

Mit dem Ketoester **2c** resultiert das *Z/E*-Gemisch des Butatrienedicarbonsäureesters **5c**. Im Gegensatz zu **5b** ist **5c** bei Raumtemperatur konfigurationsstabil. Daher konnten die Isomere durch konventionelle Säulenchromatographie getrennt werden. *E*-**5c** wurde in 33%, *Z*-**5c** in 9% Ausbeute als jeweils blaßgelbe, kristalline und stabile Verbindungen erhalten ( $F_p = 87\text{--}88$  bzw.  $71\text{--}73^\circ\text{C}$ ). Alle Butatrien-Derivate **5** sind durch analytische und spektroskopische Daten charakterisiert.

Die Ester **5** ließen sich in die Carbonsäuren **6**–**8** überführen. Da sie eine ausgeprägte Neigung zur nucleophilen Addition haben<sup>[6]</sup>, mußten protische Bedingungen vermieden werden. Die Hydrolyse gelang mit [18]Krone-6 als Phasentransfer-Katalysator des Systems THF/KOH. **5a** lieferte so in 83% Ausbeute die Säure **6** als orangegelbe, kristalline Substanz. *E*- und *Z*-**5c** ergaben die isomerenreinen Dicarbonsäuren *E*- bzw. *Z*-**8** in 65% Ausbeute als hellgelbe Kristalle. *E*-**5b** bildete dagegen eine *Z/E*-Mischung der Dicarbonsäuren **7**, aus der isomerenreines orangefarbenes *E*-**7** bei der Kristallisation in 71% Ausbeute anfiel. *Z*-**7** war wiederum nur durch eine – aufgrund der geringen Löslichkeiten – sehr mühsame chromatographische Trennung isomerenrein zu erhalten.

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte lagern sich *Z*-**7** und *Z*-**8** noch im kristallinen Zustand in die *E*-Isomere um.

Die Dicarbonsäuren *E*- und *Z*-**7** haben wie ihre Ester **5b** unterschiedliche  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>[16]</sup>; die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist mit einem Wert (in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) von 2.9 zugunsten des *E*-Isomers deutlich höher als bei **5b**.

Eingegangen am 24. Mai 1985 [Z 1311]

- [1] R. S. Landor (Hrsg.): *The Chemistry of Allenes*, Academic Press, London 1982.
- [2] R. Gompper, U. Wolff, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4263; R. G. Visser, H. J. T. Bus, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 100 (1981) 34; M. Bertrand, C. Rouvier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 2573; A. Roedig, G. Zaby, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1771.
- [3] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, F. Nader, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 3670.
- [4] M. Murray in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. V/2a, Thieme, Stuttgart 1977, S. 967; P. Cadiot, W. Chodkiewicz, J. Rauss-Godiman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 2176; H. Hopf in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Vol. 2, Wiley, Chichester 1980, S. 779.
- [5] C.-D. Wacker, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1980.
- [6] C.-D. Wacker, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1985.
- [7] In dieses Synthesekonzept fällt auch die Doehring-Moore-Skatteböhl-Methode der Verlängerung von Cumulenketten mit Dihalogenkarben. Diese Methode versagt bei Anwesenheit von Carbonsäurefunktionen; siehe auch K. Kratzat, F. W. Nader, T. Schwarz, *Angew. Chem. 93* (1981) 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 589.
- [8] A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 549.
- [9] R. W. Lang, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 438.
- [10] Ein Überschuß des Metallierungsagens führt zur Dimetallierung, was mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden ist.
- [11] Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren enthalten die Reaktionsmischungen ca. 50% **3a**, 75–80% **3b** und 75% **3c**. Die chromatographische Reinigung lieferte **3a** in nur 30–35% Ausbeute als leicht zersetzbles Öl. **3b** und **3c** (Diastereomerengemische) wurden in Ausbeuten von 40 bzw. 45% als zähe, gelbliche Öle gewonnen, die sich bei Raumtemperatur zersetzen. **3a**–**c** sind durch analytische und spektroskopische Daten charakterisiert.
- [12] J. C. Clinet, G. Linstrumelle, *Synthesis* 1981, 875; X. Creary, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7632.
- [13] Dies reflektiert wohl die verhältnismäßig hohe Acidität des  $\gamma$ -Atoms von **1** [9]. Im Fall der zu **3** analogen Diphenyl-allenalkohole (Ph statt COOMe) lassen sich die kristallinen Sulfinate isolieren; die Eliminierung ist nur mit starken Basen wie Lithiumdiisopropylamid zu erreichen.
- [14] R. Kuhn, K. L. Scholler, *Chem. Ber.* 87 (1954) 598.
- [15]  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): *E*-**5b**:  $\delta = 3.94$  (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.33–7.47 (m, 6 H aromatisch), 7.92–8.03 (m, 4 H, o-H); *Z*-**5b**:  $\delta = 3.95$  (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.34–7.48 (m, 6 H aromatisch), 7.76–7.88 (m, 4 H, o-H).
- [16]  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ): *E*-**7**:  $\delta = 7.34$ –7.61 (m, 6 H aromatisch), 7.77–8.05 (m, 4 H, o-H); *Z*-**7**:  $\delta = 7.33$ –7.55 (m, 6 H aromatisch), 7.64–7.81 (m, 4 H, o-H).

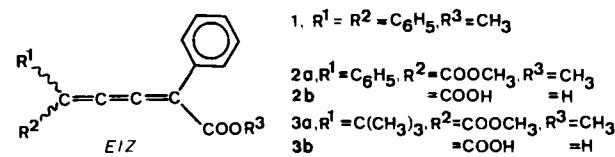
## Zum thermischen Verhalten von Butatriencarbonsäure-Derivaten: Kristall- und Molekülstruktur eines [4]Radialen-tetracarbonsäureesters\*\*

Von Franz W. Nader\*, Claus-Dieter Wacker,  
Hermann Irlgartinger, Ursula Huber-Patz, Reiner Jahn  
und Hans Rodewald

Von den Reaktionen der Cumulene sind die Cycloadditionen aus präparativer und mechanistischer Sicht von besonderem Interesse. Umfassende Untersuchungen existieren über das thermische Verhalten einer Fülle von Allen-Derivaten<sup>[11]</sup>. Einige verhältnismäßig stabile Butatriene sind thermisch unter [2+2]-Cycloaddition der zentralen Cumulenbindung in [4]Radialene<sup>[2–4]</sup> überführt worden. Eine bisher einzige Ausnahme ist das unsubstituierte Butatrien, das thermisch – manchmal explosionsartig – bereits bei  $0^\circ\text{C}$  reagiert. Aus dem Produktgemisch konnte in 2% Ausbeute das [4+4]-Cycloadditionsprodukt 1,5-Cyclooctadien isoliert werden<sup>[5]</sup>.

Die Synthese der stabilen, kristallinen Butatriencarbonsäure-Derivate **1**–**3** in isomerenreiner Form<sup>[6]</sup> ermöglichte unter anderem die Untersuchung ihres thermischen Verhaltens im Kristall und in Lösung.

Untersucht wurden die Ester **2a** und **E-2a** sowie die Carbonsäuren **2b** und **E-2b**<sup>[7]</sup>. Die beiden *Z*-Isomere gingen bereits bei Raumtemperatur langsam, beim Erwärmen schneller unter Erhaltung des festen Zustandes praktisch vollständig in die *E*-Formen über (**2a**: nach zwei Tagen bei  $70\text{--}75^\circ\text{C}$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr nachweisbar).



Kristalle der Carbonsäure **E-2b** erwiesen sich bei  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  als stabil; bei  $140\text{--}150^\circ\text{C}$  bildete sich allmählich (ca. 14 Tage) eine schwarze, zähe Masse, aus der keine definierten Produkte gewonnen werden konnten.

Dagegen reagierten Kristalle des Esters **E-2a** innerhalb von fünf Tagen vollständig, ohne daß ein intermediäres Schmelzen zu beobachten war. Neben wenig polymerem Material (<5%) entstand nur eine hellgelbe Substanz, die nach säulenchromatographischer Abtrennung des polymeren Materials in 75% Ausbeute<sup>[8]</sup> kristallin erhalten werden konnte<sup>[9]</sup>. Das Massenspektrum bestätigte die dimere Natur [ $m/z$  625 ( $M - \text{CH}_3$ ), Cl ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  641 ( $M + 1$ )]. Das Fehlen einer Cumulenbande im IR-Spektrum deutete auf ein [4]Radialen, womit die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten im Einklang waren<sup>[9]</sup>. Die vollständige Strukturaufklärung gelang durch Röntgen-Diffraktion<sup>[10]</sup> (Abb. 1).

Überraschenderweise war nicht das aufgrund der Konfiguration der Ausgangsverbindung **E-2a** erwartete [4]Radialen **4**, sondern dessen (1*Z*,2*Z*,3*Z*,4*Z*)-Diastereomer<sup>[11]</sup> **5** entstanden.

[\*] Prof. Dr. F. W. Nader, Dipl.-Chem. C.-D. Wacker,  
Prof. Dr. H. Irlgartinger, U. Huber-Patz, Dipl.-Chem. R. Jahn,  
H. Rodewald  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

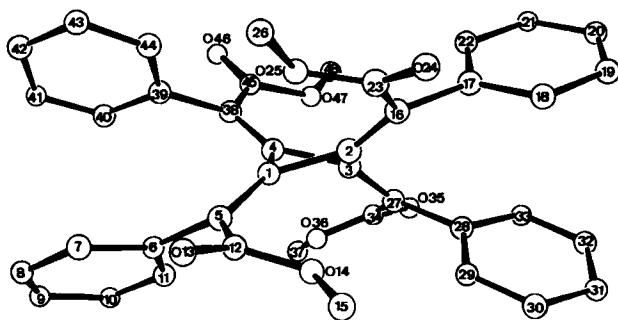
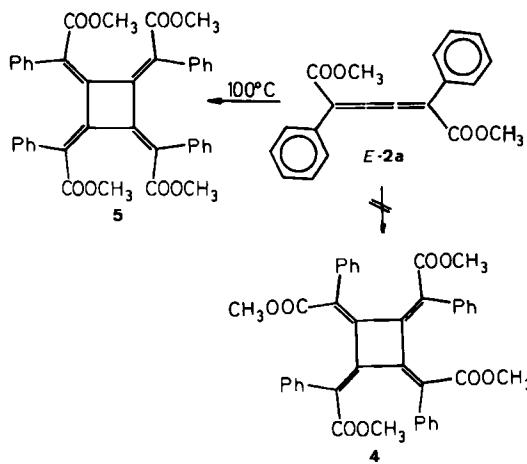


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.494(4), C2-C3 1.498(4), C3-C4 1.499(4), C1-C4 1.494(4), C1-C5 1.336(4), C2-C16 1.334(4), C3-C27 1.342(3), C4-C38 1.336(4); gemittelte Werte: C<sub>ph</sub>-C<sub>sp<sup>2</sup></sub> 1.484(8), C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-COOMe 1.485(12), (C-C)<sub>aromat.</sub> 1.377(11), C=O 1.197(9), C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-O 1.322(4), O-CH<sub>3</sub> 1.449(6); C1-C2-C3 86.6(2), C2-C3-C4 87.1(2), C1-C4-C3 86.5(2), C2-C1-C4 87.4(2), C2-C1-C5 137.4(3), C4-C1-C5 132.2(3), C1-C2-C16 138.0(2), C3-C2-C16 132.3(3), C2-C3-C27 131.8(3), C4-C3-C27 137.6(3), C3-C4-C38 138.3(3), C1-C4-C38 131.2(2), C1-C5-C6 121.7(3), C1-C5-C12 120.2(3), C6-C5-C12 118.1(3), C2-C16-C23 121.3(3), C2-C16-C17 121.5(2), C17-C16-C23 117.0(3), C3-C27-C28 121.3(3), C3-C27-C34 120.9(3), C28-C27-C34 117.6(2), C4-C38-C39 120.4(3), C4-C38-C45 123.4(3), C39-C38-C45 116.0(3).

Im [4]Radialen 5 ist der Vierring wesentlich stärker gefaltet (Faltungswinkel 142.6(4)°) als in den bisher bekannten [4]Radialenen<sup>[12]</sup>. Die Torsionswinkel des Vierrings betragen im Mittel 26.3(2)° innen und 65.6(5)° außen. Zusätzlich zur Faltung sind die Radialendoppelbindungen



um 13.8° gegen die Ebene der drei zugehörigen Vierringatome geneigt. Die Radialendoppelbindungen sind aufgrund sterischer Hinderung benachbarter Substituenten torquiert. Die Werte liegen auf der „Esterseite“ zwischen 12.6° und 18.3°, auf der „Phenylseite“ zwischen –5.2° und –11.1°. Relativ zu den Doppelbindungen sind die Phenyl- und Estergruppen jeweils entgegengesetzt verdrillt (46.5° bis 67.7° bzw. –2.6° bis –47.9°), so daß keine regelmäßige Propelleranordnung resultiert.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind die Bindungslängen im Vierring (1.496(4) Å) und die Doppelbindungslängen (1.337(4) Å) jeweils gleich und liegen im erwarteten Bereich (Abb. 1).

Die hohe Stereospezifität der Festkörperreaktion spricht für eine Kristallgitterkontrolle, wobei das stereochemische Ergebnis verlangt, daß im Verlauf der Dimerisierung (vielleicht über einen Zweistufen-Diradikalmechanismus) beide Moleküle eine Z-analoge Rotationsform annehmen müssen, da das Radialen 5 sich aus zwei Z-konfigurierten Butatrien-Einheiten aufbaut.

Die entsprechende Lösungsreaktion (in siedendem Toluol) verläuft im Vergleich zur Festkörperreaktion sehr un-

einheitlich. Nach fünf Tagen konnten neben 20% Monomer (E/Z-Gemisch) nur ca. 32% des Dimers 5 (<sup>1</sup>H-NMRspektroskopisch) nachgewiesen werden. Der Rest war ein untrennbares Produktgemisch, das vermutlich die isomeren [4]Radialene<sup>[13]</sup> wie 4 enthält.

Eingegangen am 24. Mai 1985 [Z 1312]

- [1] H. Hopf in S. R. Lander (Hrsg.): *The Chemistry of Allenes*, Vol. 2. Academic Press, London 1982, S. 525.
- [2] B. Heinrich, A. Roedig, *Angew. Chem.* 80 (1968) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 375.
- [3] S. K. Koster, R. West, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2300; B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig, G. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 256; P. J. Stang, T. E. Fisk, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6813.
- [4] L. Hagelee, R. West, J. Calabrese, J. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4888; M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1058; L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 97 (1985) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 496.
- [5] E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 162.
- [6] F. W. Nader, C.-D. Wacker, *Angew. Chem.* 97 (1985) 876; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 10.
- [7] Die unkatalysierten Thermolyosen von Butatrienen erfordern gewöhnlich Temperaturen > 100°C, weshalb die niedriger schmelzenden Verbindungen I (Fp = 94–95°C), Z-3a (Fp = 71–73°C) und E-3a (Fp = 87–88°C) für eine Reaktion im Kristall zunächst ausgeschieden wurden.
- [8] Die Substanz ist im Festkörper stabil; in Lösung bilden sich jedoch neue Verbindungen, die nach den sehr ähnlichen <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vermutlich Isomere sind. Die Lösung enthält nach zwei Tagen nur noch ca. 80% des ursprünglichen Produktes, wodurch sich die Verluste bei der chromatographischen Reinigung erklären.
- [9] Zitronengelbe Kristalle aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol bei –15°C, Fp = 213–216°C; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.72 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 6.84–7.26 (m, 20H, aromatisch); <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 52.11 (q, OCH<sub>3</sub>), 123.80 (s, olefin. C), 127.76/129.10 (d, aromat. CH), 134.54 (s, aromat. C1), 142.36 (s, olefin. C), 166.77 (s, C=O); UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> = 259 (log ε = 4.3), 374 nm (4.17); korrekte Elementaranalyse.
- [10] Kristallgröße 0.5 × 0.4 × 0.4 mm<sup>3</sup> (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). a = 20.996(3), b = 10.283(3), c = 32.572(5) Å, β = 106.51(1)°; C2/c; Z = 8; ρ<sub>her.</sub> = 1.262 g cm<sup>–3</sup>. MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator; sin Θ/λ = 0.55 Å<sup>–1</sup>; 4826 unabhängige Reflexe (davon 2497 beobachtet, I > 3σ(I)); R = 0.040. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51502, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Bei Radialenen der hier beschriebenen Konstitution sind vier cis-trans-Isomere möglich. Aufgrund der Äquivalenz der Ringatome versagt die übliche Z/E-Konvention. Auch eine Übertragung der neudefinierten Sequenzregel 3 (V. Prelog, G. Helmchen, Abschnitt 5.3.1 in *Angew. Chem.* 94 (1982) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 567) auf dieses Problem liefert keine eindeutigen Deskriptoren. Eine invariante Bezeichnung der Isomere wird erreicht, wenn die Stereochemie der den [4]Radialenen zugrundeliegenden Butatriene betrachtet wird. In 5 ist dies für die Bindungen 1, 2 das Z-, 2, 3 das Z-, 3, 4 das Z- und 4, 1 ebenfalls das Z-Butatrien. 4 baut sich entsprechend aus E-Einheiten auf, hat also die Deskriptoren 1E, 2E, 3E, 4E. Die beiden restlichen Isomere, die aus jeweils einem Z- und E-Butatrien gebildet werden, sind als 1Z, 2Z, 3E, 4E und 1Z, 2E, 3Z, 4E zu bezeichnen.
- [12] F. P. van Remoortere, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2355; H. Hart, D. L. Ward, K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2125.

## Regiospezifische α-Alkylierung von α-Halogenalkylenaminen („α-Halogenketiminen“)

Von Norbert De Kimpe\*, Paul Sulmon und Niceas Schamp

α-Heterosubstituierte Carbanionen, die als Synthesewissen-schenstufen äußerst nützlich sind<sup>[1]</sup>, lassen sich aus einer Vielzahl von Vorläufern erzeugen, z.B. aus Nitrilen, Sulfiden, Sulfoxiden, Phosphonaten und Silanen, die in α-Posi-

\* Dr. N. De Kimpe, Dipl.-Ing. P. Sulmon, Prof. Dr. N. Schamp  
Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Agricultural Sciences  
State University of Gent  
Coupure Links 653, B-9000 Gent (Belgien)