

84. Richard Kuhn und Heinrich Zahn: Über Kumulene IV; Oktaheptaene

[Aus dem Max Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie]

(Eingegangen am 19. März 1951)

Triacetylen liefert mit Benzophenon und mit Fluorenon Okta-triin-diole, deren Reduktion mit Phosphordijodid (P_2J_4) + Triäthylamin zu Oktaheptaenen führt. Man erhält Lösungen eines violetten und eines blauen Kumulens, deren Absorptionsbanden beschrieben werden. Durch „Einbettung“ in kristallisiertes Benzophenon ließ sich das Tetraphenyl-oktaheptaen auch in festem Zustande gewinnen.

Verbindungen mit 5 kumulierten Doppelbindungen (Hexapentaene) sind in den 3 ersten Mitteilungen¹⁾ beschrieben worden. Zur Synthese diente Diacetylen, das als Di-Grignard-Verbindung $BrMg:C:C:C:MgBr$ mit Ketonen (Fluorenon, Benzophenon, Di-*p*-tolyl-keton, 4,4'-Dichlor-benzophenon u. a.) Diin-diole der Formel $(R)_2C(OH) \cdot C:C:C:C(OH)(R)_2$ lieferte. Die reduktive Entfernung der Hydroxyle gelang mit Phosphordijodid (P_2J_4) in Pyridin, aber nur mit winziger Ausbeute. In guter Ausbeute wurden die leuchtend-roten Hexapentaene $(R)_2C:C:C:C:C(R)_2$ durch Reduktion der Diacetylen-glykole mit Chrom(II)-chlorid und Salzsäure erhalten.

Die Zugänglichkeit des Triacetylen²⁾ hat den Wunsch geweckt, Kumulene mit mehr als 5 Doppelbindungen aufzubauen. Nach dem Vorbild der von W. Hunsmann durchgeführten Umsetzungen mit Formaldehyd und mit Aceton haben wir Triacetylen, allerdings nicht als Di-Grignard-, sondern als Dinatrium-Verbindung in flüssigem Ammoniak³⁾ mit Benzophenon und mit Fluorenon zur Reaktion gebracht. Tetraphenyl-oktatriin-diol(I) mit dem Schmp. 156–158° (Ausbeute 30–50% d.Th.) und Bis-diphenylen-oktatriin-diol (III) mit dem Schmp. 177–178° (Ausbeute 20% d.Th.), sind so in millimeterlangen Nadeln erhalten worden.

Versuche, die OH-Gruppen der Triin-diole mit Chrom (II)-chlorid + Salzsäure zu entfernen, sind erfolglos verlaufen. Die Reaktionsansätze blieben farblos oder sie färbten sich nur leicht braun. Die Erwartung, daß das bei Diin-diolen ergiebige Verfahren bei Triin-diolen wenigstens noch Spuren von Kumulenen liefern werde, ging nicht in Erfüllung.

Ein Austausch der Hydroxyle gegen Chloratome sollte zu farblosen Dichloriden führen, die, als Analoga des Triphenylchlormethans, bei Einwirkung geeigneter Metalle unter Abspaltung des Halogens Kumulene liefern würden. Es hat sich jedoch ergeben, daß ein Austausch der OH-Gruppen gegen Cl-Atome, der beim Hexadiindiol mit Hilfe von Thionylchlorid gut durchführbar ist ($HOH_2C \cdot C:C:C:C \cdot CH_2OH \rightarrow ClH_2C \cdot C:C:C:C \cdot CH_2Cl$), nicht ohne weiteres gelingt, wenn man zu den Tetraaryl-Verbindungen übergeht. Das Tetraphenyl-hexadiindiol $(R)_2C(OH) \cdot C:C:C:C(OH)(R)_2$ löst sich in Thio-

¹⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, B. 71, 783, 1510 [1938]; R. Kuhn u. G. Platzer, B. 73, 1410 [1940].

²⁾ W. Hunsmann, B. 83, 213 [1950].

³⁾ Vergl. die Darstellung von Diacetylen-glykolen nach J. B. Armitage, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, Journ. chem. Soc. London 1951, 44.

nylchlorid nicht farblos, sondern orange. Das Triin-diol I gibt im Laufe von 5–10 Min. eine analoge Halochromie-Erscheinung mit schöner Absorptionsbande (Gitter-Meßspektroskop Loewe-Schumm):

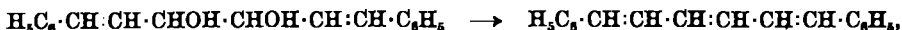
Lösungen in Thionylchlorid

Tetraphenyl-hexadiin-diolorange	
Tetraphenyl-oktatriin-diol (I) . . . violett	$\lambda = 580 \text{ m}\mu \text{ (max)}^4$

Diese tief farbigten Carbeniumsalze, in denen wir Analoga zum salzartigen, orangefarbigten Triphenylmethyl-perchlorat vermuten, erleiden schon beim Eingießen in Alkohol Zersetzung. Auch beim Eingießen in Wasser, verd. Salzsäure oder verd. Natronlauge erfolgt sofort Entfärbung.

Unsere Versuche, eine doppelte Umsetzung: Triin-diol + 2 Triphenylmethyl \rightleftharpoons Oktaheptaen + 2 Triphenyl-carbinol, zu erzielen, sind auch erfolglos geblieben. Das freie Radikal und das Triin-diol blieben unverändert. Unseres Wissens ist eine Umsetzung der angenommenen Art auch in der Chemie der Triarylmethyle bisher unbekannt.

Mit sehr geringen Hoffnungen sind wir schließlich zum Phosphordijodid zurückgekehrt. Es hatte ja schon bei den niederen Homologen nur Spuren von Kumulen (15–20 mg aus 10 g Tetraphenyl-diin-diol) geliefert, und zwar in Pyridin bei 0°. Versetzt man eine Lösung von Tetraphenyl-oktatriin-diol in Benzol mit einer benzolischen Lösung von Phosphordijodid, die orange gefärbt ist, so vertieft sich die Farbe nur ein klein wenig. Unter den Bedingungen, die zur nahezu quantitativen Reduktion von Hydrocinnamoin zu 1.6-Diphenyl-hexatrien mit Phosphordijodid genügen⁵):



gelingt die Reduktion des Tetraphenyl-triacetylglykols (I) zum Tetraphenyl-oktaheptaen (II) nicht. Es ist erforderlich, eine tertiäre Base wie Pyridin oder besser Triäthylamin zuzusetzen.

Dabei kommt es auf die Reihenfolge an, in der man die Reaktionsteilnehmer zusammenbringt.

Lösung „Diol“: 40 mg Tetraphenyl-oktatriin-diol in 5 ccm Benzol; Lösung „Amin“: 700 mg Triäthylamin (purum, E. Merck) in 5 ccm Benzol; Lösung „P₂J₄“: 20 mg Phosphordijodid (Kahlbaum A.G.) in 15 ccm Benzol, frisch bereitet. Das Benzol muß für alle 3 Lösungen natrium-trocken sein.

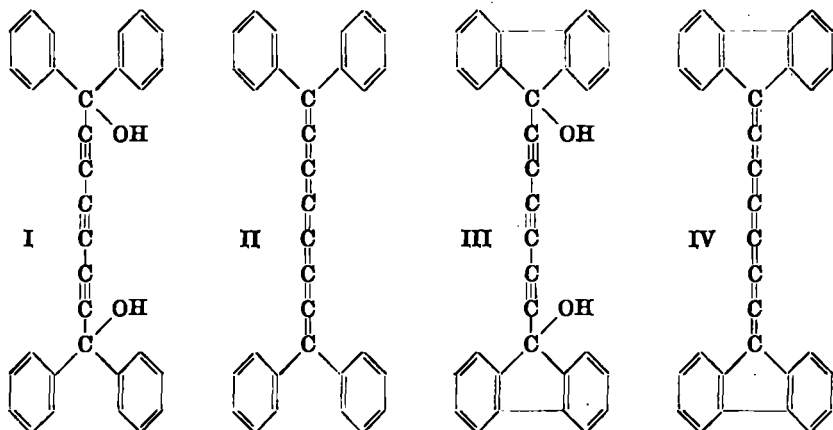
1. Versuch. 3 ccm „P₂J₄“ + 1 ccm „Amin“ + 1 ccm „Diol“: farblose Lösung.
2. Versuch. 1 ccm „Diol“ + 1 ccm „Amin“ + 3 ccm „P₂J₄“: tief violett.
3. Versuch. 1 ccm „Diol“ + 3 ccm „P₂J₄“ + 1 ccm „Amin“: tief violett.

Mischt man zuerst das Phosphordijodid mit dem Triäthylamin (1. Versuch), so verschwindet die Farbe (orange) der Phosphordijodid-Lösung sofort und es fallen farblose Flocken aus, die nach einiger Zeit kristallin werden. Es handelt sich um ein in Wasser mit saurer Reaktion leicht lösliches Produkt, dessen chemische Natur noch ungeklärt ist. Gibt man die Phosphordijodid-Lösung zuletzt zu (2. Versuch), so wird etwa das erste Drittel noch entfärbt; bei weiterem Zusatz tritt Violettfärbung ein. Im 3. Versuch erzeugt bereits der erste Tropfen Triäthylamin-Lösung an der Einfallstelle Violettfärbung.

⁴) Nach Filtration der SOCl₂-Lösung durch eine Al₂O₃ („wasserfrei, reinst“, nicht „nach Brockmann“-) Säule.

⁵) R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 106 [1928].

Die in größeren Ansätzen dargestellten violetten Benzol-Lösungen von Tetraphenyl-oktaheptaen (II) lassen sich mit 50-proz. Natronlauge und mit 2*n* HCl ohne nennenswerten Verlust an Farbstärke durchschütteln. Sie sind gegen Luftsauerstoff beständig. Beim Chromatographieren an Aluminiumoxyd liefern sie eine einheitlich wandernde violette Zone (R_F -Wert = nahezu 1), die durch Nachgeben von Benzol ins Filtrat gelangt.



Das Absorptions-Spektrum von Tetraphenyl-oktaheptaen in Benzol (Gittermeßspektroskop Loewe-Schumm) zeigt auffallenderweise 2 Hauptbanden im Gegensatz zu den Spektren von Tetraphenyl-butatrien und Tetraphenyl-hexapentaen, die nur 1 Hauptbande¹⁾ aufweisen. Die Lage des langwelligeren Absorptionsmaximums entspricht der Erwartung:

Tetraphenyl-butatrien	420 $m\mu$	} $\Delta = 69 m\mu$
Tetraphenyl-hexapentaen	489 $m\mu$	
• Tetraphenyl-oktaheptaen	530, 557 $m\mu$	} $\Delta = 68 m\mu$

Eine verdünnte chromatographisch gereinigte Lösung von Tetraphenyl-oktaheptaen in Benzol ist bläulich rot, eine konzentrierte tief violett. Die Lösungen lassen sich im Eisschrank bei Temperaturen, die oberhalb des Schmelzpunktes des Benzols liegen, wochenlang unverändert aufbewahren. Auch bei 70° erfolgt im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. keine merkliche Abnahme der Farbstärke. Ausschluß von Sauerstoff ist nicht notwendig. Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe aus 2 cm Entfernung (Temperaturanstieg auf 30°, Dauer 25 Min.) schadet nicht. Bei Zusatz einer Spur Jod erfolgt jedoch sehr rasch Entfärbung. Wirksam sind offenbar die im Licht gebildeten Jodatome; Jod im Dunkeln ist ohne Einwirkung.

Aus einer stark eingeeengten, schwarz-violetten Lösung scheidet sich beim Verdunsten des letzten Benzols kein kristallisiertes Oktaheptaen, sondern ein braunes, amorphes Produkt ab, das in Benzol unlöslich ist. Man erhält ein solches braunes Produkt auch, wenn man eine Benzol-Lösung schnell gefrieren läßt und das gefrorene Lösungsmittel wegsублимиert. Läßt man eine gefrorene Benzol-Lösung auftauen, so macht sich bereits ein Farbverlust bemerkbar.

In festem Zustand ließ sich Tetraphenyl-oktaheptaen nur in Form von Mischkristallen gewinnen. Wir versetzten je 2 ccm einer Benzol-Lösung des Kumulens mit je etwa 0.3 g Tetraphenyl-oktatriin-diol, Anthracen, Diphenyl, Fluoren, Fluorenon, Diphenylmethan und Benzophenon und verjagten das Benzol bei etwa 20° im Vakuum-Exsiccator mit Kühlfalle. Mit Diphenylmethan und mit Benzophenon wurden violette Mischkristalle erhalten. Das Triacetylglykol, Anthracen und Diphenyl schieden sich praktisch farblos ab, das Fluorenon mit seiner gelben Eigenfarbe.

Daß der Kohlenwasserstoff mit 7 kumulierten Doppelbindungen nur in solvatisiertem Zustand existenzfähig ist – in den violetten Mischkristallen mit Benzophenon kann man eine ähnliche Solvation wie in Benzol-Lösung annehmen –, beruht vermutlich darauf, daß van der Waalsche Kräfte für die Stabilisierung der Elektronen-Anordnung in den langen, starren Stäben von Kohlenstoffatomen wesentlich sind und daß diese Anordnung unter Ausbildung intermolekularer Hauptvalenzen zusammenbricht, sobald die van der Waalschen Kräfte nicht mehr wirksam sind. Wenn das gelbe Triphenylformazan beim Verdunsten des letzten Benzols sich in die rote Form umlagert, ist derselbe Erklärungsversuch naheliegend. Bei dieser *cis-trans*-Umlagerung wird durch das Lösungsmittel eine intramolekulare Umlagerung verhindert; beim Kumulieren verhindert das Solvens die intermolekularen Reaktionen, die zu dem braunen, unlöslichen Produkt führen. Die bedeutende Stabilität konzentrierter, tief violetter Lösungen des Tetraphenyl-oktaheptaens in Benzol ist bemerkenswert: Solange die Molekeln solvatisiert sind, d. h. als „Benzolate“ vorliegen, werden die Stöße der Molekeln untereinander anscheinend noch nicht wirksam. Entfernte Analogien zu unseren Beobachtungen liegen möglicherweise vor beim Ammoniumamalgam, den Tetraalkyl-ammonium-Radikalen von H. H. Schlubach, die nur den van der Waalschen Wechselwirkungen mit flüssigem Ammoniak ihre Existenz verdanken, sowie bei manchen polyanionigen anorganischen Verbindungen, die gleichfalls nur als Ammoniakate existenzfähig sind.

Bis-diphenylen-oktatriindiol (III) gibt nach Reduktion mit Phosphordijodid in Gegenwart von Triäthylamin und chromatographischer Reinigung eine rein blaue, tieffarbige Lösung von Bis-diphenylen-oktaheptaen (IV). Die für diesen Kohlenwasserstoff gefundenen Absorptionsbanden reihen sich gut denjenigen an, die für das Butatrien und das Hexapentaen der Fluoren-Reihe bekannt sind:

Kohlenwasserstoff	Schmp.	λ_{\max} in Benzol
Bis-diphenylen-butatrien	330°	484 m μ
Bis-diphenylen-hexapentaen	442°	543 m μ
Bis-diphenylen-oktaheptaen	—	540, 597 m μ

} $\Delta = 59 \text{ m}\mu$
} $\Delta = 54 \text{ m}\mu$

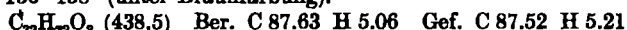
Der Schmelzpunkt sollte über 500° liegen. Das Kumulieren konnte aber nicht kristallisiert erhalten werden. Schon in Lösung ist es recht zersetzlich.

Beschreibung der Versuche

Tetraphenyl-oktatriin-diol (I): 2.6 g 1.6-Dichlor-hexadiin (i. Hochvak. dest.) in 18 ccm Äther ließ man unter Rühren (im Laufe von 2 Stdn.) in eine auf etwa -70° gekühlte Suspension von Natriumamid in 45 ccm trockenem flüssigem Ammoniak tropfen,

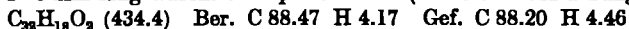
zu deren Bereitung⁶⁾ 2 g Natriummetall verwendet worden waren. Das Reaktionsgemisch färbte sich sehr bald schwarz (nicht tingierend). Nachdem $\frac{1}{2}$ Stde. weiter gerührt worden war, ließen wir 10 g Benzophenon in 40 ccm Äther im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. zutropfen. Dabei vertiefte sich die Farbe nach Blauschwarz (tingierend). Wir rührten noch $1\frac{1}{2}$ Stdn., worauf der Kolben aus dem Kältebad genommen und bei etwa 0° sich selbst überlassen wurde. Am nächsten Morgen war das Ammoniak verdampft. Man goß die gelbbraune Äther-Lösung, die das überschüss. Benzophenon enthielt, ab. Der schwarze, feste Bodensatz, der die Dinatrium-Verbindung des Triin-diols enthielt, wurde mit etwa 200 ccm gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung in Wasser und 300 ccm Äther versetzt und geschüttelt, bis nur noch wenig (0.5 g) schwarzer Rückstand ungelöst blieb. Die mit Natriumsulfat getrocknete Äther-Schicht hinterließ beim Verdampfen ein braunes, dickes Öl, das beim Verreiben mit Cyclohexan zu braunstichigen Kristallen erstarrte; Ausb. 2.5–4.0 g (30 bis 50% d.Th.).

Aus der mit Aluminiumoxyd gereinigten Benzol-Lösung erhält man die Substanz auf Zusatz von Petroläther (Sdp. bis 40°) in nahezu farblosen, etwa 3 mm langen Nadeln vom Schmp. 156–158° (unter Braunfärbung).



Tetraphenyl-oktaheptaen (II): 200 mg Tetraphenyl-oktatriin-diol werden in 25 ccm Benzol gelöst, mit 5 ccm Triäthylamin + 25 ccm Benzol und zuletzt mit 700 ccm einer bei 20° gesätt. Lösung von Phosphordijodid in Benzol versetzt. Man erhält eine nahezu schwarzviolette Lösung, die mit 2*n* KOH, 2*n* HCl, Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser gründlich gewaschen und durch Chromatographie an Aluminiumoxyd-Brockmann gereinigt wird.

Bis-diphenylen-oktatriin-diol (III): Aus 2.2 g 1.6-Dichlor-hexadiin in 14 ccm Äther wurde mit 1.7 g Natrium in 30 ccm flüssigem Ammoniak bei etwa –70° ohne Rühren⁷⁾ Dinatrium-triacetylid bereitet. Dazu ließen wir eine Lösung von 7 g Fluorenon in 30 ccm Äther laufen. Aus dem Reaktionskolben, der in einem Dewar-Gefäß mit Watte aufbewahrt wurde, dampfte das Ammoniak im Laufe von 12 Stdn. ab. Nach weiteren 48 Stdn. versetzten wir mit 100 ccm gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung und Äther. Die getrocknete Äther-Lösung hinterließ beim Verdampfen ein in der Wärme braunes, dickflüssiges Öl, das beim Verreiben mit Benzin kristallin erstarrte; Ausb. 4.3 g (70% d.Th.). Zur Reinigung wurde in Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd-Brockmann chromatographiert. Dabei wanderte unverändertes Fluorenon als gelbe Zone ins Filtrat. Das Triacetylglyköl III wanderte nur sehr wenig und wurde mit Äther eluiert. Die Substanz kristallisierte aus Benzol in hell braunstichig-gelben, sternförmig angeordneten Nadeln, die 3–5 mm lang waren. Schmp. 177–178° (unter Schwarzfärbung); Ausb. 1.2 g.



Bis-diphenylen-oktaheptaen (IV): 40 mg des Triacetylglykols III in 3 ccm Benzol wurden mit 400 mg Triäthylamin in 2 ccm Benzol und zuletzt mit etwa 20 ccm einer kalt gesätt. Lösung von Phosphordijodid in Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich augenblicklich blauschwarz. Nach dem Waschen mit verd. Kalilauge, verd. Salzsäure, Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser chromatographierten wir an Aluminiumoxyd. Das Kumulen ging mit tiefer, rein blauer Farbe ins Filtrat. Absorptionsbanden: 597, 540 und (460) μ . Im Eisschrank war die blaue Farbe der Lösung schon nach 1 Stde. fast ganz verschwunden.

⁶⁾ T. H. Vaughn, R. R. Vogt u. J. A. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2120 [1934].

⁷⁾ Vergl. Fußn. ⁵⁾.