

PARTIELLE ASYMETRISCHE SYNTHESE UND ABSOLUTE KONFIGURATION  
 VON ALLENCARBONSAUREN

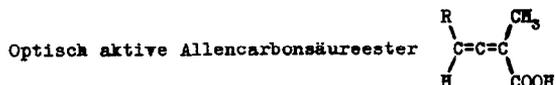
I. Tömöskösi und H. J. Bestmann

Forschungsinstitut für Organisch-chemische Industrie, Buda-  
 pest und Institut für Organische Chemie der Technischen  
 Hochschule München

(Received 2 April 1964)

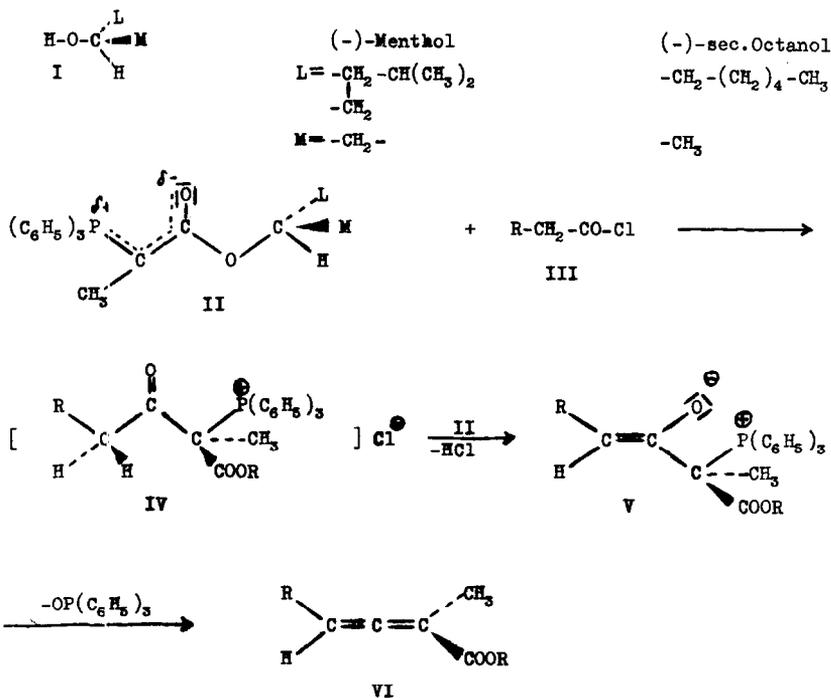
Aus Säurechloriden III und Triphenylphosphin-(2-methyl-1-carboäthoxy)-methy-  
 len (II, M=H, I=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) erhält man Allencarbonsäureäthylester (VI, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>1</sup>.

Wir haben nun Ylide III, die mit optisch aktiven Alkoholen I[(-)-Menthol  
 und (-)-sec. Octanol] verestert waren, mit Hexanoylchlorid (III, R=C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) und  
 Onanthsäurechlorid (III, R=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>) umgesetzt. Nach Verseifung der gebildeten  
 Allencarbonsäureester VI waren die freien Allencarbonsäuren (VI, R=H) optisch  
 aktiv. (vergl. Tabelle)



R	Ylid II ver- estert mit	$[\alpha]_D^{25}$ des Ylids II	eingesetztes Säurechlorid	$[\alpha]_D^{25}$ der Allencarbonsäure
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(-)-Menthol	+6,8°	Hexanoylchlorid	-3.9° ~ -4.92°
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(-)-sec.Octanol	+0.12°	Hexanoylchlorid	-3.6° ~ -4.1°
n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	(-)-Menthol	+6.8°	Onanthsäurechlorid	-4.8° ~ -5.1°
n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	(-)-sec.Octanol	+0.12°	Onanthsäurechlorid	-2.8° ~ -3.3°

Die bekannte<sup>2)</sup> absolute Konfiguration der eingesetzten optisch aktiven Alkohole ist in Formel I dargestellt



Nach der Cram-Prelog'schen Regel<sup>3)</sup> entsteht bei der Umsetzung des Ylids II mit dem Säurechlorid III ein Phosphoniumsalz IV, das am neu gebildeten asymmetrischen C<sub>α</sub>-Kohlenstoffatom der C-P-Bindung überwiegend die Konformation IV aufweist.

Der nächste Schritt der Allenbildung ist eine Protoneneliminierung am C-Atom von IV, die durch einen Angriff eines Moleküls II als Base bewirkt wird. Für diese Eliminierung ist aus sterischen Gründen und energetischen Überlegungen (Möglichkeit der Überlappung der π-Elektronen der sich ausbildenden Doppelbindung mit den π-Elektronen der Carbonylgruppe<sup>4)</sup>), die in IV für das C<sub>α</sub>-Atom angelegene Konformation die günstigste. Es wird daher überwiegend ein Betain<sup>1)</sup> entstehen, in dem der Rest R und der Sauerstoff in cis-Stellung an der C-C-Doppel-

pelbindung stehen

Die Abspaltung von Triphenylphosphinoxid aus V führt zum Allen VI . Die absolute Konfiguration der nach der Verseifung entstandenen optisch aktiven Allencarbonsäuren (VI , R = H ) kann damit nach der Cahn-Ingold-Prelog'schen-Regel <sup>5)</sup> als S- (-) -VI (R = H) angegeben werden.

#### LITERATUR

- 1) H. J. Bestmann und H. Hartung , Angew. Chem. **75**, 297 [1963], Angew. Chem. internat. Ed. **2** , 214 [1963]
- 2) vergl. W. Klyne Progress in Stereochemistry I Butterworth Scientific Publication, London 1954, S. 189, 195.
- 3) V. Prelog Helv. Chim. Acta **36**, 308 [1953]
- 4) vergl. E. L. Eliel Stereochemistry of Carbon Compounds McGraw Hill Book Company, New York 1962, S. 242 .
- 5) R. S. Cahn, D. K. Ingold und V. Prelog Experientia **12**, 81 [1956].