

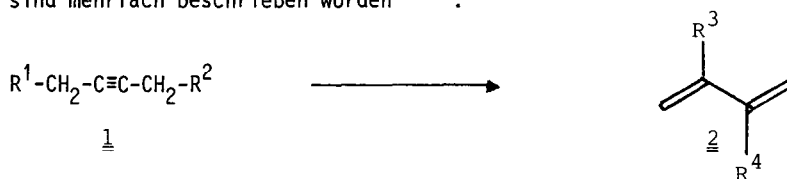
THERMISCHE UMLAGERUNGEN-XV<sup>1)</sup> DIE THERMISCHE ISOMERISIERUNG VON  
 1,9-DECADIEN-5-IN UND 6-HEPTEN-2-IN-1-YLACETAT

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<sup>2a-k)</sup>:

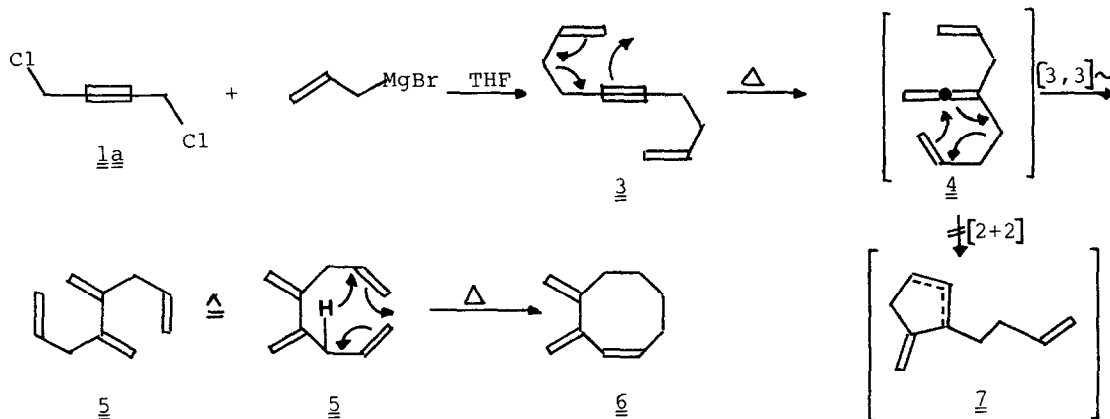


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<u>1</u>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	<u>2</u>	Lit.
Cl	Cl	<u>a</u>	D	D	<u>a</u>	2a
OAlk	OAlk	<u>b</u>	Alk	Alk	<u>b</u>	2b
ArS(O)O	ArS(O)O	<u>c</u>	ArO <sub>2</sub> S	ArO <sub>2</sub> S	<u>c</u>	2c
ArS-O-	ArS-O-	<u>d</u>	ArS(O)	ArS(O)	<u>d</u>	2c
Hal	Hal	<u>e</u>	Hal	Hal	<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 <sub>2</sub> R'''	R'R'CCO <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> N	<u>k</u>	2i
N <sub>3</sub>	N <sub>3</sub>	<u>l</u>	N <sub>3</sub>	N <sub>3</sub>	<u>l</u>	2j
SnMe <sub>3</sub>	SnMe <sub>3</sub>	<u>m</u>	SnMe <sub>3</sub>	SnMe <sub>3</sub>	<u>m</u>	2k
" "	" "	<u>n</u>	I	I	<u>n</u>	2k
" "	" "	<u>o</u>	Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub>	<u>o</u>	2k

Diese Reaktionen verlaufen zwar nach sehr unterschiedlichen Mechanismen<sup>2)</sup>, gleichen sich in struktureller Hinsicht jedoch insofern, als entlang des "Trägers" -CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>- die beiden Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> so lange wandern bzw. R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> neu eingeführt werden, bis die thermodynamisch stabilsten Isomeren bzw. Substitutionsprodukte von 1 gebildet worden sind. Während der Um-

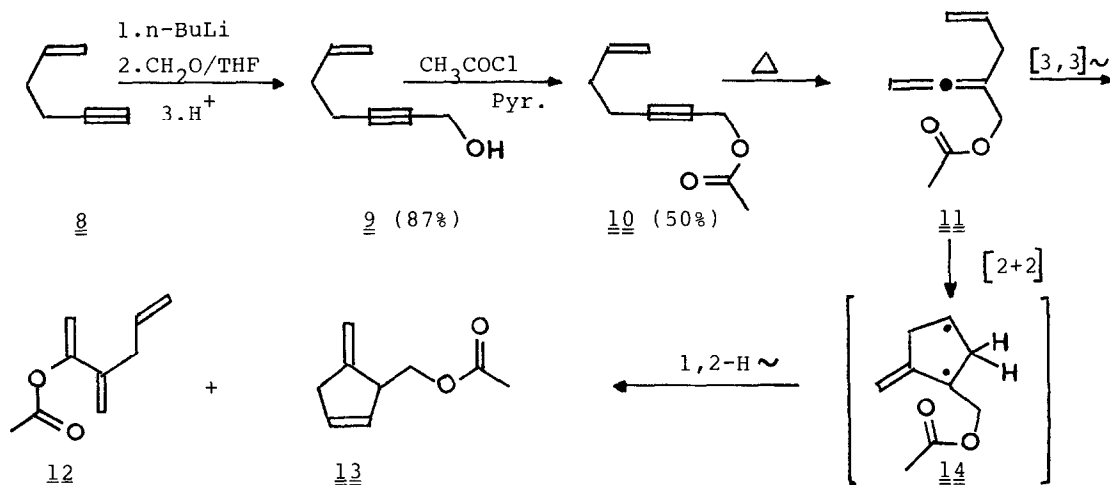
lagerungen kann es, wie u.a. das Beispiel  $\underline{1c} \rightarrow \underline{2c}$  zeigt<sup>2c)</sup>, zu Isomerisierungen innerhalb der Reste  $R^1$  und  $R^2$  kommen.

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 sind<sup>3)</sup>. Eine geeignete Modellverbindung ist 1,9-Decadien-5-in ( $\underline{3}$ ), das durch Kupplung von  $\underline{1a}$  mit überschüssigem Allylmagnesiumbromid leicht gewonnen werden kann<sup>4)</sup>:



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 ( $\underline{5}$ ) um<sup>5)</sup>. 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 Methylencyclopenten<sup>6)</sup>, die im Falle von  $\underline{4}$  zu einem Gemisch der Triene  $\underline{7}$  führen sollte, kommt hier nicht zum Zuge: Offenbar kann dieser Diradikalprozeß<sup>6)</sup> 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)<sup>7)</sup>. 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 Cycloocten<sup>8)</sup> 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 überschreiten<sup>9)</sup>, 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 ( $\underline{8}$ )<sup>10)</sup> über den Alkohol  $\underline{9}$  6-Hepten-2-in-1-ylacetat ( $\underline{10}$ ) hergestellt<sup>11)</sup> und der Vakuumpyrolyse (0.1 Torr) unterworfen:



T, °C	Ausbeute, % <sup>*)</sup>			
	<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 werden<sup>12)</sup>. Sein Anteil geht bei höheren Temperaturen zurück, wengleich das 5 entsprechende Isomerisierungsprodukt 12<sup>13)</sup> 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 13<sup>14)</sup>.

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. Yelm, 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%;  $K_p = 65^\circ\text{C}/15\text{ Torr}$ ; IR-Film: 3080(m), 2980(m), 2918(s), 1640(s), 1430(m), 990(s) und  $912\text{ cm}^{-1}$ (s);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , THF- $d_8$ , int.TMS):  $\delta = 5.85$ (m,2H,-CH=), 5.20 u. 5.09(m,4H,=CH<sub>2</sub>), 2.22(m,8H,CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).
- 5) IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3080(s), 3010(m), 2980(m), 2915(m), 1685(s), 1597(s), 995(s), 918(vs),  $900\text{ cm}^{-1}$ (vs);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int.TMS):  $\delta = 5.89$ (m,2H,-CH=), 5.10(m,4H,=CH<sub>2</sub>), 5.07(m,4H,=CH<sub>2</sub>), 3.03(m,4H,CH<sub>2</sub>).
- 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):  $K_p = 81^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$ ; 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),  $915\text{ cm}^{-1}$ (s);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int.TMS):  $\delta = 5.88$ (m,1H,=CH-), 5.15 u. 5.05(m,2H,=CH<sub>2</sub>), 4.65 (m,2H,CH<sub>2</sub>O-), 2.29 (m,4H,CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.08(s,3H,CH<sub>3</sub>).
- 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),  $855\text{ cm}^{-1}$ (s);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int.TMS):  $\delta = 5.81$  (m,1H,-CH=), 5.10 u. 5.07 (m,2H,-C=CH<sub>2</sub>), 4.82(m,2H,=C=CH<sub>2</sub>), 4.55(m,2H,CH<sub>2</sub>O), 2.78(m,2H,CH<sub>2</sub>-C=), 2.08(s,3H,CH<sub>3</sub>).
- 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),  $885\text{ cm}^{-1}$ (s);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int.TMS):  $\delta = 5.88$ (m,1H,-CH=), 5.23 u. 4.90(m,2H,-C=CH<sub>2</sub>), 5.16-5.04(m,4H,=CH<sub>2</sub>), 3.01(m,2H,CH<sub>2</sub>), 2.22(s,3H,CH<sub>3</sub>).
- 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),  $720\text{ cm}^{-1}$ (s);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int.TMS):  $\delta = 5.86$  u. 5.73(m, 2H,CH=CH), 5.18(m,2H,=CH<sub>2</sub>), 4.19 u. 3.96(m,2H,CH<sub>2</sub>O), 3.49(m,1H,CH), 3.11(m,2H,CH<sub>2</sub>), 2.08 (s,3H,CH<sub>3</sub>).

(Received in Germany 18 April 1985)