

keitsausschluß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das gelbe Öl fraktioniert. Dabei erhält man 4,8 g (1) vom $K_p = 42^\circ\text{C}/2$ Torr zurück und insgesamt 13 g Isomerengemisch (3) und (4), $K_p = 84^\circ\text{C}/0,01$ Torr, $n_D^{20} = 1,6051$ (nach mehrmaliger Destillation).

Eingegangen am 22. März und 16. April 1968 [Z 760b]

[*] Prof. Dr. A. Roedig und Dr. N. Detzer
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] V. Mitteilung über thermisch instabile Allene; IV. Mitteilung: A. Roedig u. B. Heinrich, *Chem. Ber.* 100, 3716 (1967).
[2] J. M. Heilbron, R. N. Heslop u. F. Irving, *J. chem. Soc. (London)* 1936, 781; H. J. Prins, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 68, 898 (1949).

[3] H. Primas, R. Arndt u. R. Ernst, International Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna 1959.

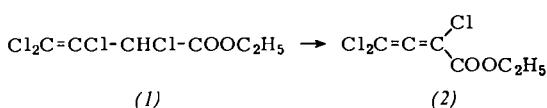
[4] Die Berechnung und Diskussion der NMR-Daten verdanken wir Herrn Dr. H. J. Friedrich.

[5] N. S. Bhacca, L. F. Johnson u. J. N. Shoolery: NMR-Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto 1962.

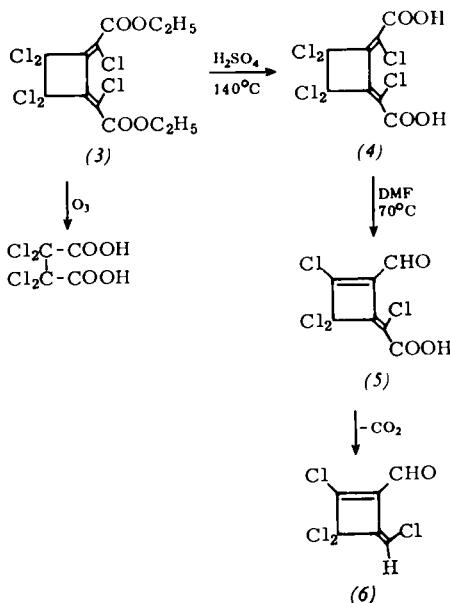
Darstellung und Dimerisierung von Trichlorallencarbonsäure-äthylester^[1]

Von A. Roedig und N. Detzer [*]

Aus 2,3,4,4-Tetrachlor-3-butensäure-äthylester (1)^[2] und Lithium-tert.-butanolat erhält man bei -75°C Trichlorallencarbonsäure-äthylester (2) als nahezu farbloses Öl mit 86 % Ausbeute.



(2) ist thermisch noch unbeständiger als Perchlorallen^[3]. Die typische Allenbande im IR-Spektrum bei 1953 cm^{-1} (kapillare Schicht) verliert mit steigender Temperatur sehr rasch an Intensität. Die Dimerisierung verläuft im Gegensatz zu der des Trichlorallens^[1] einheitlich in einer Richtung. In Petroläther ist sie bei Raumtemperatur in 20 Std. beendet. Die Ausbeute des kristallinen Dimeren ($F_p = 111-112^\circ\text{C}$) beträgt 100 %. Ozonisierung des Dimeren (0°C , wasserfreies Methanol) und oxidierende Hydrolyse (Ameisensäure/Perhydrol) ergeben Tetrachlorbersteinsäure, die IR-spektroskopisch



durch Vergleich mit einer authentischen Probe^[4] identifiziert wurde. Demnach befinden sich im Dimeren die Äthoxycarbonylgruppen an den exocyclischen Methylen-C-Atomen^[5]. Welches Stereoisomer vorliegt, ist nicht entschieden. Wir nehmen an, daß es sich um die *trans-trans*-Form handelt^[6].

Die dem Diester (3) entsprechende Dicarbonsäure (4) (Zers.-Pkt. = 248°C) decarboxyliert in Dimethylformamid bei 70°C unter Allylumlagerung wahrscheinlich über eine Art „Vilsmeier-Komplex“, dessen Hydrolyse (5) (Zers.-Pkt. = 130°C , Ausb. 83 %) ergibt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5) zeigt Signale bei $\tau = 1,94$ (Aldehydproton) und $-0,70$ (Carboxylproton). Die Säure (5) spaltet bei ca. 100°C ein weiteres Mol CO_2 ab unter Bildung von (6). Die Umsetzung von (5) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung bei Raumtemperatur führt direkt zum 2,4-Dinitrophenylhydrazen von (6) (Zers.-Pkt. 238°C).

Arbeitsvorschriften:

Trichlorallencarbonsäure-äthylester (2): 2,5 g (10 mmol) (1) werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß im N_2 -Strom auf -75°C gekühlt und nach dem Einkondensieren von 150 ml Propan innerhalb 5 Std. unter Rühren mit 1,2 g (15 mmol) Lithium-tert.butanolat versetzt. Nach weiteren 4 Std. bei -75°C wird rasch in einen auf -75°C vorgekühlten Kolben abgesaugt und das Propan zunächst unter 12 Torr und dann unter 0,01 Torr bei -70°C entfernt. Ausbeute: 1,8 g (86 %) farbloses Öl.

3,3,4,4-Tetrachlorcyclobutan - $\Delta^1,\alpha^2,\alpha'$ - di(chloressigsäure-äthylester) (3): 1,8 g (2) werden in 30 ml wasserfreiem Petroläther ($K_p = 30-50^\circ\text{C}$) 20 Std. bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleiben 1,8 g (3) als nahezu rein weiße Kristalle zurück. $F_p = 111-112^\circ\text{C}$ (aus Äthanol).

Eingegangen am 22. März und 16. April 1968 [Z 760c]

[*] Prof. Dr. A. Roedig und Dr. N. Detzer
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] VI. Mitteilung über thermisch instabile Allene. — V. Mitteilung: A. Roedig u. N. Detzer, *Angew. Chem.* 80, 482 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968), im Druck.

[2] A. Roedig u. P. Bernemann, *Liebigs Ann. Chem.* 600, 1 (1965).

[3] A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich u. H. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.* 670, 8 (1963).

[4] H. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* 677, 67 (1964).

[5] In der gleichen Richtung verläuft die Dimerisierung des 1-Chlor-3-methylallenkarbonsäure-äthylesters; B. Vessiere u. M. Verny, *C. R. hebdo. Séances Acad. Sci.* 261, 1868 (1965).

[6] Lactonbildung beim Silbersalzabbau der Säure (4), N. Detzer, Dissertation, Universität Würzburg.

Synthese beider Hexobarbital-Antipoden sowie von (+)-Thiohexobarbital aus (+)-Cyclohexenyl-methyl-cyanessigsäure-methylester^[1]

Von J. Knabe und D. Strauß[*]

Da die Antipoden des Hexobarbitals^[2] unterschiedliche pharmakologische Eigenschaften besitzen^[3], die Racematspaltung^[2] in größeren Ansätzen aber schlecht zu handhaben ist, haben wir einen anderen Weg zur Gewinnung der Antipoden gesucht.

Wir haben gefunden, daß sich aus (+)-Cyclohexenyl-methyl-cyanessigsäure-methylester [(+)-(2)] beide Hexobarbital-Antipoden mit guten Ausbeuten herstellen lassen, und zwar (-)-Hexobarbital [(-)-(4)] durch Kondensation von [(+)-(2)] mit *N*-Methylharnstoff über (-)-Iminohexobarbital [(-)-(3)] und (+)-Hexobarbital [(+)-(4)] durch Kondensation von [(+)-(2)] mit Dicyandiamid. Dabei entsteht zunächst das (-)-Cyandiiminobarbital [(-)-(5)], das nach Methylierung mit Dimethylsulfat bei der Hydrolyse [(+)-(4)] ergibt.