

126. Das *s-cis*-/*s-trans*-Konformerengleichgewicht bei Allencarbonsäureestern¹⁾

von Robert W. Lang²⁾ und Hans-Jürgen Hansen

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg i. Ü.

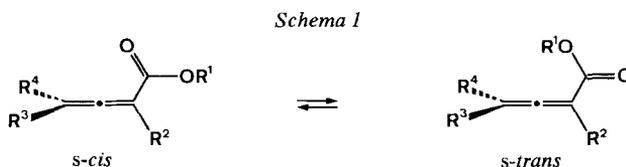
(30.IV.80)

The *s-cis*/*s-trans* Conformational Equilibrium of Allenic Esters

Summary

The following UV. and ¹H-NMR. spectroscopic investigations of the allenic compounds **1-9** (*cf. Scheme 2*) refer for the first time on a concrete experimental base to the preferred *s-trans* conformation of the allenic esters **1-6**. With an additional allenic increment of 12 nm, the well established *Woodward-Fieser* rules in UV. spectroscopy could be extended on conjugated allenic compounds for the calculation of the ($\pi \rightarrow \pi^*$)-type band position as well as for the prediction of the *s-cis*/*s-trans* conformational fraction (*cf. Scheme 1*). From ¹H-NMR. shift experiments we conclude, that even small structural changes at the molecular framework have a measurable influence on the conformational equilibrium. In contrast to the situation in similarly substituted α,β -unsaturated compounds (**14** und **15**), the allenic esters (**1** and **4**) exhibit preferentially *s-trans* conformations (*cf. Scheme 3*), but in both cases, the equilibrium is displaced toward *s-cis* conformation, when the α -position is methyl substituted (*e.g. 14* \rightarrow **15** and **1** \rightarrow **4**).

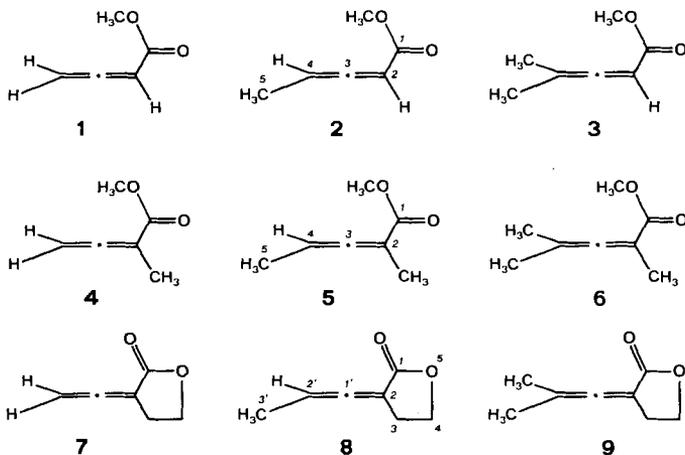
1. Einleitung. - Allgemein können zwei konjugierte Doppelbindungen, sofern es die Molekelgeometrie erlaubt, in zwei energetisch begünstigten Konformationen mit lokaler C_s -Symmetrie vorliegen, in welchen die konjugative Wechselwirkung im π -System maximal wird. Diese Auszeichnung bestimmter Konformerlagen, welche in der Regel als *s-cis*- und *s-trans*-Anordnungen beschrieben werden, lässt sich sinngemäss auf die Konjugation der Carbonyl- mit der Allenylgruppe in Allencarbonsäureestern übertragen [1] (*Schema 1*).



- ¹⁾ Teilweise vorgetragen an der Herbstversammlung der *Schweizerischen Chemischen Gesellschaft* am 20. Oktober 1979 in Bern.
²⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Freiburg i. Ü.

Die Lage des Konformerengleichgewichtes sollte sich mit verschiedenen, voneinander unabhängigen spektroskopischen Methoden feststellen lassen, und es wäre nicht allein von stereochemischem Interesse, die Faktoren, welche die Begünstigung der einen oder anderen Form verursachen, genauer zu kennen. Bei Butadienen und α,β -ungesättigten Aldehyden ist unter Normalbedingungen in der Regel die *s-trans*-Anordnung energetisch begünstigt, während α,β -ungesättigte Ketone und die den Allencarbonsäureestern strukturell am nächsten stehenden Acrylsäureester zum Teil einen beachtlichen *s-cis*-Konformeranteil aufweisen, was im wesentlichen auf die unterschiedlichen sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen in den einzelnen Verbindungstypen zurückgeführt wird (vgl. [1-3])³⁾. Eine Röntgenstrukturanalyse der Allen-1,3-dicarbonsäure zeigt, dass diese im Kristallgitter mit beiden Carbonylgruppen in der *s-trans*-Anordnung vorliegt [4], wobei die Carbonyl- und Hydroxygruppen eine synperiplanare Lage einnehmen. Nach Runge [1] (vgl. auch [5] [6]) sollen auch Allencarbonsäureester bevorzugt in der *s-trans*-Konformation vorliegen; konkrete experimentelle Befunde hierzu fehlen aber.

Wir haben bereits in früheren Mitteilungen [8] [9] darauf hingewiesen, dass unsere Resultate bei den ¹H-NMR.-spektroskopischen Untersuchungen von Allencarbonsäureestern in Gegenwart von Europium-Verschiebungsreagenzien nur unter der Annahme, dass die *s-cis*-Anordnung im Konformerengleichgewicht (vgl. Schema 1) eine nicht vernachlässigbare Rolle spiele, gut zu verstehen seien. Über eine einfache Synthese der Allencarbonsäureester 1-6 (Schema 2) haben wir erst

 Schema 2^{a)}


^{a)} Die gezeichneten Formeln (2, 5, 8) drücken nicht den Chiralitätssinn aus.

³⁾ Die Energiebarriere, die die *s-trans*- von der *s-cis*-Form trennt, scheint weder bei Allencarbonsäureestern noch bei Acrylsäureestern experimentell bestimmt noch berechnet worden zu sein. Es ist bekannt, dass sie beim Übergang vom Butadien (vgl. [2] [7]) zum Acrolein um etwa 30% abnimmt. Es ist anzunehmen, dass die *s-trans*-/*s-cis*-Rotationsbarriere beim Wechsel vom Acrolein zum Acrylsäure- bzw. Allencarbonsäureester nochmals abnimmt, da die C(1),C(2)-Bindungsordnung letzterer Verbindungen kleiner sein sollte als die des Acroleins.

kürzlich berichtet [10] (vgl. auch [8] [9]). Nach dem gleichen Verfahren gelang es uns jetzt auch die Lactone **7-9** (*Schema 2*) herzustellen, welche aufgrund ihrer Reaktivität anderweitig kaum zugänglich sein dürften⁴). Damit war es erstmals möglich, die Allencarbonsäureester **4-6** mit den entsprechenden Lactonen **7-9**, d. h. ihren fixierten Konformationsisomeren in direktem Vergleich spektroskopisch zu analysieren. Im folgenden möchten wir die Ergebnisse der UV.- und ¹H-NMR.-spektroskopischen Untersuchungen dieser Verbindungen wiedergeben.

2. UV.-spektroskopische Untersuchungen. - Für die Allenverbindungen **4-9** sind die experimentell bestimmten Absorptionsmaxima vom ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Typ in *Tabelle 1* wiedergegeben; die Zuordnung der Übergänge erfolgte aufgrund der beobachteten bathochromen Verschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels (vgl. dazu [12]).

Mit dem Wechsel von den Estern **4-6** zu den entsprechenden Lactonen **7-9** zeichnet sich eine allgemeine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 5 nm ab. Angesichts der Tatsache, dass sich die Chromophore von Allenverbindungen mit denjenigen der entsprechend substituierten Äthylenderivate vergleichen lassen (vgl. [12a] und dort zit. Lit.), dürfte eine sinngemässe Übertragung der für α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen bewährten *Woodward-Fieser-Regeln* [13] auf unsere Allenverbindungen statthaft sein. Aus den jüngsten Erfahrungen mit der Anwendung dieser Regeln [13] geht hervor, dass Änderungen der Bandenlagen in obenstehender Art nur mit einer Verschiebung des Konformerengleichgewichtes erklärt werden können. Unter der Annahme, dass in der *s-cis*-Anordnung der Lactone eine nahezu maximale Konjugation möglich ist⁵), bedeutet die Abweichung von 5 nm (bei einem *s-trans/s-cis*-Inkrement von 6 nm [13]), dass die Allencarbonsäureester **4-6** in Lösung hauptsächlich in der *s-trans*-Konformation vorliegen (*Schema 1*).

Tabelle 1. UV.-Absorptionsmaxima der Allenverbindungen **4-9** in Äthanol

	Summenformel	Mol.-Gew.	λ_{\max} [nm] ^{a)}	log ϵ
4	C ₆ H ₈ O ₂	112,13	213,5 Sch	3,87
5	C ₇ H ₁₀ O ₂	126,16	216,5	3,95
6	C ₈ H ₁₂ O ₂	140,18	216,5	3,93
7	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	218,0 Sch	3,84
8	C ₇ H ₈ O ₂	124,14	221,0	3,97
9	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,17	221,5	4,02

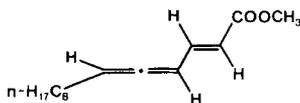
a) Sch = Schulter.

- ⁴) Das mit **7** verwandte 2-Methyliden-butanolid (**10**, Tulipalin) polymerisiert sich sehr leicht, wirkt stark alkylierend und schmerzt bei Hautkontakt sehr [11]. Die Verbindungen **7-9** sind ebenfalls stark hautreizend, verharzen in Substanz bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden, können aber in verdünnter Ätherlösung in der Kälte aufbewahrt werden.
- ⁵) Aus den Kristallstrukturdaten von Vernolepin [14] und Elephantol [15] - beide die 2-Methyliden-butanolid-Teilstruktur enthaltend - geht hervor, dass der Diederwinkel des *s-cis*- π -Systems $\leq 10^\circ$ sein muss. Aufgrund der geringeren sterischen Wechselwirkung bei Allenlactonen dürfte bei den Verbindungen **7-9** die Abweichung von der lokalen C₃-Symmetrie eher noch kleiner sein.

Die Anwendung der *Woodward-Fieser*-Regeln [13] auf Allencarbonsäureester und die damit verbundene Herleitung eines Alleninkrementes sei in den folgenden Punkten a)-d) kurz skizziert:

- Die Ausgangswerte von α, β -ungesättigten Estern (Säuren) sind gegenüber den entsprechenden Ketonen um 17 nm hypsochrom verschoben [12b], so dass diese für die *s-trans*- bzw. *s-cis*-Konformeren 192 nm und 198 nm betragen sollten (vgl. dazu [13]);
- Eine Alkylgruppe oder ein Ringrest (Fünfringlacton) in α -Position bewirkt eine bathochrome Verschiebung um 10 nm (vgl. dazu [13]);
- Aufgrund der Tatsache, dass zur Chromophor-Ebene orthogonal stehende Alkylsubstituenten keinen wesentlichen Einfluss auf die Lage des Überganges vom ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Typ ausüben [13], fällt ein Inkrement für γ -Alkylsubstituenten bei Allencarbonsäureestern ausser Betracht;
- Ein Alleninkrement von 12 nm lässt sich aus dem Vergleich der gemittelten Bandenlage bei den Allenlactonen 7-9 (220 nm; vgl. *Tab. 1*) mit dem Absorptionsmaximum von 2-Methyliden-butanolid (**10**) bei 208 nm⁶) herleiten.

Die Beispiele in *Tabelle 2* zeigen, dass in einfach alkylsubstituierten Allencarbonsäurederivaten der langwelligste Übergang vom ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Typ (in Äthanol) vorausbestimmt werden kann, und dass nachweislich bei den offenkettigen Methylestern das *s-trans*-Konformere im Gleichgewicht vorherrscht. Das Alleninkrement von 12 nm scheint allgemein anwendbar zu sein, denn auch das Absorptionsmaximum von Vinylallen ($\lambda_{\max} = 225$ nm; $\log \epsilon = 4,12$ in Äthanol [22]) lässt sich ausgehend von *trans*-1,3-Butadien (214 nm [21]) bestätigen. Das Analoge gilt für den Vergleich der *trans*-2,4-Pentadiensäure ($\lambda_{\max} = 242$ nm; $\log \epsilon = 4,39$ in Äthanol [23]) mit dem entsprechenden Allencarbonsäureester **12** ($\lambda_{\max} = 254$ nm; $\log \epsilon = 4,20$ in Äthanol [24]).

**12**

Die Genauigkeit in der Abschätzung der Lage des langwelligsten Überganges und der daraus ableitbaren, bevorzugten *s-trans*- oder *s-cis*-Konformation bei Allencarbonsäureestern (Allenlactonen) in Lösung (vgl. *Tab. 2*), bewegt sich in einem, für die Anwendung der empirischen *Woodward-Fieser*-Regeln in der UV.-Spektroskopie allgemein üblichen Fehlerbereich [13].

- ⁶) Das Lacton **10** zeigt in Methanol eine Endabsorption bei 214,5 nm ($\log \epsilon = 3,97$) (diese Arbeit); das Lacton **11** ein $\lambda_{\max} = 220$ nm ($\log \epsilon = 4,00$) [16]. Berücksichtigt man in **11** ein β -Inkrement von 12 nm [13], so ergibt sich für **10**: $\lambda_{\max} = 208$ nm, was mittels Berechnung nach a) und b) ebenfalls bestätigt wird.

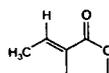
**10****11**

Tabelle 2. UV.-Spektren von Allenverbindungen $R^4(R^3)C=C=C(R^2)COOR^1$

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_{\max} [nm] ^{a)} (log ϵ)	Lit.	λ_{\max} [nm] ^{b)}	
						s-trans	s-cis
H	H	H	H	200 ^{c)}	[17]	204	210
H	H	CH ₃	H	205 (4,10)	[18]	204	210
H	CH ₃	CH ₃	H	216 (3,95)	[19]	214	220
H	C ₂ H ₅	H	H	215 (3,79)	[19]	214	220
H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	216 (3,93)	[19]	214	220
CH ₃	H	H	H	203 ^{d)}	[20]	204	210
CH ₃	CH ₃	H	H	213,5 Sch (3,87)	e)	214	220
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	216,5 (3,95)	e)	214	220
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	216,5 (3,93)	e)	214	220
	(CH ₂) ₂	H	H	218,0 Sch (3,84)	e)	-	220
	(CH ₂) ₂	CH ₃	H	221,0 (3,97)	e)	-	220
	(CH ₂) ₂	CH ₃	CH ₃	221,5 (4,02)	e)	-	220

a) Experimentelle Werte in Äthanol; Sch = Schulter.

b) Berechnete Werte mit dem Alleninkrement (vgl. Text); Wert für die bevorzugte Konformation kursiv gedruckt.

c) Endabsorption bei 210 nm (log ϵ = 3,81).

d) 192 nm (log ϵ = 4,00) in Heptan; Lösungsmittelkorrektur nach [21].

e) Vgl. Tabelle 1 und exper. Teil.

3. ¹H-NMR.-spektroskopische Untersuchungen. - ¹H-NMR.-Lanthaniden-Verschiebungsexperimente zur Konformationsanalyse sind unter der Voraussetzung, dass die Konformerlagen durch die Kontaktwechselwirkung des Verschiebungsreagenzes mit den Substratmolekeln nicht beeinflusst werden, sehr aufschlussreich (vgl. [25]). Es ist bekannt, dass eine sterische Behinderung der Koordinationsstelle in Ausnahmefällen zu diesbezüglichen Fehlinterpretationen führen kann [25] [26], aber gerade die jüngsten Erfahrungen haben gezeigt, dass die Methode allgemein auch für sehr komplexe Probleme korrekte Ergebnisse liefert [27]. Aus einer umfangreichen Untersuchung an verschiedenartig substituierten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen geht hervor, dass eine Verschiebung des s-cis-/s-trans-Konformerengleichgewichtes unter der Einwirkung von Eu(fod)₃⁷⁾ - insbesondere für diejenigen Fälle, für welche in der Literatur Vergleichswerte aus unabhängigen Bestimmungen vorliegen - vernachlässigbar klein ist [28].

7) Die in der vorliegenden Arbeit erwähnten Europium-Verschiebungsreagenzien werden mit den handelsüblichen Abkürzungen (Fa. Aldrich) bezeichnet: Eu(fod)₃ = Tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octandionato)europium(III); Eu(hfc)₃ = Tris[3-(heptafluorobutyryl)-(+)-camphorato]europium(III).

Die Bestimmung der Konformerlagen aus den ¹H-NMR.-Verschiebungsgradienten (*G*-Werte [29]), geschieht allgemein nach der *McConnell-Robertson*-Gleichung [30] und ist von *Montaudo et al.* [28] [31] für die Rotation eines konjugierten π -Systems um die C, C-Einfachbindung als Rechenprogramm ausgearbeitet worden. Der Erfolg bei der Anwendung dieser Computer-Analyse auf α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen [28] hat uns veranlasst, die *G*-Werte aus unseren Europium-Verschiebungsexperimenten an Allencarbonsäureestern (vgl. [8] [9]) in analoger Weise zur Bestimmung der *s-cis*/*s-trans*-Konformeranteile (vgl. *Schema 1*) heranzuziehen⁸⁾.

Aufgrund der vorgegebenen Molekelgeometrie⁹⁾ der beobachteten Verbindung, d.h. der Koordinaten ihrer H-Atome, errechnet das Programm MOLA [31] für eine Vielzahl von Lanthaniden-Lagen über dem Estercarbonylsauerstoffatom (vgl. *Fig. 1*) sowohl für die *s-cis*- als auch für die *s-trans*-Anordnung je einen Satz von *G*-Werten. Alle derart bestimmten Verschiebungsgradienten werden mit den spektroskopisch gemessenen Werten verglichen und bei maximaler Übereinstimmung auf die einzelnen Konformeranteile umgerechnet. Die zusätzliche Rotation der Methoxygruppe in den Allencarbonsäureestern 1-6 haben wir durch eine geringfügige Modifikation im Algorithmus des bestehenden MOLA-Programmes [31] mitberücksichtigt (vgl. *Fig. 1*).

Die Resultate dieser semiempirischen Konformationsanalysen sind zusammen mit den experimentell bestimmten *G*-Werten in *Tabelle 3* für die Verbindungen

Tabelle 3. Berechneter *s-trans*-Konformeranteil für die Allenverbindungen 1-9 in Tetrachlorkohlenstoff bei ca. 30°

Ester	Verschiebungsgradienten (<i>G</i>) ^{a)}				A.F. ^{b)}	φ ^{c)}	ω ^{c)} [°]	β ^{c)}	Anteil <i>s-trans</i> ^{d)} [%]
	OCH ₃	R-C(2)	H-C(4)	H ₃ C-C(4)					
1	12,5	14,0	je 4,5	-	0,0006	25	180	100/260	≥ 97
2	12,5	14,0	4,5	2,5	0,0033	40	170	0	95
3	12,5	14,0	-	je 2,5	0,0006	75	180	0	90
4	11,0	8,0	je 4,0	-	0,0011	65	180	160/200	95
5 ^{e)}	11,5	8,5	4,3	2,5	0,0120	65	170	180	90
6	12,0	9,0	-	je 2,5	0,0009	90	0/180	0	80
Lactone 2H	2H	H-C(2')	H ₃ C						
	-C(3)	-C(4)	-C(2)						
7	je 6,10	je 7,00	je 4,95	-	0,0070	50	0	-	0
8	je 5,80	je 6,46	5,45	2,65	0,0690	50	40	-	0
9	je 6,65	je 7,00	-	je 3,20	0,0030	85	0	-	0

a) Die *G*-Werte der Allenverbindungen 1-9 wurden von [9] übernommen oder unter analogen Messbedingungen bestimmt.

b) A.F.= 'Agreement Factor', d.h. Wert für die Abweichung der berechneten von den experimentell bestimmten Verschiebungsgradienten. c) Vgl. *Figur 1*. d) Gerundete Werte.

e) *G*-Werte bezüglich Eu(fod)₃ (Messbedingungen vgl. [9]): OCH₃ = 10,5; H₃C-C(2) = 8,0; H-C(4) = 4,0; H₃C-C(4) = 2,4; alle berechneten Daten stimmen mit den angegebenen Werten überein.

8) Professor Dr. *G. Montaudo*, Università di Catania (Italien), sind wir für die freundliche Überlassung des Computer-Programmes (vgl. [31]) und einer damit zusammenhängenden unpublizierten Anleitung zu besonderem Dank verpflichtet.

9) Die Geometriefaktoren: Bindungslängen und Bindungswinkel wurden aus vergleichbaren Strukturen in der Literatur [1] entnommen und für die Allencarbonsäureester 1-6 als Mittelwerte eingesetzt. Die gemittelte Lage der Fünfring-Wasserstoffatome in den Allenlactonen 7-9 wurden aus den Kristalldaten von Vernolepin [14] hergeleitet (vgl. exper. Teil).

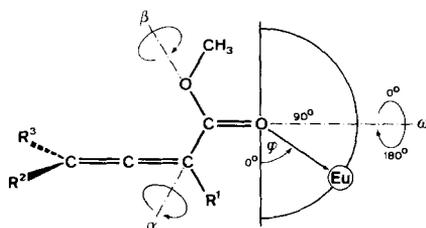


Fig. 1. Darstellung der bei den Rechenoperationen im modifizierten MOLA-Programm variierten Winkel: $\alpha = 0$ bzw. 180° (*s-trans*- bzw. *s-cis*-Konformation); $\beta = 0$ - 360° in 20° -Intervallen; $\varphi = 0$ - 90° in 5° -Intervallen; $\omega = 0$ - 180° in 10° -Intervallen. Bei β entspricht der 0° -Winkel dem gezeichneten Rotameren.

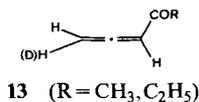
1-9 zusammengefasst und beziehen sich auf die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsexperimente in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ¹⁰⁾ (vgl. dazu [8] [9]). Wenngleich die Ergebnisse - insbesondere aufgrund geometrischer Approximationen - sicherlich keine Absolutwerte darstellen, so bestätigen sie dennoch a) die bereits UV-spektroskopisch ermittelte Bevorzugung der *s-trans*-Konformation bei Allencarbonsäureestern und b) die erwarteten, durch sterische Raumkontrollen beeinflussten, relativen Gleichgewichtsverschiebungen in den Verbindungen 1-6. Die Zuverlässigkeit dieser rechnerischen Daten wird durch die Anwendung des MOLA-Programmes [31] auf die Allenlactone 7-9 unterstützt, indem bei einer hypothetischen Drehung des Allengerüsts um die C(1), C(2)-Einfachbindung keine widersinnigen *s-trans*-Konformeranteile errechnet werden und darüberhinaus das wechselwirkende Europium-Verschiebungsreagenz eine plausible Lage über der Koordinationsstelle einnimmt [25] (vgl. Tab. 3).

Unabhängig von der voranstehenden mathematischen Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Europium-Verschiebungsexperimente an Allenverbindungen können weitere Kriterien angeführt werden, welche nur mit einer bevorzugten *s-trans*-Konformation der Allencarbonsäureester in Lösung erklärbar sind. Bei den prochiralen Allencarbonsäureestern 1, 3, 4 und 6 wird in Gegenwart von 1 Mol-Äquiv. $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan (TCFE) eine unterschiedliche Verschiebungsdifferenz ($\Delta\Delta\delta$) bei den prochiralen Protonen bzw. Methylgruppen induziert [9]. Bei den enantiotopen Liganden der prochiralen Allenlactone 7 und 9 wird erwartungsgemäss eine analoge Aufspaltung beobachtet, diese jedoch schon bei wesentlich geringeren Europium-Konzentrationen. Währendem z. B. für den Allencarbonsäureester 6 die Aufspaltung der enantiotopen Methylgruppen bei 1 Mol-Äquiv. $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ in TCFE 0,04 ppm beträgt [9], findet man beim entsprechenden Lacton 9 eine induzierte Verschiebungsdifferenz von 0,03 ppm in Gegenwart von nur 0,3 Mol-Äquiv. $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (CCl_4)¹¹⁾.

¹⁰⁾ Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung der Verschiebungsgradienten hat gezeigt, dass diese bei Messungen der Verbindung 5 in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ im Vergleich zu $\text{Eu}(\text{fod})_3$ allgemein leicht erhöht sind, bezüglich der rechnerisch bestimmten Konformeranteile jedoch das gleiche Ergebnis liefern (vgl. Tab. 3).

¹¹⁾ Die induzierten $\Delta\Delta\delta$ -Werte sind in TCFE allgemein grösser als in CCl_4 (vgl. [9] und dort zit. Lit.). Beim Allencarbonsäureester 6 wurde bis zu ca. 0,8 Mol-Äquiv. $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ in CCl_4 keine Aufspaltung beobachtet [9].

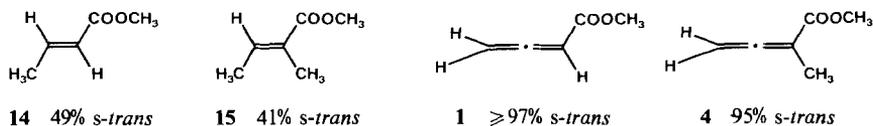
In Allencarbonsäureestern und vergleichbaren Allenylketonen scheint eine starke σ, π -Wechselwirkung (Hyperkonjugation) zwischen den γ -H-Atomen am Allengerüst und dem α, β -ungesättigten Carbonylsystem zu bestehen, die in der *s-trans*- und der *s-cis*-Konformation Maximalwerte annehmen sollte. Hinweise hierauf bietet die vergleichsweise grosse γ -Acidität der Allencarbonsäureester und ihrer Abkömmlinge (vgl. [8] [10])¹²⁾ und auch die deutliche Lösungsmittelabhängigkeit von J_{gem} der γ -H-Atome am Allengerüst von Allenylketonen **13**, deren Betrag mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunimmt [32]. Prinzipiell sollte damit bei Allenyl-Carbonyl-Verbindungen (Säureabkömm-



lingen, Ketonen und Aldehyden) auch der Betrag der erwähnten geminalen Kopplungskonstanten, sofern er bei den entsprechenden *s-trans*- und *s-cis*-Konformationen hinreichend verschieden ist, einen Hinweis auf das bevorzugte Vorliegen der einen oder anderen Anordnung liefern (vgl. auch [32]). Tatsächlich findet man bei dem Allencarbonsäureester **6** ($^2J(\text{H}, \text{H}) = 14,5$ Hz) und dem ihm entsprechenden Lacton **9** ($^2J(\text{H}, \text{H}) = 15,1$ Hz) einen Unterschied von 0,6 Hz in den geminalen Kopplungskonstanten. Setzt man voraus, dass das Europium-Verschiebungsreagenz (1 Mol-Äquiv. bei **6** und 0,5 Mol-Äquiv. bei **9** in TCFE) die Kopplungskonstanten nicht nennenswert verändert, so kann die Differenz von 0,6 Hz mit dem Vorliegen zweier verschiedener Konformationen - notwendigerweise *s-cis* bei **9** und damit *s-trans* bei **6** - erklärt werden. Es sei aber darauf hingewiesen, dass die olefinische geminale Kopplungskonstante bei den Allencarbonsäureestern offenbar empfindlich auf Substituenteneinflüsse reagiert, denn für 2,3-Butadiensäuremethylester (**1**) selbst wird eine $^2J(\text{H}, \text{H})$ -Kopplungskonstante von 15,5 Hz [9] beobachtet.

4. Zusammenfassung. - Die vorliegende UV.- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der Allencarbonsäurederivate **1-9** hat erstmals konkrete experimentelle Hinweise für die Bevorzugung der *s-trans*-Konformationen bei den Allencarbonsäure-methylestern **1-6** erbracht. Die allgemein bewährten *Woodward-Fieser*-Regeln [13] lassen sich unter Einbeziehung des Alleninkrementes von 12 nm auch auf die UV.-Absorptionsspektren von konjugierten Allenverbindungen anwenden, wobei neben der Berechnung des langwelligsten Überganges vom ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Typ auch Aussagen über die relativen *s-cis*-/*s-trans*-Konformeranteile gemacht werden können. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsexperimenten geht hervor, dass die Konformerengleichgewichte (*Schema 1*) bereits durch geringfügige strukturelle Veränderungen (vgl. **1-6**) messbar beeinflusst werden. Insbesondere wird diese Tatsache durch die nachfolgende Arbeit [33] belegt, die zeigt, dass bereits H/D-Isotopensubstitutionen genügen, um Änderungen in den *s-cis*-/*s-trans*-Konformeranteilen zu bewirken. Bei den Allencarbonsäureestern **1** und **4** ist, im Gegensatz zu den α, β -ungesättigten Methylestern **14** und **15** [28], der *s-trans*-Konformeranteil viel grösser; die relative Gleichgewichtsverschie-

Schema 3^{a)}



^{a)} Die Konformeranteile von **14** und **15** sind von [30] übernommen.

¹²⁾ Wir beobachten z. B., dass die Lactone **7** und **8** ausserordentlich leicht zu den entsprechenden 2-Äthynyl-butanoliden isomerisiert werden.

bung aufgrund einer α -Methylsubstitution (1 \rightarrow 4) verläuft jedoch im gleichen Sinne zugunsten des *s-cis*-Konformeren (vgl. *Schema 3*). Die Differenzierung enantiotoper Liganden mittels optisch aktivem $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ist bei den Allenlactonen 7 und 9 mit fixierter *s-cis*-Konformation wesentlich wirkungsvoller als bei den Allencarbonsäureestern 1, 3, 4 und 6 (vgl. dazu [9]). Dieser Befund bestätigt die Annahme [8] [9], dass die durch $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ bewirkten $\Delta\Delta\delta$ -Werte nur gut mit dem Vorliegen eines nicht vernachlässigbaren *s-cis*-Konformeranteiles in TCFE-Lösungen von Allencarbonsäureestern erklärbar sind.

Der *Geigy-Jubiläums-Stiftung* und der *Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, danken wir für die Finanzierung des verwendeten UV/VIS-Spektrophotometers. Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [8-10]. 2-(Triphenylphosphonio)butanolidbromid vom Smp. 196-197° und das entsprechende 2-(Triphenylphosphonio)butanolidylid vom Smp. 232-234° wurden nach [34] hergestellt. - Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) an *Merck-PSC-Fertplatten* (Kieselgel F_{254} , Schichtdicke 2 mm) mit Essigester als Eluierungsmittel. - UV.-Spektren [*Perkin-Elmer 320 UV/VIS-Spektrophotometer*] (Lösungsmittel): Angabe der Extremwerte in nm ($\log \epsilon$), Sch=Schulter. - Die zur rechnerischen Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsexperimente verwendeten, gemittelten Strukturparameter (vgl. Fussnote 9) sind in *Figur 2* sowohl für die Allencarbonsäureester 1-6, wie auch für die Allenlactone 7-9 wiedergegeben. Die Koordinaten der Methylprotonen werden näherungsweise über den Schwerpunkt der Basisfläche, des durch schnelle Rotation beschriebenen Kegels, bestimmt. Für den Lactonring wurde eine gemittelte, ebene Struktur angenommen.

1. *2-Methyliden-butanolid (10, Tulipalin)*. Umsetzung von 2,00 g (5,8 mmol) 2-(Triphenylphosphonio)butanolidylid und 0,35 g (11,6 mmol) Paraformaldehyd nach [35] lieferte nach Destillation bei 45°/0,1 Torr 0,51 g (89,5%) **10**. - UV. (Methanol): 214,5 Endabsorption (3,97); (Cyclohexan): 210,5 Endabsorption (3,90). - IR. (Film): 1760 (C=O), 1666 (C=CH₂). - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CCl₄): 6,07 ($t \times d$, $J=3,0$ und 1,1 H-C(1')); 5,62 ($t \times d$, $J=2,7$ und 1,1, H-C(1')); 4,32 (t , $J=7,3$, 2 H-C(4)); 2,98 (m , 2 H-C(3)).

2. *2-Vinyliden-butanolid (7)*. Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A [10] wurden 2,14 g (5,0 mmol) 2-(Triphenylphosphonio)butanolidbromid in Gegenwart von 1,01 g (10,0 mmol) Triäthylamin mit 0,39 g (5,0 mmol) Acetylchlorid in Methylenchlorid während 20 Min. reagieren gelassen. Die Auftrennung des Produktgemisches mittels präp. DC. und anschliessende Destillation bei 55-65°/0,01 Torr ergaben 0,20 g (37%) reines **7**. - UV. (äthanol): 218,0 Sch (3,84). - IR. (Film): 1970 und 1939 Sch (C=C=CH₂), 1755 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, CCl₄): 5,30 (t , $J=5,2$, 2 H-C(2)); 4,32

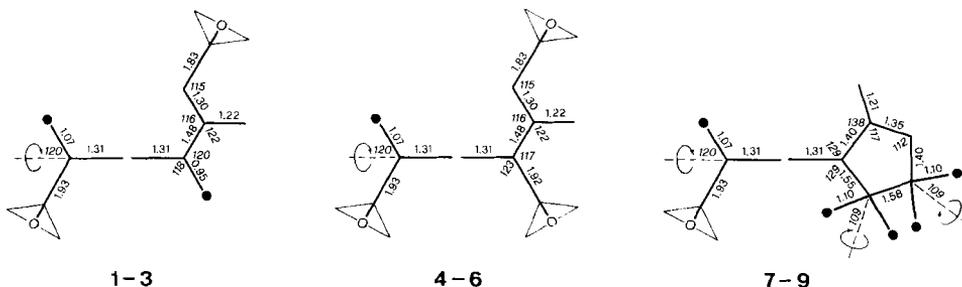


Fig. 2. Gemittelte Strukturparameter für die Allenverbindungen 1-9; Bindungslängen in A, Bindungswinkel in Grad (kursiv), H und CH₃ werden durch ● bzw. ○ symbolisiert. Die nicht in der Papierebene liegenden Zentren sind durch Projektion abgebildet.

(*t*, $J=7,4$, 2 H-C(4)); 3,04 (*t*×*t*, $J=7,4$ und 5,2, 2 H-C(3)). Eu(hfc)₃-Verschiebungsexperiment (0,5 Mol-Äquiv. in CCl₄ oder TCFE): ABX₂-System, wobei die 2 Protonen an C(2') in 3 AB-Teilspektren (1:2:1) aufgespalten sind (vgl. dazu [36]); d.f. $^2J_{H,H} = -15,1$ und $^3J_{H,H} = 5,2$.

3. 2-(1-Propenyliden)-butanolid (**8**). Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A [10] wurden 2,14 g (5,0 mmol) 2-(Triphenylphosphonio)butanolidbromid in Gegenwart von 1,01 g (10,0 mmol) Triäthylamin mit 0,46 g (5,0 mmol) Propionylchlorid in Methylenechlorid während 40 Min. reagieren gelassen. Die Auftrennung des Produktgemisches mittels präp. DC. und anschließende Destillation bei 65-75°/0,01 Torr lieferten 0,34 g (55%) reines **8**¹³. - UV. (Äthanol): 221,0 (3,97); (Cyclohexan): 216,5 (3,76). - IR. (Film): 1969 (C=C=C), 1755 (C=O). - ¹H-NMR. (90 MHz, CCl₄): 5,65 (*m*, ν 2,98→*qa*, $J=7,2$, H-C(2')); 4,32 (*t*, $J=7,4$, ν 2,98→*s*, 2 H-C(4)); 2,98 (*t*×*d*, $J=7,4$ und 4,8, 2 H-C(3)); 1,83 (*d*, $J=7,2$, 3 H-C(3')).

4. 2-(2-Methyl-1-propenyliden)-butanolid (**9**). In Anlehnung an [9] wurden 2,14 g (5,0 mmol) 2-(Triphenylphosphonio)butanolidbromid in Gegenwart von 0,50 g (5,0 mmol) Triäthylamin in Methylenechlorid mit ca. 5,0 mmol Dimethylketen während 20 Min. reagieren gelassen. Die Auftrennung des Produktgemisches mittels präp. DC. und anschließende Destillation bei 70-80°/0,01 Torr ergaben 0,16 g (23%) reines **9**. - UV. (Äthanol): 221,5 (4,02); (Cyclohexan): 216,5 (3,91). - IR. (Film): 1972 (C=C=C), 1755 (C=O). - ¹H-NMR. (90 MHz, CCl₄): 4,28 (*t*, $J=7,5$, 2 H-C(4)); 2,90 (*t*, $J=7,5$, 2 H-C(3)); 1,84 (*s*, 2 H₃C-C(2')).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Runge, 'Structural Chemistry', in S. Patai, Herausgeber. 'The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds', John Wiley & Sons, Chichester 1980, S. 45ff.
- [2] B. Testa, 'Principles of Organic Stereochemistry', in 'Studies in Organic Chemistry', Vol. 6, P. G. Gassman, Ed., Marcel Dekker Inc., New York 1979, S. 95ff.
- [3] G. I. L. Jones & N. L. Owen, J. mol. Struct. 18, 1 (1973).
- [4] L. Leiserowitz & F. Nader, Angew. Chemie 85, 150 (1973).
- [5] J. Kroner, W. Kosbahn & W. Runge, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 81, 826 (1977).
- [6] W. Runge & W. Kosbahn, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80, 1330 (1976).
- [7] M. E. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman & F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. 101, 3657 (1979).
- [8] R. W. Lang & H.-J. Hansen, Helv. 62, 1025 (1979).
- [9] R. W. Lang & H.-J. Hansen, Helv. 62, 1458 (1979).
- [10] R. W. Lang & H.-J. Hansen, Helv. 63, 438 (1980).
- [11] K. Hermann, Nachr. chem. Tech. 25, 396 (1977); vgl. 'The Merck Index', M. Windholz, Ed., Merck & Co., Inc., Rahway 1976, 9. Aufl., S. 791.
- [12] a) W. Runge, W. Kosbahn & J. Winkler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79, 381 (1975); b) J. Brunn, F. Peters & M. Dethloff, J. prakt. Chem. 318, 745 (1976).
- [13] T. Liljefors & N. L. Allinger, J. Amer. chem. Soc. 100, 1068 (1978).
- [14] A. T. McPhail & G. A. Sim, J. chem. Soc. (B) 1971, 198.
- [15] A. T. McPhail & G. A. Sim, J. chem. Soc., Perkin Trans. 2 1972, 1313.
- [16] K. Ohga & T. Matsuo, Bull. chem. Soc. Japan 46, 2181 (1973).
- [17] G. Eglinton, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield & M. C. Whiting, J. chem. Soc. 1954, 3197.
- [18] E. R. H. Jones, G. H. Whitham & M. C. Whiting, J. chem. Soc. 1957, 4628.
- [19] W. Runge, G. Kresze & E. Ruch, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1361.
- [20] V. A. Petukhov, M. V. Mavrov, E. S. Voskanyan & L. P. Gudovich, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 1323.

¹³) Das isomere 2-(1-Propinyl)-butanolid als Produkt einer 1,3-H-Verschiebung (vgl. dazu [19]) ist ¹H-NMR.-spektroskopisch neben **8** sehr leicht zu identifizieren, indem ein zusätzliches Dublett bei 1,83 ppm mit $J=2,5$ Hz nur der Methylgruppe in der Alkinverbindung zugeordnet werden kann. Die relativen Anteile können durch Zusatz von wenig Europium-Verschiebungsreagenz bestimmt werden.

- [21] *A. I. Scott*, 'Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products', Pergamon Press, Oxford 1964.
- [22] *J. Grimaldi & M. Bertrand*, *Bull. Soc. chim. France* 1971, 947.
- [23] *E. R. H. Jones, G. H. Whitham & M. C. Whiting*, *J. chem. Soc.* 1954, 3201.
- [24] *P. D. Lador, S. R. Lador & S. Mukasa*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1638.
- [25] *O. Hofer*, 'Topics in Stereochemistry', Vol. 9, Herausgeber N.L. Allinger & E.L. Eliel, Interscience, New York 1976, S. 111.
- [26] *H. Kessler & M. Molter*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 5969 (1976).
- [27] *D. F. De Tar & N. P. Luthra*, *J. org. Chemistry* 44, 3299 (1979); *D. J. H. Smith, J. D. Finlay, C. R. Hall & J. J. Uebel*, *J. org. Chemistry* 44, 4757 (1979); *O. Hofer*, *Mh. Chem.* 110, 979 (1980); *D. J. Raber, C. M. Janks, M. D. Johnston, jr. & N. K. Raber*, *Tetrahedron Letters* 1980, 667; *R. J. Abraham, M. J. Bovill, D. J. Chadwick, L. Griffith & F. Sancassan*, *Tetrahedron* 36, 279 (1980).
- [28] *G. Montaudo, V. Librando, S. Caccamese & P. Maravigna*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 6365 (1973).
- [29] *A. F. Cockerill, G. L. O. Davies, R. C. Harden & D. M. Rackham*, *Chem. Rev.* 73, 553 (1973).
- [30] *H. M. McConnell & R. E. Robertson*, *J. chem. Physics* 29, 1361 (1958).
- [31] *S. Caccamese, P. Finocchiaro, V. Librando, P. Maravigna, G. Montaudo & A. Recca*, *Ann. Chim. (Rome)* 68, 303 (1978).
- [32] *M. L. Martin, G. J. Martin & R. Couffignal*, *J. mol. Spectr.* 34, 53 (1970); *idem*, *J. chem. Soc. (B)* 1971, 1282.
- [33] *R. W. Lang & H.-J. Hansen*, *Helv.* 63, 1215 (1980).
- [34] *S. Fliszár, R. F. Hudson & G. Salvadori*, *Helv.* 46, 1580 (1963).
- [35] *P. A. Grieco*, *Synthesis* 1975, 67.
- [36] *H. Günther*, 'NMR.-Spektroskopie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 175.