

- u. *W.-D. Stohrer*, Spec. Lect. XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Bd. I, S. 157. Butterworths, London 1971.

[3] *C. W. Rees* u. *R. C. Storr*, Chem. Commun. 1965, 193.

[4] *T. M. McKinney* u. *D. H. Geske*, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3013 (1965).

[5] *R. Hoffmann*, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); *R. Hoffmann* u. *W. N. Lipscomb*, ibid. 36, 2179, 3489 (1962); 37, 2877 (1962).

[6] *W. Kutzelnigg*, Angew. Chem. 85, 551 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 546 (1973).

[7] *E. Heilbronner* u. *H. Bock*: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1. Verlag Chemie, Weinheim 1968; *M. J. S. Dewar*: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.

[8] *R. Hoffmann*, *S. Swaminathan*, *B. G. Odell* u. *R. Gleiter*, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7091 (1970).

[9] *R. Gleiter*, *W.-D. Stohrer* u. *R. Hoffmann*, Helv. Chim. Acta 55, 893 (1972).

[10] Übersicht: *H. Bock* u. *B. G. Ramsey*, Angew. Chem. 85, 773 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 734 (1973); *D. W. Turner*, *C. Baker*, *A. D. Baker* u. *C. R. Brundle*: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970; *S. D. Worley*, Chem. Rev. 71, 295 (1971).

[11] *P. Bischof*, *J. A. Hashmall*, *E. Heilbronner* u. *V. Hornung*, Tetrahedron Lett. 1969, 4025; *Y. Hamada*, *A. Y. Hirakawa*, *M. Tsuboi* u. *H. Ogata*, Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2244 (1973).

[12] *R. Gleiter*, *E. Heilbronner* u. *V. Hornung*, Helv. Chim. Acta 55, 255 (1972); Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 901 (1970); *C. Fridh*, *L. Asbrink*, *B. Ö. Jonsson* u. *E. Lindholm*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 8, 101 (1972); zit. Lit.

[13] *E. Clementi*, J. Chem. Phys. 46, 4737 (1967); *J. Almlöf*, *B. Roos*, *U. Wahlgren* u. *H. Johansen*, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 2, 51 (1973); *M. H. Palmer*, *A. J. Gaskell* u. *R. H. Findlay*, Tetrahedron Lett. 1973, 4659.

[14] *J. Spanget-Larsen*, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 2, 33 (1973).

[15] *I. Fischer-Hjalmars* u. *M. Sundhom*, Acta Chem. Scand. 22, 607 (1968).

[16] *M. Sundhom*, Acta Chem. Scand. 25, 487 (1971).

[17] *E. Heilbronner* u. *K. A. Muszkat*, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3818 (1970).

[18] *K. A. Muszkat* u. *J. Schäublin*, Chem. Phys. Lett. 13, 301 (1972).

[19] *F. Brogli*, *E. Heilbronner* u. *T. Kobayashi*, Helv. Chim. Acta 55, 274 (1972); *D. M. W. van den Ham* u. *D. van der Meer*, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 2, 247 (1973); Chem. Phys. Lett. 15, 549 (1972).

[20] *J. R. Swenson* u. *R. Hoffmann*, Helv. Chim. Acta 53, 2331 (1970).

[21] *D. O. Cowan*, *R. Gleiter*, *J. A. Hashmall*, *E. Heilbronner* u. *V. Hornung*, Angew. Chem. 83, 405 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 401 (1971); *J. Kelder*, *H. Cerpontain*, *B. R. Higginson* u. *D. R. Lloyd*, Tetrahedron Lett. 1974, 739.

[22] *J. Kroner* u. *W. Strack*, Angew. Chem. 84, 210 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 220 (1972).

[23] *M. D. Brown*, *J. Hudec* u. *J. M. Mellor*, Chem. Commun. 1971, 1640.

[24] *R. Hoffmann*, *E. Heilbronner* u. *R. Gleiter*, J. Amer. Chem. Soc. 92, 706 (1970).

[25] *R. Gleiter*, *E. Heilbronner*, *M. Hekman* u. *H. D. Martin*, Chem. Ber. 106, 28 (1973).

[26] *W. Schmidt* u. *B. T. Wilkins*, Tetrahedron 28, 5649 (1972).

[27] *K. W. Shen* u. *N. A. Kuebler*, Tetrahedron Lett. 1973, 2145.

[28] *R. C. Cookson*, *J. Henstock* u. *J. Hudec*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1060 (1966); *J. Hudec*, Chem. Commun. 1970, 829; *J. Kuthan*, *J. Paleček* u. *L. Musil*, Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 750 (1974).

[29] *A. D. Jordan*, *I. G. Ross*, *R. Hoffmann*, *J. R. Swenson* u. *R. Gleiter*, Chem. Phys. Lett. 10, 572 (1971).

[30] *E. Haselbach*, *Z. Lanyiova* u. *M. Rossi*, Helv. Chim. Acta 56, 2889 (1973).

[31] *W. R. Moonaw*, *M. R. Decamp* u. *P. C. Podore*, Chem. Phys. Lett. 14, 255 (1972).

[32] *M. Hackmeyer* u. *J. W. Whitten*, J. Chem. Phys. 54, 3739 (1971).

[33] *T. Yonezawa*, *H. Kato* u. *H. Kato*, Theor. Chim. Acta 13, 125 (1969).

[34] *R. L. Ellis*, *G. Kuehnlenz* u. *H. H. Jaffé*, Theor. Chim. Acta 26, 131 (1972).

[35] *N. J. Leonhard*, *H. A. Laitinen* u. *E. H. Mottus*, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3300 (1953).

[36] *J. N. Murrell*: Elektronenspektren organischer Moleküle. Bibliographisches Institut, Mannheim 1967, S. 194ff. und zit. Lit.

[37] *J. D. Wilson*, J. Chem. Phys. 53, 467 (1970).

[38] *J. A. Zoltewicz*, *G. Grahe* u. *C. L. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5501 (1969); *J. A. Zoltewicz* u. *A. A. Sale*, ibid. 95, 3928 (1973).

[39] *R. H. Staley* u. *J. L. Beauchamp*, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1604 (1974).

[40] *J. A. Zoltewicz* u. *H. L. Jacobson*, Tetrahedron Lett. 1972, 189.

[41] Übersicht: *C. A. Grob*, Experientia 13, 126 (1957); Theoretical Organic Chemistry. Report on the Kekulé Symposium. Butterworths, London 1958, S. 114; Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1360; *C. A. Grob* u. *P. W. Schiess*, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967); *C. A. Grob*, ibid. 81, 543 (1969) bzw. 8, 535 (1969).

[42] *W.-D. Stohrer* u. *R. Hoffmann*, J. Amer. Chem. Soc. 94, 779 (1972).

[43] *R. B. Woodward* u. *R. Hoffmann*, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[44] *R. Gleiter*, *R. Hoffmann* u. *W.-D. Stohrer*, Chem. Ber. 105, 8 (1972).

[45] *P. Buck*, *R. Gleiter* u. *G. Köbrich*, Chem. Ber. 103, 1431 (1970).

[46] *G. Quinkert*, *P. Jacobs* u. *W.-D. Stohrer*, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 197 (1974); *W.-D. Stohrer*, *G. Wiech* u. *G. Quinkert*, ibid. 86, 199 (1974) bzw. 13, 199 (1974); *W.-D. Stohrer*, *P. Jacobs*, *K. H. Kaiser*, *G. Wiech* u. *G. Quinkert*, Fortschr. Chem. Forsch. 46, 181 (1974).

[47] *R. Huisgen*, *R. Schug* u. *G. Steiner*, Angew. Chem. 86, 48 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 81 (1974).

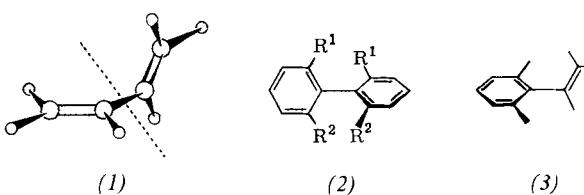
[48] *P. Hofmann* u. *R. Gleiter*, unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Partielle Racematspaltung eines atropisomeren Butadiens^[1]

Von Manfred Rösner und Gert Köbrich +[^{*}]

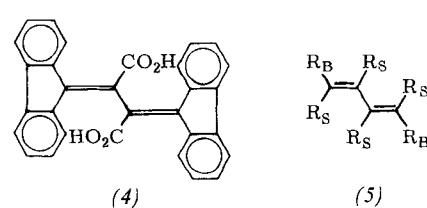
Unterbindet man bei Butadienen die *cisoid*- und *transoid*-koplanare Konformation durch sperrige Substituenten, so sind Atropisomere (I) zu erwarten. Die Situation ähnelt der bei



[*] Dipl.-Chem. M. Rösner und Prof. Dr. G. Köbrich †
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 18

den atropisomeren Biphenylen (2)^[3] und hochsubstituierten Styrolen (3)^[4].

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Biphenyl- (2) und Butadiensystemen (1) besteht in der Symmetrie: Atropisomere Biphenyle bedürfen infolge ihrer Didersymmetrie bestimmter Substitutionsmuster [z. B. $R^1 \neq R^2$ in (2)], um chiral und damit in optische Antipoden spaltbar zu sein. Dagegen gehören nicht-ebene Butadiene (1) zur Punktgruppe C_2 oder C_1 und sind stets chiral.



St. Goldschmidt et al. glückte bereits 1957 in einer wegweisenden Arbeit die partielle Racematspaltung der Fulgensäure (4)^[1]. Allerdings erwiesen sich die Enantiomeren als sterisch sehr instabil (vollständige Racemisierung in 22 min bei 20°C). In vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe wurde die Chiralität nicht-planarer Butadiene als Konzept vorgestellt^[6] und anhand der Anisochirische prochiraler Substituenten ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen^[6-8]. Ein unabhängiger Nachweis gelang kürzlich durch die Signalaufspaltungen im ¹H-NMR-Spektrum bestimmter Butadiene bei Gegenwart von optisch aktivem Verschiebungssreagens^[2]. Die vier „sperrenden“ Substituenten R_S in (5) erschweren oder verhindern durch ihre Raumerfüllung *unmittelbar* die koplanare Einstellung der beiden Doppelbindungen. Darüber hinaus üben die beiden Substituenten R_B einen Stützeffekt aus, der eine Valenzwinkeldeformation der Gruppen R_S und damit eine koplanare Orientierung der beiden Molekülhälften *mittelbar* erschwert^[7,9].

Wir berichten hier über Synthese und partielle Racematspaltung der Butadiene 2,3,4,5-Tetrabrom-2,4-hexadien-1,6-diol (8) und 2,2'-[2,3,4,5-Tetrabrom-2,4-hexadienylenbis(oxycarbonyl)]dibenzoesäure (9). 2,4-Hexadiin-1,6-diol (6), durch Glaser-Kupplung von Propargylalkohol mit 90% Ausbeute zugänglich^[10], wurde mit 2 Äquivalenten Phthalsäureanhydrid in Pyridin in den Bis(phthalsäurehalbester) (7) übergeführt (Ausb. 95%^[11]), dessen Bromierung in Aceton (zunächst bei -45°C, dann bei 0°C) in 30 bis 50% Ausbeute das einheitliche Tetrabromid (9) in farblosen Kristallen vom Fp=177-178°C (aus Chloroform) ergab^[12]. Aus (9) entstand mit 2 Äquivalenten D-(+)- α -Phenyläthylamin in Aceton ein kristallines Ammoniumsalz, dessen Diastereomerentrennung durch mehrfaches Digerieren mit heißem Aceton gelang.

Nach diesen Ergebnissen könnte es scheinen, als seien in Lösung stabile Enantiomere chiraler Butadiene bei Raumtemperatur mit *einatomigen* Substituenten R_S als sperrenden Gruppen nicht realisierbar (J als Substituent scheidet wegen der Zersetzungsfähigkeit der zugehörigen Butadiene aus). Wir versuchen derzeit die Synthese von Butadienen mit voluminösen *mehratomigen* Substituenten R_S (z. B. tert.-Butyl). Sofern der Stützeffekt der Substituenten R_B hinreichend groß ist^[13], sollten aber auch (E,E)-1,2,3,4-Tetrabrombutadiene bei Raumtemperatur in Lösung stabile Atropisomere bilden können.

Eingegangen am 23. Juli 1974 [Z 88]

[1] Diese Arbeit wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Chirale Butadiene, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: [2].

[2] A. Mannschreck, V. Jonas, H.-O. Bödecker, H.-L. Elbe u. G. Köbrich, Tetrahedron Lett. 1974, 2153.

[3] E. L. Eliel: Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 183; S. F. Mason, R. H. Seal u. D. R. Roberts, Tetrahedron 30, 1671 (1974).

[4] R. Adams u. J. W. Mecorney, J. Amer. Chem. Soc. 67, 798 (1945); C. S. C. Yang u. R. S. H. Liu, Tetrahedron Lett. 1973, 4811.

[5] St. Goldschmidt, R. Riedle u. A. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 604, 121 (1957).

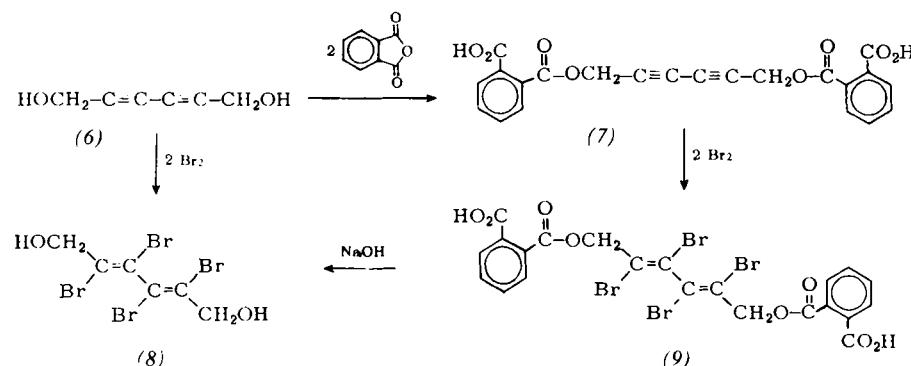
[6] G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner u. W. Zündorf, Chem. Ber. 105, 3794 (1972).

[7] G. Köbrich, B. Kolb, A. Mannschreck u. R. A. Misra, Chem. Ber. 106, 1601 (1973).

[8] H.-L. Elbe u. G. Köbrich, Chem. Ber. 107, 1654 (1974).

[9] H.-O. Bödecker, V. Jonas, B. Kolb, A. Mannschreck u. G. Köbrich, Chem. Ber., im Druck.

[10] In Anlehnung an die Vorschrift von A. S. Hay, J. Org. Chem. 27, 3320 (1962).



Es hinterblieb ein Material der spezifischen Drehung $[\alpha]_{D}^{20} = -9.5$ (in Methanol), aus dem mit verd. H₂SO₄ optisch aktives (-)-(9) mit $[\alpha]_{D}^{20} = -16.0^\circ$ (in Aceton) freigesetzt wurde. Aus diesem gewann man mit verd. NaOH bei Raumtemperatur (-)-(E,E)-(8) mit $[\alpha]_D^{20} = -14.3^\circ$ (in Aceton). Es stimmt (bis auf die optische Aktivität) mit einem durch Bromierung von (6) hergestellten Präparat überein (Fp=100-101°C, aus Chloroform)^[13].

Die optisch aktiven Butadiene (-)-(8) und (-)-(9) sind als Feststoffe optisch stabil; hingegen racemisieren sie in Lösung bereits bei Raumtemperatur allmählich. Wir haben die Kinetik der Racemisierung polarimetrisch gemessen^[14] und ermittelten für (-)-(9) [in Klammern die Werte für (-)-(8)] eine Aktivierungsenergie $E_{\text{exp}} = 20.7 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ (21.7 ± 0.3), $\Delta H' = 20.1 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ (21.1 ± 0.3), $\Delta S' = -10.2 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (-8.8 ± 1.0). Hieraus errechnet sich eine Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G'$ (bei 20°C) von $23.1 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ für (-)-(9) und von $23.7 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ für (-)-(8).

[11] Verbindung (7) wurde bereits auf anderem Wege dargestellt: M. D. Cameron u. G. E. Bennett, J. Org. Chem. 22, 557 (1957) (Fp=145.5-147°C); sie zersetzt sich allmählich unter Violettfärbung (vgl. hierzu G. Wegner, Z. Naturforsch. 24b, 824 (1969)). Das Dinatriumsalz ist stabil.

[12] Die Bruttoformel von (9) ist durch Elementaranalyse und MS gesichert. ¹H-NMR (100 MHz, D₆-Aceton): $\delta = 7.85$ (m, 2H aromat.), 7.65 (m, 6H aromat.), 9-10 ppm (breit, 2OH); $\delta = 5.25$ ppm (AB-System, 2xCH₂; $\delta_B = 5.3 \text{ Hz}$, $J_{AB} = 13.5 \text{ Hz}$).

[13] ¹H-NMR von (8) (100 MHz, D₆-DMSO): AB-System bei $\delta = 4.3 \text{ ppm}$ mit $\delta_A = \delta_B = 4.8 \text{ Hz}$, $J_{AB} = 14 \text{ Hz}$. Da die Signale bei 145°C keine Koaleszenz erkennen lassen, muß die Energiebarriere für die Rotation um die mittlere CC-Einfachbindung des Butadiensystems von (8), $\Delta G^\ddagger > 21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ betragen; vgl. [6, 7]. (-)-(8) wurde ohne nähere Charakterisierung erwähnt: Jap. Pat. 7036428 und 7235409; Chem. Abstr. 75, P141752g (1971); 78, P4748h (1973).

[14] Jeweils Doppelbestimmungen bei 546 nm und 365 nm, bei sieben Temperaturen zwischen 15 und 47°C für (-)-(9) und bei fünf Temperaturen zwischen 20 und 47°C für (-)-(8).

[15] Beispielsweise besitzt bei (E,E)-1,2,3,4-Tetrachlorbutadienen eine (CH₃)₂COH-Gruppe als R_B mit 8.3 kcal mol einen mehr als doppelt so großen Stützeffekt wie die CH₂OH- (3.7 kcal mol) oder die CH₃OCH₂-Gruppe (4.0 kcal mol) [2, 9].