

Chemie der Kumulene, 6<sup>1,2)</sup>

## Synthesen und Reaktionen von 1-H-Allen-1,3-dicarbonsäurehalbestern

Franz W. Nader\*, Angelika Brecht und Siegfried Kreis

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 10. September 1985

Die Titelverbindungen **5a–e** wurden dargestellt. Die Carboxylierung von Allenmonocarboneestern **4** war nur im Fall des Phenylderivats **4a** erfolgreich. Der resultierende, äußerst instabile Halbester **5a** wandelte sich als Benzylammoniumsalz spontan in den Enaminester **7** um. Die alkylsubstituierten Allene **5b–e** waren durch Wittig-Yliden von Alkylmalonsäure-halbester-chloriden **11** mit (Alkoxy-carbonyl)methylen-Yliden **12** zugänglich, die als selektiv abspaltbare Carboxylschutzgruppen den 2,2,2-Trichlorethyl- bzw. den *tert*-Butylrest enthielten. Die Abspaltung der CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe mit Zn gelang nur für die *tert*-Butyl-Allene **13a/b** problemlos. Im Fall des Methylallens **13c** war die Spaltung von einer Hydrierung des Allens begleitet. Der Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert. Problemlos erwies sich die Spaltung der *tert*-Butylester-Gruppe in **13d** und **e** mit etherischer Schwefelsäure.

Chemistry of Cumulenes, 6<sup>1,2)</sup>

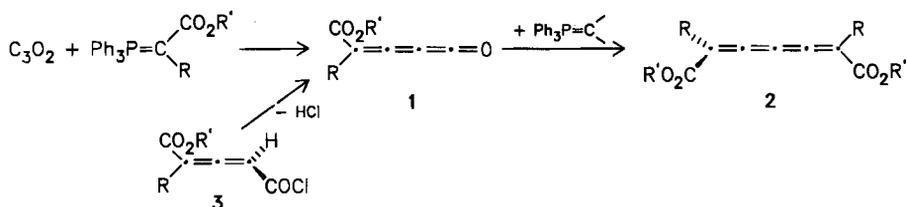
### Syntheses and Reactions of 1-H-Allene-1,3-dicarboxylic Acid Monoesters

The title compounds **5a–e** have been prepared. The carboxylation of allene monoesters **4** was successful with the phenyl derivative **4a** only. The resulting extremely unstable halfester **5a** as its benzylammonium salt spontaneously transformed into the enamine ester **7**. The alkyl-substituted allenes **5b–e** are accessible via Wittig reaction of alkylmalonic monoester chlorides **11** with (alkoxy-carbonyl)methylene ylides **12**, which comprise the 2,2,2-trichloroethyl or the *tert*-butyl residues as selectively cleavable carboxylic protecting groups. Cleavage of the CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> group with Zn succeeded for the *tert*-butylallenes **13a/b** only. In the case of the methylallene **13c** the cleavage was accompanied by hydrogenation of the allene. The mechanism of this reaction is discussed. Cleavage of the *tert*-butyl ester group in **13d** and **e** was readily achieved with ether/sulfuric acid.

Die Synthese der ersten Vertreter von 1,2,3,4-Pentatetraendicarbonsäure-Derivaten durch doppelte Wittig-Reaktion des Kohlensuboxids<sup>2)</sup> veranlaßte uns, als Alternative einen stufenweisen Aufbau des Kumulengerüsts anzustreben, der, neben besseren präparativen Aussichten, die Möglichkeit bot, auch zu unsymmetrisch substituierten Pentatetraenen zu gelangen.

In der zweistufigen C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Reaktion muß als Zwischenstufe das Derivat **1** des Butatrienons<sup>3)</sup> auftreten, das unter den Reaktionsbedingungen offensichtlich so stabil ist, daß auch die zweite Wittig-Reaktion im präparativen Maßstab erfolgen

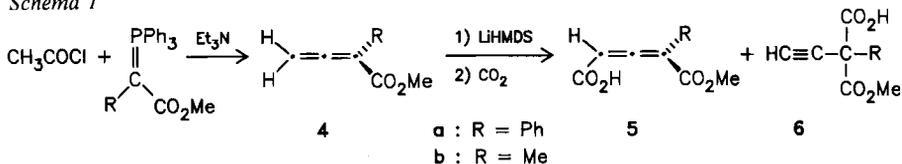
kann. Ein einfacher Zugang zum Kumulenon **1** und damit zu Pentatetraenen **2** war durch HCl-Eliminierung der 1-H-Allen-carbonylchloride **3** mit Basen zu erwarten. Da die zugehörigen 1-H-Allen-carbonsäuren unbekannt waren, mußten wir einen synthetischen Zugang erarbeiten, wobei wir zwei alternative Wege verfolgten: Die Carboxylierung von Allenestern **4** (s. Schema 1) sowie die selektive Esterspaltung von 1-H-Allen-1,3-dicarbonsäurediestern **13** (s. Schema 2).



## 1. Carboxylierung von Allenestern

Allen-carbonsäureester **4**, die durch Wittig-Reaktion aus Acetylchlorid und Methoxycarbonyl-Yliden nach *Lang* und *Hansen*<sup>4)</sup> in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden, sind in  $\gamma$ -Position mit Li-Alkylen<sup>5-7)</sup> oder besser Li-Hexamethyldisilazan (LiHMDS)<sup>8)</sup> metallierbar. Analog zur Umsetzung mit Carbonylverbindungen<sup>5,8)</sup> sollten die Lithioverbindungen sich mit  $\text{CO}_2$  carboxylieren lassen, wobei prinzipiell neben den erwünschten Allenhalbestern **5** auch die isomeren Ethinylmalonhalbester **6** entstehen können (Schema 1). Bei der Umsetzung von **4a**<sup>8)</sup> wird ausschließlich die  $\gamma$ -Position carboxyliert, so daß reines **5a** resultiert. Da dieses sich außergewöhnlich schnell zersetzte, konnte es nur spektroskopisch charakterisiert werden.

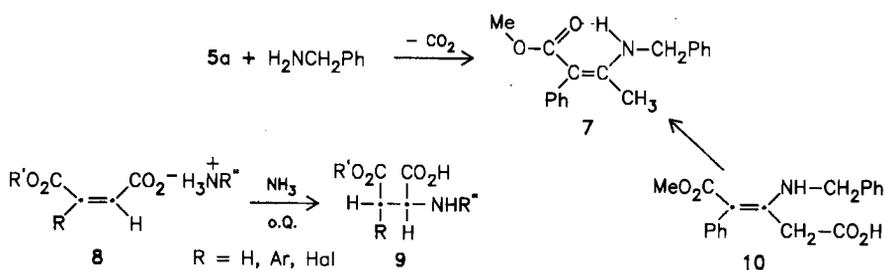
Schema 1



Der Versuch, **5a** in Form seines Benzylammoniumsalzes zu isolieren, schlug fehl. Zwar fiel auf Zugabe von Benzylamin zur verdünnten – in dieser Form stabilen – Petroetherlösung von **5a** spontan ein farbloses festes Produkt aus, doch wandelte sich dieses innerhalb 1–2 Minuten in eine honigähnliche Masse um. Daraus konnte mit 78% Ausbeute ein kristallisiertes Produkt isoliert werden, dessen Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (Elementaranalyse) sich vom erwarteten Benzylammoniumsalz durch den Verlust von  $\text{CO}_2$ , also der Carbonsäurefunktion, ableitete. Auf Grund der spektroskopischen Daten kommt dieser Verbindung die Struktur des H-verbrückten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\beta$ -Enaminesters **7** zu.

Im Primärschritt dieser Reaktion scheint eine Analogie zu der von uns an Maleinsäurehalbestersalzen **8** primärer und sekundärer Amine beobachteten „Umlagerungsreaktion“<sup>9)</sup> vorzuliegen. Die Salze wandeln sich im festen Zustand in Gegenwart von Basen (z. B.  $\text{NH}_3$ -Gas) oder auch thermisch in die entsprechenden Asparaginsäurehalbester **9** um. Im Fall des

Benzylammoniumsalzes von **5a** ist, als Folge des Amin-Angriffs auf das elektrophilste Zentrum, das Enamin **10** zu erwarten. Dessen Decarboxylierung – verständlich als vinyloger Malonsäurehalbester – führt dann zu **7**.

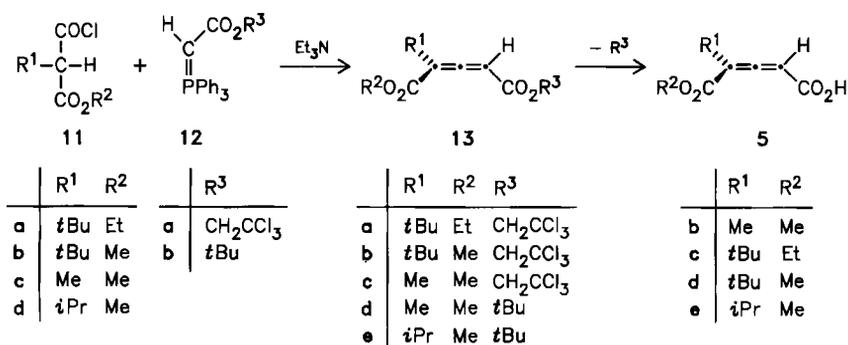


Die Carboxylierungsreaktion am 1-Methylallencarbonsäureester **4b** lieferte ein gelbliches, verhältnismäßig stabiles Öl, das nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine 2:1-Mischung des Alkins **6b** und des Allens **5b** war. Offensichtlich begünstigt die geringere sterische Wechselwirkung des Methylsubstituenten die  $\alpha$ -Carboxylierung. Es gelang nicht, die Mischung auf chromatographischem Wege aufzutrennen.

## 2. Allendicarbonsäurediester-Weg

Nach Schema 2 sollte die Wittig-Reaktion von substituierten Malonsäurehalbesterchloriden **11** mit (Alkoxy-carbonyl)methylen-Yliden **12** die Allendicarbonsäurediester **13** ergeben. Diese können dann in die gewünschten 1-H-Allendicarbonsäurehalbester **5** übergeführt werden, wenn durch die Ylid-Komponente **12** eine Estergruppe  $\text{R}^3$  als Carbonsäureschutzfunktion eingeführt wird, die sich selektiv und unter Erhalt des Allensystems abspalten läßt.

Schema 2

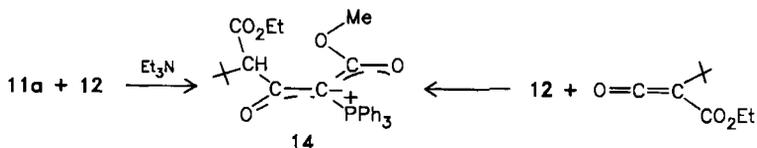


Als Esterschutzgruppen<sup>10)</sup> wurden zunächst die Trimethylsilyl- und die Tetrahydropyran-ylgruppe erprobt. In beiden Fällen erfolgte jedoch schon bei der Darstellung der Phosphoniumsalze aus den entsprechenden Bromessigsäureestern eine vollständige Abspaltung der Schutzgruppe.

Obige Bedingungen erfüllt das von *Seebach* beschriebene Ylid **12a**<sup>11)</sup> mit der von *Woodward*<sup>12)</sup> eingeführten 2,2,2-Trichlorethyl-Schutzgruppe sowie **12b** mit dem *tert*-Butoxyrest. Der Trichlorethylester läßt sich mit Zn/90proz. wäßriger Essigsäure<sup>12)</sup> oder mit Zn-Cu-Paar in THF<sup>13)</sup> spalten, während *tert*-Butylester beim Kochen mit Säuren zerfallen<sup>10)</sup>. Beide Schutzgruppen lassen sich also unter Bedingungen abspalten, unter denen die Estergruppe CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup> intakt bleibt.

Die Allendicarbonsäurediester **13a–e** konnten als stabile Verbindungen mit 45–75% Ausbeute erhalten werden, wenn zunächst äquimolare Mengen der Ylide **12** und der Säurechloride **11** in Benzol 24–72 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt werden, wobei sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag bildete. Die anschließende Behandlung mit Triethylamin bei Raumtemperatur ergab dann die gewünschte Triphenylphosphanoxid-Eliminierung. Alle Allene **13a–e** sind durch ihre charakteristischen IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und, soweit sie kristallisiert erhalten wurden (**13a–d**), durch korrekte Analysen eindeutig bestimmt. Der Diester **13e** fiel als Öl an; er ist durch seinen zugehörigen kristallisierten Halbester **5e** analytisch charakterisiert.

Führt man die Wittig-Reaktion der Säurechloride **11** und Ylide **12** unter den Bedingungen von *Lang* und *Hansen*<sup>4)</sup> durch, so erfolgt auch nach langen Reaktionszeiten und unter Rückflußbedingungen keine Triphenylphosphanoxid-Eliminierung. Als einziges Reaktionsprodukt konnte z. B. aus **11a** und [(Methoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**12**; R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) ein kristallisiertes Addukt mit ca. 46% Ausbeute erhalten werden, dem auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur des mesomeriestabilisierten Acylylids **14** zukommt. Das gleiche Addukt entstand auch bei der Umsetzung von **12** (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) mit dem aus **11a** auf getrenntem Wege hergestellten *tert*-Butyl(ethoxycarbonyl)keten<sup>14)</sup>.



Die Umsetzung von **11** mit **12** und Et<sub>3</sub>N könnte analog *Bestmann*<sup>15)</sup> als Deprotonierungsreaktion eines Phosphoniumchlorid-Primärproduktes beschrieben werden. Da die Kettenreaktion das gleiche Addukt lieferte und zum ändern, wie später noch erwähnt wird, die exakten Bedingungen von *Bestmann* (**11/12** im Molverhältnis 1:2 ohne zusätzliche Base) zur Triphenylphosphanoxid-Eliminierung führten, ist es sehr wahrscheinlich, daß in allen diesen Fällen primär Kettenbildung erfolgt. Dieses vereinigt sich mit dem Ylid zum Primäraddukt, das eine schnelle 1,3-Protonenverschiebung erleidet, die der möglichen Triphenylphosphanoxid-Eliminierung den Rang ablauft.

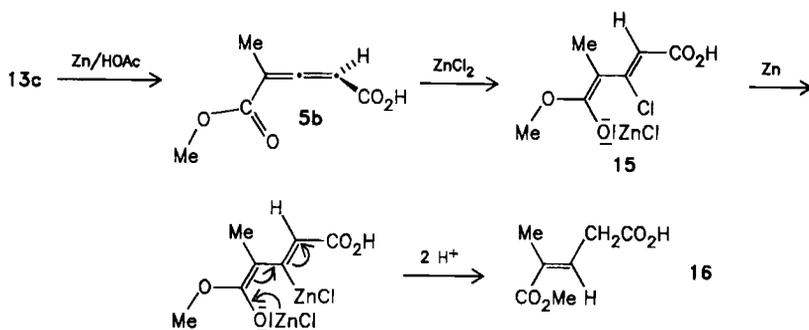
### 2.1. Abspaltung der 2,2,2-Trichlorethyl-Schutzgruppe

Im Fall der *tert*-Butyllendicarbonsäurediester **13a** und **b** gelang die Darstellung der zugehörigen Halbester **5c** bzw. **d** glatt und in guten Ausbeuten durch Zn-Spaltung in 90proz. Essigsäure. **5c** wurde als kristallisierte stabile Verbindung erhalten und ist durch seine spektroskopischen Daten und korrekte Analyse bestimmt. **5d** fiel als farbloses, stabiles Öl an, dessen Charakterisierung über sein

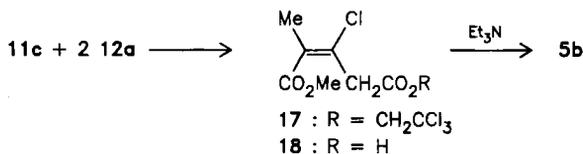
kristallisiertes Benzylammoniumsalz gelang. Dieses ist im Gegensatz zum früher beschriebenen Salz von **5a** absolut stabil, was analogen Beobachtungen für Citraconsäurehalbester-salze (**8**: R = CH<sub>3</sub>)<sup>16)</sup> entspricht.

Für den Methyl-Fall **13c** versagte die Zn-Spaltungsreaktion sowohl in 90proz. Essigsäure als auch mit Zn-Cu in wasserfreiem THF. Das Reaktionsprodukt enthielt laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum den zugehörigen Halbester **5b** nur zu 10–15%. Als Hauptprodukt konnte mit 70% Ausbeute eine kristallisierte Verbindung isoliert werden, deren analytische und spektroskopische Daten die Struktur **16** des monohydrierten Allens eindeutig bewiesen. Ähnliche bzw. analoge Folgereaktionen haben wir schon früher im Zusammenhang mit erfolglosen Darstellungsversuchen von Butatriendicarbonsäurediestern<sup>17)</sup> und Bisallen- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäurediestern<sup>18)</sup> durch Zn-Dehalogenierungsreaktionen sowie bei der Simmons-Smith-Reaktion an Butatriendicarbonsäurediestern<sup>8)</sup> beobachtet.

Die Bildung von **16** läßt sich erklären, wenn der intermediär gebildete Allenhalbester **5b** mit ZnCl<sub>2</sub> zum Chlorenolat **15** reagiert. Dieses bildet mit Zn die Zn-organische Verbindung, die zu **16** hydrolysiert.



In sehr mäßiger Gesamtausbeute ließ sich **5b** auf diesem Wege gewinnen, wenn die Wittig-Reaktion des Schemas 2 in der Variante von *Bestmann*<sup>19)</sup> durchgeführt wird (11c/12a Molverhältnis 1:2). Nach kurzen Reaktionszeiten (2–5 h)<sup>20)</sup> ließ sich neben wenig Allen **13c** ein neues Produkt mit 25% Ausbeute als farbloses Öl isolieren, dessen spektroskopische Daten und Reaktion mit Triethylamin, die zum Allendiester **13c** führte, die Struktur des Chlorpentendisäurediesters **17** nahelegte. Die Zn-Spaltung führte zu einem kristallisierten Halbester, dessen Daten die Struktur **18** und damit obige Annahme bestätigen. Beim Behandeln mit Triethylamin in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ging **18** quantitativ in den Allenhalfester **5b** über.



## 2.2. Abspaltung der *tert*-Butylgruppe

Einheitlich und im gewünschten Sinne verlief die Abspaltung der *tert*-Butylgruppe von **13d** und **e** in etherischer Lösung mit konz. Schwefelsäure. Die so mit 80–90% Ausbeute erhaltenen kristallisierten Halbesteife **5b** und **e** zeigten die erwarteten spektroskopischen und analytischen Daten.

Führte man die Umsetzung jedoch nach Lit.<sup>10)</sup> mit *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol oder auch mit Trifluoressigsäure/Benzol durch, dann erfolgte nur eine sehr langsame, von erheblicher Zersetzung begleitete Spaltung.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren Perkin Elmer 377. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian A 60 und EM 390. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WH 300 und Varian CFT 20. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Fa. Büchi nach Dr. Tottoli. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute, Universität Heidelberg.

### 1. Carboxylierungsreaktionen

**2-Phenyl-2,3-pentadiendisäure-1-methylester (5a)**: [ $\alpha$ -(Methoxycarbonyl)benzyliden]triphenylphosphoran<sup>21)</sup> wird nach Vorschrift<sup>6)</sup> mit der vierfachen Menge Triethylamin und frisch destilliertem Acetylchlorid in wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether umgesetzt. Nach SC-Reinigung (Hexan/Aceton 9:1 v:v) erhält man den 1-Phenyl-1-allencarbonsäure-methylester (**4a**) als gelbliches, sich schnell zersetzendes Öl, Ausb. 79%. In einen mit N<sub>2</sub> gespülten, absolut trockenen 250-ml-Dreihalskolben werden 4.05 g Hexamethyldisilazan in 30 ml wasserfreiem THF gegeben und in einem Trockeneis/Methanol-Bad gekühlt. Unterhalb –40°C gibt man mit einer Spritze 9.6 ml einer 2.3 M Butyllithium-Lösung in Hexan zu und rührt einige min bei –10°C, um die Bildung des Lithium-Reagenses zu vervollständigen. Anschließend kühlt man auf –78°C und tropft 3.25 g (18.6 mmol) frisch hergestellten Allenester **4a** in 20 ml wasserfreiem THF so zu, daß die Reaktionstemp. < –50°C bleibt. Anschließend rührt man noch 30 min bei –78°C und gibt dann einen zehnfachen Überschuß pulverisiertes Trockeneis zu. Die Temperatur steigt dabei auf –70°C und die Reaktionsmischung färbt sich dunkel. Nach 30 min Rühren wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung vorsichtig in 100 ml Eiswasser eingebracht. Man extrahiert zweimal mit Ether, säuert mit verd. Schwefelsäure an und extrahiert viermal mit Ether. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt **5a** als gelbes Öl, das sich sehr schnell zersetzt. Ausb. 2.92 g (72%). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.23 (s, 1H, Allen-H), 7.1–7.6 (m, 5H, Ph), 11.95 (s, 1H, HO).

**2-Phenyl-3-[(phenylmethyl)amino]-2-butensäure-methylester (7)**: Zur Lösung von 1.09 g (5.0 mmol) **5a** in 20 ml Pentan werden unter Kühlung mit Eis und unter Rühren 525 mg (5.0 mmol) Benzylamin gegeben. Es bildet sich sofort ein farbloser fester Niederschlag. Nach vollständiger Zugabe hat sich dieser in eine honigfarbene klebrige Masse verwandelt, die nach einiger Zeit erstarrt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 93°C; Ausb. 1.1 g (78%). – IR (KBr): 3280 (NH), 1640 (C=O), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.53 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.50 (d, 2H, CH<sub>2</sub>N), 7.06–7.43 (m, 10H, Ph), 9.96 (breites s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.57 (s, C=O), 160.56 (s, =C(CH<sub>3</sub>)NH), 132.29/128.83/127.90/127.37/126.88/126.10 (Aromaten-C), 97.43 (s, =C(Ph)CO<sub>2</sub>Me), 50.60 (q; OCH<sub>3</sub>), 47.31 (t; CH<sub>2</sub>N), 16.82 (q; CH<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (281.4) Ber. C 76.84 H 6.81 N 4.98 Gef. C 76.79 H 7.08 N 4.84

2-Methyl-2,3-pentadiendisäure-1-methylester (**5b**)/2-Ethynyl-2-methylmalonsäure-monomethylester (**6b**): 1-Methyl-1-allencarbonsäure-methylester<sup>4)</sup> (**4b**) wird wie oben beschrieben mit Li-Hexamethyldisilazan metalliert und mit festem CO<sub>2</sub> umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhält man mit 72% Ausb. ein farbloses Öl, laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine ca. 1:2-Mischung von **5b** (<sup>1</sup>H-NMR-Daten übereinstimmend mit denen der analysenreinen Substanz) und **6b**: <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): **5b** δ = 2.02 (d, CH<sub>3</sub>), 3.83 (s, OCH<sub>3</sub>), 5.95 (q, H-Allen), 9.90 (s, HO); **6b** δ = 1.77 (s, CH<sub>3</sub>), 2.53 (s, HC≡), 3.88 (s, OCH<sub>3</sub>), 9.90 (s, HO).

## 2. Allendicarbonsäurediester-Weg

### Ausgangsprodukte

a) *tert*-Butylmalonsäure-monoethylester-chlorid (**11a**): Der nach Cope und Hancock<sup>22)</sup> hergestellte Isopropylidenmalonsäure-diethylester wird nach Eliel und Knoeber<sup>23)</sup> mit Methylmagnesiumiodid/CuCl in den *tert*-Butylmalonsäure-diethylester übergeführt. 54 g des Diesters werden im Einhalskolben in 160 ml Ethanol gelöst, dazu werden portionsweise 14.03 g KOH in 160 ml Ethanol gegeben, und anschließend wird 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Ethanols im Wasserstrahlvak. löst man den Rückstand in wenig Wasser auf, extrahiert zweimal mit Ether, kühlt dann die wäßrige Lösung mit Eis und säuert unter Rühren durch tropfenweise Zugabe von konz. Salzsäure an (pH 2). Fünfmalige Extraktion mit Ether (je 50 ml), Trocknen der Etherauszüge (MgSO<sub>4</sub>) und Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. liefert ein zähes Öl, das im Ölpumpenvak. fraktioniert wird. Man erhält 27.15 g (58%) des *tert*-Butylmalonsäure-monoethylesters vom Sdp. 102–104°C/0.6 Torr (Lit.<sup>24)</sup> 124–127°C/4 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>), 1.18 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.23 (s, 1H, CH), 4.13 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>), 10.73 (s, 1H, HO). Das Säurechlorid **11a** wird daraus nach Newman<sup>14)</sup> mit SOCl<sub>2</sub> bei Raumtemp. hergestellt. Nach Abdestillieren des überschüssigen SOCl<sub>2</sub> i. Vak., Entfernen verbliebener Reste durch zweimaliges Versetzen mit wasserfreiem Benzol und Abdestillieren i. Vak. ist **11a** genügend rein für die folgenden Reaktionen.

Nach Newman<sup>14)</sup> kann **11a** in Benzol mit Triethylamin in das *tert*-Butyl(ethoxycarbonyl)keten übergeführt werden. Aus 13.0 g (62 mmol) **11a** werden nach fraktionierter Destillation 6.8 g Keten vom Sdp. 167–171°C/760 Torr (Lit.<sup>14)</sup> 167–172°C) als farblose Flüssigkeit erhalten (64%).

b) *tert*-Butylmalonsäure-monomethylester-chlorid (**11b**): Auf analogem Wege wird Malonsäure-dimethylester alkyliert und mit KOH/Methanol zum bisher nicht beschriebenen *tert*-Butylmalonsäure-monomethylester verseift. Farblose Kristalle vom Schmp. 54°C (Pentan). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.13 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.30 (s, 1H, Methin-H), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 10.83 (s, 1H, HO).



Daraus wird das Säurechlorid **11b** analog **11a** hergestellt.

c) *Methylmalonsäure-monomethylester-chlorid* (**11c**): Nach Organikum-Vorschrift<sup>25)</sup> wird Malonsäure-dimethylester mit Methyljodid alkyliert. Man erhält Methylmalonsäure-dimethylester in 72proz. Ausbeute als farbloses Öl vom Sdp. 81°C/12 Torr (Lit.<sup>26)</sup> 83°C/12 Torr). 14.6 g (0.10 mol) des Dimethylesters werden nach Morgan<sup>27)</sup> mit 5.61 g (0.10 mol) KOH in insgesamt 140 ml Methanol bei Raumtemp. verseift. Nach 18 h Rühren hat die Lösung pH 7–8. Nach der unter **11a** beschriebenen Aufarbeitung erhält man 10.7 g (81%) des Halbesters als zähes Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.42 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.47 (q, 1H, Methin-H), 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 9.10 (s, 1H, HO).

Das Säurechlorid wird daraus wie unter **11a** beschrieben erhalten.

d) *Isopropylmalonsäure-monomethylester-chlorid (11d)*: Nach Organikum-Vorschrift<sup>25)</sup> wird Malonsäure-dimethylester mit Isopropyliodid alkyliert. Man erhält Isopropylmalonsäure-dimethylester (77%) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 198°C/760 Torr (Lit.<sup>28)</sup> 198.2°C/758 Torr).

43.5 g (0.25 mol) des Diesters werden analog Lit.<sup>29)</sup> in 150 ml Methanol mit 14 g KOH (0.25 mol) in 200 ml Methanol 1 h bei Raumtemp. und anschließend 3 h unter Rückfluß verseift. Nach Aufarbeitung wie für **11a** beschrieben resultieren 27.5 g Isopropylmalonsäure-monomethylester (69%) als farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96/0.99 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H, diastereotope (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 2.35 (mc, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.10 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, CH—CH), 3.68 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 8.82 (s, 1H, HO).

Wie für **11a** beschrieben wird der Halbestere mit SOCl<sub>2</sub> in das Säurechlorid **11d** übergeführt, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch rein ist. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03/1.07 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H, diastereotope (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 2.47 (mc, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.58 (d, *J* = 8 Hz, CH—CH), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

e) *Triphenyl[(2,2,2-trichlorethoxycarbonyl)methylen]phosphoran (12a)*: Das Ylid wird nach Seebach und Seuring<sup>11)</sup> hergestellt. Aus 50 g Bromessigsäure-2,2,2-trichlorethylester (0.185 mol) erhält man 55.1 g (67%) farblose Kristalle (aus Essigester/Petrolether) vom Schmp. 121°C (Lit.<sup>11)</sup> 122°C).

f) *[(tert-Butoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran (12b)*: 173.2 g Bromacetylchlorid (1.1 mol) werden mit insgesamt 153 ml *tert*-Butylalkohol (1.65 mol) unter Zusatz von 88 ml wasserfreiem Pyridin (1.1 mol) in absol. Ether verestert. Nach Aufarbeitung und fraktionierter Destillation im Wasserstrahlvak. erhält man 100.8 g Bromessigsäure-*tert*-butylester (50%) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 62–63°C/14 Torr.

Eine Lösung von 136 g Triphenylphosphan (0.52 mol) in 400 ml wasserfreiem Benzol wird unter Rühren portionsweise mit 100.8 g Bromessigsäure-*tert*-butylester (0.52 mol) versetzt, wobei sich die Mischung stark erwärmt und das Phosphoniumsalz auszukristallisieren beginnt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wird das Salz abgesaugt, zweimal mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet: 219.9 g (92.3%) rohes Phosphoniumsalz.

In einem 1-l-Becherglas werden 219.9 g (0.48 mol) Phosphoniumsalz in 400 ml Methanol gelöst, und unter Rühren wird 10proz. Natronlauge so zugetropft, daß der pH-Wert ≤ 9 ist. Wenn sich der pH-Wert nicht mehr ändert, wird mit 400 ml Wasser versetzt, das ausgefallene Ylid gut abgesaugt und mehrmals gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen an der Luft erhält man 150 g (83%) farblose Kristalle (Essigester/Petrolether) vom Schmp. 152–154°C.

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>P (376.4) Ber. C 76.58 H 6.69 P 8.23 Gef. C 76.79 H 6.56 P 8.24

#### Wittig-Reaktionen

a) *Acyl-Ylid 14* = {[2-(Ethoxycarbonyl)-3,3-dimethylbutyryl](methoxycarbonyl)methylen}triphenylphosphoran: Wittig-Reaktion analog Lang und Hansen<sup>4)</sup>. In einer trockenen Apparatur werden unter N<sub>2</sub> 3.34 g (10 mmol) [(Methoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran<sup>30)</sup> (**12**: R = CH<sub>3</sub>) in 40 ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, 1.38 ml Triethylamin (10 mol) hinzugegeben und unter Rühren 1.9 g (10 mmol) des Malonhalbesterechlorids **11a** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich dabei allmählich braun. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. ist das Ylid nicht mehr nachzuweisen (DC). Die SC-Trennung (Cyclohexan/Essigester 4:1 v:v) liefert als einziges eluierbares Produkt 2.3 g (46%) **14** als farblose Kristalle (Methanol) vom Schmp. 157–158°C. — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,

$\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 1.03$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.32 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 3.17 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.20 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.98 (s, 1H, Methin-H), 7.38–8.0 (m, 15H, Ph).

$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{P}$  (504.6) Ber. C 71.41 H 6.59 P 6.14 Gef. C 71.15 H 6.51 P 5.86

b) *2-tert-Butyl-2,3-pentadiendisäure-1-ethylester-5-(2,2,2-trichlorethylester)* (**13a**): In einem trockenen Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Magnetstab, Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr wird unter  $\text{N}_2$  die Lösung von 14.1 g (68.2 mmol) frisch hergestelltem Malonhalbesterchlorid **11a** in 100 ml wasserfreiem Benzol vorgelegt und unter Rühren eine Lösung von 30.8 g **12a** (68.2 mmol) in 200 ml wasserfreiem Benzol langsam zugetropft (Dauer ca. 2 h). Die Temp. steigt dabei auf max.  $30^\circ\text{C}$  an, und allmählich bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 3 d Rühren bei Raumtemp. tropft man eine Lösung von 9.1 ml Triethylamin (68.2 mmol) in 50 ml wasserfreiem Benzol zu, wobei der Niederschlag unter Dunkelverfärbung der Reaktionsmischung in Lösung geht. Allmählich bildet sich erneut ein farbloser Niederschlag ( $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ ). Nach weiterem Rühren (1 d) bei Raumtemp. wird die dunkelbraune Reaktionsmischung etwa auf die Hälfte ihres Vol. i. Vak. eingengt, auf eine Kieselgelfiltrationssäule ( $50 \times 5$  cm) aufgetragen und mit Benzol eluiert. Als einzige Fraktion erhält man **13a**, das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. als gelbliches Öl anfällt, das bei  $-20^\circ\text{C}$  erstarrt. Farblose Nadeln (Petrolether) vom Schmp.  $40-41^\circ\text{C}$ . Ausb. 14.8–15.9 g (63–68%). – IR (KBr):  $1952\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (s + t, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 4.18 (q, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.78 (dd, 2H,  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ), 5.97 (s, 1H, Allen-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{O}_4$  (343.7) Ber. C 45.44 H 4.98 Cl 30.95 Gef. C 45.58 H 5.27 Cl 31.12

c) *2-tert-Butyl-2,3-pentadiendisäure-1-methylester-5-(2,2,2-trichlorethylester)* (**13b**): Wie für **13a** beschrieben werden 1.92 g (10 mmol) **11b** in 20 ml wasserfreiem Benzol mit 4.5 g **12a** (10 mmol) in 30 ml Benzol umgesetzt und anschließend 1.01 g Triethylamin (10 mmol) zugegeben. Nach Filtrationssäulenchromatographie erhält man 2.2 g (67%) farblose Kristalle (Pentan) vom Schmp.  $57-58^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $1950\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.76 (dd, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CCl}_3$ ), 5.86 (s, 1H, Allen-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 219.07$  (s; C-3), 164.49 (s; C=O), 114.13 (s; C-2), 94.96 (s;  $\text{CCl}_3$ ), 90.80 (d; C-4), 74.44 (t;  $\text{O}-\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ), 52.21 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 34.39 (s;  $\text{CMe}_3$ ), 29.02 (q;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_4$  (329.6) Ber. C 43.73 H 4.59 Cl 32.27 Gef. C 43.72 H 4.75 Cl 32.26

d) *2-Methyl-2,3-pentadiendisäure-1-methylester-5-(2,2,2-trichlorethylester)* (**13c**): Wie für **13a** beschrieben werden 1.61 g (10 mmol) **11c** mit 4.5 g (10 mmol) **12a** und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin umgesetzt. Farblose Kristalle (Petrolether; bei  $-20^\circ\text{C}$ ) vom Schmp.  $39-40^\circ\text{C}$ ; Ausb. 1.6 g (55%). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.97$  (d,  $J = 3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.72 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.77 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{CCl}_3$ ), 5.93 (q,  $J = 3$  Hz, 1H, Allen-H).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4$  (287.5) Ber. C 37.59 H 3.16 Cl 36.99 Gef. C 37.59 H 3.31 Cl 37.06

e) *3-Chlor-2-methyl-2-pentendisäure-1-methylester-5-(2,2,2-trichlorethylester)* (**17**): 5.0 g (30 mmol) des Säurechlorids **11e** werden in einer trockenen Apparatur unter  $\text{N}_2$  in 50 ml wasserfreiem Benzol gelöst und dazu bei Raumtemp. langsam 27.1 g (60 mmol) Ylid **12a** in 100 ml Benzol getropft (2–3 h). Nach 5 h<sup>20</sup> wird vom gebildeten kristallinen Niederschlag (6.9 g Triphenyl[(2,2,2-trichlorethoxycarbonyl)methylen]phosphoniumchlorid) abgesaugt, das Filtrat auf 1/10 seines Vol. eingengt und säulenchromatographisch (Benzol) auf Kieselgel (1 m  $\times$  3 cm) getrennt. Man erhält neben 600 mg (7%) des Allendiesters **13c** (2. Fraktion) 2.4 g (25%) farbloses Öl, dessen Struktur **17** aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [(90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.10$  (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ), 3.77 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.13 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.80 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CCl}_3$ )] und der Eliminierungsreaktion mit etherischem Triethylamin folgt.

Nach 24 h Behandeln einer kleinen Probe mit  $\text{NEt}_3$  erhält man nur den Allendiester **13c** ( $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit authent. Substanz).

f) *2-Methyl-2,3-pentadiendisäure-5-tert-butylester-1-methylester (13d)*: Wie für **13a** beschrieben, werden 7.5 g (50 mmol) **11c** mit 18.8 g (50 mmol) Ylid **12b** in insgesamt 320 ml wasserfreiem Benzol umgesetzt. Nach 12 h Rühren werden 6.91 ml (50 mmol) Triethylamin zugegeben. Nach Aufarbeitung erhält man **13d** als farblose feine Nadeln (Pentan; bei  $-20^\circ\text{C}$ ) vom Schmp.  $39^\circ\text{C}$ , Ausb. 8.0 g (75%). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47$  (s, 9H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.98 (d,  $J = 3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.83 (q,  $J = 3$  Hz, 1H, Allen-H).  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (212.3) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.40 H 7.72

g) *2-Isopropyl-2,3-pentadiendisäure-5-tert-butylester-1-methylester (13e)*: Wie für **13a** beschrieben, werden 3.76 g Ylid **12b** mit 1.8 g Säurechlorid **11d** und nach 24 h mit 1.01 g Triethylamin (10 mmol-Ansatz) umgesetzt. Man erhält als einzige Fraktion der Filtrations-SC 825 mg (44%) farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.09/1.13$  (zwei d,  $J = 7$  Hz, 6H, diastereotope  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ), 1.47 (s, 9H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.78 (mc, 1H,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.76 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.88 (d,  $J = 2$  Hz, 1H, Allen-H).

#### Esterspaltungen

a) *2-tert-Butyl-2,3-pentadiendisäure-1-ethylester (5c)*: 10.5 g (30.5 mmol) Trichlorethylester **13a** werden in 20 ml Eisessig gelöst, 2 ml Wasser werden zugefügt, und unter heftigem Rühren wird mit 2.5 g Zinkstaub versetzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion filtriert man das überschüssige Zn ab, wäscht dieses noch dreimal mit jeweils 25 ml Ether gründlich aus und extrahiert die vereinigten Filtrate dreimal mit verd. Schwefelsäure und einmal mit Wasser. Nach Trocknen ( $\text{CaCl}_2$ ) wird das Lösungsmittel i. Vak. bei  $40^\circ\text{C}$  entfernt. Es verbleiben 6.5 g eines farblosen Öls, das beim Anreiben erstarrt. Farblose derbe Kristalle (Petrolether) vom Schmp.  $93-95^\circ\text{C}$ , Ausb. 5.5 g (85%). — IR (KBr):  $1948\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (s + t, 12H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 4.14 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.80 (s, 1H, Allen-H), 9.90 (s, 1H, HO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (212.3) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.36 H 7.67

b) *2-tert-Butyl-2,3-pentadiendisäure-1-methylester (5d)*: Wie für **5c** beschrieben werden 1.65 g (5.00 mmol) **13b** in 10 ml 90proz. Essigsäure mit 1.5 g Zn gespalten. Man erhält 960 mg (97%) farbloses Öl, das bisher nicht zu kristallisieren war. Die analytische Charakterisierung erfolgte über das *Benzylammoniumsalz* von **5d**: 396 mg (2.00 mmol) **5d** werden in 20 ml Pentan/Ether (1:1 v/v) gelöst und unter Eiskühlung 214 mg Benzylamin in 10 ml Pentan zugetropft. Das Salz scheidet sich sofort als farbloser flockiger Niederschlag ab. Farblose Kristalle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan) vom Schmp.  $133^\circ\text{C}$ , Ausb. 600 mg (98%). — IR (KBr):  $2800-3100$  ( $\text{NH}^\ddagger$ ),  $1950\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.56 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.86 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 5.63 (s, 1H, Allen-H), 7.33 (m, 5H, Ph), 7.83 (s, 3H,  $\text{NH}^\ddagger$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 215.55$  (s; C-3), 170.19 (s;  $\text{CO}^-$ ), 128.79/128.49/128.31 (Aromaten-C), 111.36 (s; C-2), 96.74 (d; C-4), 51.65 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 43.56 (t;  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 33.68 (s;  $\text{CMe}_3$ ), 29.33 (q;  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_4$  (305.4) Ber. C 66.86 H 7.59 N 4.59 Gef. C 66.77 H 7.79 N 4.47

c) *2-Methyl-2-pentendisäure-1-methylester (16)*: Wie für **13a** beschrieben, wird eine Lösung von 1.4 g (4.8 mmol) Allenester **13c** in 10 ml 90proz. Essigsäure mit 1.5 g Zn gespalten. Man erhält ein farbloses Öl ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskop. ist der Allenhalbesther **5b** zu ca. 15% enthalten), das auf Zugabe von Petrolether allmählich durchkristallisiert: 570 mg (70%) farblose Kristalle (Benzol/Petrolether), Schmp.  $84-85^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 1.83$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.26 (d,  $J = 7$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.92 (t,  $J = 7$  Hz, 3-H), 9.8 (s, 1H, HO).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37 OCH<sub>3</sub> 19.62  
Gef. C 53.36 H 6.62 OCH<sub>3</sub> 19.66

d) 3-Chlor-2-methyl-2-pentendisäure-1-methylester (**18**): 2.0 g **17** (6.2 mmol) werden in 30 ml Methanol mit Zn-Cu-Paar<sup>31</sup>) unter starkem Rühren versetzt. Nach 5 min ist die Ausgangssubstanz verschwunden (DC). Man filtriert, wäscht den Rückstand mit insgesamt 60 ml Ether, arbeitet wie bei **13a** beschrieben auf und erhält **18** als farbloses Öl, das beim Anreiben erstarrt. Farblose Kristalle (Benzol/Petrolether) vom Schmp. 82–83°C, Ausb. 700 mg (59%). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.09$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CO), 10.1 (s, 1H, HO).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>4</sub> (192.6) Ber. C 43.65 H 4.71 Cl 18.41 OCH<sub>3</sub> 16.11  
Gef. C 43.81 H 4.89 Cl 18.45 OCH<sub>3</sub> 16.19

e) 2-Methyl-2,3-pentadiendisäure-1-methylester (**5b**): 300 mg des Halbesters **18** werden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit der vierfachen Menge Triethylamin bei Raumtemp. behandelt. Nach 48 h ist die Ausgangssubstanz verschwunden (DC). Das Triethylamin wird durch viermalige Extraktion mit verd. Schwefelsäure entfernt. Nach Trocknen (CaCl<sub>2</sub>) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man eine kristallisierte Masse. Farblose derbe Kristalle (Benzol/Petrolether) vom Schmp. 102–103°C. Ausb. 200 mg (82%).

7.0 g (33 mmol) des Allendiesters **13d** werden in 50 ml wasserfreiem Ether gelöst und 3 ml konz. Schwefelsäure tropfenweise zugegeben. Nach 24 h Rühren unter Rückfluß ist die Ausgangssubstanz im DC nicht mehr nachweisbar. Zur Entfernung der Schwefelsäure wird zunächst zweimal mit Wasser extrahiert und der Halbester durch viermaliges Ausschütteln mit je 20 ml gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung abgetrennt. Die vereinigten Hydrogencarbonat-Extrakte werden mit verd. Schwefelsäure angesäuert, und der gebildete Niederschlag wird in Ether aufgenommen. Nach Trocknen (CaCl<sub>2</sub>) und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt der Halbester **5b** als fester Rückstand. Nach Rekrystallisation erhält man 3.7 g (71%) Kristalle vom Schmp. 102–103°C (Misch.-Schmp. 102–103°C mit obiger Substanz).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (156.1) Ber. C 53.85 H 5.16 Gef. C 53.77 H 5.17

f) 2-Isopropyl-2,3-pentadiendisäure-1-methylester (**5e**): 800 mg (3.3 mmol) **13e** werden wie für **13d** beschrieben in 20 ml wasserfreiem Ether mit 0.4 ml konz. Schwefelsäure gespalten. Man erhält den Halbester als farbloses Öl, das bei –20°C erstarrt. Farblose Kristalle (Petrolether; bei –20°C) vom Schmp. 58–59°C, Ausb. 600 mg (98%). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.08/1.12$  (zwei d,  $J = 6.8$  Hz, 6H, diastereotope (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), 2.78 (mc, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.90 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H, 4-H), 11.0 (breites s, 1H, HO).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (184.2) Ber. C 58.59 H 6.57 OCH<sub>3</sub> 16.84  
Gef. C 58.65 H 6.83 OCH<sub>3</sub> 16.74

<sup>1)</sup> 4. Mitteil.: F. W. Nader und C.-D. Wacker, Angew. Chem. **97**, 877 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 852 (1985).

<sup>2)</sup> 5. Mitteil.: F. W. Nader und A. Brecht, Angew. Chem. **98**, 105 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 93 (1986).

<sup>3)</sup> L. Farnell und L. Radom, J. Am. Chem. Soc. **106**, 25 (1984).

<sup>4)</sup> R. W. Lang und H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta **63**, 438 (1980).

<sup>5)</sup> X. Creary, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7632 (1977).

<sup>6)</sup> J. C. Clinet und G. Linstrumelle, Synthesis **1981**, 875.

<sup>7)</sup> L. Brandsma und H. D. Verkruisse in Synthesis of Acetylenes, Allenes, and Cumulenes, 1. Aufl., S. 7, Elsevier Scient. Publ., Amsterdam 1981.

- <sup>8)</sup> C. D. Wacker, Dissertation, Univ. Heidelberg 1985.
- <sup>9)</sup> F. W. Nader, bisher unveröffentlichte Resultate.
- <sup>10)</sup> R. Sustmann und H.-G. Korth in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 1. Aufl., Bd. EV/1, S. 496, Thieme, Stuttgart 1985.
- <sup>11)</sup> B. Seebach und D. Seuring, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 2066.
- <sup>12)</sup> R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gosteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan und H. Vorbrüggen, J. Am. Chem. Soc. **88**, 852 (1966).
- <sup>13)</sup> J. L. Isidor und R. M. Carlson, J. Org. Chem. **38**, 554 (1973).
- <sup>14)</sup> M. S. Newman und E. A. Zneck, J. Org. Chem. **27**, 1436 (1962).
- <sup>15)</sup> H. J. Bestmann in Neuere Methoden der Organischen Chemie, Bd. V, S. 11, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- <sup>16)</sup> D. H. Reichert, Dissertation, Univ. Heidelberg 1980.
- <sup>17)</sup> C.-D. Wacker, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1980; 3,4-Dibrommuconsäure-dimethylester liefert bei der Zn-Debromierungsreaktion 48% 3-Hexin-1,6-dicarbonsäure-dimethylester bzw. bei der Aufarbeitung mit D<sub>2</sub>O [2,5-D<sub>2</sub>]-3-Hexin-1,6-dicarbonsäure-dimethylester.
- <sup>18)</sup> F. W. Nader, bisher unveröffentlichte Resultate. Die Zn-Dehalogenierung von 2,2,2',2'-Tetrabrom-3,3'-dimethyl-1,1'-bicyclopropyl-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (s. K. Kratzat, F. W. Nader und T. Schwarz, Angew. Chem. **93**, 611 (1981)) ergibt kein Bisallen, sondern ausschließlich isomere 2,4,6-Octatrien-1,8-disäure-dimethylester.
- <sup>19)</sup> H. J. Bestmann und H. Hartung, Chem. Ber. **99**, 1198 (1966).
- <sup>20)</sup> Läßt man die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemp. rühren, so kann der Allendiester **13c** mit 66% Ausbeute als einziges Reaktionsprodukt isoliert werden. Das Ylid ist offensichtlich nicht basisch genug, um aus dem Säurechlorid **11c** das Keten zu erzeugen.
- <sup>21)</sup> A. Padwa, J. Smolanoff und A. Tremper, J. Org. Chem. **41**, 543 (1976).
- <sup>22)</sup> A. C. Cope und E. M. Hancock, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2901 (1938).
- <sup>23)</sup> E. L. Eliel und Sr. M. C. Knoeber, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3457 (1968).
- <sup>24)</sup> D. S. Breslow, E. Baumgarten und C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1287 (1944).
- <sup>25)</sup> Organikum, 15. Aufl., S. 600, VEB-Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- <sup>26)</sup> Lit.<sup>25)</sup>, S. 588.
- <sup>27)</sup> G. T. Morgan und E. Walton, J. Chem. Soc. **1933**, 1066.
- <sup>28)</sup> F. C. B. Marshall, J. Chem. Soc. **1931**, 2337.
- <sup>29)</sup> E. J. Corey, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5903 (1952).
- <sup>30)</sup> O. Isler, H. Gutmann, M. Montafon, R. Ruegg, C. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta **40**, 1242 (1957).
- <sup>31)</sup> G. F. Hennion und J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1964 (1949).

[206/85]