

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

88. Jahrg. Nr. 3

S. 309 – 452

48. Richard Kuhn und Helmut Krauch: Über Kumulene VIII*); Reduktion von Acetylen-, Diacetylen- und Triacetylen-glykolen mit Zinn- (II)-chlorid; Kumulene mit nur zwei aromatischen Substituenten

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

(Eingegangen am 30. September 1954)

Durch Zinn(II)-chlorid lassen sich aus Acetylen-, Diacetylen- und Triacetylen-glykolen die Oxygruppen entfernen. Es wurden Ausbeuten bis zu 94.5% d.Th. an reinem Kumulen erhalten. Diese Methode hat es ermöglicht, 2 Hexapentaene in Lösung zu gewinnen, die nur 2 aromatische Substituenten tragen (1.6-Diphenyl-hexapentaen und 1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexapentaen, die im Gemisch mit Polyinen erhalten wurden) und ein nur disubstituiertes Butatrien (1.4-Distyryl-butatrien, Schmp. 309–311°), frei von Diin, kristallisiert zu erhalten.

Die reduktive Entfernung der beiden Oxygruppen aus den in der Überschrift genannten Acetylen-glykolen ist bisher mit Jodwasserstoff in Eisessig¹⁾, mit Diphosphortetrajodid (P_2J_4)²⁾, mit Chrom(II)-chlorid und Vanadin(II)-chlorid + Chlorwasserstoff³⁾, mit Phosphortribromid in Pyridin⁴⁾ und mit Natrium in flüssigem Ammoniak⁴⁾ durchgeführt worden. Diese 5 Methoden lieferten bei verschiedenen Glykolen sehr unterschiedliche Ausbeuten. So wurden mit Diphosphortetrajodid aus Diacetylen-glykolen die entsprechenden Hexapentaene nur in ganz geringen Ausbeuten erhalten²⁾, während für die Reduktion von Triacetylen-glykolen zu Octaheptaenen Diphosphortetrajodid am besten war⁵⁾. Umgekehrt gab die Chrom(II)-chlorid-Methode sehr gute Ausbeuten an Hexapentaenen, versagte aber bei den Octaheptaenen völlig.

Als H. Zahn⁶⁾ Lösungen von tetraarylsubstituierten Acetylen-glykolen in Dioxan mit einer 10-proz. Lösung von Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure erwärmte, traten die Farben der entsprechenden Kumulene auf. Kristallisierte Kohlenwasserstoffe konnten wir unter diesen Bedingungen nicht gewinnen, nicht einmal das sehr stabile Tetraphenyl-butatrien. Es trat Formaldehyd auf, und die in Flocken anfallenden Kumulene verfärbten sich und verharzten.

Auf der Suche nach besseren Reaktionsbedingungen kamen wir zu den 4 folgenden Methoden:

*) VII. Mittel.: W. Otting, Chem. Ber. 87, 611 [1954].

¹⁾ J. Salkind u. A. Kruglow, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2306 [1928].

²⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 783 [1938].

³⁾ R. Kuhn u. K. Wallenfels, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1510 [1938].

⁴⁾ R. Kuhn u. J. Jahn, Chem. Ber. 86, 759 [1953].

⁵⁾ R. Kuhn u. H. Zahn, Chem. Ber. 84, 566 [1951].

⁶⁾ Unveröffentlicht.

1. Reibschalen-Verfahren (R-Verfahren): Das Acetylen-glykol wird in der Reibschale mit $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ohne jeden Zusatz eines Lösungsmittels trocken verrieben. Die Kumulene lassen sich aus der Masse extrahieren und nach chromatographischer Reinigung kristallisiert erhalten.

Von 14 Diolen, die so behandelt wurden, ließen sich 11 zu den entsprechenden farbigen Kohlenwasserstoffen reduzieren. In der Tafel sind die Farben (Absorptionsmaxima) und Haltbarkeiten der erhaltenen, meist chromatographisch gereinigten, Kumulen-Lösungen angegeben.

Farben (Absorptionsmaxima) und Haltbarkeiten der nach dem R-Verfahren erhaltenen Kumulen-Lösungen

Angewandtes Glykol	Farbe i. d. Reibschale	Umsatz	Absorptionsmaximum	Zers.
Tetraphenyl-butindiol	gelb	gut	420 $\text{m}\mu^*$)	x
1.4-Diphenyl-1.4-dinaphthyl-butindiol	gelb	gut	408 $\text{m}\mu^*$)	xx
1.4-Distyryl-butindiol	gelb	gut	432 $\text{m}\mu^*$)	xxx
1.4-Diphenyl-butindiol	—	kein		
1.4-Dimethyl-1.4-diphenyl-butindiol .	—	kein		
Bis-[2-nitro-diphenylen]-butindiol ...	orange	schlecht	486 $\text{m}\mu^*$)	x
Tetraphenyl-hexadiindiol	rot	gut	489 $\text{m}\mu^*$)	x
Bis-diphenylen-hexadiindiol	violett	gut	543 $\text{m}\mu^*$)	x
1.6-Diphenyl-hexadiindiol	gelb	gut	445 $\text{m}\mu^{**}$)	xxx
1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexadiindiol	gelb	gut	443 $\text{m}\mu^{**}$)	xxxx
1.6-Diphenyl-1.6-dinaphthyl-hexadiindiol	rot	gut		xx
1.6-Dicyclohexyl-hexadiindiol	—	kein		
Tetraphenyl-octatriindiol	violett	gut	557 $\text{m}\mu^*$)	xxx
Bis-diphenylen-octatriindiol	blau	gut	597 $\text{m}\mu^*$)	xxxx

*) = in Benzol **) = in Methylcyclohexan/Pentan Zers. = Zersetzlichkeit
 x = beständig
 xx = Farbe verändert sich nach mehrstg. Stöbenlassen
 xxx = Farbe verändert sich innerhalb einiger Min.
 xxxx = Farbe verschwindet sofort wieder

2. Zweiphasische Reduktion (Zw-Verfahren): Man suspendiert das Acetylen-glykol in Chloroform und versetzt mit einer Lösung von Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure. Die Umsetzung erfolgt an der Phasengrenze. Das farbige Kumulen geht ins Chloroform und kristallisiert, wenn es in Chloroform wenig löslich ist, unmittelbar aus. Hervorragend geeignet ist diese Arbeitsweise z.B. für die Gewinnung von Bis-diphenylen-hexapentaen, das sich nahezu vollständig in dunkelgrün glitzernden Kristallen abscheidet. Die Ausbeute (94.5 % d.Th.) ist noch besser als die mit Chrom(II)-chlorid erhaltene (89 % d.Th.). Der praktische Vorteil besteht vor allem darin, daß es nicht notwendig ist, unter peinlichstem Ausschluß von Luft zu arbeiten, was bei Anwendung von Chrom(II)-chlorid und Vanadin(II)-chlorid unumgänglich ist und eine besondere Apparatur erfordert.

An Kumulenen, die nur in Lösung beständig sind, wurden nach dem Zw-Verfahren erhalten:

Tetraphenyl-octaheptaen sowie Bis-diphenylen-octaheptaen in Kohlenstoff-tetrachlorid und in Schwefelkohlenstoff; 1.6-Diphenyl-hexapentaen, 1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexapentaen und 1.4-Distyryl-butatrien (auch in festem Zustand erhältlich) in Methylcyclohexan/Pentan 2:1.

3. Reduktion in homogener Lösung (H-Verfahren): In die mit Chlorwasserstoff gesätt. Lösung des Glykols in trockenem Äther wird $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingetragen. Nach dieser Arbeitsweise lassen sich manche Kumulene direkt kristallisiert gewinnen, die nach dem Zw-Verfahren in Lösung bleiben und erst chromatographisch abgetrennt werden müssen. Auffallend war, daß z. B. Tetraphenyl-hexapentaen – im Gegensatz zum Bis-diphenylen-hexapentaen (94.5 % d. Th.) – nach dem Zw-Verfahren nicht unmittelbar ausfällt. Nach dem H-Verfahren erhält man die Tetraphenyl-Verbindung direkt in scharlachroten, nahezu analysenreinen Kristallen (43 % d. Th.), das Tetraphenyl-butatrien in einer Ausbeute von 32 % d. Theorie. Für die Darstellung von Bis-diphenylen-hexapentaen ist das H-Verfahren (35 % d. Th.) weniger günstig als das Zw-Verfahren.

4. Reduktion mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid (St-Verfahren): Die Vorteile der Anwendung von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid bzw. von Tetrachlor-zinn(II)-säure (H_2SnCl_4) an Stelle des Dihydrates sind – für die Darstellung von Aldehyden aus Nitrilen – durch eine Arbeit von H. Stephen⁷⁾ seit langem bekannt. Zur Darstellung von Kumulenen haben wir die Glykole in trockenem Äther mit Stephen-Reagens (bei 180° entwässertes $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in absol. Äther + Chlorwasserstoff) versetzt. So ließen sich Bis-diphenylen-hexapentaen (77 % d. Th.) und Tetraphenyl-hexapentaen (57 % d. Th.) leicht gewinnen. Für das Pentaen mit 4 Phenylgruppen ist dies die vorteilhafteste Arbeitsweise mit Zinn(II)-chlorid, aber die Darstellung von wasserfreiem Zinn(II)-chlorid für das Pentaen mit 2 Fluorenresten lohnt nicht, da dieses mit Hilfe des Dihydrates nach dem Zw-Verfahren noch besser erhältlich ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß keine der beschriebenen Arbeitsweisen generell als die beste hingestellt werden kann, da die Ausbeuten nicht nur von der Anzahl der Acetylenbindungen sondern auch von der Natur der Substituenten bzw. von deren geometrischer Lagerung⁸⁾, den Löslichkeits- und anderen Verhältnissen der entstehenden Kumulene erheblich abhängen.

Theoretisch bemerkenswert sind die mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid erhaltenen Kumulene, die nur 2 aromatische Substituenten tragen. Diese gelben Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch charakteristische Absorptionsspektren aus, von denen unter den Formelbildern nur die Wellenlängen der Hauptmaxima (gemessen in Methylcyclohexan/Pentan 2:1) angegeben sind.

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 127, 1874 [1925].

⁸⁾ Durch Fourier-Analyse hat M. M. Woolfson (Acta crystallogr. [Copenhagen] 6, 838 [1953]; C. 1054, 7618) gezeigt, daß im Tetraphenyl-hexapentaen, das monokline Tafeln bildet, die Benzolringe gegenüber der allgemeinen Ebene des Moleküls um 32° gedreht sind. Der C=C-Abstand in der Kumulen-Kette beträgt $1.31 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Beschreibung der Versuche

Zw-Verfahren

Bis-diphenylen-hexapentaen: Zu 1.33 g Bis-diphenylen-hexadiindiol in 10 ccm Chloroform, worin sich die Substanz nur teilweise löste, gab man 3 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 5 ccm konz. Salzsäure. Nach 5stdg. Schütteln wurden die gebildeten dunkelgrünen Kristalle abgenutscht und mit verd. Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausb. 1.14 g (94.5% d.Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform Schmp. 441° (evak. Röhrenchen); Lit.-Schmp. 441° ²⁾.

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}$ (376.4) Ber. C 95.72 H 4.28 Gef. C 95.75 H 4.28

Tetraphenyl-octaheptaen: 43.6 mg Tetraphenyl-octatriindiol⁵⁾ in 5 ccm Kohlenstofftetrachlorid (auch Schwefelkohlenstoff oder Benzol sind geeignet) versetzte man mit 25 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 3 ccm konz. Salzsäure. Beim Schütteln färbte sich die organische Phase tief violett. Nach 15 Min. wurde sie in ein Becherglas mit wasserfreiem Kaliumcarbonat übergeführt und so von Chlorwasserstoff und Wasser befreit. Gereinigt wurde chromatographisch an Aluminiumoxyd (Brockmann). Die violette Zone wurde eluiert und das Absorptionsspektrum gemessen.

Bis-diphenylen-octaheptaen: In gleicher Weise wurde Bis-diphenylen-octatriindiol⁵⁾ reduziert. Die tiefblauen Lösungen des erhaltenen Kumulens verfärbten sich rasch.

1.6-Diphenyl-hexapentaen (I): Zu 262 mg Diphenyl-hexadiindiol in 10 ccm Methylcyclohexan/Pentan = 2:1, worin sich die Substanz nur teilweise löste, gab man 500 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 5 ccm konz. Salzsäure. Nach 15 Min. Schütteln wurde die organische Phase mit wasserfreiem Kaliumcarbonat von Chlorwasserstoff und Wasser befreit. Es wurde an Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert und die gelbe Zone aufgefangen; $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ m}\mu$.

1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexapentaen (II): 290 mg 1.6-Dimethyl-1.6-diphenyl-hexadiindiol wurden in ganz entsprechender Weise umgesetzt. Es resultierte eine gelbe Lösung, deren Absorptionsspektrum ein Maximum bei $443 \text{ m}\mu$ zeigte.

1.4-Distyryl-butatrien (III): 290 mg Distyryl-butindiol (1.8-Diphenyl-octadien-(1.7)-in-(4)-diol-(3.6)*) wurden in Methylcyclohexan/Pentan gelöst und mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure reduziert. Das Spektrum der erhaltenen Lösung zeigt die Abbildung.

Isolierung: Zu 870 mg Distyryl-butindiol in 100 ccm Benzol wurden 3 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 5 ccm konz. Salzsäure gegeben, worauf man die Mischung 5 Stdn. schüttelte. Die gelbe Lösung wurde mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und chromatographisch (Aluminiumoxyd, Brockmann) gereinigt. Bei $0-10^\circ$ wurde unter Stickstoff vom Benzol befreit. Nach Zusatz von etwas Hydrochinon und etwas Disalicylal-äthylendiamin wurde der Rest des Lösungsmittels i. Hochvak. abgesaugt. Schmp. (evak.) 309 bis 311° (Zers.). Bei 120° sinterte die Substanz etwas, bei etwa 170° färbte sie sich ein wenig tiefer.

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}$ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 92.15 H 6.34

H-Verfahren

Tetraphenyl-hexapentaen: 414 mg Tetraphenyl-hexadiindiol wurden in 40 ccm trockenem, mit Chlorwasserstoff gesätt. Äther gelöst. In die Lösung wurden 300 mg fein pulverisiertes $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingetragen. Die Lösung färbte sich dabei sofort orangerot. Nach 10 Min. schieden sich die ersten Kristalle ab. Nach 5stdg. Stehenlassen wurden die scharlachroten Kristalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausb. 162 mg (42.6% d.Th.); Schmp. 300° (Zers.); Lit.-Schmp. 301° ²⁾.

*) Aus Acetylen-dimagnesiumbromid + Zimtaldehyd (2 Moll.).

Bis-diphenylen-hexapentaen: 410 mg Bis-diphenylen-hexadiindiol wurden in gleicher Weise umgesetzt. Es resultierten 134 mg des Hexapentaens (35.2% d.Th.) vom Schmp. 441° (evak. Röhrchen). Lit.-Schmp. 441°¹⁴⁾.

Tetraphenyl-butatrien: 390 mg Tetraphenyl-butindiol lieferten 114 mg (32% d.Th.) gelbe Nadeln. Schmp. 236°; Lit.-Schmp. 237°¹⁴⁾.

St-Verfahren

Bis-diphenylen-hexapentaen: Zu einer Lösung von 410 mg Bis-diphenylen-hexadiindiol in 20 ccm absol. Äther ließ man 10 ccm Stephen-Reagens zutropfen und schüttelte mehrfach um. Nach 30 Min. wurden die abgeschiedenen Kristalle abgenutscht, mit Methanol und Wasser gewaschen und über Diphosphorperoxyd getrocknet. Ausb. 290 mg (77.1% d.Th.).

Tetraphenyl-hexapentaen: 414 mg Tetraphenyl-hexadiindiol, die in 20 ccm absol. Äther gelöst waren, wurden tropfenweise mit 10 ccm Stephen-Reagens versetzt. Die Lösung färbte sich sofort orangerot und nach wenigen Min. schieden sich die ersten Kristalle ab. Nach 1/2 Stde. wurde abgenutscht, mit Methanol und Wasser gewaschen und über Diphosphorperoxyd getrocknet. Ausb. 234 mg (61.6% d.Th.).

$C_{30}H_{20}$ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.32 H 5.51

Tetraphenyl-butatrien: In eine Lösung von 390 mg Tetraphenyl-butindiol in 5 ccm absol. Äther ließ man 10 ccm Stephen-Reagens eintropfen. Die Lösung färbte sich sofort gelb und nach wenigen Min. schieden sich gelbe Nadeln ab. Nach 1/2 Stde. wurde abgenutscht und mit Methanol und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Diphosphorperoxyd wurden Schmp. und Analyse ohne Umkristallisieren ausgeführt. Ausb. 204 mg (57.3% d.Th.); Schmp. 235–236°; Lit.-Schmp. 237°¹⁴⁾.

$C_{23}H_{20}$ (356.4) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 93.96 H 5.39

Diphenyl-hexatrien: 800 mg Hydrocinnamoin, gelöst in 50 ccm Chloroform, wurden mit 2.7 g $SnCl_4 \cdot 2H_2O$ und 25 ccm konz. Salzsäure versetzt. Es wurde 2 Stdn. auf dem Dampfbad in schwachem Sieden gehalten, wobei sich die Chloroformphase schwach gelb färbte. Nach dem Erkalten wurde die organ. Phase abgetrennt und mit wasserfreiem Kaliumcarbonat von Chlorwasserstoff und Wasser befreit. Die Chromatographie an Aluminiumoxyd (Brockmann) ergab eine gelbe Zone, die mit Benzol eluiert wurde. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 110 mg gelbe Blättchen vom Schmp. 192°; Lit.-Schmp. 194°¹⁵⁾. Ausb. 15.8% d.Theorie.

¹⁴⁾ K. Brand, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1987 [1921].

¹⁵⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 433 [1927].