



Mit dem Ketoester **2c** resultiert das *Z/E*-Gemisch des Butatriendicarbonsäureesters **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*<sub>p</sub> = 87–88 bzw. 71–73 °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<sup>[6]</sup>, 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>[16]</sup>; die Gleichgewichtskonstante *K* ist mit einem Wert (in [D<sub>6</sub>]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. Cadot, 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-Skattebol-Methode der Verlängerung von Cumulenketten mit Dihalogencarbonen. 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 <sup>1</sup>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** (Diastereomerenmischungen) 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] <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *E*-**5b**: δ = 3.94 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.33–7.47 (m, 6 H aromatisch), 7.92–8.03 (m, 4 H, o-H); *Z*-**5b**: δ = 3.95 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.34–7.48 (m, 6 H aromatisch), 7.76–7.88 (m, 4 H, o-H).
- [16] <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): *E*-**7**: δ = 7.34–7.61 (m, 6 H aromatisch), 7.77–8.05 (m, 4 H, o-H); *Z*-**7**: δ = 7.33–7.55 (m, 6 H aromatisch), 7.64–7.81 (m, 4 H, o-H).

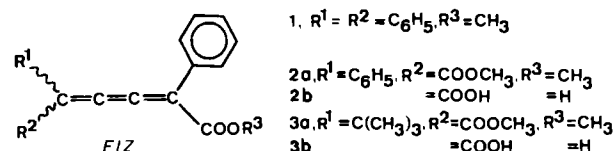
## Zum thermischen Verhalten von Butatriencarbonsäure-Derivaten: Kristall- und Molekülstruktur eines [4]Radialen-tetracarbonsäureesters\*\*

Von Franz W. Nader\*, Claus-Dieter Wacker, Hermann Irngartinger, 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<sup>[1]</sup>. Einige verhältnismäßig stabile Butatriene sind thermisch unter [2 + 2]-Cycloaddition der zentralen Cumulenbindung in [4]Radialene<sup>[2–4]</sup> 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-Cyclooctadiin isoliert werden<sup>[5]</sup>.

Die Synthese der stabilen, kristallinen Butatriencarbonsäure-Derivate **1–3** in isomerenreiner Form<sup>[6]</sup> 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**<sup>[7]</sup>. 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 °C im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht mehr nachweisbar).



Kristalle der Carbonsäure *E*-**2b** erwiesen sich bei 110–120 °C als stabil; bei 140–150 °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<sup>[8]</sup> kristallin erhalten werden konnte<sup>[9]</sup>. Das Massenspektrum bestätigte die dimere Natur [*m/z* 625 (*M* – CH<sub>3</sub>), CI (CH<sub>4</sub>): *m/z* 641 (*M* + 1)]. Das Fehlen einer Cumulenbande im IR-Spektrum deutete auf ein [4]Radialen, womit die <sup>13</sup>C-NMR-Daten im Einklang waren<sup>[9]</sup>. Die vollständige Strukturaufklärung gelang durch Röntgen-Diffraktion<sup>[10]</sup> (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<sup>[11]</sup> **5** entstanden.

[\*] Prof. Dr. F. W. Nader, Dipl.-Chem. C.-D. Wacker, Prof. Dr. H. Irngartinger, 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.