

keitsausschluß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das gelbe Öl fraktioniert. Dabei erhält man 4,8 g (1) vom Kp = 42°C/2 Torr zurück und insgesamt 13 g Isomerengemisch (3) und (4), Kp = 84°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.

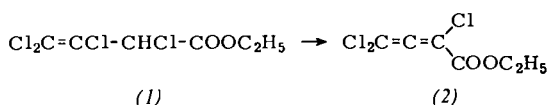
[4] Die Berechnung und Diskussion der NMR-Daten verdanken wir Herrn Dr. H. J. Friedrich.

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

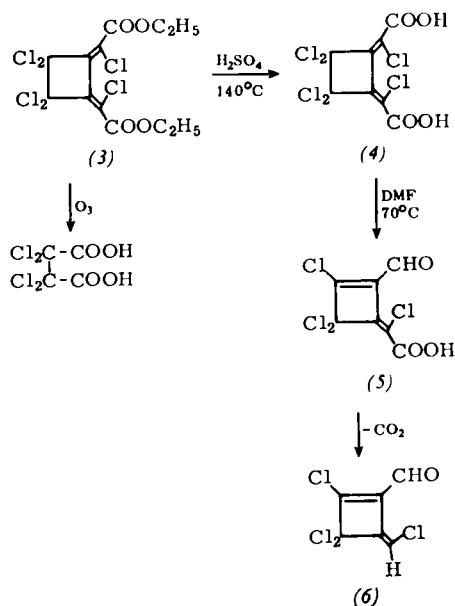
Darstellung und Dimerisierung von Trichlorallencarbonsäure-äthylester^[1]

Von A. Roedig und N. Detzer^[*]

Aus 2,3,4-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 (Fp = 111–112°C) beträgt 100 %. Ozonisierung des Dimeren (0°C, wasserfreies Methanol) und oxidierende Hydrolyse (Ameisensäure/Perhydrol) ergeben Tetrachlorbernsteinsäure, 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 ¹H-NMR-Spektrum von (5) zeigt Signale bei τ = 1,94 (Aldehydproton) und -0,70 (Carboxylproton). Die Säure (5) spaltet bei ca. 100°C ein weiteres Mol CO₂ ab unter Bildung von (6). Die Umsetzung von (5) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung bei Raumtemperatur führt direkt zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon von (6) (Zers.-Pkt. 238°C).

Arbeitsvorschriften:

Trichlorallencarbonsäure-äthylester (2): 2,5 g (10 mmol) (1) werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß im N₂-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- $\Delta^{1,3,2,4}$ -di(chloressigsäure-äthylester) (3): 1,8 g (2) werden in 30 ml wasserfreiem Petroläther (Kp = 30–50°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. Fp = 111–112°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-methylallencarbonsäure-äthylesters; B. Vessiere u. M. Verny, C. R. hebd. 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 (+)-Cyclohexenylmethylcyanessigsäure-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 (+)-Cyclohexenylmethylcyanessigsäure-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.