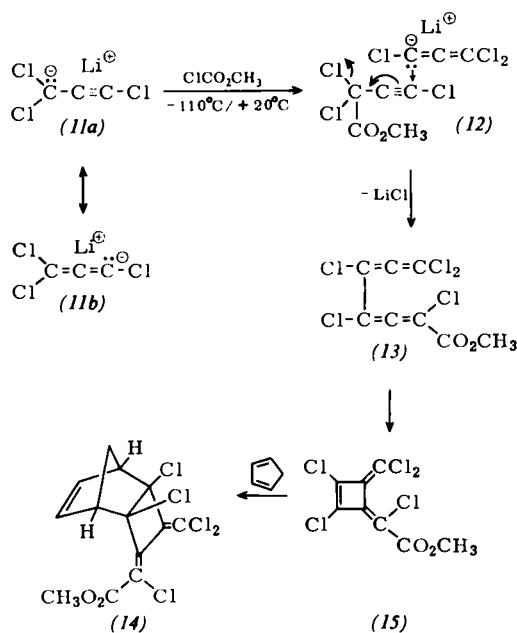


ester verwirklicht, die im Gegensatz zur Carboxylierung an C-3 ansetzt: Einziges definiertes Produkt ist überraschend das zersetzliche Dimethylencyclobuten (15) (Fp = 71–73 °C), das wir uns aus zunächst gebildetem (12) und überschüssigem (3) über das Diallen (13) und dessen Cyclisierung entstanden denken.

(15) bildet mit Cyclopentadien das Addukt (14) (Fp –143–144,5 °C) mit unterschiedlichen τ -Werten (6,44 und 6,66, jeweils q mit $J = 1,8$ –2,0 Hz) der zwei Brückenkopf-Protonen im NMR-Spektrum. Dies muß auf den Einfluß der Estergruppe zurückgehen, die wahrscheinlich einem Brücken-



kopf-H räumlich benachbart ist und daher auch in (15) die zur zweiten exocyclischen Doppelbindung abgewandte Position einnimmt.

Die oberhalb –90 °C einsetzende Thermolyse von (3) gibt statt der denkbaren dimerisierenden α -Eliminierung zum Tetrachlorhexapentaen hauptsächlich rußartige Polymere und mit zugesetztem Cyclohexen kein Cyclopropan-Derivat.

Arbeitsvorschriften:

Darstellung von (3): 20 mmol (4), gelöst in 48 ml Trapp-Mischung⁽⁸⁾, versetzt man unter N_2 bei –110 °C innerhalb 10–15 min tropfenweise mit 40 mmol *n*-Butyllithium in 20 ml Petroläther und rührt die Mischung weitere 40–50 min bei –110 °C. – Umsetzung zu (8): Man carboxyliert (3) mit überschüssigem, vorgekühltem Trockeneis-Pulver⁽⁹⁾ und läßt die Mischung nach Zugabe von 24 ml dest. Cyclopentadien in 24 Std. allmählich auf Raumtemperatur kommen. Die übliche⁽⁹⁾ Aufarbeitung ergibt als Säureanteil 4,61 g (91 %) (8), Fp = 141–143 °C (nach Kristallisation aus CCl_4 und Sublimation bei 110 °C/1 Torr).

Eingegangen am 22. März und 10. April 1968 [Z 760a]

[*] Doz. Dr. G. Köbrich und Dr. E. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Stabile Carbenoide XXXII. – XXXI. Mitteilung: G. Köbrich, H. Trapp u. A. Akhtar, Chem. Ber. 101 (1968), im Druck. – Frau S. Schneider-Rinke, Frau A. Rissmann und Fräulein Dr. D. Krauß danken wir für die Aufnahme der Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

[2] Übersicht: G. Köbrich et al., Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

[3] Vgl. O. V. Perepelkin, V. A. Kormer u. K. V. Bal'yan, Zh. organ. Khim. 2, 1747 (1966); O. V. Perepelkin u. K. V. Bal'yan, ibid. 2, 1928 (1966); Chem. Abstr. 66, 75592, 75593 (1967).

[4] A. Roedig u. N. Detzer, Angew. Chem. 80, 482 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck; A. Roedig, persönliche

Mitteilung (1965). – Wir danken Herrn Prof. Roedig für eine Probe der Säure (7).

[5] J. M. Heilbron, R. N. Heslop u. F. Irving, J. chem. Soc. (London) 1936, 781; H. J. Prins, Rev. trav. chim. Pays-Bas 68, 898 (1949).

[6] Die Strukturen der neu dargestellten Verbindungen sind durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

[7] Vgl. K. Alder, R. Hartmann u. W. Roth, Liebigs Ann. Chem. 613, 6 (1958).

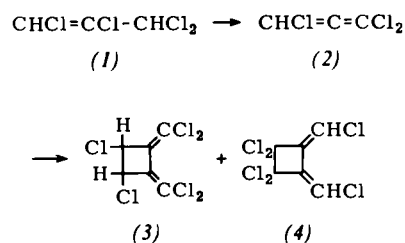
[8] Tetrahydrofuran, Äther und Petroläther im Volumenverhältnis 4:1:1.

[9] Vgl. G. Köbrich u. H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670, 680 (1966).

Darstellung und Dimerisierung von Trichlorallen^[1]

Von A. Roedig und N. Detzer^[*]

Die Behandlung von 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (1) (*cis*- und/oder *trans*)^[2] in einem Propan-Ammoniakgemisch mit Natriumamid ergibt Trichlorallen (2) als nahezu farblose Flüssigkeit, die sich allmählich verfestigt (Ausbeute 76,5 %). Die Verbindung zeigt die für ein Allen typischen IR-Banden bei 1940 und 760 cm^{-1} (unmittelbar nach Entnahme einer Probe aus dem Kältebad in kapillarer Schicht), die bei Erwärmung rasch zugunsten der Banden der Dimeren (3) und (4) zurückgehen. Unverdünntes (2) zersetzt sich bei Raumtemperatur explosionsartig. In Petroläther ist die Dimerisierung bei 20 °C nach 3 Tagen vollständig.



Das ^1H -NMR-Spektrum des durch Destillation nicht trennbaren Dimerengemisches zeigt Signale bei $\tau = 5,08$ (sehr stark), 4,59, 3,03 und 2,97 (sämtlich schwach). Die Berechnung nach dem Additivitätsschema^[3], die allerdings keine Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Isomeren erlaubt, ergibt für (3) $\tau = 5,10$ ^[4]. Da an Ringen *trans*-ständige Protonen normalerweise höhere τ -Werte besitzen als *cis*-ständige^[5], ist anzunehmen, daß (3) hauptsächlich in der *trans*-Form vorliegt. Die Signale der olefinischen Protonen erlauben jedoch keine Aussage darüber, ob *cis,cis*- und *trans,trans*-(3) im Gemisch oder *cis,trans*-(3) allein vorhanden ist.

Arbeitsvorschriften:

Trichlorallen (2): 18 g 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (1) werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in N_2 -Atmosphäre auf –75 °C gekühlt. Unter Rühren werden bei dieser Temperatur innerhalb von $\frac{1}{2}$ Std. 300 ml Propan und darauf 50 ml Ammoniak einkondensiert. Dann trägt man innerhalb von 5 Std. in kleinen Portionen 5 g wasser- und benzolfreies Natriumamid ein und rührt noch 15 Std. bei –75 °C. Anschließend wird die schwach gelbgrüne Propanschicht von der dunklen Ammoniaksschicht dekantiert und über eine von außen mit Trockeneis gekühlte Glasfritte unter Feuchtigkeitsausschluß über 50 g eines Gemisches von Aktivkohle und Silicagel (1:1) in einen auf –75 °C gekühlten Kolben gesaugt. Die Ammoniaksschicht wird dreimal mit je 50 ml flüssigem Propan gewaschen. Die vereinigten Propanlösungen werden im Rotationsverdampfer zunächst unter 12 Torr dann unter 0,1 Torr bei –70 °C eingedampft, wobei sich das zunächst flüssig zurückbleibende (2) allmählich zu einem weißen Pulver verfestigt. Ausbeute 11,0 g (76,5 %).

Dimerisierung von (2): 18,4 g (2) werden in 45 ml wasserfreiem Petroläther ($K_p = 30$ –50 °C) 72 Std. unter Feuchtig-

keitsausschluß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das gelbe Öl fraktioniert. Dabei erhält man 4,8 g (1) vom Kp = 42°C/2 Torr zurück und insgesamt 13 g Isomerengemisch (3) und (4), Kp = 84°C/0,01 Torr, n_D^{20} = 1,6051 (nach mehrmaliger Destillation).

Eingegangen am 22. März und 16. April 1968 [Z 760b]

[*] Prof. Dr. A. Roedig und Dr. N. Detzer
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] V. Mitteilung über thermisch instabile Allene; IV. Mitteilung: A. Roedig u. B. Heinrich, Chem. Ber. 100, 3716 (1967).

[2] J. M. Heilbron, R. N. Heslop u. F. Irving, J. chem. Soc. (London) 1936, 781; H. J. Prins, Rec. trav. chim. Pays-Bas 68, 898 (1949).

[3] H. Primas, R. Arndt u. R. Ernst, International Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna 1959.

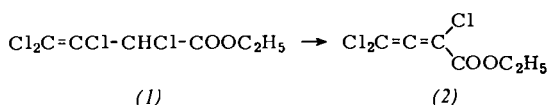
[4] Die Berechnung und Diskussion der NMR-Daten verdanken wir Herrn Dr. H. J. Friedrich.

[5] N. S. Bhacca, L. F. Johnson u. J. N. Shoolery: NMR-Spectra Catalog. Varian Associates, Palo Alto 1962.

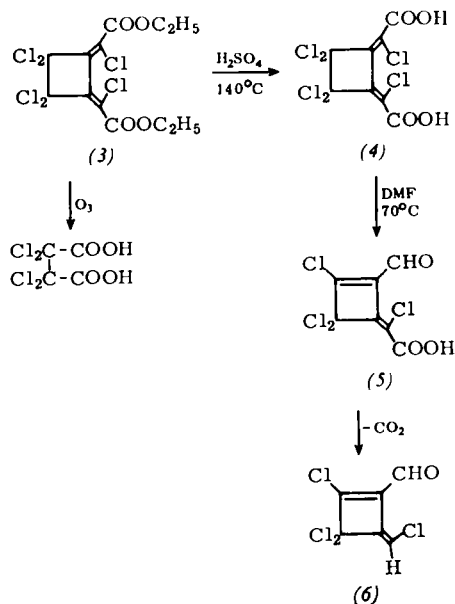
Darstellung und Dimerisierung von Trichlorallencarbonsäure-äthylester^[1]

Von A. Roedig und N. Detzer^[*]

Aus 2,3,4-Tetrachlor-3-butensäure-äthylester (1)^[2] und Lithium-tert.-butanolat erhält man bei -75°C Trichlorallencarbonsäure-äthylester (2) als nahezu farbloses Öl mit 86 % Ausbeute.



(2) ist thermisch noch unbeständiger als Perchlorallen^[3]. Die typische Allenbande im IR-Spektrum bei 1953 cm⁻¹ (kapillare Schicht) verliert mit steigender Temperatur sehr rasch an Intensität. Die Dimerisierung verläuft im Gegensatz zu der des Trichlorallens^[1] einheitlich in einer Richtung. In Petroläther ist sie bei Raumtemperatur in 20 Std. beendet. Die Ausbeute des kristallinen Dimeren (Fp = 111–112°C) beträgt 100 %. Ozonisierung des Dimeren (0°C, wasserfreies Methanol) und oxidierende Hydrolyse (Ameisensäure/Perhydrol) ergeben Tetrachlorbernsteinsäure, die IR-spektroskopisch



durch Vergleich mit einer authentischen Probe^[4] identifiziert wurde. Demnach befinden sich im Dimeren die Äthoxycarbonylgruppen an den exocyclischen Methylen-C-Atomen^[5]. Welches Stereoisomer vorliegt, ist nicht entschieden. Wir nehmen an, daß es sich um die *trans-trans*-Form handelt^[6].

Die dem Diester (3) entsprechende Dicarbonsäure (4) (Zers.-Pkt. = 248°C) decarboxyliert in Dimethylformamid bei 70°C unter Allylumlagerung wahrscheinlich über eine Art „Vilsmeier-Komplex“, dessen Hydrolyse (5) (Zers.-Pkt. = 130°C, Ausb. 83 %) ergibt. Das ¹H-NMR-Spektrum von (5) zeigt Signale bei τ = 1,94 (Aldehydproton) und -0,70 (Carboxylproton). Die Säure (5) spaltet bei ca. 100°C ein weiteres Mol CO₂ ab unter Bildung von (6). Die Umsetzung von (5) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung bei Raumtemperatur führt direkt zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon von (6) (Zers.-Pkt. 238°C).

Arbeitsvorschriften:

Trichlorallencarbonsäure-äthylester (2): 2,5 g (10 mmol) (1) werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß im N₂-Strom auf -75°C gekühlt und nach dem Einkondensieren von 150 ml Propan innerhalb 5 Std. unter Rühren mit 1,2 g (15 mmol) Lithium-tert.-butanolat versetzt. Nach weiteren 4 Std. bei -75°C wird rasch in einen auf -75°C vorgekühlten Kolben abgesaugt und das Propan zunächst unter 12 Torr und dann unter 0,01 Torr bei -70°C entfernt. Ausbeute: 1,8 g (86 %) farbloses Öl.

3,3,4,4-Tetrachlorcyclobutan- $\Delta^{1,2,3,4}$ -di(chloressigsäure-äthylester) (3): 1,8 g (2) werden in 30 ml wasserfreiem Petroläther (Kp = 30–50°C) 20 Std. bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleiben 1,8 g (3) als nahezu rein weiße Kristalle zurück. Fp = 111–112°C (aus Äthanol).

Eingegangen am 22. März und 16. April 1968 [Z 760c]

[*] Prof. Dr. A. Roedig und Dr. N. Detzer
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] VI. Mitteilung über thermisch instabile Allene. — V. Mitteilung: A. Roedig u. N. Detzer, Angew. Chem. 80, 482 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

[2] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1965).

[3] A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich u. H. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 670, 8 (1963).

[4] H. Klug, Liebigs Ann. Chem. 677, 67 (1964).

[5] In der gleichen Richtung verläuft die Dimerisierung des 1-Chlor-3-methylallencarbonsäure-äthylesters; B. Vessiere u. M. Verny, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 261, 1868 (1965).

[6] Lactonbildung beim Silbersalzabbau der Säure (4), N. Detzer, Dissertation, Universität Würzburg.

Synthese beider Hexobarbital-Antipoden sowie von (+)-Thiohexobarbital aus (+)-Cyclohexenylmethylcyanessigsäure-methylester^[1]

Von J. Knabe und D. Strauß^[*]

Da die Antipoden des Hexobarbitals^[2] unterschiedliche pharmakologische Eigenschaften besitzen^[3], die Racematspaltung^[2] in größeren Ansätzen aber schlecht zu handhaben ist, haben wir einen anderen Weg zur Gewinnung der Antipoden gesucht.

Wir haben gefunden, daß sich aus (+)-Cyclohexenylmethylcyanessigsäure-methylester [(+)-(2)] beide Hexobarbital-Antipoden mit guten Ausbeuten herstellen lassen, und zwar (–)-Hexobarbital [(–)-(4)] durch Kondensation von [(+)-(2)] mit *N*-Methylharnstoff über (–)-Iminohexobarbital [(–)-(3)] und (+)-Hexobarbital [(+)-(4)] durch Kondensation von [(+)-(2)] mit Dicyandiamid. Dabei entsteht zunächst das (–)-Cyandiiminobarbital [(–)-(5)], das nach Methylierung mit Dimethylsulfat bei der Hydrolyse [(+)-(4)] ergibt.