

Chirale Butadiene, 6¹⁾**Behinderte Rotation an penta- und hexasubstituierten Butadienen – Stützeffekte***H.-Otto Bödecker, Violet Jonas, Bernd Kolb, Albrecht Mannschreck* und Gert Köbrich†*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover, und
 Fachbereich Chemie der Universität Regensburg*,
 D-8400 Regensburg, Universitätsstraße 31

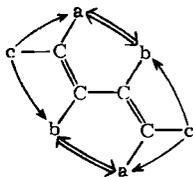
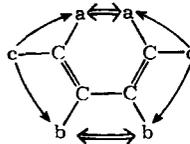
Eingegangen am 26. März 1975

Eine Reihe hexasubstituierter Butadiene des Typs A wurde dargestellt, die sich durch Ersatz des Vinyl-Wasserstoffatoms am (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-5-methoxy-1,3-pentadien (7) durch verschiedene, endständige Reste R beschreiben läßt. An den diastereotopen Methylenprotonen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch Schwellen für die Drehung um die mittlere C–C-Einfachbindung der Butadiene A ermittelt. Der markante Einfluß dieser „äußeren“ Substituenten R auf die Höhe der Rotationsbarrieren ($\Delta G_c^\ddagger = 12.8 - 21.1$ kcal/mol) wird als Stützeffekt dieser Gruppen interpretiert.

Chiral Butadienes, 6¹⁾**Hindered Rotation in Penta- and Hexasubstituted Butadienes – Buttressing Effects**

A series of hexasubstituted butadienes of type A was prepared representing (*E,E*)-1,2,3,4-tetrachloro-5-methoxy-1,3-pentadienes (7) substituted by different terminal residues R. ¹H n.m.r. data of diastereotopic methylene protons served to determine the barriers of rotation around the central C–C single bond of the butadienes A. The considerable dependence of this barrier ($\Delta G_c^\ddagger = 12.8 - 21.1$ kcal/mole) upon the size of the terminal substituents R is discussed in terms of a buttressing effect of these groups.

Hinreichend voluminöse Substituenten a und b einer Butadienmolekel **1** können die *cisoid*- oder *transoid*-koplanare Orientierung infolge nichtbindender Wechselwirkungen zugunsten nicht-ebener Konformationen erschweren oder sogar ausschließen. Im Gegensatz zu den koplanaren Konformeren, die auch bei ungleichen Substituenten eine Symme-

**1** - *transoid***1** - *cisoid*

¹⁾ 5. Mitteil.: M. Rösner und G. Köbrich, *Angew. Chem.* **86**, 775 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 741 (1974).

triebene haben und damit achiral sind, weisen die nicht ebenen Anordnungen C_1 - oder C_2 -Symmetrie auf und sind daher chiral. Dieses Konzept ist mit seinen wesentlichen Konsequenzen von uns bereits in früheren Arbeiten^{2,3)} vorgestellt worden. Die Plätze der Gruppen a und b nannten wir dort die „inneren“ Positionen, die Substituenten selbst kann man als „sperrende“ Gruppen definieren. Im koplanaren Übergangszustand der wechselseitigen Umwandlung von (R)- und (S)-Form (wobei die *s-trans*-Anordnung die energetisch günstigere ist) müssen diese Substituenten in Richtung auf c ausweichen. Damit werden die scheinbar unbeteiligten „äußeren“ Substituenten c in den molekular-dynamischen Prozeß miteinbezogen: Ihre nichtbindenden Wechselwirkungen mit a und b führen zur Versteifung der Bindungen C–a und C–b. Durch diesen Stützeffekt erschweren die Substituenten c die zur Erreichung des koplanaren Übergangszustands nötige Valenzwinkeldeformation und erhöhen damit die Schwelle für die Teilrotation um die mittlere C–C-Einfachbindung.

Um den Stützeffekt quantitativ zu erfassen, sind (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlorbutadiene besonders geeignet, da sich die Energieschwellen der Enantiomerisierung anhand der Koaleszenz der NMR-Signale diastereotoper Gruppen gut ermitteln lassen. Als solche dienten uns früher³⁾ die Benzyl- und die Dimethylphenylsilylgruppe. Beide sind allerdings nicht optimal, da sich die Benzylgruppe nur mit mäßigen Ausbeuten in das Tetrachlorbutadiengerüst einführen läßt, während die Methylgruppen des Silylrestes meist nur geringe ¹H-NMR-Anisochronien aufweisen und damit die Genauigkeit der Bestimmung der Schwellen beeinträchtigen.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich nun mit der Darstellung und der Bestimmung der Rotationsbarrieren von Butadienen, welche den Methoxymethylrest $-\text{CH}_2\text{H}_B-\text{OCH}_3$ enthalten.

Darstellung von Derivaten des (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-5-methoxy-1,3-pentadiens

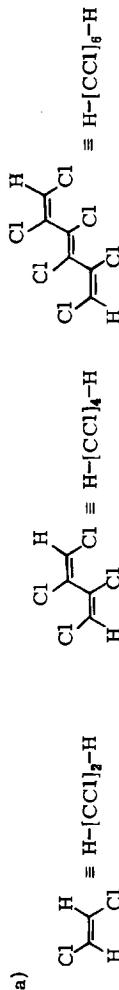
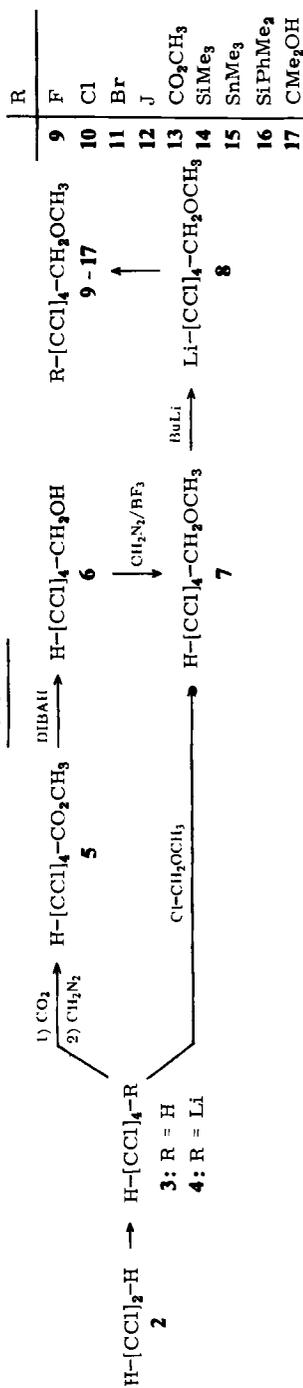
Auch die Methoxymethylgruppe läßt sich, wie die Benzylgruppe, nur schlecht durch eine Kupplungsreaktion (4 → 7, s. Schema) in den Grundkörper einbringen: Umsetzung des Carbenoids 4 mit Chlordimethyläther ergab knapp 10% 7. Als präparativ geeignet erwies sich der folgende Umweg (Schema): Der Methylester 5⁴⁾ der aus dem Carbenoid 4 gewonnenen Carbonsäure (93% Ausbeute an 5, bezogen auf 3) wurde mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) zum Alkohol 6 reduziert (Ausb. 85%), den man nach Meerwein⁵⁾ mit Diazomethan/Bortrifluoridätherat methylierte (Ausb. 80%). Damit steht 7 als Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen ausreichend zur Verfügung. Die Einführung des sechsten Substituenten R gelingt durch Tieftemperaturmetallierung von 7 zum Carbenoid 8 und Folgeumsetzungen mit geeigneten Reagenzien, wie sie bei Metallorganika, insbesondere Carbenoiden, üblich (und im exp. Teil beschrieben) sind. Für das symmetrische Bis(methoxymethyl)-Derivat 26 fand sich ein einfacher Zugang aus der Dilithium-Verbindung

²⁾ G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner und W. Zündorf, Chem. Ber. **105**, 3794 (1972).

³⁾ G. Köbrich, B. Kolb, A. Mannschreck und R. A. Misra, Chem. Ber. **106**, 1601 (1973).

⁴⁾ G. Köbrich und H. Büttner, Tetrahedron **25**, 883, 2223 (1969); J. Organomet. Chem. **18**, 117 (1969).

⁵⁾ H. Meerwein in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 37, Thieme, Stuttgart 1965.

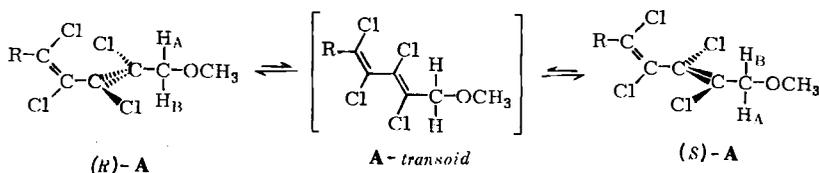
Schema ^{a)}

23⁴⁾, die man den bereits beschriebenen Operationen beidseitig unterwarf. Hierbei wurde zugleich der Hydroxyäther 27 als erwünschtes Nebenprodukt gewonnen. Auch das Hexatrien-Derivat 22 war aus dem Mischkupplungsprodukt 18⁴⁾ von 2 und 3 auf analogem Wege zugänglich.

Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren

Zuverlässige Auskünfte über den quantitativen Einfluß der Substituenten R auf die Rotationsbarriere von Verbindungen des Typs A (Tab.) liefern temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren. Die Meßdaten und die aus ihnen ermittelten Schwellen sind in der Reihenfolge steigender ΔG_c^\ddagger -Werte in der Tab. zusammengestellt. Die ΔG_c^\ddagger -Werte wurden mittels der vollständigen Linienformen nach dem Programm „Quabex“⁶⁾ ermittelt.

Tabelle: Rotationsschwellen ΔG_c^\ddagger von (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien A (100 MHz). Näheres s. Text



R	Lösungs- mittel	$\Delta\nu_c$ [Hz]	T_c [°C]	J [Hz]	ΔG_c^\ddagger [kcal/ mol]	$\Delta\Delta G_c^\ddagger$ [kcal/ mol] ^{a)}	
7	H	[D ₆]Aceton	8.6	-20 ± 3	13.2 ± 0.3	12.8 ± 0.2	-
13	CO ₂ CH ₃	[D ₆]Aceton	6.2	+14 ± 3	13.3 ± 0.3	14.7 ± 0.2	1.9
22	[CCl ₂]-H	[D ₈]Toluol	13.0	+32 ± 2	13.2 ± 0.1	15.4 ± 0.1	2.6
15	SnMe ₃	Decalin	8.0	+27 ± 4	13.0 ± 0.3	15.5 ± 0.2	2.7
9	F ^{b)}	[D ₈]Toluol	7.7	+43 ± 4	13.1 ± 0.2	16.0 ± 0.2	3.2
14	SiMe ₃ ^{c)}	[D ₆]DMSO	?	+53 ± 3	≈ 15	≈ 16.3	≈ 3.5
10	Cl ^{b)}	[D ₈]Toluol	11.6	+41 ± 4	13.1 ± 0.3	16.4 ± 0.2	3.6
27	CH ₂ OH	[D ₈]Toluol	11.6	+53 ± 2	13.2 ± 0.1	16.5 ± 0.1	3.7
11	Br	Decalin	6.0	+45 ± 5	12.9 ± 0.3	16.6 ± 0.2	3.8
12	J	[D ₈]Toluol	11.6	+56 ± 2	13.2 ± 0.1	16.6 ± 0.1	3.8
26	CH ₂ OCH ₃	Decalin	6.8	+54 ± 3	13.0 ± 0.3	16.8 ± 0.2	4.0
16	SiPhMe ₂	Decalin	7.0	+59 ± 3	13.0 ± 0.3	17.3 ± 0.2	4.5
16	SiPhMe ₂	[D ₆]Aceton	5.0	+60 ± 5	13.0 ± 0.3	17.6 ± 0.2	4.8
17	CMe ₂ OH	[D ₅]Nitro- benzol	4.7	+124 ± 2	13.0 ± 0.1	21.1 ± 0.1	8.3

^{a)} Der Gesamtfehler von $\Delta\Delta G_c^\ddagger$ beträgt ± 0.3 bis ± 0.4 kcal/mol.

^{b)} Diese ΔG_c^\ddagger -Werte wurden ohne Simulation mit Hilfe eines Diagramms⁷⁾ unter Berücksichtigung der extrapolierten Eigenbreiten b_s der Signale sowie der Kopplungskonstanten J ermittelt.

^{c)} J -Wert geschätzt.

⁶⁾ G. Binsch in N. L. Allinger und E. L. Eliel, Topics in Stereochemistry, Bd. 3, S. 97, Interscience Publishers, New York 1968.

⁷⁾ H. Friebolin, W. Fajßt, S. Kabuß und H. G. Schmid, Org. Magn. Reson. 1, 147 (1969).

Die Eigenbreite der Signale und die Kopplungskonstante J der Methylenprotonen wurden bei Temperaturen gemessen, bei denen die Halbrotaion auf der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala langsam verläuft. Die chemische Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu_c$ der beiden Methylenprotonen bei T_c und die Geschwindigkeitskonstante k_c der Halbrotaion bei T_c wurden so lange variiert, bis die beste sichtbare Übereinstimmung zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum erreicht war (z. B. Abb.).

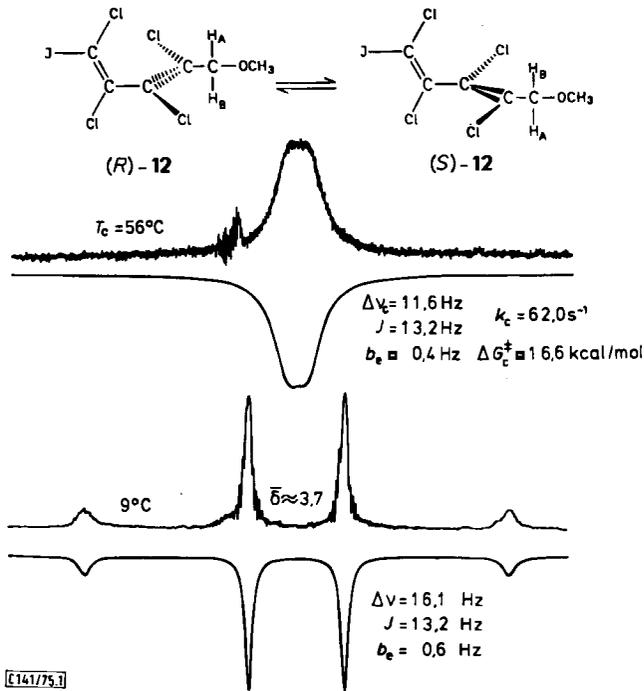


Abbildung: $^1\text{H-NMR}$ -Absorption der Methylenprotonen des Butadiens 12 in $[\text{D}_8]$ Toluol bei 100 MHz sowie zugehörige Simulationen mit den angegebenen Parametern (b_e = gemessene bzw. extrapolierte Eigenbreite der Signale; k_c = Geschwindigkeitskonstante der Halbrotaion bei der Koaleszenztemperatur T_c). Näheres siehe Text

Die $\Delta\Delta G_c^\ddagger$ -Werte (letzte Spalte in Tab.) erhält man durch Vergleich des jeweiligen ΔG_c^\ddagger -wertes mit der für 7 ermittelten Energiebarriere. Sie geben an, um welche Beträge verschiedene Reste R die Rotationsschwelle gegenüber $R = \text{H}$ erhöhen und sind damit ein halbquantitatives Maß für die Stützeffekte dieser Gruppen. Unter der Annahme, daß sich die Stützeffekte der beiden äußeren Substituenten annähernd additiv verhalten, ergibt sich für den Grundkörper 3 eine Rotationsschwelle von $\Delta G_c^\ddagger = 8,8 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$ (Subtraktion des $\Delta\Delta G_c^\ddagger$ -wertes für $R = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ von $\Delta G_c^\ddagger = 12,8 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$ (7)). Der früher³⁾ mittels anderer Stützgruppen erhaltene Wert von 8,6 kcal/mol stimmt hiermit überein. Einen weiteren Hinweis auf die befriedigende innere Übereinstimmung der Ergebnisse liefern die für 11 ($R = \text{Br}$) und 16 ($R = \text{SiPhMe}_2$) gemessenen $\Delta\Delta G_c^\ddagger$ -Werte, die den dort³⁾ angegebenen Zahlenwerten ähnlich sind. Der außerordentlich hohe Stütz-

effekt von $R = CMe_2OH$, der durch unabhängige NMR-spektroskopische Messungen⁸⁾ an diastereomeren Assoziaten von **17** abgesichert ist, läßt für das entsprechend symmetrisch substituierte 1,4-Bis(α -hydroxyisopropyl)-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-butadien eine Rotationsbarriere von ungefähr 25 kcal/mol erwarten. Wir sind damit beschäftigt, dieses Butadien-Derivat mit den Methoden der klassischen Racematspaltung zumindest partiell zu trennen und die kinetischen Daten der Racemisierung zu ermitteln. Diese Möglichkeit verdanken wir dem aus der Tab. ersichtlichen hohen Beitrag der äußeren Substituenten zu den Rotationsschwellen, der für $R = CMe_2OH$ mit $\Delta\Delta G_c^\ddagger = 8.3$ kcal/mol sogar den ΔG_c^\ddagger -Wert des Grundkörpers **3** nahezu erreicht.

Diskussion der Stützeffekte

Die Enantiomerisierung von Butadienen des Typs A erfolgt über die *transoide* Konformation als Übergangszustand. Eine starre *cisoide* Konformation würde zu stärker abstoßenden nichtbindenden Wechselwirkungen der inneren Chlor-Atome führen als im Falle eines *transoiden* Übergangszustandes. Die auch in der *transoiden* Konformation auftretenden Abstoßungskräfte verringert das Molekül, indem die Chlor-Atome in Richtung auf die äußeren Substituenten ausweichen. Diese Bewegung läßt sich durch eine in der Molekülebene befindliche und eine dazu senkrechte Komponente beschreiben. Die Vorstellung, daß die in der Molekülebene erfolgende Auslenkung einen entscheidenden Beitrag zu der Höhe der Rotationsbarriere liefert, wird belegt durch den markanten Einfluß der äußeren Substituenten, welche diese Valenzwinkeldeformation nach Maßgabe ihrer Bindungsabstände, Valenzwinkel und Wirkungsradien erschweren. Vergleichsweise geringe Raumerfüllung, wie sie die „schlanken“ Methoxycarbonyl- und Dichlorvinyl-Gruppen (siehe **13** und **22** in der Tab.) aufweisen, bedingen zahlenmäßig kleine Stützeffekte $\Delta\Delta G_c^\ddagger$.

Eine Zunahme des Wirkungsradius führt bei gleichbleibendem Bindungsabstand zu verstärkter Stützung der benachbarten Chlor-Atome (vgl. **26** und **17**). Der Vergleich von **26** mit **27** zeigt, daß der Ersatz der Hydroxyl- durch die Methoxygruppe keinen nennenswerten Einfluß hat, da die Methylgruppe für eine unmittelbare Wechselwirkung vermutlich schon zu weit entfernt ist. Unter der Annahme, der für $R = CMe_2OH$ ermittelte Stützeffekt entspreche annähernd dem einer *tert*-Butylgruppe, lassen sich in der Reihe **17**, **14** und **15** zwei einander gegenläufige Effekte vermuten: Der in dieser Reihe zunehmende Wirkungsradius einerseits, der zu einer Erhöhung der ΔG_c^\ddagger -Werte führen sollte, und das gleichzeitige Anwachsen der Bindungsabstände andererseits, welches nichtbindende Wechselwirkungen auf Grund des damit verbundenen größeren Abstandes zu den Chloratomen vermindert. Die zunehmenden Bindungsabstände ($C-C$: 1.54 Å; $C-Si$: 1.94 Å; $C-Sn$: 2.17 Å)⁹⁾ laufen dabei den Wirkungsradien den Rang ab, so daß die zwar sperrige, aber weit außen placierte Trimethylstannylgruppe in **15** nur noch einen Stützeffekt von $\Delta\Delta G_c^\ddagger = 2.7$ kcal/mol ausübt (Tab.). Auch der vergleichsweise geringe Stützeffekt des voluminösen Restes $R = SiPhMe_2$ in **16** wird durch den großen $C-Si$ -Bindungsabstand verständlich. Bei den Halogenen ($R = Hal$ mit Ausnahme von F) scheinen sich diese beiden Effekte annähernd zu kompensieren. Für Vergleichszwecke lassen sich aus der

⁸⁾ A. Mannschreck, V. Jonas, H.-O. Bödecker, H.-L. Elbe und G. Köbrich, Tetrahedron Lett. 1974, 2173.

⁹⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 217, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

Reihe der atropisomeren Biphenyle nur die für Chlor und Brom angegebenen Stützeffekte verwenden, da unseres Wissens nur für sie die Bestimmung der $\Delta\Delta G_{TS}^\ddagger$ -Werte bei gleichen *o*-Substituenten durchgeführt wurde¹⁰⁾. Sie liefern eine Bestätigung unserer Ergebnisse, da zwei Brom-Atome einen um nur 0.6 kcal/mol größeren Stützeffekt aufweisen als zwei Chlor-Atome.

Mit Ausnahme des ΔG_s^\ddagger -Wertes für **9** (R = F) lassen sich also alle Meßergebnisse mit Hilfe der geschilderten qualitativen Vorstellungen befriedigend deuten¹¹⁾. Diese Vorstellungen erklären den Stützeffekt allein durch Deformation der Valenzwinkel auf Grund des Einflusses der Stützgruppe unter der Voraussetzung starrer Kugeln und stellen deshalb nur eine Näherung dar. Danach müßte nämlich das F-Atom einen dem H-Atom vergleichbaren Stützeffekt aufweisen. Nichtbindende Wechselwirkungen ergeben sich jedoch aus dem Zusammenspiel abstoßender *und* anziehender Kräfte. Halbempirische Rechenverfahren¹³⁾, die außerdem die Änderungen der Bindungslängen sowie *alle* Änderungen der Bindungswinkel berücksichtigen, sollten die Gesamtheit der vorliegenden Ergebnisse – einschließlich des Befunds für **9** – besser wiedergeben. Solche Rechnungen würden überdies die bisher unbekanntenen Verdrillungswinkel der beiden π -Systeme im Grundzustand chiraler Butadiene liefern.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Das vom *Fachbereich Biologie* (Herrn Priv.-Doz. Dr. H.-D. Lüdemann) der *Universität Regensburg* betreute XL 100-NMR-Spektrometer stand uns dankenswerterweise zur Verfügung. Einige Aufnahmen verdanken wir Herrn Dipl.-Chem. *T. Burgemeister* und Fräulein *B. Reichl*.

Experimenteller Teil

Allgemeines: Schmp. sind korrigiert. Tieftemperaturmetallierungen führte man gemäß den früher eingehend dargelegten Einzelheiten¹⁴⁻¹⁶⁾ unter Reinst-Stickstoff im Dreihalskolben („Metallierungskolben“) aus, der mit mechan. Rührer, graduiertem Tropftrichter und Tieftemperaturthermometer bestückt war. Als Kühlbäder dienten entweder Methanol/Trockeneis oder Ultrakryomaten UK 120 (Meßgerätewerk Lauda) mit Methylcyclohexan als Badflüssigkeit. – Gaschromatographische Analysen: Aerograph 1520 B mit FID-Detektor, N₂ als Trägergas, Säulen SE 30 (5%) 2m; APL, 4m; C-Wax 20M. Präparative Trennungen: Autoprep A 700 (Aerograph). – ¹H-NMR-Meßwerte: Varian-Geräte HA 100 und EM 360 bei ungefähr 25°C, TMS innerer Standard. Für die Verbindungen **14**, **16**, **26** und **27** lassen sich unter diesen Bedingungen wegen zu geringer Intensität der äußeren Satelliten die Kopplungskonstanten J_{AB} nicht angeben. Die Spektren bei variabler Temperatur registrierte man im jeweils angegebenen Lösungsmittel (Tab.) mit einem XL 100-Gerät (Varian); Einzelheiten über die Messung wurden bereits mitge-

¹⁰⁾ *F. Heins*, Dissertation, Techn. Univ. Hannover 1970.

¹¹⁾ Einige kinetische Angaben über die Teilrotation in hochsubstituierten, offenkettigen 1,3-Dienen, die von anderer Seite¹²⁾ mitgeteilt wurden, lassen sich im Hinblick auf die dort gewählten Substituenten nicht direkt mit den Befunden in unserer Tab. vergleichen.

¹²⁾ *V. Ramamurthy, T. T. Bopp* und *R. S. H. Liu*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3915; *T. Ottersen, L. W. Jelinski, E. F. Kiefer* und *K. Seff*, *Acta Crystallogr. B* **30**, 960 (1974); *D. S. Bomsie und T. H. Morton*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3491.

¹³⁾ Vgl. *A. Mannschreck* und *L. Ernst*, *Chem. Ber.* **104**, 228 (1971).

¹⁴⁾ *G. Köbrich* und *H. Trapp*, *Chem. Ber.* **99**, 670, 680 (1966).

¹⁵⁾ *G. Köbrich* und *W. Drischel*, *Tetrahedron* **22**, 2621 (1966).

¹⁶⁾ *G. Köbrich* und *K. Flory*, *Chem. Ber.* **99**, 1773 (1966).

teilt³⁾. — Die Mol.-Massen aller neuen Verbindungen sind massenspektrometrisch (Gerät Varian CH 5) gesichert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 457. — Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel (0.05–0.2 mm, Woelm).

(*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien (3) wurde gemäß früheren Angaben⁴⁾ aus *trans*-Dichloräthylen (2) dargestellt. Um die dort angegebene Ausbeute von über 70% zu erzielen, ist es erforderlich, das frisch sublimierte FeCl₃ vor Gebrauch bei 12–14 Torr (unter Verwendung einer Wasserstrahlpumpe mit vorgeschaltetem Trockenturm) von anhaftenden Chlorresten zu befreien. FeCl₃ guter Qualität fällt aus ätherischer Lösung beim Kühlen mit flüssigem Stickstoff als einheitlich grüne Substanz aus.

(*E,E*)-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadien-1-ol (6): 30.0 g (120 mmol) 5 in 300 ml absol. Äther versetzte man bei –30°C in 100 min mit 260.0 ml Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) (20proz. Lösung in Hexan, Schering AG) und rührte anschließend 90 min bei –20°C. Die klare Lösung gab man auf Eis und rührte das Gemisch, bis Al(OH)₃ in filtrierbarer Form ausfiel. Der Niederschlag wurde abgenutscht und gründlich mit Äther gewaschen, die wäßrige Phase abgetrennt und nochmals mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der vereinten organ. Phasen mit MgSO₄ und Abziehen des Solvens im Rotationsverdampfer hinterblieben 24.0 g zartgelbes 6, laut Gaschromatogramm hinreichend rein, um unmittelbar weiterverarbeitet werden zu können. Die zur vollständigen Reinigung durchgeführte fraktionierte Destillation lieferte 22.5 g (85%) farblose Flüssigkeit. Sdp. 120 bis 122°C/12 Torr; n_D^{20} 1.5503.

IR (Kapillarfilm): 3340 (OH), 3080 (=CH), 1630 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CH₃CN): δ = 3.57 ppm (t, *J* = 5.0 Hz, OH), 4.38 (d, *J* = 5.0 Hz, CH₂) und 6.60 (s, =CH). — MS: Molekül-Ion *m/e* = 219, 221, 223 und 225 (Verh. 75 : 100 : 50 : 13).

C₅H₄Cl₄O (222.0) Ber. C 27.06 H 1.81 Gef. C 27.10 H 1.75

(*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-5-methoxy-1,3-pentadien (7): 22.5 g (103 mmol) 6, das in möglichst wenig absol. Äther gelöst war, versetzte man bei –10°C mit 1.7 g (12 mmol) BF₃-Ätherat und ließ sodann in die gekühlte Mischung unter Rühren vorgekühltes ätherisches Diazomethan zügig eintropfen. Als sich in größerem Umfang flockiges Polymethylen abschied, wurde dieses abfiltriert und das Filtrat zunächst mit verd. wäßriger Sodalösung, sodann mit Wasser bis zur Neutralreaktion gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden ausgeäthert, die organischen Phasen vereinigt, mit MgSO₄ getrocknet und stark eingeeengt. Laut GC hatte sich 6 etwa zur Hälfte umgesetzt. Man versetzte deshalb unter den gleichen Versuchsbedingungen erneut mit 1.4 g BF₃-Ätherat und ätherischem Diazomethan. Die wie oben gewonnene organ. Phase wurde nach Abdampfen des Äthers an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther (60–70°C)/Äther (4:1) wurde ausschließlich 7 eluiert (19.4 g, 80%; kann direkt weiterverarbeitet werden), danach wurde mit Äther unumgesetztes 6 ausgewaschen. Durch fraktionierte Destillation erhielt man 7 als farblose Flüssigkeit. Sdp. 113°C/12 Torr; n_D^{20} 1.5202.

IR (Kapillarfilm): 3080 (=CH), 2990 (CH), 2930 (CH), 2830 (CH) und 1640 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.38 ppm (s, OCH₃), 4.34 (s, CH₂) und 6.48 (s, =CH). — MS: Molekül-Ion *m/e* = 234, 236, 238 und 240 (Verh. 78 : 100 : 51 : 9).

C₆H₆Cl₄O (235.9) Ber. C 30.54 H 2.56 Gef. C 30.55 H 2.55

Substitutionsreaktionen an 7: Die Einführung des sechsten Substituenten R in den Verbindungen 9–17 über das Carbenoid 8 geschah nach folgender allgemeiner Vorschrift: 2.36 g (10 mmol) 7 löste man in 48 ml Trapp-Mischung (THF, Petroläther 60–70°C, Äther (4:1:1)) und versetzte bei –110°C (Innentemp.) in 5 min mit 10 mmol *n*-Butyllithium (ca. 1.6 M in Hexan, Metallgesellschaft AG). Man ließ 90 min bei gleicher Temp. nachrühren und setzte das gebildete 8 anschließend mit den gewünschten Reaktionspartnern (s. unten) um.

(*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1-fluor-5-methoxy-1,3-pentadien (9): In die farblose Suspension von 8 (dargestellt aus 2.36 g, 10 mmol, 7) wurden innerhalb von 15 min unter kräftigem Rühren ca. 2 g (≈ 20 mmol) FCIO_3 ¹⁷⁾ eingeleitet. Wegen seiner extremen Flüchtigkeit (Sdp. -47.5°C) war das nach angegebener Vorschrift aus Fluorsulfonsäure und Kaliumperchlorat unmittelbar vorher hergestellte Perchlorylfluorid nicht exakt dosierbar. Die nach dem Einleiten klare, rotbraune Reaktionslösung wurde noch weitere 15 min bei -110°C gehalten und dann durch Entfernen des Kältebades aufgetaut. Die bei Raumtemp. hellgelbe Lösung versetzte man mit 50 ml Äther und wusch mit Wasser mehrmals gründlich aus. Nach Trocknung mit MgSO_4 und Entfernen des Solvens verblieben 2.4 g Rohprodukt, das laut GC zu etwa 50% Ausgangssubstanz enthielt. Die Trennung am Autoprep lieferte 1.0 g (39%) analysenreines 9; n_D^{20} 1.5311.

IR (CCl_4): 2995 (CH), 2930 (CH), 2830 (CH) und 1630 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.31$ ppm (s, CH_3) und 4.30 (s, CH_2). – MS: wegen zu geringer Intensität des Molekül-Ions $m/e = 254$ und der zugehörigen Isotopenpeaks wurde der (M – F)-Peak ausgewertet: $m/e = 233, 235, 237, 239$ (Verh. 82 : 100 : 50 : 10).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4\text{FO}$ (253.9) Ber. C 28.38 H 1.98 Gef. C 28.63 H 1.99

(*E,E*)-1,1,2,3,4-Pentachlor-5-methoxy-1,3-pentadien (10): Man metallierte 2.36 g (10 mmol) 7 nach allgemeiner Vorschrift und tropfte innerhalb von 30 min eine Lösung von 3.8 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 30 ml absol. Äther zu. Das *p*-Tosylchlorid war nach Lit.¹⁸⁾ gereinigt und über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Die dunkel gefärbte Reaktionsmischung rührte man noch 3 h bei -110°C und taute danach auf Raumtemp. auf. Man versetzte mit 50 ml Äther, hydrolysierte mit 30 ml Wasser und wusch mit 6×10 ml 0.5 N NaOH und anschließend mit Wasser bis zur Neutralität. Das in üblicher Weise isolierte Rohprodukt (3.9 g) nahm man in 100 ml Petroläther auf und beließ es über Nacht in der Tiefkühltruhe. Von braun gefärbten Rückständen wurde scharf abgesaugt, das Lösungsmittel abgedampft und das Produkt am Autoprep von nicht umgesetztem 7 abgetrennt. 1.38 g 10 (51%) isolierte man als farblose Flüssigkeit; n_D^{20} 1.5319.

IR (CCl_4): 2995 (CH), 2930 (CH), 2830 (CH) und 1630 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.34$ ppm (s, CH_3) und 4.29 (s, CH_2). – MS: Molekül-Ion $m/e = 268, 270, 272$ und 274 (Verh. 69 : 100 : 67 : 31).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$ (270.4) Ber. C 26.65 H 1.86 Gef. C 26.84 H 2.05

(*E,E*)-1-Brom-1,2,3,4-tetrachlor-5-methoxy-1,3-pentadien (11): Zu der farblosen Suspension von 8 (10.0 mmol) tropfte man in 2 min eine Lösung von 2.1 g (20 mmol) BrCN in 15 ml wasserfreiem Äther. Es wurde 2 h bei -110°C nachgerührt, anschließend über Nacht im Kältebad langsam aufgetaut. Man versetzte die fast schwarz gefärbte Reaktionsmischung mit 50 ml Äther, wusch mit Wasser, 2 N H_2SO_4 , 2 N NaOH und anschließend mit Wasser bis zur Neutralität. In gewohnter Weise isolierte man 2.4 g zartbraunes Rohprodukt, das an einer Mikrospaltröhrenkolonne fraktioniert destilliert wurde. Neben wenig Ausgangsverbindung erhielt man 1.65 g (52%) 11 als farblose Flüssigkeit; n_D^{20} 1.5501.

IR (CCl_4): 2995 (CH), 2930 (CH), 2830 (CH) und 1630 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.32$ ppm (s, CH_3) und 4.28 (s, CH_2). – MS: Molekül-Ion $m/e = 312, 314, 316, 318$ (Verh. 43 : 100 : 80 : 31).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BrCl}_4\text{O}$ (314.8) Ber. C 22.89 H 1.60 Gef. C 22.62 H 1.80

(*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1-jod-5-methoxy-1,3-pentadien (12): Nach Metallierung von 2.36 g (10.0 mmol) 7 wurden 5.0 g (19.7 mmol) feingepulvertes Jod eingetragen. Man rührte 2 h bei gleichbleibender Temp., bevor über Nacht im Kältebad aufgetaut wurde. Die tief-dunkelrote Lösung

¹⁷⁾ E. Forche in l. c.⁵⁾, Bd. V/3, S. 81.

¹⁸⁾ L. H. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, S. 1179, John Wiley and Sons, New York 1967.

versetzte man mit Wasser und Äther, wusch mit NaHSO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser bis zur vollständigen Entfärbung. Auf übliche Weise isolierte man 3.1 g gelblich gefärbtes Rohprodukt, das laut GC noch ca. 15% Ausgangsverbindung enthielt. Die üblichen Trennmethode (frakt. Destillation, Säulenchromatographie, präparative Gaschromatographie) führten zur Zersetzung des recht instabilen Vinyljodids **12**. Durch rasche Destillation im Kugelrohr ließ sich bei 0.01 Torr unter erheblichem Substanzverlust analysenreines **12** gewinnen. Ausb. 1.30 g (36%) leicht gelbliche Flüssigkeit (bei längerem Aufbewahren Zersetzung); n_D^{20} 1.5872.

IR (Kapillarfilm): 2990 (CH), 2935 (CH), 2820 (CH) und 1630 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.38$ ppm (s, CH_3) und 4.32 (s, CH_2). — MS: Molekül-Ion $m/e = 360, 362, 364, 366$ (Verh. 83 : 100 : 52 : 10).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4\text{JO}$ (361.8) Ber. C 19.91 H 1.39 Gef. C 20.11 H 1.44

(*E,E*)-6-Methoxy-2,3,4,5-tetrachlor-2,4-hexadiensäure-methylester (**13**): Man metallierte 1.18 g (5.0 mmol) **7** nach allgemeiner Vorschrift in 36 ml Trapp-Mischung und carboxylierte mit gepulvertem, vorgekühltem Trockeneis. Es wurde 15 min bei -110°C nachgerührt, durch Entfernen des Kältebades auf Raumtemp. aufgetaut und mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung der Säureanteil abgetrennt. Die nach gewohnter Aufarbeitung isolierte Rohsäure wurde mit Diazomethan verestert. 0.90 g Rohprodukt lieferten nach Destillation im Kugelrohr 0.70 g (54%) farbloses **13**; n_D^{20} 1.5191.

IR (Kapillarfilm): 2960 (CH), 2930 (CH), 1740 (C=O) und 1580 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.35$ ppm (s, OCH_3), 3.84 (s, CO_2CH_3) und 4.31 (s, CH_2). — MS: Wegen der geringen Intensität des Molekül-Ions wurde der (M - Cl)-Peak ausgewertet: $m/e = 257, 259, 261$ und 263 (Verh. 100 : 97 : 48 : 11).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_3$ (294.0) Ber. C 32.68 H 2.74 Gef. C 32.84 H 2.69

(*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-5-methoxy-1-trimethylsilyl-1,3-pentadien (**14**): Das nach allgemeiner Vorschrift bereitete **8** versetzte man mit 1.50 g (14.9 mmol) Trimethylchlorosilan (gelöst in 10 ml Äther), rührte 2 h bei gleichbleibender Temp. und ließ langsam auf Raumtemp. auftauen. Man verteilte zwischen Wasser und Äther, wusch die organische Phase zunächst mit verd. wäßriger Sodalösung, danach mit Wasser bis zur Neutralität und zog die Lösungsmittel nach Trocknen (MgSO_4) im Rotationsverdampfer ab. Durch fraktionierte Destillation an einer Mikropaltröhrenkolonne erhielt man 1.80 g (58%) gaschromatographisch reines **14**; Sdp. $140^\circ\text{C}/14$ Torr; n_D^{20} 1.5069.

IR (Kapillarfilm): 2930 (CH), 2830 (CH) und 1255 (SiCH_3) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.44$ ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.35 (s, OCH_3) und ≈ 4.3 (AB-System, CH_2). — MS: Molekül-Ion $m/e = 306, 308, 310$ und 312 (Verh. 80 : 100 : 52 : 8).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{OSi}$ (308.0) Ber. C 35.08 H 4.57 Gef. C 35.18 H 4.42

(*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-5-methoxy-1-trimethylstannyl-1,3-pentadien (**15**): Durchführung und Aufarbeitung wie vorstehend (2 g, 10 mmol, Trimethylstannylchlorid an Stelle von Trimethylsilylchlorid). 3.1 g Rohprodukt ergaben nach fraktionierter Destillation an einer Mikropaltröhrenkolonne analysenreines **15** (Sdp. $110-112^\circ\text{C}/1.5$ Torr), das in der Vorlage kristallisierte; Schmp. 43°C .

IR (KBr): 2930 (CH) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.43$ ppm (s, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 3.32 (s, CH_3) und 4.29 (s, CH_2). — MS: Wegen der geringen Intensität höherer Peaks wurde [M - ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ - Cl)] ausgewertet: $m/e = 199, 201, 203$ und 205 (Verh. 100 : 97 : 45 : 10).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{OSn}$ (400.0) Ber. C 27.11 H 3.53 Gef. C 27.03 H 3.55

(*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1-(dimethylphenylsilyl)-5-methoxy-1,3-pentadien (**16**): In die nach allgemeiner Vorschrift bereitete Suspension von **8** ließ man 2.1 g (12.4 mmol) Dimethylphenylchlorosilan¹⁹⁾ (gelöst in 15 ml Äther) eintropfen, rührte 2 h nach und erwärmte anschließend auf Raum-

¹⁹⁾ K. A. Andrianov und N. N. Delazari, Dokl. Akad. Nauk SSSR **122**, 393 (1959) [C. A. **53**, 2133 (1959)].

temperatur. Nach der üblichen Aufarbeitung entfernte man leichter siedende Verunreinigungen destillativ an der Mikropaltrohrkolonne. Da die Destillation von **16** damit nicht gelang, wurde der Sumpf anschließend im Kugelrohr bei 0.03 Torr destilliert: 2.2 g (60 %) farblose, gaschromatographisch einheitliche Flüssigkeit; n_D^{20} 1.5552.

IR (Kapillarfilm): 3070 (CH), 2930 (CH), 2820 (CH) und 1255 cm^{-1} (SiCH₃). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.68 ppm (s, SiCH₃), 3.36 (s, OCH₃), \approx 4.3 (AB-System, CH₂) und 7.3–7.7 (m, C₆H₅). – MS: Molekül-Ion m/e = 370.

C₁₄H₁₆Cl₄O_{Si} (370.2) Ber. C 45.43 H 4.35 Gef. C 45.55 H 4.53

(*E,E*)-3,4,5,6-Tetrachlor-7-methoxy-2-methyl-3,5-heptadien-2-ol (**17**): Nach Metallierung von 1.45 g (6.2 mmol) **7** in 24 ml Trapp-Mischung tropfte man eine Lösung von 0.6 g (10 mmol) Aceton in 5 ml Äther zu. Es wurde 3 h bei –110 °C nachgerührt, anschließend über Nacht im Kältebad aufgetaut. Man verteilte zwischen Wasser und Äther, wusch zunächst mit verd. wäßriger NH₄Cl-Lösung, danach mit Wasser bis zur Neutralität. Das nach Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des Solvens rohe **17** wurde an einer kurzen Säule chromatographiert. Man verwarf die Petroläther/Äther (4 : 1)-Fraktion und eluierte mit Äther gaschromatographisch reines **17**. Die anschließende Destillation im Kugelrohr lieferte 0.90 g (62 %) farblose Flüssigkeit; n_D^{20} 1.5205.

IR (Kapillarfilm) 3450 (OH), 2990 (CH), 2930 (CH) und 2830 (CH) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.62 ppm (s, CH₃), 2.73 (s, OH), 3.31 (s, OCH₃) und 4.30 (AB-System, J = 14 Hz, CH₂). – MS: (M – Cl)-Peak: m/e = 257, 259 und 261 (Verh. 100 : 98 : 40).

C₉H₁₂Cl₄O₂ (294.0) Ber. C 36.76 H 4.11 Gef. C 36.51 H 4.13

(*E,E,E*)-2,3,4,5,6,7-Hexachlor-2,4,6-heptatriensäure-methylester (**20**): 7.90 g (27.6 mmol) **18**⁴⁾ wurden in 90 ml Trapp-Mischung mit 17.6 ml (27.6 mmol) Butyllithium metalliert (15 min Zutropfen, 100 min Nachrühren) und anschließend carboxyliert. Die nach gewohnter Aufarbeitung aus dem Säureanteil isolierte Rohsäure wurde mit Diazomethan verestert und ergab nach Destillation im Kugelrohr 7.50 g (79 %) gelbliches, viskoses **20**; n_D^{20} 1.5507.

IR (Kapillarfilm): 3080 (=CH), 2960 (CH), 1740 (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.92 ppm (s, CH₃) und 6.53 (s, =CH). – MS: (M – Cl)-Peak m/e = 310.

C₈H₄Cl₆O₂ (344.8) Ber. C 27.86 H 1.16 Gef. C 27.97 H 1.21

(*E,E,E*)-2,3,4,5,6,7-Hexachlor-2,4,6-heptatrien-1-ol (**21**): 5.0 g (14.5 mmol) **20** reduzierte man wie bei **6** mit 30 ml (30 mmol) DIBAH. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 3.42 g (74 %) farblose, viskose Flüssigkeit; n_D^{20} 1.5720.

IR (Kapillarfilm): 3350 (OH), 3080 (=CH) und 2940 cm^{-1} (CH). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.39 ppm (s, OH), 4.49 (s, CH₂) und 6.51 (s, =CH). – MS: (M – Cl)-Peak m/e = 281.

C₇H₄Cl₆O (316.8) Ber. C 26.62 H 0.95 Gef. C 26.83 H 1.03

(*E,E,E*)-1,2,3,4,5,6-Hexachlor-7-methoxy-1,3,5-heptatrien (**22**): 1.70 g (5.4 mmol) **21** wurden wie bei **7** methyliert. Nach bekannter Aufarbeitung schloß man die chromatographische Abtrennung der Ausgangssubstanz an. Destillation im Kugelrohr ergab 1.31 g (70 %) farbloses **22**; n_D^{20} 1.5472.

IR (Kapillarfilm): 3080 (CH), 2995 (CH), 2930 (CH) und 2830 cm^{-1} (CH). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.33 ppm (s, CH₃), 4.30 (s, CH₂) und 6.51 (s, =CH). – MS: (M – Cl)-Peak m/e = 296.

C₈H₆Cl₆O (330.8) Ber. C 29.04 H 1.82 Gef. C 29.17 H 1.82

(*E,E*)-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-hexadien-1,6-diol (**25**): Nach gewohnter Metallierung von **3** mit 2 mol BuLi und anschließender Carboxylierung des Carbenoids **23** mit Trockeneis erhielt man die entsprechende Dicarbonsäure²⁰⁾, deren Veresterung mit Diazomethan und anschließende Destillation (Sdp. 105 °C/1 Torr) gaschromatographisch reines **24** lieferte, das in seinen spektroskopischen

²⁰⁾ H. Büttner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968.

schen Daten mit der auf anderem Wege²¹⁾ dargestellten Verbindung übereinstimmt. Die Reduktion von 1.0 g (3.3 mmol) **24** in 30 ml wasserfreiem Äther mit 15 ml (15 mmol) DIBAH wie bei **6** und gewohnter Aufarbeitung lieferte 0.8 g öliges **25**, das beim Stehenlassen auskristallisierte. Umkristallisieren aus Chloroform/Aktivkohle ergab 0.60 g (72%) farblose Nadeln; Schmp. 81°C.

IR (KBr): 3270 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CH₃CN): δ = 3.57 ppm (d, *J* = 7 Hz, OH) und 4.35 (d, *J* = 7 Hz, CH₂). – MS: Molekül-Ion *m/e* = 249, 251, 253, 255 (Verh. 80 : 100 : 50 : 13).

C₆H₆Cl₄O₂ (251.9) Ber. C 28.60 H 2.40 Gef. C 28.60 H 2.36

(*E,E*)-2,3,4,5-Tetrachlor-1,6-dimethoxy-2,4-hexadien (**26**) und (*E,E*)-2,3,4,5-Tetrachlor-6-methoxy-2,4-hexadien-1-ol (**27**): 1.40 g (5.2 mmol) **25** methylierte man wie bei **7** mit 0.15 g (0.1 mmol) BF₃-Ätherat und Diazomethan, worauf sich die dort angegebene Aufarbeitung anschloß. Die Petroläther/Äther (5 : 1)-Fraktion ergab 0.80 g (70%) **26**; mit Äther eluierte man 0.30 g (25%) **27**. Beide Produkte wurden zur weiteren Reinigung im Kugelrohr destilliert.

26: farblose Flüssigkeit, *n*_D²⁰ 1.5150. – IR (Kapillarfilm): 2995 (CH), 2930 (CH) und 2830 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.36 ppm (s, CH₃) und ≈ 4.3 (AB-System, CH₂). – MS: Molekül-Ion *m/e* = 280.

C₈H₁₀Cl₄O₂ (280.0) Ber. C 34.31 H 3.60 Gef. C 34.60 H 3.58

27: farblose Flüssigkeit, *n*_D²⁰ 1.5397. – IR (Kapillarfilm): 3400 (OH) cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.75 ppm (s, OH), 3.36 (s, CH₃), ≈ 4.3 (AB-System, CH₂OCH₃) und 4.48 (s, CH₂OH). – MS: Molekül-Ion *m/e* = 266.

C₇H₈Cl₄O₂ (266.0) Ber. C 31.61 H 3.03 Gef. C 31.68 H 2.96

²¹⁾ V. D. Simonov, A. V. Ivanov, E. N. Shitova und V. J. Babintseva, Zh. Org. Khim. **8**, 1386 (1972); J. Org. Chem. USSR **8**, 1408 (1972) [C. A. **77**, 125888s (1972)].