

Chemie der Kumulene, 7¹⁾

Synthese von 1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dicarbonsäure-Derivaten durch Wittig-Reaktion mit 1-H-Allen-1,3-dicarbonsäuremonoesterchloriden

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 1-H-Allen-1,3-dicarbonsäuremonoesterchloride **13a/b** lassen sich als Vorstufe von Derivaten des 1,2,3-Butatrienons durch Wittig-Carbonylolefinierung in die 1-*tert*-Butyl-5-phenyl-1,2,3,4-pentatetraen-1,5-dicarbonsäurediester **15a–d** überführen. Die Abspaltung der *tert*-Butoxygruppe in **15c** ermöglichte den Zugang zu stabilem, kristallisiertem **15e**, dem ersten Derivat der Pentatetraencarbonsäure.

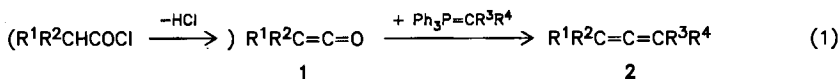
Chemistry of Cumulenes, 7¹⁾

Synthesis of Derivatives of 1,2,3,4-Pentatetraene-1,5-dicarboxylic Acid Derivatives via Wittig Reaction with 1-H-Allene-1,3-dicarboxylic Monoester Chlorides

The 1-H-allene-1,3-dicarboxylic monoester chlorides **13a/b** as precursors of derivatives of the 1,2,3-butatrienone can be transformed to 1-*tert*-butyl-5-phenyl-1,2,3,4-pentatetraene-1,5-dicarboxylic diesters **15a–d** via Wittig carbonyl olefination. Cleavage of the *tert*-butoxy group in **15c** allowed access to the stable, crystalline **15e**, the first derivative of pentatetraencarboxylic acid.

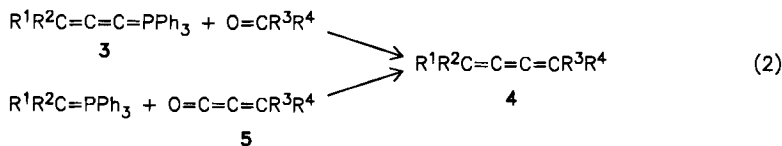
In der Reihe der Kumulene nehmen die 1,2,3,4-Pentatetraene, bedingt durch die Schwierigkeiten im synthetischen Zugang, eine gewisse Sonderstellung ein. Ihre ersten beiden Vertreter konnten 1964 von *Kuhn* und *Fischer*²⁾ hergestellt und in ihren Eigenschaften untersucht werden³⁾. Seitdem ist die Reihe durch einige wenige aryl- und alkylsubstituierte Vertreter^{4–6)} erweitert worden. Ihre interessanten stereochemischen Eigenschaften dokumentiert die erste Enantiomerentrennung des 1,5-Di-*tert*-butyl-1,5-diphenyl-1,2,3,4-pentatetraens von *Jochims* und Mitarbb.⁷⁾

Einen synthetischen Zugang zu dieser Verbindungsklasse bietet prinzipiell die Wittig-Reaktion, die äußerst erfolgreich bei der Synthese von Allenen^{8–10)}, aber auch von Butatrienen^{11,12)} angewandt wurde. Das hier zugrunde liegende Syntheseprinzip basiert auf einer Überführung eines Heterokumulens – auch in Form

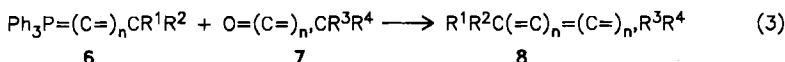


einer geeigneten Vorstufe – in ein C-Kumulen durch Carbonylolefinierung. So werden nach Gleichung (1) Ketene 1 als solche^{8,13}, oder in Form ihrer α -H-Carbonsäurechlorid-Vorstufe^{14,15}, durch einfache Ylide in Allene 2 übergeführt.

Nach Gleichung (2) liefern kumulierte Ylide 3 mit Ketonen Butatriene 4^{11,12}, die umgekehrt auch aus einfachen Yliden mit dem Kumulenon 5, einem Propadienonderivat, entstehen können¹⁶.



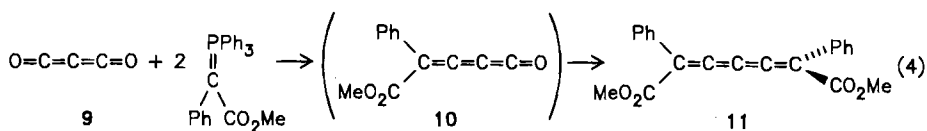
Die Verallgemeinerung dieses Kumulensynthesepinzips ist in Reaktionsgleichung (3) wiedergegeben.



Die Reste R^1 – R^4 können neben Alkyl- oder Aryl- auch funktionelle Gruppen wie Carbonsäureester repräsentieren.

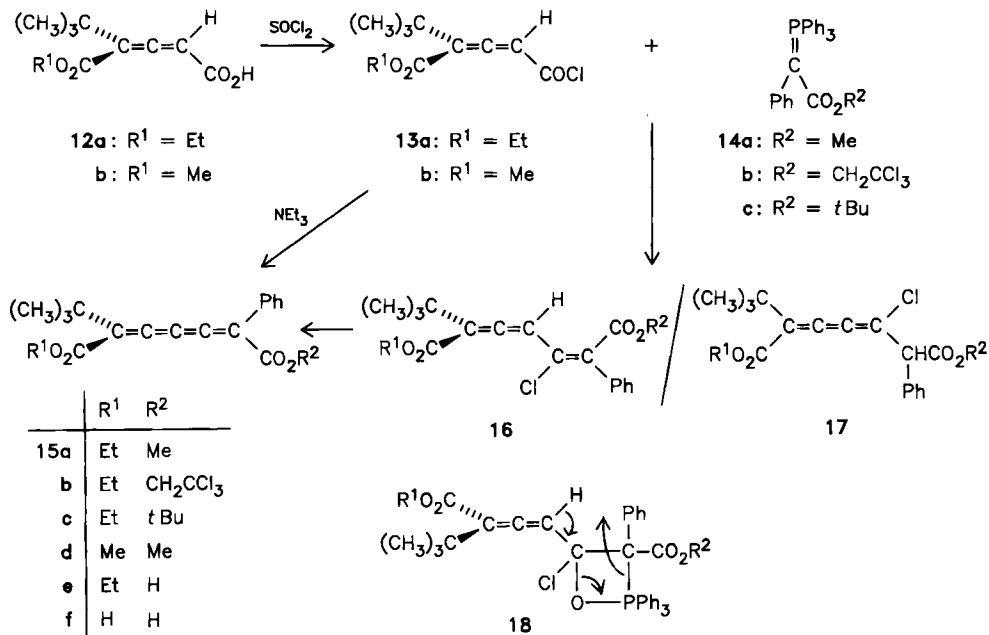
Nach Gleichung (3) sollten Pentatetraene aus einfachen Yliden 6 ($n = 0$) resultieren, wenn als Carbonylkomponente Derivate des Butatrienons 7 ($n' = 3$) eingesetzt werden.

Die Realisierbarkeit dieses Konzeptes ist von uns kürzlich¹⁷) durch Wittig-Reaktion des Kumulendions Kohlenstoffdioxid (9) bestätigt worden. Dieses muß nach Reaktionsgleichung (4) intermediär das Butatrienonderivat 10 bilden. Unter den Reaktionsbedingungen ist 10 offensichtlich so stabil, daß die zweite Wittig-Reaktion in beträchtlichem Ausmaß unter Bildung des symmetrisch substituierten Pentatetraens 11 erfolgen kann (Ausbeute bis zu 46%).



Als Ausgangsverbindungen für Butatrienonderivate 7 ($n' = 3$) kamen u. a. 1-H-Allencarbonsäurechloride in Betracht, die in Analogie zur klassischen Ketensynthese¹⁸) mit Basen unter HCl-Eliminierung reagieren mußten. Die Darstellung einer Reihe von 1-H-Allen-1,3-dicarbonsäuremonoester 12¹⁾ ermöglichte es, im Sinne der Reaktionsgleichung (3) die Synthese unsymmetrisch substituierter Pentatetraendicarbonsäure-Derivate in Angriff zu nehmen. Da von der *tert*-Butylgruppe ein Stabilisierungseffekt für das Pentatetraensystem zu erwarten war, wurden primär die Reaktionen der *tert*-Butyllallene 12a und b untersucht. Diese ließen sich mit Thionylchlorid bei Raumtemperatur in ihre Carbonsäurechloride 13 über-

führen, die genügend rein waren ($^1\text{H-NMR}$), um damit sofort anschließend die Wittig-Reaktion durchzuführen. Zum Einsatz kamen die Ylide **14a–c**, wobei **14b,c** die bereits früher¹⁾ erfolgreich eingesetzten Carbonsäureschutzfunktionen enthalten, deren selektive Abspaltung den Zugang zu Pentatetraencarbonsäuren ermöglichen sollte.



Die Umsetzungen lieferten unter den optimierten Bedingungen der Kohlenstoffoxidreaktion¹⁷⁾ (Raumtemperatur, $c < 0.01$ M, Lösungsmittel Benzol) die gewünschten 1-*tert*-Butyl-5-phenyl-1,2,3,4-pentatetraen-1,5-dicarbonsäurediester **15a–d** als blaß- bis tiefgelbe kristallisierte Verbindungen in Ausbeuten von 50–75% (s.u.). Sie sind durch ihre analytischen Daten sowie die IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren eindeutig charakterisiert. Die ^{13}C -Daten für das Kumulensystem werden in Tab. 1 mit Literaturdaten verglichen.

Führte man die Wittig-Reaktion von **13a** mit **14a** analog den Bedingungen der Allensynthese von Lang und Hansen¹⁵⁾ durch, so trat in erheblichem Maße Polymerisation ein. Die Reaktionslösung war tiefdunkelrot. Die Filtrationssäulenchromatographie ergab das Tetraen **15a** nur mit 25–35% Ausbeute.

Die besten Ausbeuten wurden erzielt, wenn, wie bei der Synthese der den Allenen **12** zugrunde liegenden Allendicarbonsäurediester¹⁾ zunächst äquimolare Mengen Ylid **14** und Säurechlorid **13** umgesetzt wurden. Nach 12–16 h war die Triphenylphosphanoxid-Eliminierung beendet. Es hatte sich eine blaßgelbe Substanz gebildet, die bei Zugabe von Triethylamin unter Abscheidung von Et_3NHCl zum Tetraen **15** als einzigem nachweisbaren Reaktionsprodukt reagierte.

Das Zwischenprodukt, das Chlor enthält, und für das prinzipiell die Strukturen **16** oder **17** in Betracht kommen, ließ sich in verdünnter Lösung (Reaktion **13a/14a**) durch Filtra-

tionssäulenchromatographie rein erhalten. Beim Behandeln mit Triethylamin ging es quantitativ in das Pentatetraen **15a** über. Beim Versuch der Isolierung trat – auch unter schonenden Bedingungen – schnelle Zersetzung ein, so daß seine spektroskopische Charakterisierung nicht gelang. Ein Versuch mit optisch aktivem Allenhalbester **12a**, gewonnen durch Racematspaltung mit Chinin analog *Kresze et al.*¹⁹⁾, führte zu einer optisch inaktiven Lösung der Zwischenstufe **16/17**. Da die Chiralität des Allens im Zuge der Umwandlung von **12a** in **16** nicht beeinträchtigt werden sollte, ist dieses Ergebnis nur konform mit der Butatrienstruktur **17**. Diese läßt sich durch eine im Primäraddukt **18** simultan mit der Triphenylphosphanoxid-Eliminierung erfolgende 1,3-Protonenverschiebung rationalisieren.

In einem Versuch wurde das Säurechlorid **13a** in verdünnter Lösung zunächst mit äquimolaren Mengen Triethylamin behandelt. Unter starker Rotverfärbung erfolgte innerhalb einer Stunde quantitative HCl-Eliminierung. Daß sich hierbei das Butatrienon **10** bildete, das bei genügender Verdünnung einige Tage haltbar ist, zeigte die Bildung des Tetraens **15a** (25–30% Ausbeute), als nach 24 h das Ylid **14a** zugegeben wurde.

Die Tetraendiester **15a–d** erwiesen sich als bedeutend stabiler als die Diphenylverbindung **11**. Sie sind als kristallisierte Verbindungen bei Raumtemperatur auch an der Luft einige Monate haltbar. Auch als Öle, wie sie bei der Isolierung zunächst anfallen, lassen sie sich einige Zeit handhaben, so daß die zeitraubende Aufarbeitung, wie sie für **11** notwendig war¹⁷⁾, entfallen kann. Beim längeren Stehenlassen konzentrierter Lösungen oder auch beim Erwärmen der Kristalle trat Veränderung ein, die im Fall des 2,2,2-Trichlorethylesters **15b** zur Bildung definierter und isolierbarer Dimerisierungsprodukte²⁰⁾ führte.

Wie **11** sind die Tetraendiester **15a–d** äußerst reaktiv gegenüber Nucleophilen, so daß auch hier die basische Esterhydrolyse (an **15a**) nur Zersetzungsprodukte ergab. Der Versuch, die 2,2,2-Trichlorethylgruppe in **15b** mit Zn/90proz. Essigsäure²¹⁾ bzw. Zn-Cu/THF²²⁾ abzuspalten, scheiterte ebenfalls. Zum einen erfolgte eine Zerstörung des Tetraens, wohl auf analogem Wege wie für entsprechende Allenester beobachtet¹⁾, zum andern erwies sich das Tetraen als nicht stabil in Essigsäure.

Erfolgreich verlief die Spaltung der *tert*-Butylestergruppe in **15c** mit etherischer Schwefelsäure. Sie lieferte den stabilen Pentatetraenhalbester **15e**, dessen Struktur durch die analytischen und spektroskopischen Daten (s. auch Tab. 1) eindeutig abgesichert ist. Im Gegensatz zu den Diestern ist der Halbester **15e** thermisch so stabil, daß er aus siedendem Cyclohexan umkristallisiert werden kann. Auch seine Neigung zur Reaktion mit Nucleophilen ist deutlich schwächer, so daß die schonende basische Hydrolyse hier nicht, wie z. B. bei **15a**, zur ausschließlichen Bildung rotgefärbter Zersetzungsprodukte führte. Aus der wäßrigen Phase konnte mit 60–70% Ausbeute eine blaßgelbe kristallisierte Carbonsäure isoliert werden. Diese besaß jedoch nicht die erwartete Struktur der Tetraendicarbonsäure **15f**. Die analytischen und spektroskopischen Daten sprechen vielmehr für eine Struktur, die sich aus **15f** durch Dimerisierung und partielle Decarboxylierung ableitet.

Spektroskopische Eigenschaften

Alle Tetraene **15a–e** zeigen im IR eine schwache bis mittelstarke Kumulenebande bei 2045–2060 cm⁻¹ in Übereinstimmung mit Literaturdaten für tetra-

substituierte Alkyl/Aryl-Pentatetraene⁵⁾, während alkylsubstituierte eine höherfrequente Absorption zeigen⁶⁾ (2062–2078 cm⁻¹).

Die ¹H-NMR-Spektren weisen als Charakteristikum eine deutliche Tieffeldverschiebung (0.3–0.4 ppm) der Signale von *o*-H der Phenylsubstituenten, wie sie auch bei den entsprechenden Butatriendicarbonsäurederivaten²³⁾ festgestellt wurde, auf. Diese Aufspaltung verschwindet bei Zerstörung des Kumulensystems (z. B. durch Oxidation). Die Chiralität des Tetraens **15** führt beim Trichlorethylester **15b** zu einer Aufspaltung des Signals dieser Methylengruppe durch die geminale Kopplung ($J_{AB} = 12.6$ Hz, $\Delta\nu = 8$ Hz) der beiden diastereotopen Protonen.

Die ¹³C-Daten des Kumulensystems werden in Tab. 1 mit einigen Literaturdaten verglichen. Da die Zahl der bisher literaturbekannten Vertreter gering war, ist bisher keine systematische Diskussion der Substituenteneinflüsse auf das Pentatetraensystem möglich gewesen²⁴⁾.

Tab. 1. Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von Pentatetraenen $R^1R^2C^{\alpha}=C^{\beta}=C^{\gamma}=C=CR^3R^4$

	$C_{\alpha}/C_{\alpha'}$	$C_{\beta}/C_{\beta'}$	C_{γ}
$R^1 = R^3 = H,$ $R^2 = R^4 = tBu$ ⁶⁾	113.3	170.7	123.1
$R^1 = R^3 = Ph,$ $R^2 = R^4 = tBu$ ^{5a)}	120.2	173.63	124.14
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Ph$ ²⁵⁾	117.77	181.61	119.25
11	a)	189.75	a)
15a	117.23/120.83	187.23/184.82	106.94
15b	117.45/121.07	188.17/184.82	105.89
15d	116.81/120.77	187.37/184.44	107.04
15e	117.57/120.75	188.35/185.11	106.41

a) Eine eindeutige Zuordnung war nicht möglich, da sich **11** im Laufe der Messung partiell zersetzte.

Die für Pentatetraene charakteristische Absorption des β/β' -C-Atoms ist gegenüber den reinen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 6–16 ppm deutlich zu tieferem Feld verschoben, ein Effekt, der wohl auf die elektronische Wirkung der Carboxylfunktion zurückzuführen ist. Das zum β -C der Tetraene vergleichbare zentrale C der Allene²⁴⁾ weist ähnliche substituentenabhängige Verschiebungseffekte auf.

Während die chemische Verschiebung für die α/α' -C-Atome mehr oder weniger im Bereich der Kohlenwasserstofftetraene liegen, ist für das zentrale C (C_{γ}) von **15** eine beträchtliche Hochfeldverschiebung (nahezu 20 ppm) zu konstatieren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 377. — ¹H-NMR (CDCl₃): Varian A 60 und EM 390. — ¹³C-NMR (CDCl₃): Bruker HX 360 und Varian CFT 20. — Schmelzpunkte (nicht korrigiert).

Fa. Büchi nach Dr. Tottoli. — Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute, Universität Heidelberg.

Ylide

Das Ylid **14a** wurde nach Lit.-Vorschrift²⁶⁾ erhalten.

Triphenyl[α -(2,2,2-trichlorethoxycarbonyl)benzyliden]phosphoran (14b): Aus 244 g Bromphenylacetylchlorid, 156.5 g 2,2,2-Trichlorethanol und 82.8 g wasserfreiem Pyridin (1.05-mol-Ansatz) in wasserfreiem Ether erhält man nach der üblichen Aufarbeitung 309.8 g (85.4%) Bromphenylelessigsäure-2,2,2-trichlorethylester, der für die folgende Umsetzung genügend rein (¹H-NMR) ist. 309.8 g (0.89 mol) des Esters werden mit 234.2 g (0.89 mol) Triphenylphosphan in 800 ml wasserfreiem Benzol bei Raumtemp. umgesetzt. Nach 16 h hat sich eine zähe farblose Masse gebildet. Das Lösungsmittel wird dekantiert, und 400 ml Essigester werden zugegeben. Beim Reiben kristallisiert das Phosphoniumsalz. Kristalle aus Methylenechlorid/Essigester, Ausb. 404.5 g (74.7%). — ¹H-NMR (60 MHz): δ = 4.77 (q, 2H, CH₂CCl₃), 7.00–8.43 (m, 20H, Ph), 8.75 (d, 1H, CH–PPh₃).

4.2 g (7.95 mmol) dieses Salzes werden in 50 ml Methanol gelöst und 3.18 g 10proz. NaOH so zugegeben, daß der pH-Wert unter 10 bleibt. Anschließend verdünnt man mit 50 ml Wasser und saugt den gebildeten Kristallbrei scharf ab. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser wird an der Luft getrocknet. Farblose Kristalle (Essigester) vom Schmp. 200–201°C, Ausb. 2.52 g (60%). — ¹H-NMR (60 MHz): δ = 4.58 (s, 2H, CH₂CCl₃), 6.80–8.10 (m, 20H, Ph).

C₂₈H₂₂Cl₃O₂P (527.8) Ber. C 63.71 H 4.20 Cl 20.15 P 5.87
Gef. C 63.64 H 4.10 Cl 20.15 P 5.69

[α -(tert-Butoxycarbonyl)benzyliden]triphenylphosphoran (14c): 290.2 g (1.24 mol) Bromphenylacetylchlorid werden in einem trockenen 2-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler, der ein CaCl₂-Trockenrohr trägt, in 600 ml wasserfreiem Ether gelöst. Dazu wird eine Mischung von 98.1 g wasserfreiem Pyridin und 91.9 g (1.24 mol) *tert*-Butylalkohol in 200 ml Ether so getropft, daß der Ether leicht siedet. Anschließend versetzt man noch zusätzlich mit 45.9 g (0.62 mol) *tert*-Butylalkohol und kocht 2 h unter Rückfluß. Das ausgefallene Pyridinhydrochlorid saugt man ab, wäscht es noch zweimal mit je 150 ml Ether und extrahiert die vereinigten Filtrate zweimal mit je 100 ml Wasser, einmal mit 100 ml verd. H₂SO₄, zweimal mit je 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und einmal mit 100 ml Wasser. Nach Trocknen (MgSO₄) wird der Ether im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvak. fraktioniert destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 117–118°C/0.6 Torr, 191.2 g (57%). — ¹H-NMR (60 MHz): δ = 1.43 (s, 9H, CH₃), 5.32 (s, 1H, CHBr), 7.3–7.8 (m, 5H, Ph).

Zu einer Lösung von 191.2 g Bromphenylelessigsäure-*tert*-butylester in 400 ml wasserfreiem Benzol gibt man 183 g Triphenylphosphan (0.7-mol-Ansatz) und läßt 16 h bei Raumtemp. rühren. Der gebildete farblose Niederschlag wird abgesaugt, zweimal mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. an Phosphoniumsalz 298.8 g (77%).

In einem 1-l-Becherglas werden unter Rühren 298.8 g (0.56 mol) des Phosphoniumsalzes in 350 ml Methanol gelöst und 240 g 10proz. NaOH so zugetropft, daß der pH-Wert nicht über 10 steigt. Nach erfolgter Zugabe verdünnt man mit 300 ml Wasser, saugt das ausgefallene Ylid ab und trocknet i. Vak. über KOH. Man erhält 183.2 g (72.4%) blaßgelbe Kristalle (Essigester) vom Schmp. 151–152°C.

C₃₀H₂₈O₂P (452.5) Ber. C 79.62 H 6.46 P 6.84 Gef. C 79.42 H 6.25 P 6.95

2-tert-Butyl-4-(chlorcarbonyl)-2,3-butadiensäure-ethylester (13a): 2.12 g (10 mmol) des Allenhalbesters **12a**¹⁾ werden in einem 50-ml-Rundkolben, der einen Gasblasenzähler trägt, in 4 ml frisch destilliertem SOCl₂ unter Rühren gelöst. Mit kurzer Verzögerung tritt Gasent-

wicklung ein (eventuell muß dies durch kurzes Erwärmen mit einem Heißluftfön initiiert werden). Bei Raumtemp. wird nun so lange gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 2–3 h). Zur Vervollständigung der Reaktion wird zu diesem Zeitpunkt jeweils kurz mit dem Heißluftfön erwärmt, wobei die Temp. 30°C aber nicht überschreiten sollte. Im Vak. wird das überschüssige SOCl₂ entfernt, wobei letzte Spuren durch zweimaliges Abdampfen im Rotavapor mit je 10 ml Cyclohexan entfernt werden. Man erhält das Säurechlorid **13a** als blaßgelbes Öl, das, wenn die Temperaturbedingungen eingehalten werden, eine klare Cyclohexanlösung ergibt. — ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.27 (t, 3H, CH₃CH₂), 1.31 (s, 9H, (CH₃)₃C), 4.22 (q, 2H, OCH₂), 6.14 (s, 1H, Allen-H).

2-tert-Butyl-4-(chlorcarbonyl)-2,3-butadiensäure-methylester (13b). Wie oben beschrieben werden 1.98 g (10 mmol) des Allenhalbesters **12b**¹⁾ mit 4 ml SOCl₂ umgesetzt. Ausb. quantitativ, gelbliches Öl. — ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.28 (s, 9H, (CH₃)₃C), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 6.07 (s, 1H, Allen-H).

Wittig-Reaktionen

2-tert-Butyl-6-phenyl-2,3,4,5-heptatetraendisäure-1-ethylester-7-(2,2,2-trichlorethylester) (15b): In einem trockenen 250-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr sowie Magnetrührer werden unter N₂ im schwachem N₂-Strom 5.3 g Ylid **14b** (10 mmol) in 120 ml wasserfreiem Benzol gelöst und dazu unter Rühren 10 mmol frisch hergestelltes Säurechlorid **13a** in 40 ml wasserfreiem Cyclohexan getropft. Die Lösung färbt sich dabei schwach gelb. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung von 1.01 g (10 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 20 ml Cyclohexan zugetropft, wobei die Farbe nach tiefgelb umschlägt und sich allmählich ein farbloser Niederschlag (Et₃NHCl) bildet. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird vom Niederschlag abgesaugt und die klare, gelbe Reaktionslösung auf eine Kieselgelfiltrationssäule (30 × 2.5 cm) aufgetragen und mit Benzol eluiert. Als einzige Fraktion werden 300 ml gelbes Eluat erhalten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält ein tiefgelbes Öl, das beim Anreiben erstarrt. Zitronengelbe Kristalle (wenig Petrolether; bei –20°C) vom Schmp. 82–83°C, die am Licht und an der Luft bei Raumtemp. stabil sind. Ausb. 2.33 g (52.5%). — IR (KBr): 2045 cm⁻¹ (C=C=C=C=C). — ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.31 (s + t, 12H, (CH₃)₃C + CH₃CH₂), 4.23 (q, 2H, OCH₂CH₃), 4.93 (dd, 2H, CH₂CCl₃), 7.27–7.57 (m, 3H, *m*- und *p*-Aromaten-H), 7.68–7.82 (m, 2H, *o*-Aromaten-H). — ¹³C-NMR (22.63 MHz): δ = 188.17/184.82 (s; C_β/C_β-Kumulen), 163.69/163.20 (s; C=O), 131.41 (s; quart. Aromaten-C), 128.64/128.86/127.30 (d; tert. Aromaten-C), 121.07/117.45 (s; C_α/C_α-Kumulen), 105.89 (s; C_γ-Kumulen), 94.73 (s; CCl₃), 74.59 (t; O-CH₂CCl₃), 61.30 (t, OCH₂CH₃), 36.57 (s; CMe₃), 29.30 (q; (CH₃)₃C), 14.19 (q; CH₃CH₂).

C₂₁H₂₁Cl₃O₄ (443.8) Ber. C 58.84 H 4.77 Cl 23.97 Gef. C 57.01 H 5.01 Cl 23.80

2-tert-Butyl-6-phenyl-2,3,4,5-heptatetraendisäure-1-ethylester-7-methylester (15a): Wie oben werden 5.0 mmol des Allencarbonylchlorids **13a** mit 5.0 mmol Ylid **14a** umgesetzt. Nach der Filtrationssäule der roten Reaktionslösung erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels 1.5 g gelbes Öl, das bei –20°C erstarrt. Orangegelbe feine Nadeln vom Schmp. 47–49°C; Ausb. 900 mg (55%). Die Kristalle sind bei Raumtemp. 1–2 Wochen, bei –20°C unbegrenzt haltbar. In Lösung tritt beim mehrtägigen Stehenlassen bei Raumtemp. allmählich Zersetzung unter Rotfärbung ein. — ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.32 (s + t, 12H, (CH₃)₃C + CH₃CH₂), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 4.23 (q, 2H, OCH₂CH₃), 7.38–7.52 (m, 3H, *m*- und *p*-Aromaten-H), 7.65–7.80 (m, 2H, *o*-Aromaten-H). — ¹³C-NMR (22.63 MHz): δ = 187.23/184.27 (s; C_β/C_β-Kumulen), 165.21/164.09 (s; C=O), 132.03 (s; quart. Aromaten-C), 128.96/128.76 (d; tert. Aromaten-C), 120.83/117.23 (s; C_α/C_α-Kumulen), 106.94 (s; C_γ-Ku-

mulen), 61.28 (t; OCH₂), 52.62 (q, OCH₃), 36.53 (s; CMe₃), 29.33 (q; (CH₃)₃C), 14.24 (q; CH₃CH₂). C₂₀H₂₂O₄ (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.75 H 7.02

Zwischenstufe 16/17: (+)-2-*tert*-Butyl-2,3-pentadiendisäure-1-ethylester [(+)-12a]: Analog Kresze et al.¹⁹⁾ werden 2.12 g des racem. Halbesters 12a (10 mmol) in 20 ml Essigester mit 1.62 g (5.0 mmol) Chinin in der Siedehitze gelöst. Beim Stehenlassen über Nacht kristallisieren 1.67 g Chininsalz vom Schmp. 162–163°C aus. Zweimaliges Umkristallisieren (Essigester) verändert den Schmp. nicht. Das Salz wird in CH₂Cl₂ gelöst und das Chinin durch fünfmalige Extraktion mit verd. H₂SO₄ entfernt. Nach Trocknen (CaCl₂) und Einengen im Rotationsverdampfer erhält man 800 mg (36%) farblose Kristalle (Cyclohexan) vom Schmp. 106–107°C. [α]_D²⁰ = +70.3 (c = 2.46 in CH₂Cl₂), [α]_D²⁵ = +71.8 (c = 3 in CH₂Cl₂).

C₁₁H₁₆O₄ (212.3) Ber. C 62.25 H 7.60 Gef. C 62.46 H 7.75

Aus der Mutterlauge der Racematspaltung lassen sich 1.3 g 12a zurückgewinnen: [α]_D²⁰ = –32 (c = 2.96 in CH₂Cl₂).

Ein Ansatz mit 636 mg (+)-12a liefert nach Umsetzung des entsprechenden Säurechlorids mit äquimolaren Mengen Ylid 14a nach 12 h Rühren bei Raumtemp. eine blaßgelbe Reaktionslösung, die auf einer Filtrationssäule (20 × 1 cm) mit Benzol getrennt wird. Als einzige Fraktion erhält man ca. 120 ml gelbliches Eluat, dessen spezif. Drehung [α]_D²⁰ = 0 ist. Beim Versuch der Isolierung erhält man ein gelbes Öl, das laut DC und ¹H-NMR Zersetzungsprodukte enthält.

2-*tert*-Butyl-6-phenyl-2,3,4,5-heptatetraendisäure-dimethylester (15d): Wie oben beschrieben werden 2.1 g des Allenesters 12b (10 mmol) in das Säurechlorid 13b übergeführt. Dieses wird sofort mit 4.1 g (10 mmol) Ylid 14a (20 ml wasserfreies Cyclohexan, 30 ml Benzol) umgesetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. tropft man 1.01 g Triethylamin in 10 ml Benzol zu. Nach 24 h wird auf einer Filtrationssäule getrennt. Man erhält ca. 160 ml gelbes Eluat. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein gelbes Öl. Gelbe Kristallnadeln (aus wenig Petrolether) vom Schmp. 72°C, Ausb. 1.7 g (54%). – IR (KBr): 2050 cm⁻¹ (C=C=C=C=C). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.33 (s, 9H, (CH₃)₃C), 3.76 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 7.26–7.50 (m, 3H, *m*- und *p*-Aromaten-H), 7.62–7.80 (m, 2H, *o*-Aromaten-H). – ¹³C-NMR (22.63 MHz): δ = 187.37/184.44 (s; C_β/C_α-Kumulen), 165.06/164.41 (s; C=O), 131.87 (s; quart. Aromaten-C), 128.90/128.80/128.54 (d; tert. Aromaten-C), 120.77/116.81 (s; C_α/C_α-Kumulen), 107.04 (s; C_γ-Kumulen), 52.60/52.40 (s; OCH₃), 36.45 (s; CMe₃), 29.26 (q; (CH₃)₃C).

C₁₉H₂₀O₄ (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 73.15 H 6.59

2-*tert*-Butyl-6-phenyl-2,3,4,5-heptatetraendisäure-7-*tert*-butylester-1-ethylester (15c): Wie oben beschrieben werden 2.12 g (10 mmol) 12a in das Säurechlorid übergeführt. Dieses wird mit 4.52 g (10 mmol) Ylid 14c und 1.01 g Triethylamin umgesetzt. Nach Filtrationssäulentrennung der rötlichorangefarbenen Reaktionsmischung und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verbleiben 3.15 g gelbes, DC- und ¹H-NMR-spektroskopisch einheitliches Öl, das bei –20°C erstarrt. Hellgelbe Kristalle (Petrolether; bei –20°C) vom Schmp. 67–68°C, Ausb. 2.7 g (73%). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.30 (s + t, 12H, (CH₃)₃C + CH₃CH₂), 1.53 (s, 9H, OC(CH₃)₃), 4.23 (q, 2H, OCH₂), 7.27–7.50 (m, *m*- und *p*-Aromaten-H), 7.61–7.77 (m, 2H, *o*-Aromaten-H).

C₂₃H₂₈O₄ (368.5) Ber. C 74.97 H 7.66 Gef. C 75.54 H 7.83

2-*tert*-Butyl-6-phenyl-2,3,4,5-heptatetraendisäure-1-ethylester (15e): Eine Lösung von 1.5 g (4.1 mmol) des Tetraens 15c in 30 ml wasserfreiem Ether im 50-ml-Einhalskolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem Blasenähler wird unter Rühren mit 0.5 ml konz. H₂SO₄ ver-

setzt, 24 h bei Raumtemp. und 5 h unter Rückfluß gerührt. Die etherische Lösung²⁷⁾ wird zur Entfernung von H₂SO₄ dreimal mit Wasser extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingengt (Rotationsverdampfer). Es verbleibt ein blaßgelber, fester Rückstand. Feinkörniges, blaßgelbes Kristallpulver (Cyclohexan) vom Schmp. 141 °C (Zers.), Ausb. 900 mg (71%). — IR (KBr): 2060 cm⁻¹ (C=C=C=C=C). — ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1.29 (t, 3H, CH₃CH₂), 1.33 (s, 9H, (CH₃)₃C), 4.25 (q, 2H, OCH₂), 7.35–7.51 (m, 3H, *o*- und *m*-Aromaten-H), 7.67–7.87 (m, 2H, *o*-Aromaten-H), 9.80–10.0 (breites s, 1H, HO). — ¹³C-NMR (90.5 MHz): δ = 188.35/185.11 (s; C_β/C_γ-Kumulen), 169.82 (s; CO₂H), 164.08 (s; CO₂Et), 131.71 (s; quart. Aromaten-C), 129.12/128.92/128.62 (d; tert. Aromaten-C), 120.75/117.57 (s; C_α/C_{α'}-Kumulen), 106.41 (s; C_γ-Kumulen), 61.45 (t; OCH₂), 36.61 (s; CMe₃), 29.30 (q; (CH₃)₃C), 14.23 (q; CH₃).

C₁₉H₂₀O₄ (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 OC₂H₅ 14.42

Gef. C 72.99 H 6.58 OC₂H₅ 14.38

- ¹⁾ 6. Mitteil.: F. W. Nader, A. Brecht und S. Kreis, Chem. Ber. **119**, 1196 (1986), vorstehend.
²⁾ R. Kuhn, H. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **97**, 1760 (1964).
³⁾ H. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **97**, 2959 (1964).
⁴⁾ L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. **1965**, 2175; J. L. Ripoll und A. Thuillier, Tetrahedron **33**, 1333 (1977).
⁵⁾ ^{5a)} G. Karich und J. C. Jochims, Chem. Ber. **110**, 2680 (1977). — ^{5b)} M. v. Herrath und D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 582.
⁶⁾ A. Oostveen, C. J. Elsevier, J. Meijer und P. Vermeer, J. Org. Chem. **47**, 371 (1982).
⁷⁾ K. Bertsch, M. A. Rahman und J. C. Jochims, Chem. Ber. **112**, 567 (1979).
⁸⁾ G. Wittig und A. Haag, Chem. Ber. **96**, 1535 (1963).
⁹⁾ M. Murray in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/2a, S. 1649, Thieme, Stuttgart 1977; P. D. Landor in The Chemistry of Allenes, Bd. 1, S. 64/D. 127/S. 133, Academic Press, London 1982.
¹⁰⁾ H. Hopf in The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, S. 779, Wiley, Chichester 1980.
¹¹⁾ K. W. Ratts und R. D. Partos, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6112 (1969); G. H. Birum und C. N. Matheos, J. Org. Chem. **32**, 3554 (1967).
¹²⁾ H. J. Bestmann und G. Schmid, Tetrahedron Lett. **1975**, 4025.
¹³⁾ W. S. Wadsworth und W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1733 (1961).
¹⁴⁾ H. J. Bestmann und H. Hartung, Chem. Ber. **99**, 1198 (1966).
¹⁵⁾ R. W. Lang und H. J. Hansen, Helv. Chim. Acta **63**, 438 (1980).
¹⁶⁾ S. Fernandez, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1985.
¹⁷⁾ F. W. Nader und A. Brecht, Angew. Chem. **98**, 105 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 93 (1986).
¹⁸⁾ H. Staudinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1735 (1905); D. Borrmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. VII/4, S. 91, Thieme, Stuttgart 1968.
¹⁹⁾ G. Kresze, W. Runge und E. Ruch, Liebigs Ann. Chem. **756**, 112 (1972).
²⁰⁾ F. W. Nader und C.-D. Wacker, Publikation in Vorbereitung.
²¹⁾ R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gostelli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan und J. Vorbrüggen, J. Am. Chem. Soc. **88**, 852 (1966).
²²⁾ J. L. Isidor und R. M. Carlson, J. Org. Chem. **38**, 554 (1973).
²³⁾ F. W. Nader und C.-D. Wacker, Angew. Chem. **97**, 877 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 852 (1985).
²⁴⁾ W. Runge in Substituent Effects in Allenes and Cumulenes (R. W. Taft, Hrsg.), Bd. 13, S. 315, J. Wiley, Chichester 1981.
²⁵⁾ J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie und R. Steur, Tetrahedron Lett. **1973**, 1371.
²⁶⁾ A. Pawda, J. Smolanoff und A. Temper, J. Org. Chem. **41**, 549 (1976).
²⁷⁾ Versucht man wie üblich die Carbonsäure durch HCO₃⁻-Extraktion von neutralen Produkten abzutrennen, so erhält man ein Dreiphasensystem: etherische Phase: blaßgelb/ Mittelphase: tiefgelbes, viscoses Öl/wäßrige Phase: farblos.

[207/85]