

## 124. Richard Kuhn und Jürgen Jahn: Über Kumulene V\*)

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

(Eingegangen am 30. März 1953)

Es werden 4 Butatriene vom Typus  $R \cdot (R')C:C:C(R) \cdot R'$  beschrieben.

Vom Tetraphenylbutatrien sind bisher nur symmetrische Tetrasubstitutionsprodukte  $R_2C:C:C:CR_2$  bekannt, nämlich diejenigen mit  $R = p$ -Tolyl<sup>1)</sup>,  $R = p$ -Anisyl<sup>2)</sup>,  $R = p$ -Phenetyl<sup>3)</sup> sowie das Dibiphenylbutatrien<sup>4)</sup>. Unsymmetrisch substituierte Butatriene vom Typus  $R \cdot (R')C:C:C(R) \cdot R'$  konnten wir aus Ketonen  $R \cdot (R')CO$  durch Umsetzung mit Acetyldimagnesiumbromid und Reduktion der erhaltenen Butindiole  $R \cdot (R')C(OH) \cdot C:C(OH)C(R) \cdot R'$  auf 3 Wegen gewinnen: a) durch direkte Umsetzung mit Phosphortribromid (Phosphortrichlorid) in Pyridin, b) durch Halbhydrierung der Acetylen-Bindung zu den entsprechenden Butendiolen, aus denen sich mit Phosphortribromid und Pyridin 2mal Wasser abspalten ließ, c) durch Reduktion der Butindiole mit Natrium in flüssigem Ammoniak. In allen Fällen war  $R = \text{Phenyl}$ , während  $R' = p$ -Chlor-phenyl,  $p$ -Biphenyl,  $\alpha$ -Naphthyl und  $\alpha$ -Thienyl war.

Die entsprechenden Butindiole, die in einer *meso*- und in einer *racem*-Form auftreten könnten, sind uns jeweils nur in einer Form mit scharfem Schmelzpunkt in die Hand gefallen. Die beste Ausbeute an Butatrien (mit  $PBr_3 + Py$ ) erhielten wir bei der Diphenyl-dibiphenyl-Verbindung (64 % d.Th.), die sich durch besonders geringe Löslichkeit auszeichnet. Anscheinend kommt es hier, wie bei der Synthese von Hexapentaenen<sup>5)</sup>, darauf an, daß das gebildete Kumulen so rasch ausfällt, daß es sich einer Rückreaktion mit freiem Halogen, das theoretisch auftritt, aber in Wirklichkeit durch Nebenreaktionen bzw. durch andere Acceptoren verbraucht wird, entzieht. Im Falle der Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-Verbindung lieferte die direkte Umsetzung des Butindiols mit Phosphortribromid + Pyridin 32 % d.Th. an Kumulen, während nach vorangegangener Halbhydrierung zum Butendiol nur 20 % d.Th. an Kumulen erhalten werden konnten: die glatt formulierbare Reaktion lieferte also eine geringere Ausbeute als die weniger gut verständliche. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß das Butendiol in 4 stereoisomeren Formen auftreten kann, von denen nur eine für den Versuch zur Verfügung stand.

Die bemerkenswerte Reduktion von Diphenyl-dibiphenyl-butendiol mit Natrium in flüssigem Ammoniak lieferte 32 % d.Th. an Diphenyl-dibiphenyl-butatrien.

\*) IV. Mitteil.: R. Kuhn u. H. Zahn, Chem. Ber. 84, 566 [1951].

1) K. Brand u. G. Wendel, J. prakt. Chem. [2] 115, 335 [1927].

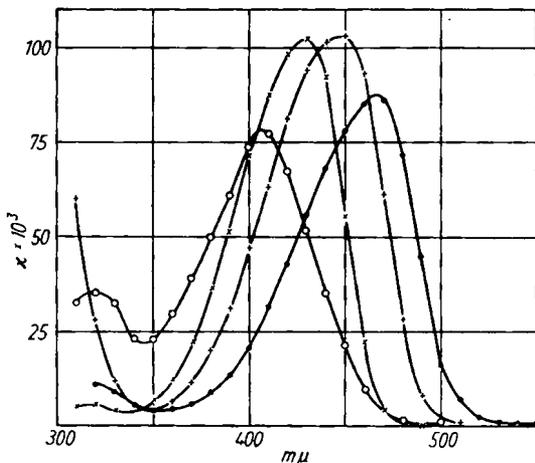
2) K. Brand u. F. Kercher, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2007 [1921].

3) K. Brand u. O. Horn, J. prakt. Chem. [2] 115, 351 [1927].

4) E. Bergmann, W. Hoffmann u. D. Winter, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 46 [1933].

5) R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 783 [1938].

Die Absorptionsspektren der von uns dargestellten Butatriene sind in der Abbild. wiedergegeben. Sie zeigen in Lösung gelbe bis grüne Fluorescenz



Abbild. Lichtabsorption der Butatriene

1.4-Diphenyl-1.4-di-[ <i>p</i> -chlor-phenyl]-butatrien	· · · · ·	430 mμ
1.4-Diphenyl-1.4-dibiphenyl-butatrien	- · - · -	448 mμ
1.4-Diphenyl-1.4-di-[α-naphthyl]-butatrien	o - o - o	408 mμ
1.4-Diphenyl-1.4-di-[α-thienyl]-butatrien	— — — —	466 mμ

(die bisher bekannten Hexapentaene fluorescieren nicht). Mit konz. Schwefelsäure, mit Antimontrichlorid in Chloroform sowie mit Tetranitromethan beobachteten wir keine Halochromieerscheinungen der gelb bis orange gefärbten Kohlenwasserstoffe. Nur das rote Diphenyl-di-[α-thienyl]-butatrien löste sich in konz. Schwefelsäure mit tief blauer, beständiger Farbe. Jod in Chloroform wird von keinem der 4 Kumulene addiert, Brom dagegen leicht, ohne daß es gelungen wäre, mit Hilfe von Kupfer oder Silber zu den Kohlenwasserstoffen zurückzugelangen. Auch Bromwasserstoff wird addiert. Auffallend ist die Beständigkeit gegen Reduktionsmittel: die Lösungen in Chloroform wurden beim Aufkochen mit Zinkstaub + Eisessig nicht entfärbt.

Tafel 1. Eigenschaften der Butatriene  $C_6H_5 \cdot (R')C:C:C(CR') \cdot C_6H_5$

Butatriene	R' = <i>p</i> -Chlor-phenyl	R' = <i>p</i> -Biphenyl	R' = α-Naphthyl	R' = α-Thienyl
Ausbeute (PBr <sub>3</sub> + Py) % d. Th.	45%	64%	32%	27%
Schmp. ....	244°	275°	236°	205°
Bruttoformel .....	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>28</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>24</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub>
λ <sup>1</sup> <sub>max</sub> in Benzol .....	430 mμ	448 mμ	408 mμ	466 mμ
λ <sup>1</sup> <sub>max</sub> in Chloroform .....	429 "	444 "	406 "	465 "
λ <sup>1</sup> <sub>max</sub> in Pyridin .....	428 "	444 "	407 "	468 "
Fluorescenz in Benzol .....	grün	gelb	grün	gelb
Schmp. des Butindiols .....	159°	257°	186°	173°

Auch gegen UV-Licht sind Lösungen in Benzol, Pyridin und Benzin sehr stabil. Beim Kühlen mit flüssiger Luft hellte sich die Farbe der krist. Kohlenwasserstoffe nicht merklich auf.

Nach J. H. van't Hoff<sup>6)</sup> sollten die von uns dargestellten Verbindungen in *cis-trans*-isomeren Formen existieren können. Nachdem uns synthetisch jeweils nur 1 Form in die Hände gefallen war, von der wir nicht sagen können, ob es sich um die *cis*- oder *trans*-Verbindung handelt, haben wir zahlreiche Umlagerungsversuche angestellt: Schmelzen im Vakuum, Erhitzen mit und ohne Jod, Kochen mit Pyridin, Belichten mit und ohne Jod, Erhitzen mit Quecksilberoxyd<sup>7)</sup>, Essigsäureanhydrid + Perchlorsäure<sup>8)</sup> u. a. Zur Prüfung auf etwa eingetretene *cis-trans*-Umlagerung wurde in jedem Falle chromatographiert. Hierzu diente ein Gemisch von 10 Teilen Aluminiumoxyd („wasserfrei, reinst“) mit 1 Teil Aluminiumoxyd nach H. Brockmann. Die Substanzen waren in Benzin (Sdp. 70–80°) gelöst. Obwohl wir unter diesen Bedingungen künstliche Gemische von Diphenyl-di-[*p*-chlor-phenyl]- mit Diphenyl-di-[ $\alpha$ -naphthyl]-butatrien sowie Gemische von Diphenyl-di-[ $\alpha$ -naphthyl]- mit Diphenyl-di-[ $\alpha$ -thienyl]-butatrien leicht quantitativ trennen konnten, ist es uns bisher in keinem Falle gelungen, auch nur Andeutungen für eine Zerlegung der 4 geprüften Kumulene in 2 Komponenten zu gewinnen.

#### Beschreibung der Versuche

1.4-Diphenyl-1.4-di-[*p*-chlor-phenyl]-butindiol-(1.4): In 200 ccm einer äther. Lösung von 0.12 Mol Äthylmagnesiumbromid wurde 18 Stdn. Acetylen eingeleitet. Dann tropfte man 22 g *p*-Chlor-benzophenon<sup>9)</sup> (Schmp. 75–76°), in 200 ccm Benzol gelöst, unter kräftigem Rühren zu. Nachdem noch 4 Stdn. unter Erwärmen gerührt war, wurde mit Eis und  $\approx$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt. Die Äther-Benzol-Schicht wurde getrocknet und i. Vak. verdampft. Der zurückbleibende Sirup lieferte aus Benzol + Benzin 8 g krist. Diol (35% d. Th.), das nach zweimaligem Umkristallisieren bei 159° schmolz. Die langen, dünnen Nadeln wurden zur Analyse bei 60°/2 Torr über Diphosphorpentoxyd und Paraffin 12 Stdn. getrocknet.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (459.3) Ber. C 73.21 H 4.39 Cl 15.44 Gef. C 73.34 H 4.57 Cl 15.21

1.4-Diphenyl-1.4-di-[*p*-chlor-phenyl]-butatrien: 1.2 g (0.0026 Mol) des Acetylenkols wurden in 10 ccm Pyridin gelöst. Hierzu gab man unter Schütteln 0.8 g (0.003 Mol) Phosphortribromid in 3 ccm Pyridin. Nach 5 Min. wurde mit wenig Alkohol und mit viel Wasser versetzt. Der nach einiger Zeit ausgefallene Niederschlag, mit Methanol gründlich gewaschen, stellte 0.5 g (45% d. Th.) des gelben, schon recht reinen Kohlenwasserstoffs dar. Er wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert. Die so erhaltenen gelben Nadeln zeigten beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen den Schmp. 244°. Zur Analyse wurde eine Probe, in Pyridin gelöst, durch „Aluminiumoxyd nach Brockmann“ filtriert. Dabei blieben im obersten Teil der Säule kaum noch Verunreinigungen hängen. Getrocknet wurde bei 120°/2 Torr 12 Stdn. über Diphosphorpentoxyd und Paraffin.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub> (425.3) Ber. C 79.06 H 4.27 Cl 16.68 Gef. C 79.41 H 4.58 Cl 16.69

1.4-Diphenyl-1.4-dibiphenyl-butindiol-(1.4): In eine aus 22 g Äthylbromid (0.20 Mol) und 3.23 g Magnesium (0.13 g-Atome) in 100 ccm Äther dargestellte Grignard-

<sup>6)</sup> „Lagerung der Atome im Raume“, Braunschweig 1894, 2. Aufl., S. 75 usw.

<sup>7)</sup> Vergl. W. Münzing, Dissertat. Univ. Frankfurt/M., 1952.

<sup>8)</sup> Vergl. W. Bockemüller u. R. Janßen, Liebigs Ann. Chem. 542, 166 [1939].

<sup>9)</sup> M. Gomberg u. L. H. Cone, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3278 [1906].

Lösung wurde 16 Stdn. Acetylen eingeleitet. Zu dem erhaltenen Acetylen-dimagnesiumbromid ließ man unter kräftigem Turbinieren 32.5 g (0.125 Mol) *p*-Phenylbenzophenon<sup>10)</sup> (Schmp. 104°), das in viel Äther suspendiert war, zutropfen. Anschließend wurde noch 3 Stdn. unter Rühren gekocht. Nach dem Zersetzen wurde die getrocknete äther. Lösung i. Vak. eingedampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisierte sofort. Zum Entfernen von nicht umgesetztem Keton wurde gründlich mit Benzol ausgekocht und abgesaugt. Man erhielt 12.5 g weiße, kleine Nadelchen (37% d.Th.), die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Zum Umkristallisieren suspendierte man in siedendem Benzin (Sdp. 70–80°) und versetzte bis zur Lösung mit Pyridin; Schmp. bei 257°. Zur Analyse wurde zweimal aus Benzol + Pyridin umkristallisiert und 15 Stdn. bei 80°/2 Torr über Diphosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.

$C_{40}H_{30}O_2$  (542.6) Ber. C 88.53 H 5.57 Gef. C 88.79 H 5.77

1.4-Diphenyl-1.4-dibiphenyl-butatrien: 1 g (0.0018 Mol) Diphenyl-dibiphenyl-butindiol, in 15 ccm Pyridin gelöst, wurde unter Schütteln und Kühlung mit 0.54 g (0.002 Mol) Phosphortribromid in 5 ccm Pyridin versetzt. Sofort färbte sich die Reaktionslösung orange, und kurz darauf setzte sich ein gelber Niederschlag am Boden ab. Nach 5 Min. gab man vorsichtig etwas Alkohol und dann Wasser zu. Der nach einigen Stunden abgesaugte Niederschlag wurde mit Methanol gut gewaschen. Man erhielt 0.6 g des bereits recht reinen Kohlenwasserstoffs (64% d.Th.). Aus Dimethylformamid orange gefärbte Nadeln vom Schmp. 276° (im evakuierten Röhrchen). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Zur Analyse wurde zweimal aus Dimethylformamid umkristallisiert und dann bei 120°/2 Torr 12 Stdn. über Diphosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.

$C_{40}H_{28}$  (508.6) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.51 H 5.80

1 g 1.4-Diphenyl-1.4-dibiphenyl-butindiol-(1.4) (0.00185 Mol) wurde in 500 ccm flüssiges Ammoniak eingetragen. Nur ein Teil des Acetylenglykols ging in Lösung. Dann gab man teilweise unter Schütteln 1 g Natrium (0.04 g-Atome) hinzu. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehengelassen, dann mit Methanol, darauf mit Wasser versetzt und schließlich mit Benzol ausgeschüttelt. Aus der getrockneten benzolischen Lösung erhielt man nach dem Filtrieren durch „Aluminiumoxyd nach Brockmann“ 300 mg (32% d.Th.) 1.4-Diphenyl-1.4-dibiphenyl-butatrien.

1.4-Diphenyl-1.4-di-[ $\alpha$ -naphthyl]-butindiol-(1.4)<sup>11)</sup>: Aus 4.84 g Magnesium (0.195 g-Atomen) und 33 g Äthylbromid (0.30 Mol) in 150 ccm Äther wurde eine Grignard-Lösung bereitet. Bei 24stdg. Einleiten von trockenem Acetylen setzte sich das gebildete Acetylen-di-magnesiumbromid als zäher Sirup am Boden ab.

43 g (0.19 Mol) Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-keton<sup>12)</sup> (Schmp. 75.5–76°) in 200 ccm trockenem Benzol gelöst, ließ man unter heftigem Rühren zutropfen. Nachdem noch 4 Stdn. unter Erwärmen weitergerührt worden war, wurde durch Eintragen in Eis und 2*n*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt und die getrocknete äther. Schicht i. Vak. eingedampft. Den zurückbleibenden Sirup löste man in Benzol und versetzte vorsichtig mit steigenden Mengen Benzin (Sdp. 40–60°). Erhalten wurden 10.5 g Acetylen glykol in feinen, zu Büscheln vereinigten weißen Nadelchen (20% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Benzol + Benzin schmolz die Substanz bei 186°. Zur Analyse wurde 12 Stdn. bei 60°/2 Torr über Diphosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.

$C_{38}H_{26}O_2$  (490.6) Ber. C 88.13 H 5.34 Gef. C 88.47 H 5.34

1.4-Diphenyl-1.4-di-[ $\alpha$ -naphthyl]-butatrien: Zu 500 mg (0.9 mMol) Diphenyl-dinaphthyl-butindiol in 10 ccm trockenem Pyridin wurden 250 mg (0.9 mMol) Phosphortribromid in 2 ccm Pyridin unter Schütteln und Kühlung mit Leitungswasser zutropft; die Mischung färbte sich sofort orangerot. Nach 5 Min. wurde in Eiswasser gegossen. Den ausgefallenen gelben Niederschlag saugte man nach einiger Zeit ab und wusch gründlich mit Methanol nach, bis dieses farblos abließ. Der trockene

<sup>10)</sup> W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 120, Anm. 1 [1928].

<sup>11)</sup> J. S. Salkind u. S. W. Nedswetzki, C. **1934** I, 2749.

<sup>12)</sup> F. F. Blicke u. L. D. Powers, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3382, Anm. g [1929].

Niederschlag wurde in Benzol gelöst und durch „Aluminiumoxyd nach Brockmann“ filtriert, wobei nur wenig Verunreinigungen ganz oben in der Säule hängen blieben. Aus der eingengten benzolischen Lösung kristallisierte das citronengelbe Kumulen in feinen Nadelchen aus. Ausb. 140 mg (32% d.Th.); Schmp. 236° (i.Vak.).

Zur Analyse wurde noch einmal aus Benzol umkristallisiert und dann bei 140°/2 Torr 12 Stdn. über Diphosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.

$C_{36}H_{24}$  (456.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.51 H 5.50

1.4-Diphenyl-1.4-di-[ $\alpha$ -naphthyl]-butendiol-(1.4)<sup>10)</sup>: 2.46 g Diphenyl-dinaphthyl-butindiol, in 50 ccm Tetrahydrofuran gelöst, wurden mit Raney-Nickel hydriert. Nachdem in 30 Min. 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen war, wurde die Hydrierung abgebrochen. Aus der filtrierten Lösung schieden sich nach dem Einengen i.Vak. 1.1 g Kristalle ab. Aus Benzol + Benzin feine, weiße Nadelchen; sie zeigten den Schmp. 115° (unscharf), wurden bei höherer Temperatur wieder fest und schmolzen dann scharf bei 172°.

$C_{36}H_{28}O_2$  (492.6) Ber. C 87.77 H 5.73 Gef. C 87.65 H 5.85

Zu 560 mg Diphenyl-dinaphthyl-butendiol (1.15 mMol) in 5 ccm Pyridin gaben wir 400 mg (1.15 mMol) Phosphortribromid. Die orangefarbene Lösung wurde in der üblichen Weise mit Alkohol und Wasser versetzt und der Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt. Der aus Benzol umkristallisierte gelbe Niederschlag wog 110 mg (21% d.Th.) und zeigte Schmelzpunkt und Analyse des Kumulens.

1.4-Diphenyl-1.4-di-[ $\alpha$ -thienyl]-butindiol-(1.4): Zu Acetylen-dimagnesiumbromid aus 22 g Äthylbromid (0.2 Mol) und 3.23 g Magnesium (0.13 g-Atom) in 200 ccm Äther wurden unter Rühren 19 g (0.1 Mol) Phenyl- $\alpha$ -thienyl-keton<sup>13)</sup> (Schmp. 55°) in 100 ccm Benzol zutropft. Nachdem die Mischung noch 4 Stdn. gekocht hatte, wurde sie durch Eintragen in Eis und 2*n*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt. Die wäßr. Phase wurde noch mit 100 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Auszüge haben wir nach dem Trocknen eingedampft. Der sirupöse Rückstand ergab nach dem Umkristallisieren aus Benzol 7.9 g Diphenyl-dithienyl-butindiol (40% d.Th.) vom Schmp. 172 bis 173°.

$C_{24}H_{18}O_2S_2$  (402.5) Ber. C 71.61 H 4.51 S 15.93 Gef. C 71.77 H 4.52 S 15.26

1.4-Diphenyl-1.4-di-[ $\alpha$ -thienyl]-butatrien: 800 mg Diphenyl-dithienyl-butindiol, in 8 ccm Aceton gelöst, wurden mit 2 ccm wäßriger Jodwasserstoffsäure (d 1.7) versetzt. Sofort begann reichliche Jodabscheidung. Nach 15 Min. wurde 2*n*NaOH zugesetzt und der ausgefallene dunkelrote Niederschlag isoliert. Dieser lief in benzolischer Lösung einheitlich durch eine mit „Aluminiumoxyd nach Brockmann“ gefüllte Säule. Nur wenig gefärbte Verunreinigung blieb an der Säule hängen. Aus dem eingengten Filtrat schieden sich 200 mg (27% d.Th.) des reinen ziegelroten Kumulens in kurzen Nadeln ab; Schmp. 205° (i.Vak.). Zur Analyse wurde 4 Stdn. bei 120°/2 Torr über Diphosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.

$C_{24}H_{16}S_2$  (368.5) Ber. C 78.22 H 4.38 S 17.40 Gef. C 78.54 H 4.34 S 16.77

<sup>13)</sup> Org. Syntheses XII, 62 [1932].