

- vant, *Angew. Chem.* 95 (1983) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 788; d) K. Narasaka, T. Miwa, H. Hayashi, M. Ohta, *Chem. Lett.* 1984, 1399; e) J. D. Elliott, J. Steele, W. S. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2535.
- [3] A. I. Meyers, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* 40 (1984) 2309.
- [4] a) S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1; b) G. Fräter, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron* 40 (1984) 1269; c) R. Baker, C. J. Swain, J. C. Head, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 309; d) V. J. Jephcott, A. F. Pratt, E. J. Thomas, *ibid.* 1984, 800.
- [5] G. Helmchen, A. Selim, D. Dorsch, I. Taufer, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3213, zit. Lit.
- [6] T. Mukaiyama, *Org. React.* 28 (1982) 203.
- [7] Mit Chlortrimethylsilan wird unter gleichen Bedingungen das C-silylierte Produkt erhalten.
- [8] Als Nebenprodukte werden die Acetate 3 und α -tert-Butyldimethylsilylacetate der Alkohole 2a und 2b gebildet.
- [9] T. H. Chan, T. Aida, P. W. K. Lau, V. Gorys, D. N. Harpp, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4029; analoge Resultate mit Thioestern: C. Gennari, A. Bernardi, S. Cardani, C. Scolastico, *ibid.* 26 (1985) 797.
- [10] Die relative Konfiguration bezüglich C-2/C-3 der Acylgruppe von 13-16 wurde aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstanten zugeordnet. Zur Festlegung der absoluten Konfiguration wurde 14 in 19 und 16 in 20 überführt. 19 aus 14: $[\alpha]_{D}^{25} -9.4$ ($c = 0.6, \text{CHCl}_3$); 19 (vgl. [4c]): $[\alpha]_{D} -7.5$ ($c = 1.8, \text{CH}_2\text{Cl}_2$); 20 aus 16: $[\alpha]_{D}^{25} +11.3$ ($c = 0.6, \text{CHCl}_3$); *ent*-20 (vgl. [11]): $[\alpha]_{D}^{25} -10.3$ ($c = 0.2, \text{CHCl}_3$).
- [11] R. D. Wood, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 707; aufgrund eines Druckfehlers ist die optische Drehung von *ent*-20 falsch angegeben.

Synthese von 1,2,3-Butatriencarbonsäuren**

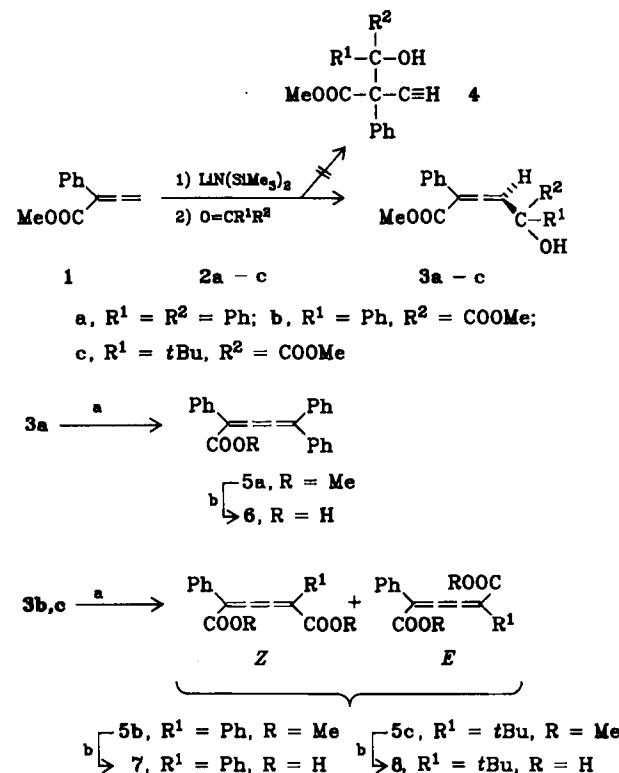
Von Franz W. Nader* und Claus-Dieter Wacker

Die Cumulene nehmen aufgrund ihres Bindungssystems eine Sonderstellung ein. Während von den Allenen eine Fülle von Derivaten hergestellt und untersucht worden ist^[1], gibt es in der Reihe der Butatriene nur wenige Derivate mit funktionellen Gruppen^[2], darunter keine Butatriencarbonsäuren. Da wir unter anderem an der Festkörperchemie derartiger Butatriene und ihrer Komplexe mit Amiden^[3] interessiert waren, suchten wir nach einem allgemeinen Zugang zu dieser Verbindungsklasse.

Etablierte Methoden der Butatrien-Synthese^[4] wie Dehydrohalogenierungen mit Basen (an 2-Halogen-butadien-carbonsäure-Derivaten^[5]), Dehalogenierungen mit Zn oder anderen Reduktionsmitteln (an 2,3-Dihalogen-butadien-carbonsäure-Derivaten^[5]) sowie die 1,4-Eliminierung mit $\text{SnCl}_2, \text{P}_2\text{I}_4$ etc. (an 1,4-Dihydroxy-2-butincarbonsäure-Derivaten^[6]) versagten. Erfolgreich^[6] erwies sich schließlich das Konzept, das Butatrien-System aus homologen Allen-Derivaten stufenweise aufzubauen^[7] (Schema 1).

Als Ausgangsmaterial diente der 1-Phenyl-allencarbonäureester 1, der durch Wittig-Reaktion von (α -Methoxy-carbonylbenzyliden)triphenylphosphoran^[8] mit Acetylchlorid nach Lang und Hansen^[9] in 75-79% Ausbeute entsteht. Die Umsetzung von 1 mit äquimolaren Mengen^[10] Lithium-hexamethyldisilylamid bei -78°C lieferte das mesomeriestabilisierte Anion, das mit Benzophenon 2a sowie den Ketoestern 2b und 2c zu den Allenalkoholen 3a-c reagierte^[11]. Die isomeren Alkinole 4^[12] entstanden nicht, was sicherlich sterische Ursachen hat. Als geeignete Abgangsgruppe für die abschließende 1,2-Eliminierung erwies sich der *p*-Toluolsulfinylrest. Bei der Herstellung des Sulfinylesters von 3a trat bereits bei $T = 20^\circ\text{C}$ Eliminierung unter Bildung des gewünschten Butatriencarbonsäureesters 5a ein. Die *p*-Toluolsulfinylester konnten daher

nicht isoliert und charakterisiert werden. Die extreme Leichtigkeit dieser Eliminierung^[13] ermöglichte es, die Reaktionssequenz 1 \rightarrow 5 in einer Eintopfvariante durchzuführen, wodurch die hohen Ausbeuteverluste bei der Reinigung der Alkohole 3^[11] vermieden wurden: Zur mit äquimolaren Mengen Triethylamin versetzten Reaktionsmischung, die die Lithiumalkoholate von 3 enthält, wurde bei -78°C *p*-Toluolsulfinylchlorid in Tetrahydrofuran (THF) getropft; anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt.



Schema 1. a: $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{S}(\text{O})\text{Cl}$, NEt_3 , $T = -78^\circ\text{C}$. b: $\text{KOH}/[18]\text{Krone-6}, \text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (Phasentransfer-Katalyse).

Durch säulenchromatographische Reinigung konnten intensiv gelbe Kristalle ($\text{Fp} = 94-95^\circ\text{C}$) von 5a in 31% Ausbeute (bezogen auf 1 und bei maximal 50% Umsatz an 2a) erhalten werden. Die langsame Kristallisation bei -20°C ergab 5a in einer orangefarbenen Modifikation ($\text{Fp} = 112-113^\circ\text{C}$). Beide Kristallformen sind unter Lichtausschluß haltbar, jedoch photolabil.

Analog lieferte der Ketoester 2b eine Z/E-Mischung des Butatriencarbonsäureesters 5b. Durch Behandeln der Reaktionsmischung mit Ethanol kristallisierte isomerenreines E-5b (im IR-Spektrum keine Cumulenbande; im Raman-Spektrum starke Butatrienbande bei 2040 cm^{-1}) in 52% Ausbeute. Kristallines E-5b ist bei Raumtemperatur und im Licht haltbar; in Lösung stellt sich bei Raumtemperatur das bereits von Kuhn et al.^[14] an unsymmetrisch substituierten Butatrienen beobachtete Z/E-Gleichgewicht ein. Aus einer solchen Gleichgewichtsmischung lässt sich Z-5b als zweite Fraktion säulenchromatographisch bei -20°C als orangefarbenes Kristallpulver gewinnen, dessen Z-Stereochemie aus der Butatrienbande bei 2033 cm^{-1} folgt. Z-5b ist thermisch labil und photoaktiv, lässt sich jedoch längere Zeit bei -78°C unter Lichtausschluß halten. Die Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung E-5b \rightleftharpoons Z-5b wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch^[15] bestimmt: Das E-Isomer ist mit $K = 1.9$ (in CDCl_3) begünstigt.

[*] Prof. Dr. F. W. Nader, Dipl.-Chem. C.-D. Wacker
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

Mit dem Ketoester **2c** resultiert das *Z/E*-Gemisch des Butatrienedicarbonsäureesters **5c**. Im Gegensatz zu **5b** ist **5c** bei Raumtemperatur konfigurationsstabil. Daher konnten die Isomere durch konventionelle Säulenchromatographie getrennt werden. *E*-**5c** wurde in 33%, *Z*-**5c** in 9% Ausbeute als jeweils blaßgelbe, kristalline und stabile Verbindungen erhalten ($F_p = 87-88$ bzw. $71-73^\circ\text{C}$). Alle Butatrien-Derivate **5** sind durch analytische und spektroskopische Daten charakterisiert.

Die Ester **5** ließen sich in die Carbonsäuren **6-8** überführen. Da sie eine ausgeprägte Neigung zur nucleophilen Addition haben^[6], mußten protische Bedingungen vermieden werden. Die Hydrolyse gelang mit [18]Krone-6 als Phasentransfer-Katalysator des Systems THF/KOH. **5a** lieferte so in 83% Ausbeute die Säure **6** als orangegelbe, kristalline Substanz. *E*- und *Z*-**5c** ergaben die isomerenreinen Dicarbonsäuren *E*- bzw. *Z*-**8** in 65% Ausbeute als hellgelbe Kristalle. *E*-**5b** bildete dagegen eine *Z/E*-Mischung der Dicarbonsäuren **7**, aus der isomerenreines orangefarbenes *E*-**7** bei der Kristallisation in 71% Ausbeute anfiel. *Z*-**7** war wiederum nur durch eine – aufgrund der geringen Löslichkeiten – sehr mühsame chromatographische Trennung isomerenrein zu erhalten.

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte lagern sich *Z*-**7** und *Z*-**8** noch im kristallinen Zustand in die *E*-Isomere um.

Die Dicarbonsäuren *E*- und *Z*-**7** haben wie ihre Ester **5b** unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[16]; die Gleichgewichtskonstante K ist mit einem Wert (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) von 2.9 zugunsten des *E*-Isomers deutlich höher als bei **5b**.

Eingegangen am 24. Mai 1985 [Z 1311]

- [1] R. S. Landor (Hrsg.): *The Chemistry of Allenes*, Academic Press, London 1982.
- [2] R. Gompper, U. Wolff, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4263; R. G. Visser, H. J. T. Bus, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 100 (1981) 34; M. Bertrand, C. Rouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 2573; A. Roedig, G. Zaby, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1771.
- [3] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, F. Nader, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 3670.
- [4] M. Murray in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. V/2a, Thieme, Stuttgart 1977, S. 967; P. Cadiot, W. Chodkiewicz, J. Rauss-Godiman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 2176; H. Hopf in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Vol. 2, Wiley, Chichester 1980, S. 779.
- [5] C.-D. Wacker, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1980.
- [6] C.-D. Wacker, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1985.
- [7] In dieses Synthesekonzept fällt auch die Doehring-Moore-Skatteböhl-Methode der Verlängerung von Cumulenketten mit Dihalogenkarben. Diese Methode versagt bei Anwesenheit von Carbonsäurefunktionen; siehe auch K. Kratzat, F. W. Nader, T. Schwarz, *Angew. Chem. 93* (1981) 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 589.
- [8] A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 549.
- [9] R. W. Lang, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 438.
- [10] Ein Überschuß des Metallierungsagens führt zur Dimetallierung, was mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden ist.
- [11] Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren enthalten die Reaktionsmischungen ca. 50% **3a**, 75-80% **3b** und 75% **3c**. Die chromatographische Reinigung lieferte **3a** in nur 30-35% Ausbeute als leicht zersetzliches Öl. **3b** und **3c** (Diastereomermischungen) wurden in Ausbeuten von 40 bzw. 45% als zähe, gelbliche Öle gewonnen, die sich bei Raumtemperatur zersetzen. **3a-c** sind durch analytische und spektroskopische Daten charakterisiert.
- [12] J. C. Clinet, G. Linstrumelle, *Synthesis* 1981, 875; X. Creary, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7632.
- [13] Dies reflektiert wohl die verhältnismäßig hohe Acidität des γ -H-Atoms von **1** [9]. Im Fall der zu **3** analogen Diphenyl-allenalkohole (Ph statt COOMe) lassen sich die kristallinen Sulfinate isolieren; die Eliminierung ist nur mit starken Basen wie Lithiumdiisopropylamid zu erreichen.
- [14] R. Kuhn, K. L. Scholler, *Chem. Ber.* 87 (1954) 598.
- [15] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): *E*-**5b**: $\delta = 3.94$ (s, 6 H, OCH_3), 7.33-7.47 (m, 6 H aromatisch), 7.92-8.03 (m, 4 H, o-H); *Z*-**5b**: $\delta = 3.95$ (s, 6 H, OCH_3), 7.34-7.48 (m, 6 H aromatisch), 7.76-7.88 (m, 4 H, o-H).
- [16] $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): *E*-**7**: $\delta = 7.34-7.61$ (m, 6 H aromatisch), 7.77-8.05 (m, 4 H, o-H); *Z*-**7**: $\delta = 7.33-7.55$ (m, 6 H aromatisch), 7.64-7.81 (m, 4 H, o-H).

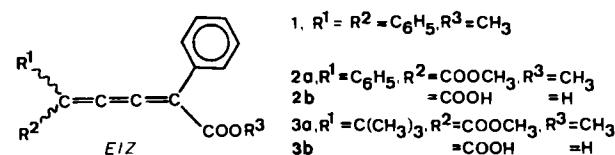
Zum thermischen Verhalten von Butatriencarbonsäure-Derivaten: Kristall- und Molekülstruktur eines [4]Radialen-tetracarbonsäureesters^{**}

Von Franz W. Nader*, Claus-Dieter Wacker,
Hermann Irlgartinger, Ursula Huber-Patz, Reiner Jahn
und Hans Rodewald

Von den Reaktionen der Cumulene sind die Cycloadditionen aus präparativer und mechanistischer Sicht von besonderem Interesse. Umfassende Untersuchungen existieren über das thermische Verhalten einer Fülle von Allen-Derivaten^[11]. Einige verhältnismäßig stabile Butatriene sind thermisch unter [2+2]-Cycloaddition der zentralen Cumulenbindung in [4]Radialene^[2-4] überführt worden. Eine bisher einzige Ausnahme ist das unsubstituierte Butatrien, das thermisch – manchmal explosionsartig – bereits bei 0°C reagiert. Aus dem Produktgemisch konnte in 2% Ausbeute das [4+4]-Cycloadditionsprodukt 1,5-Cyclooctadien isoliert werden^[5].

Die Synthese der stabilen, kristallinen Butatriencarbonsäure-Derivate **1-3** in isomerenreiner Form^[6] ermöglichte unter anderem die Untersuchung ihres thermischen Verhaltens im Kristall und in Lösung.

Untersucht wurden die Ester **Z-2a** und **E-2a** sowie die Carbonsäuren **Z-2b** und **E-2b**^[7]. Die beiden *Z*-Isomere gingen bereits bei Raumtemperatur langsam, beim Erwärmen schneller unter Erhaltung des festen Zustandes praktisch vollständig in die *E*-Formen über (**Z-2a**: nach zwei Tagen bei $70-75^\circ\text{C}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr nachweisbar).



Kristalle der Carbonsäure **E-2b** erwiesen sich bei $110-120^\circ\text{C}$ als stabil; bei $140-150^\circ\text{C}$ bildete sich allmählich (ca. 14 Tage) eine schwarze, zähe Masse, aus der keine definierten Produkte gewonnen werden konnten.

Dagegen reagierten Kristalle des Esters **E-2a** innerhalb von fünf Tagen vollständig, ohne daß ein intermediäres Schmelzen zu beobachten war. Neben wenig polymerem Material (<5%) entstand nur eine hellgelbe Substanz, die nach säulenchromatographischer Abtrennung des polymeren Materials in 75% Ausbeute^[8] kristallin erhalten werden konnte^[9]. Das Massenspektrum bestätigte die dimere Natur [m/z 625 ($M - \text{CH}_3$), Cl (CH_4): m/z 641 ($M + 1$)]. Das Fehlen einer Cumulenbande im IR-Spektrum deutete auf ein [4]Radialen, womit die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten im Einklang waren^[9]. Die vollständige Strukturaufklärung gelang durch Röntgen-Diffraktion^[10] (Abb. 1).

Überraschenderweise war nicht das aufgrund der Konfiguration der Ausgangsverbindung **E-2a** erwartete [4]Radialen **4**, sondern dessen (1 Z , 2 Z , 3 Z , 4 Z)-Diastereomer^[11] **5** entstanden.

[*] Prof. Dr. F. W. Nader, Dipl.-Chem. C.-D. Wacker,
Prof. Dr. H. Irlgartinger, U. Huber-Patz, Dipl.-Chem. R. Jahn,
H. Rodewald
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.