u. 5.73(m, 2H,CH=CH), 5.18(m,2H,=CH₂), 4.19 u. 3.96(m,2H,CH₂O), 3.49(m,1H,CH), 3.11(m,2H,CH₂), 2.08 (s,3H,CH₃).

(Received in Germany 18 April 1985)