

u. W.-D. Stohrer, Spec. Lect. XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Bd. 1, 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. Spangert-Larsen, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 2, 33 (1973).

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

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

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

[18] K. A. Muskat u. J. Schaublin, 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. Cerfontain, 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. Lanyiowa u. M. Rossi, Helv. Chim. Acta 56, 2889 (1973).

[31] W. R. Moomaw, 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. Jaffe, Theor. Chim. Acta 26, 131 (1972).

[35] N. J. Leonhard, H. A. Laitnien 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).

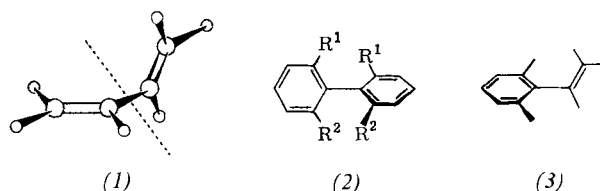
[48] P. Hofmann u. R. Gleiter, unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Partielle Racematspaltung eines atropisomeren Butadiens^[1]

Von Manfred Rösner und Gert Köbrich [†][*]

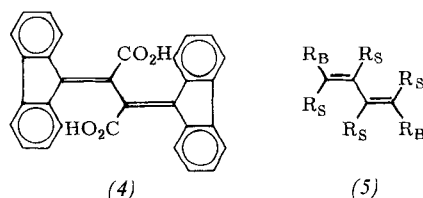
Unterbindet man bei Butadienen die *cisoid*- und *transoid*-koplanare Konformation durch sperrige Substituenten, so sind Atropisomere (1) zu erwarten. Die Situation ähnelt der bei



[*] Dipl.-Chem. M. Rösner und Prof. Dr. G. Köbrich [†]
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 1 B

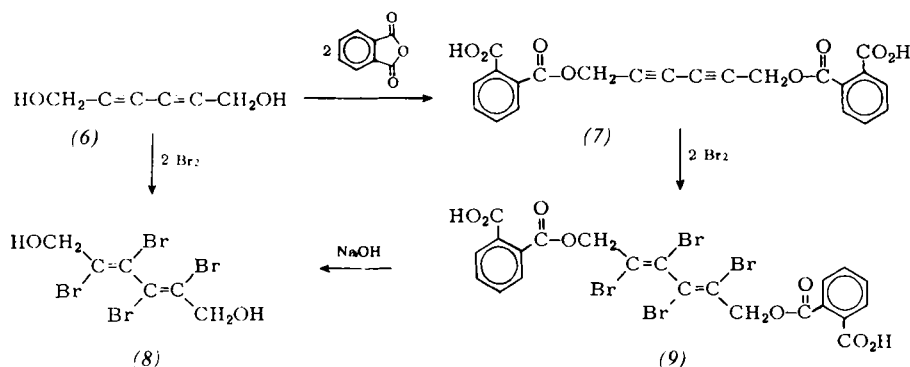
den atropisomeren Biphenylen (2)^[3] und hochsubstituierten Styrolen (3)^[4].

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Biphenyl- (2) und Butadiensystemen (1) besteht in der Symmetrie: Atropisomere Biphenyle bedürfen infolge ihrer Diedersymmetrie 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)^[5]. 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 Anisochronie 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 Verschiebungsreagens^[12]. 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-hexadienyl]bis(oxycarbonyl)dibenzoesäure (9). 2,4-Hexadien-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.



Es hinterblieb ein Material der spezifischen Drehung $[\alpha]_{546}^{20} = -9.5$ (in Methanol), aus dem mit verd. H₂SO₄ optisch aktives (-)-(9) mit $[\alpha]_{546}^{20} = -16.0^\circ$ (in Aceton) freigesetzt wurde. Aus diesem gewann man mit verd. NaOH bei Raumtemperatur (-)-(E,E)-(8) mit $[\alpha]_{546}^{20} = -14.3^\circ$ (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), $\Delta H^\ddagger = 20.1 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$ (21.1 ± 0.3), $\Delta S^\ddagger = -10.2 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (-8.8 ± 1.0). Hieraus errechnet sich eine Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger (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).

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 Zersetzlichkeit 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^[15], 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).

[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, D₂O-Aceton): $\delta = 7.85$ (m, 2H arom.), 7.65 (m, 6H arom.), 9-10 ppm (breit, 2OH); $\delta = 5.25$ ppm (AB-System, $2 \times \text{CH}_2$, $\delta_A = 5.3$ Hz, $J_{AB} = 13.5$ Hz).

[13] ¹H-NMR von (8) (100 MHz, D₂O-DMSO): AB-System bei $\delta = 4.3$ ppm mit $\delta_A = \delta_B = 4.8$ Hz, $J_{AB} = 14$ Hz. Da die Signale bei 145°C keine Koaleszenz erkennen lassen, muß die Energiebarriere für die Rotation um die mittlere C-C-Einfachbindung des Butadiensystems von (8) $\Delta G^\ddagger > 21.1 \text{ kcal/mol}$ 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].