

RICHARD KUHN und HERBERT FISCHER

Über Kumulene, XIII¹⁾

Amalgamhydrierung von Kumulenen und prototrope Umlagerungen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 9. Mai 1961)

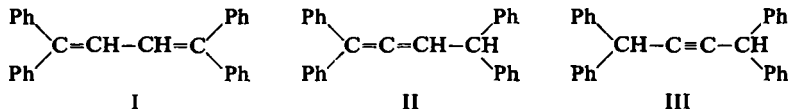
Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Tetrahydrofuran überführt Tetraarylkumulene in einheitliche Dihydroprodukte, deren Konstitution ermittelt wird. Anders als bei Polyenen findet dabei im allgemeinen keine α,ω -Hydrierung statt. Die erhaltenen Dihydrokumulene unterliegen bei Einwirkung von Spuren methanolischer Kalilauge prototropen Umlagerungen, wobei die H-Atome an die vorletzten Stellen des ursprünglichen Doppelbindungssystems wandern. Solche Umlagerungen beobachtet man auch bei weiteren Kumulenen mit CH-Gruppen in der Kette, wobei Acetylene entstehen.

A. HYDRIERUNGEN MIT ALUMINIUMAMALGAM

Wir untersuchten 5 Tetraarylkumulene auf ihr Verhalten gegen Wasserstoff in statu nascendi. Es war bekannt, daß katalytisch erregter Wasserstoff unter geeigneten Bedingungen Kumulene in die entsprechenden Polyene überführt^{1,2)}. Bei der Amalgamhydrierung war mit dem Auftreten von Dreifachbindungen zu rechnen; aus Analogie zu den Verhältnissen bei den α,ω -Diphenylpolyenen, die dabei unter Verschiebung sämtlicher Doppelbindungen in α,ω -Dibenzylpolyene übergehen³⁾.

Rührt man ca. 2 g Tetraarylkumulen in Tetrahydrofuran, dem 4% Wasser zugesetzt wurden, 20 bis 30 Min. mit überschüssigem Aluminiumamalgam, so werden — wie die Analyse der Reaktionsprodukte zeigt — 2 H-Atome aufgenommen. Eine weitere Aufnahme findet auch bei mehrtägiger Einwirkung nicht mehr statt.

1. *Tetraphenylbutatrien*: Dieses liefert bei dem eben beschriebenen Verfahren einen farblosen kristallinen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 107°, der bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel 2 Moll. H₂ aufnimmt und dabei in das bekannte 1.1.4.4-Tetraphenylbutan⁴⁾ übergeht. Es lag demnach eines der 3 theoretisch möglichen Dihydotetraphenylbutatriene (I, II, III; Ph = C₆H₅) vor:



I und III wurden nach bekannten Verfahren dargestellt⁴⁾ und erwiesen sich als nicht identisch mit unserem Dihydroprodukt (Misch-Schmp., Vergleich der IR-Spek-

1) XII. Mittell.: R. KUHN und H. FISCHER, Chem. Ber. 93, 2285 [1960].

2) C. F. GARBERS, C. H. EUGSTER und P. KARRER, Helv. chim. Acta 36, 562 [1953].

3) R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Helv. chim. Acta 11, 123 [1928].

4) K. BRAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 1987 [1921].

tren). Dieses hat also die unsymmetrische Konstitution II. Hierfür sprechen ferner noch folgende Befunde: Bei Gegenwart katalytischer Mengen alkohol. KOH geht der neue Kohlenwasserstoff II in das bei 202° schmelzende 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien-(1.3) (I) über.

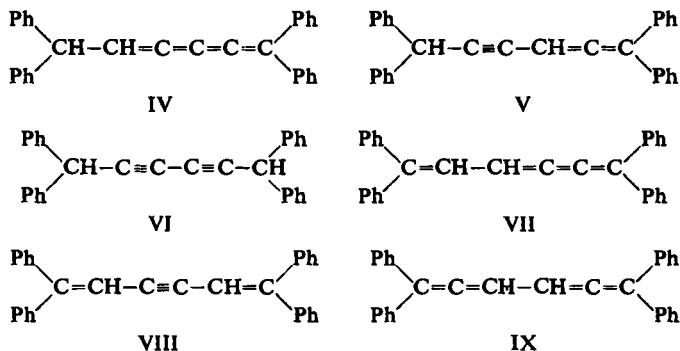
Das Kernresonanzspektrum zeigt 2 verschiedene nicht aromatisch gebundene Protonen, was nur bei II der Fall ist. Das IR-Spektrum zeigt eine deutliche Allenbande bei 5.2 μ .

Das Dihydrokumulen II nimmt in der Kälte glatt 1 Mol. Brom auf und liefert ein kristallisiertes Dibrombuten, dessen Konstitution allerdings nicht festgelegt werden konnte. Das Butadien I und das Butin III reagieren unter diesen Bedingungen überhaupt nicht mit Brom. Bei genauerer Untersuchung der IR-Spektren zeigt sich allerdings, daß neben dem Allen II (als Hauptprodukt) ca. 5% Butin III im Hydrierungsprodukt vorhanden sind. Das Verhältnis Allen II zu Butin III war bei allen Versuchen dasselbe.

2. *Bis-biphenylen-butatrien*: Die Al/Hg-Behandlung führt hier ebenfalls zu einem Dihydroprodukt. Mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran nimmt der erhaltene, schwach gelbe kristallisierte Kohlenwasserstoff noch 2 Moll. H₂ auf unter Bildung des Bis-biphenylen-butans. Katalytische Mengen alkohol. KOH lagern die Dihydroverbindung in das bekannte 1.4-Bis-biphenylen-butadien-(1.3)¹⁾ um.

Da das Dihydrokumulen kein Brom aufnimmt und im IR-Spektrum die Allenbande fehlt, vermuten wir, daß hier das Butin (entspr. III) entstanden ist. Eine Festlegung der Konstitution mit Hilfe des Kernresonanzspektrums war hier nicht möglich, da die Substanz zu unlöslich ist.

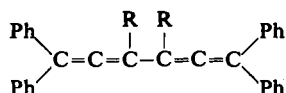
3. *Tetraphenylhexapentaen*: Die Al/Hg-Hydrierung führt zu einem Dihydrohexapentaen, welches in schwach gelben Blättchen erhalten wird. Bei Gegenwart von Raney-Nickel gehen diese unter Aufnahme von 4 Moll. H₂ in das bekannte 1.1.6.6-Tetraphenylhexan über. Theoretisch gibt es 6 isomere Dihydro-tetraphenylhexapentaene:



Zur Auswahl der richtigen Formel führten folgende Versuchsergebnisse: Mit Lindlar-Katalysator wird sehr schnell nur 1 Mol. H₂ aufgenommen und *trans*-1.1.6.6-Tetraphenylhexatrien-(1.3.5)¹⁾ (Vergleich der IR-Spektren, Misch-Schmp.) erhalten. Damit scheidet die Formulierungen mit Diphenylmethylgruppen (IV, V und VI) aus. Das Dihydrokumulen addiert glatt 2 Moll. Brom, wobei ein kristallisiertes Tetrabrom-

hexadien unbekannter Konstitution anfällt. Dieses Ergebnis macht Formeln mit Dreifachbindungen (V, VI und VIII) weniger wahrscheinlich. Im IR-Spektrum tritt eine ziemlich starke Allenbande auf, die an genau der gleichen Stelle liegt, wie diejenige des 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadiens-(1.2) (II). Formel VIII kann hiernach nicht zutreffen.

Im Kernresonanzspektrum wird für Protonen in der aliphatischen Kette nur eine scharfe Bande gefunden, was das Vorliegen unsymmetrischer Strukturen — also Formel VII — unbedingt ausschließt. Das Dihydro-hexapentaen ist demnach ein Diallen, nämlich 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatetraen-(1.2.4.5) (IX). Diallene des Typs

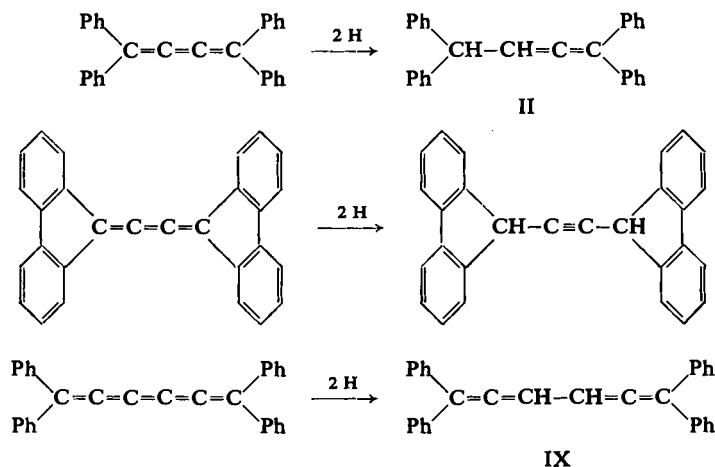


mit R = Ph, tert.-Butyl (jedoch nicht R = H) wurden schon dargestellt⁵⁾, ihre Partialhydrierung zu Polyenen scheint aber nicht versucht worden zu sein.

4. *Bis-biphenylen-hexapentaen* verharzt bei der Amalgamhydrierung.

5. *Tetraphenylallen* bleibt auch bei tagelangem Einwirkenlassen von Aluminiumamalgam in wäßrigem Tetrahydrofuran unverändert.

Zusammenfassung: Die unter 1. bis 3. angeführten Tetraarylkumulene nehmen in wäßrigem Tetrahydrofuran mit Aluminiumamalgam 2 H-Atome auf, wobei folgende Dihydroprodukte entstehen:



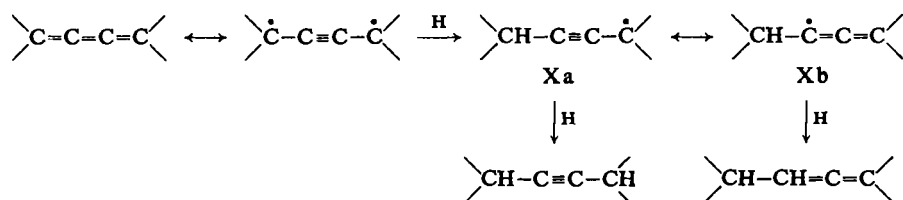
Es ist anzunehmen, daß die isolierten Dihydroprodukte ihre Existenz nicht sekundären Umlagerungsreaktionen verdanken. Wir behandelten nämlich alle 3 möglichen Dihydro-tetraphenylbutatriene (I, II und III) jeweils 10 bis 12 Std. unter den gleichen Bedingungen, die bei der Entstehung des Allens II herrschten, mit Aluminiumamalgam. Dabei blieb jedes der drei völlig unverändert. Das Dihydro-hexapentaen IX entsteht bei nur 20minütiger Behandlung in 80-proz. Ausbeute; nach dem Kernresonanz-

⁵⁾ E. D. FARLEY und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. 58, 29 [1936].

spektrum ist es frei von unsymmetrischen Isomeren; auch bei sehr langer Einwirkung von Al/Hg in wäßrigem Tetrahydrofuran wird es nicht weiter verändert.

Nach der herrschenden Auffassung reagieren bei Umsetzungen mit naszierendem Wasserstoff H-Atome. Man kann die Annahme machen, daß letztere sich an das diamagnetische Kumulen dort anlagern werden, wo eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für Entkoppelung der Elektronen besteht. Im Hexapentaen addieren die C-Atome 3 und 4, so daß die Grenzstruktur $\text{>C=C=C}\cdot\text{-}\cdot\text{C=C}<$ beteiligt erscheint. Weitere Grenzstrukturen mit entkoppelten Elektronen scheinen keine Rolle zu spielen, wegen des eindeutigen Verlaufs der Amalgamhydrierung.

Unter den Hydrierungsprodukten der beiden Butatriene war jedoch keine Spur der symmetrischen Butadiene zu entdecken, was eine Beteiligung der Grenzstruktur $\text{>C=C}\cdot\text{-}\cdot\text{C=C}<$ unwahrscheinlich macht. Das Auftreten der unter 1. und 3. beschriebenen Dihydrobutatriene wird dagegen verständlich, wenn man von einer Entkoppelung zu $\text{>}\cdot\text{C-C}\equiv\text{C}\cdot\text{<}$ ausgeht und die Annahme macht, daß die Addition der beiden H-Atome schrittweise vonstatten geht; so langsam, daß sich zwischendurch ein neuer Grundzustand (Xa, Xb) ausbilden kann.



Die bisherigen Ergebnisse der Amalgamhydrierung verleiten zu der Aussage, daß bei den Tetraarylkumulenen gewisse radikalische Grenzstrukturen in Reaktion treten, doch niemals solche, bei denen die entkoppelten Elektronen sich an den C-Atomen 2 aufhalten. Hiermit in Übereinstimmung steht die Nichtangreifbarkeit des Tetraphenylallens durch naszierenden Wasserstoff (unter unseren Bedingungen), denn hier sind nur Grenzstrukturen angebar mit entkoppelten Elektronen am C-Atom 2.

B. PROTOTROPE UMLAGERUNGEN

Kumulene mit mehr als 3 C-Atomen in der Kette, die noch H-Atome in der Kette tragen, sind bisher nur in geringer Zahl bekannt. Neben den in der XI. Mitteilung⁶⁾ beschriebenen konnten wir noch weitere erhalten, die sich einer prototropen Umlagerung unterwerfen ließen.

1. Wie bereits kurz mitgeteilt⁷⁾, liefert die Einwirkung von Äthynylbenzhydrol auf 9.10-Diformyl-anthracen⁸⁾ das Tetraol XI, dem sich mit Stephen-Reagens die 4 OH-Gruppen entreißen ließen unter Bildung des in Lösung tiefblauen, in grün glänzenden Blättchen kristallisierenden Kohlenwasserstoffs XII; dieser steht dem von W. RIED und G. DANKERT⁹⁾ dargestellten Bis-kumulen nahe.

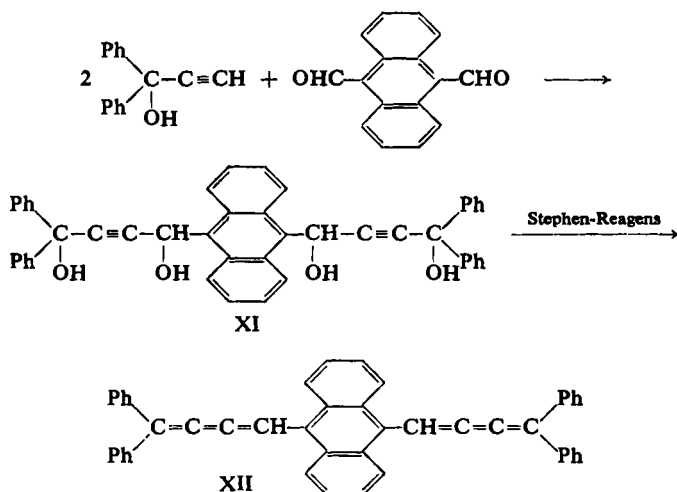
6) R. KUHN und H. FISCHER, Chem. Ber. 92, 1849 [1959].

7) R. KUHN und H. FISCHER, Angew. Chem. 70, 705 [1958].

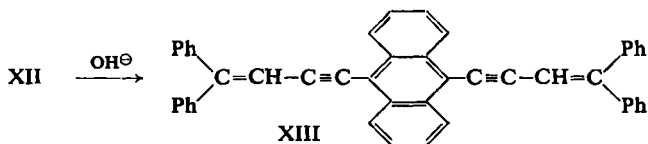
8) G. RJO und B. SILLON, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 244, 623 [1957].

9) Angew. Chem. 69, 614 [1957].

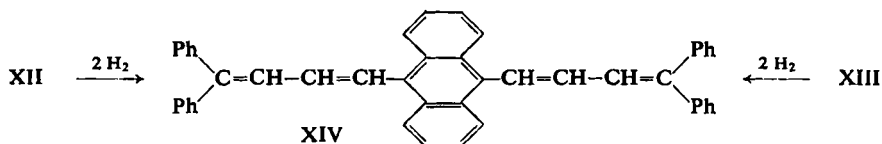
Versetzt man die tiefblaue Lösung des Bis-butatriens XII in Tetrahydrofuran mit einer Spur 2 *n* methanol. KOH, so läßt sich ein schönes Farbspiel beobachten (blau → gelb, wobei alle Mischfarben durchlaufen werden). Nach kurzer Zeit fallen ziegel-



rote Nadelchen aus, für die wir die Konstitution des 9.10-Bis-[1.1-diphenyl-buten-(1)-in-(3)-yl-(4)]-anthracens (XIII) beweisen konnten:

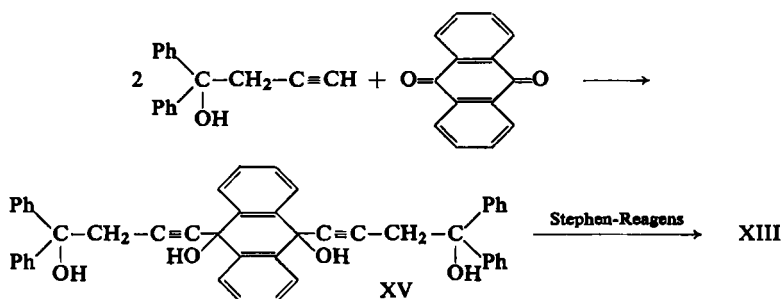


Mit Lindlar-Katalysator in Tetrahydrofuran nimmt XIII 2 Moll. H₂ auf unter Bildung eines gelben Kohlenwasserstoffs. Derselbe Kohlenwasserstoff wird erhalten, wenn man das Bis-butatrien XII mit Lindlar-Katalysator partiell hydriert, wobei ebenfalls 2 Moll. H₂ verbraucht werden. Nach Erfahrungen von P. KARRER und Mitarbeitern²⁾ und R. KUHN und Mitarbeitern¹⁾, die Partialhydrierungen von Butatrienen durchführten, kann es sich bei dem neuen gelben Kohlenwasserstoff nur um das Polyen XIV handeln. Von den drei möglichen *cis-trans*-Isomeren entsteht in beiden Fällen das gleiche, und zwar wahrscheinlich die *cis-cis*-Verbindung:

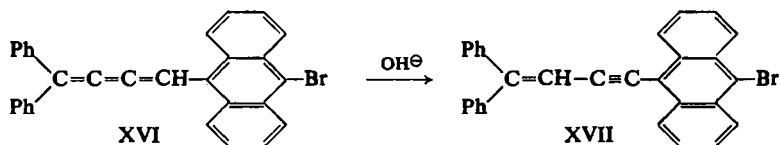


XIII konnte auch auf anderem Wege synthetisiert werden; nämlich durch Kondensation von 1.1-Diphenyl-buten-(3)-ol-(1) mit Anthrachinon und Behandlung des dabei erhaltenen Tetraols XV mit Stephen-Reagens:

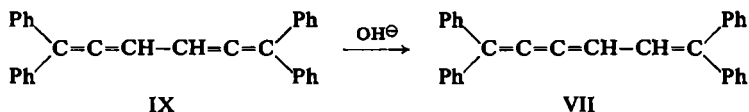
Der bei diesem Verfahren erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte dieselben physikalischen Eigenschaften wie das Bis-butenin XIII. Stephen-Reagens (SnCl_2 in HCl -gesättigtem Äther) wirkte hier also reduzierend und wasserabspaltend.



2. Aus 9-Brom-10-formyl-anthracen erhält man in entsprechender Weise das 9-Brom-10-[1.1-diphenyl-butatrienyl-(4)]-anthracen (XVI), welches in violetten Blättchen kristallisiert. Alkohol. KOH isomerisiert dieses Kumulen sehr glatt zum hellorange-farbenen Butenin XVII:



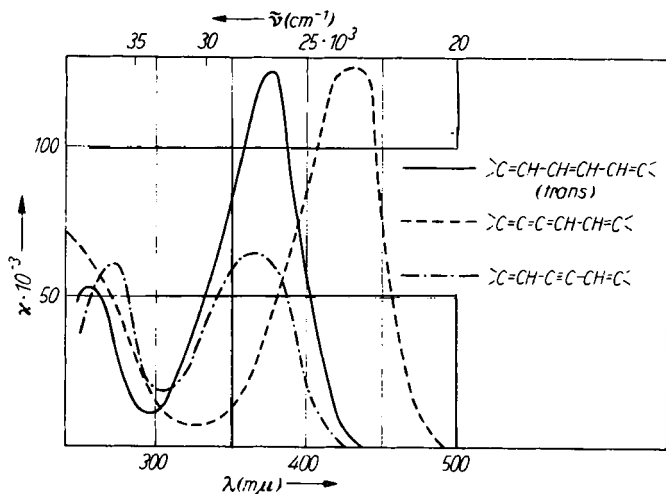
3. Das in Teil A beschriebene 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatetraen-(1.2.4.5) (IX) erleidet durch Spuren von alkohol. KOH ebenfalls eine Isomerisierung. Man erhält einen orangeroten Kohlenwasserstoff, dem die Konstitution des 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatetraens-(1.2.3.5) (VII) zukommt:



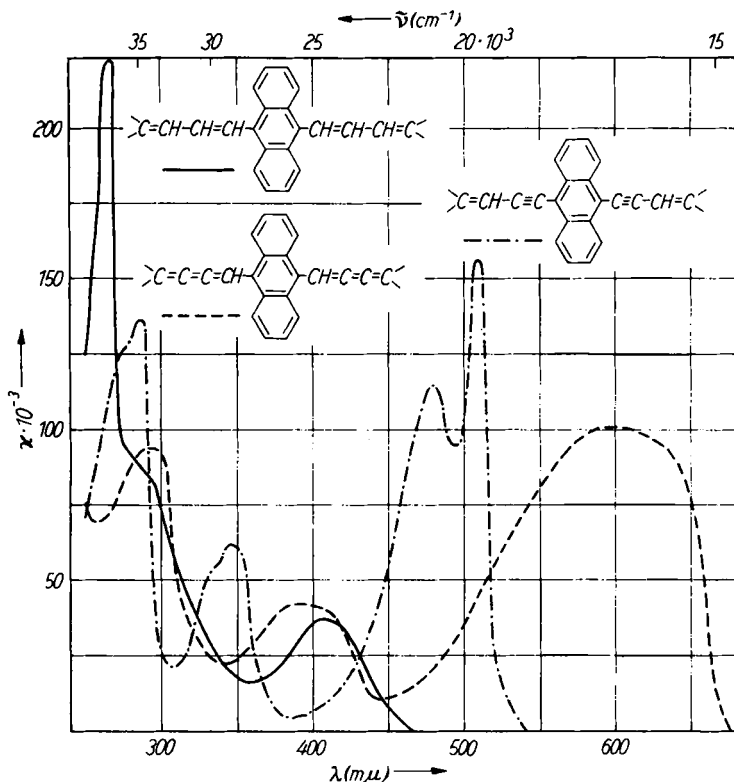
Konstitutionsbeweis für VII: Das Kernresonanzspektrum weist eindeutig auf 2 verschiedene, nicht aromatisch gebundene Protonen hin. Mit Lindlar-Katalysator nimmt VII 1 Mol. H_2 auf; dabei erhält man das *cis*-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5) (Vergleich mit authentischem Material¹⁾). Demnach kann keine Diphenylmethyl-Gruppierung vorhanden sein.

Wie aus den Abbild. 1 und 2 ersichtlich, bewirkt der Ersatz zweier konjugierter Doppelbindungen in den Polyenen durch 3 kumulierte Doppelbindungen eine Verschiebung der ersten Absorptionsbande um 70 bis 80 $\text{m}\mu$ nach längeren Wellen. Dieser Befund deckt sich nicht mit den Beobachtungen von P. KARRER und Mitarbb.²⁾, welche beim Ersatz von 2 konjugierten durch 3 kumulierte Doppelbindungen eine Farbaufhellung feststellten.

4. Das Hexatetraen VII ist gegen weitere Einwirkung basischer Reagentien relativ beständig (4 stdg. Kochen mit Natriumäthylat in Äthanol/Tetrahydrofuran läßt es

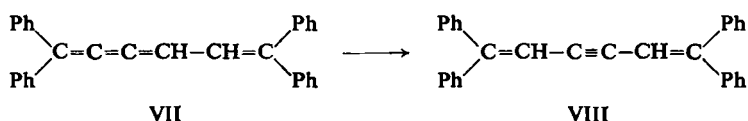


Abbild. 1. UV-Spektren in Chloroform — 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5),
 --- 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatetraen-(1.2.3.5), ····· 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5)-in-(3)



Abbild. 2. UV-Spektren in Chloroform. — 9.10-Bis-[1.1-diphenyl-butadien-(1.3)-yl-(4)]-anthracen,
 --- 9.10-Bis-[1.1-diphenyl-butatrienyl-(4)]-anthracen, ····· 9.10-Bis-[1.1-diphenyl-buten-(1)-in-(3)-yl-(4)]-anthracen

unverändert). Kocht man jedoch 16 Stdn. in tert.-Butanol/Tetrahydrofuran mit K-tert.-Butanolat, so läßt sich die erwartete Umlagerung zum Dienin VIII doch noch erzwingen:

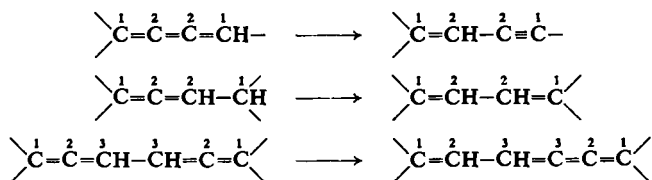


Die Ausbeute an VIII ist fast quantitativ. Demnach bewirkte also die robuste Umlagerungsmethode an dem Kumulen VII keine nennenswerte Zersetzung, ein Befund, der im Hinblick auf die Unbeständigkeit des 1,4-Distyryl-butatriens¹⁰⁾ überraschend ist. Für die Konstitution von VIII ist beweisend, daß es bei Gegenwart von Lindlar-Katalysator in Tetrahydrofuran glatt 1 Mol. H₂ aufnimmt und dabei in das *cis*-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5) übergeht. Es muß also ein Dehydro-tetraphenylhexatrien vorgelegen haben, d. h. ein Kohlenwasserstoff ohne Diphenylmethyl-Gruppen.

Der Ersatz einer Doppelbindung durch die Dreifachbindung hat beim Tetraphenylhexatrien eine Farbaufhellung zur Folge (Abbild. 1). Die gleichen Beobachtungen machten P. KARRER und Mitarbb.²⁾ bei ihren Polyenen. Dagegen führt derselbe Ersatz beim 9.10-disubstituierten Anthracenabkömmling eine beträchtliche Farbvertiefung herbei (Abbild. 2). Auch G. RIO und C. DUFRAISSE¹¹⁾ hatten schon festgestellt, daß das 9.10-Bis-phenyläthynyl-anthracen bedeutend stärker farbig ist als das entsprechende Bis-äthylen.

5. Sehr leicht isomerisierte sich auch das 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.2) (II) mit alkohol. KOH und ging dabei — wie bereits erwähnt — in das Butadien-(1.3) I über.

Zusammenfassung: H-Atome, die sich in 1- oder 3-Stellung eines kumulenartigen Doppelbindungssystems befinden, lassen sich leicht als Protonen ablösen. Nach Umgruppierung des Elektronensystems lagern sich die Protonen an die Stellen 2 wieder an, wo sie sehr fest haften:



Wie schon bei der in Teil A beschriebenen Amalgamhydrierung stellt sich also auch bei den Isomerisierungsversuchen heraus, daß in einer Kumulenkette sich die C-Atome 2 charakteristisch von den C-Atomen 1 und 3 unterscheiden.

Herrn Dr. O. MELERA, VARIAN AG, Zürich, danken wir aufrichtig für die Messungen der magnetischen Kernresonanzspektren, Herrn Dr. K. H. HAUSSEER für theoretische Diskussionen und Herrn Dr. W. OTTING für die Messung und Interpretation von IR-Spektren.

¹⁰⁾ R. KUHN und H. KRAUCH, Chem. Ber. **88**, 309 [1955].

¹¹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **235**, 1308 [1952].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

THF bedeutet wasserfreies Tetrahydrofuran. Die Schmelzpunkte wurden im Berl-Block bestimmt.

1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.2) (II): 2 g *Tetraphenyl-butatrien* in 100 ccm THF versetzten wir mit ca. 2 g Aluminiumamalgam¹²⁾ und mit 4 ccm Wasser. Nach 25minütigem Rühren bei Raumtemperatur war die gelbe Farbe des Kumulens verschwunden, worauf wir abfiltrierten. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand lieferte aus Benzin (60–70°) das Allen (ca. 70% d. Th.) in derben, grünlich schimmernden Prismen vom Schmp. 107°.

$C_{28}H_{22}$ (358.3) Ber. C 93.9 H 6.1 Gef. C 93.5 H 6.1

1.1.4.4-Tetraphenyl-butan: 1 g des *Butadiens II* nahm in 80 ccm THF mit etwas Raney-Nickel in 30 Min. 125 ccm *Wasserstoff* (2.0 Moll.) auf. Das Hydrierungsprodukt kristallisierten wir aus Benzin (70–80°) um. Der Schmp. lag bei 121° (Mischprobe).

$C_{28}H_{26}$ (362.3) Ber. C 92.8 H 7.2 Gef. C 92.7 H 7.3

Umlagerung des Butadiens II: 0.3 g *II* in 20 ccm THF versetzten wir mit 3 Tropfen 2 *n* methanol. KOH und erhitzen 2 Stdn. auf 60°. Beim Einengen fiel — namentlich auf Zusatz von Methanol — ein feines Kristallpulver aus (ca. 70% d. Th.). Schmp. 200°. Misch-Schmp. mit authent. *1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) (I)* 199°.

$C_{28}H_{22}$ (358.3) Ber. C 93.9 H 6.1 Gef. C 93.7 H 6.4

Bromierung des Butadiens II: 0.5 g *II* in 10 ccm Chloroform verbrauchten in der Kälte genau 1 Mol. *Brom*. Nach Verjagen des Lösungsmittels lieferte der Rückstand aus Äthanol farblose Prismen vom Schmp. 139–141° (unter Gasentwicklung). Ausb. 75% d. Th.

$C_{28}H_{22}Br_2$ (518.2) Ber. C 64.9 H 4.2 Gef. C 65.4 H 4.4

1.4-Bis-biphenylen-butin: 1 g *Bis-biphenylen-butatrien* in 100 ccm THF wurde mit ca. 1 g Al/Hg und mit 4 ccm Wasser versetzt. Im Verlauf von 45 Min. ging das Kumulen beim Rühren bei Raumtemperatur in Lösung. Nach Filtration wurde die gelbe Lösung eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Hierbei erhielten wir 0.6 g verfilzte gelbe Blättchen vom Schmp. 261°.

$C_{28}H_{18}$ (354.3) Ber. C 94.9 H 5.1 Gef. C 94.3 H 5.3

1.4-Bis-biphenylen-butan: 0.4 g *1.4-Bis-biphenylen-butin* wurden in 50 ccm THF mit Raney-Nickel und *Wasserstoff* 30 Min. geschüttelt. Dabei wurden 50 ccm (1.95 Moll.) verbraucht. Das Reaktionsprodukt schmolz nach Umkristallisieren aus Benzin bei 224° (Mischprobe).

$C_{28}H_{22}$ (358.3) Ber. C 93.9 H 6.1 Gef. C 93.6 H 6.2

1.4-Bis-biphenylen-butadien: 0.2 g *1.4-Bis-biphenylen-butin* in 15 ccm THF versetzte man mit 1 Tropfen methanol. KOH. Nach kurzer Zeit fiel das Butadien (70% d. Th.) in orangefarbenen Blättchen aus. Schmp. > 360°.

$C_{28}H_{18}$ (354.3) Ber. C 94.9 H 5.1 Gef. C 94.7 H 4.9

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatetraen-(1.2.4.5) (IX): Wir übergossen 2 g *Tetraphenylhexapentaen* und ca. 3 g Al/Hg mit 80 ccm THF und rührten 20 Min. bei Raumtemperatur. Dann wurde die gelbe Lösung filtriert, etwas eingengt und mit dem doppelten Volumen Methanol versetzt. Nach 2 Stdn. konnten wir 1.5 g (75% d. Th.) feine gelbe Prismen absaugen. Sie wur-

¹²⁾ L. VANINO, Präparative Chemie, Band I, 3. Aufl., S. 482, Verlag F. Enke, Stuttgart 1900.

den aus THF/Methanol umgefällt, da das Umkristallisieren aus Cyclohexan von Zersetzung begleitet war. Bei 160–180° zersetzt sich die Substanz allmählich.

$C_{30}H_{22}$ (382.4) Ber. C 94.2 H 5.8 Gef. C 93.9 H 5.4

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexan: 0.5 g des *Hexatetraens IX* hydrierten wir in 50 ccm THF mit Raney-Nickel bis zur Sättigung. In 40 Min. wurden 120 ccm (4.0 Moll.) *Wasserstoff* aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt schmolz nach dem Umkristallisieren aus Benzin/Benzol bei 124° (Mischprobe mit *1.1.6.6-Tetraphenyl-hexan*).

$C_{30}H_{30}$ (390.6) Ber. C 92.3 H 7.7 Gef. C 91.9 H 7.6

trans-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5): 0.4 g des *Hexatetraens IX* wurden in geschlossener Apparatur zu 0.7 g aushydriertem Lindlar-Katalysator gegeben. In 10 Min. waren 1.04 Moll. H_2 aufgenommen und die Hydrierung ging dann nur noch sehr langsam weiter (in 20 Min. noch 0.05 Moll.). Wir filtrierten, dampften ein und kristallisierten aus Cyclohexan um. Erhalten wurden 0.2 g (50% d. Th.) gelbe Prismen vom Schmp. 208° (Mischprobe).

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.7 H 6.3 Gef. C 93.5 H 6.2

Tetraphenyl-tetrabrom-hexadien: 0.3 g *Hexatetraen IX* nahmen in Chloroform in der Kälte 2 Moll. *Brom* auf. Nach Verdampfen des Chloroforms kristallisierten wir den Rückstand aus Äthanol um, wobei farblose Blättchen anfielen. Zwischen 130 und 140° zersetzt sich die Verbindung unter Gasentwicklung.

$C_{30}H_{22}Br_4$ (702.3) Ber. C 51.3 H 3.1 Gef. C 51.3 H 3.2

Tetraol XI: Zu 4 g *1.1-Diphenyl-propin-(2)-ol-(1)* (Äthynylbenzhydrol) in 100 ccm THF ließen wir genau 2 Äquiv. einer 0.94 *n* *Phenyllithium*-Lösung laufen und rührten 20 Min. bei Raumtemperatur. Darauf setzten wir 2 g *9.10-Diformyl-anthracen* zu und rührten weitere 3 Stdn., ohne zu erwärmen. Die entstandene braune Suspension zersetzten wir mit Eis und 1 *n* H_2SO_4 und nahmen das *Tetraol* in viel Äther auf. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein rotes Öl zurück, das beim Auskochen mit Benzol in ein gelbes Pulver überging. Aus Benzol/THF schwach gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 244°; Ausb. 5 g (80% d. Th.).

$C_{46}H_{34}O_4$ (650.8) Ber. C 85.0 H 5.2 Gef. C 84.8 H 5.2

9.10-Bis-[1.1-diphenyl-butatrienyl-(4)]-anthracen (XII): 1 g des *Tetraols XI* lösten wir in 5 ccm THF + 10 ccm Äther und setzten 10 ccm einer 2.5 *n* $SnCl_2$ -Lösung in HCl-gesättigtem Äther (Stephen-Reagens) zu. Die Lösung wurde sofort tiefblau und ließ nach einigen Minuten smaragdgrüne Blättchen fallen (0.65 g, 73% d. Th.). Nach Waschen mit 2 *n* HCl und Methanol war das Kumulen bereits analysenrein. Das Umkristallisieren gelingt aus Chloroform/Eisessig; Schmp. 340°.

$C_{46}H_{30}$ (582.8) Ber. C 94.8 H 5.2 Gef. C 94.5 H 5.3

Tetraol XV: 4 g *1.1-Diphenyl-butin-(3)-ol-(1)* in 80 ccm THF überführten wir mittels *Phenyllithiums* in die Dilithium-Verbindung (siehe beim *Tetraol XI*) und gaben dann 1.5 g *Anthrachinon* zu. Nach 1stdg. Kochen wurde in 1 *n* HCl gegossen und mit viel Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der getrockneten organischen Phase ergab aus Benzol 3.5 g (60% d. Th.) glänzende farblose Blättchen vom Schmp. 214°.

$C_{46}H_{36}O_4$ (652.8) Ber. C 84.8 H 5.5 Gef. C 85.0 H 5.7

Bis-butenin XIII: a) Zu 0.2 g *Bis-butatrien XII* in 10 ccm THF gaben wir 1 Tropfen 2 *n* methanol. KOH. Die blaue Farbe der Lösung ging schnell über Violett und Weinrot in Orange gelb über. Gleichzeitig fielen aus der stark grün fluoreszierenden Mischung ziegelrote Nadelchen vom Schmp. 269° aus, die mit siedendem Methanol gewaschen wurden.

$C_{46}H_{30}$ (582.8) Ber. C 94.8 H 5.2 Gef. C 94.4 H 5.3

b) 1 g *Tetraol XV* in THF/Äther (1:1) versetzten wir mit 10 ccm 2.5*n* Stephen-Reagens. Nach kurzer Zeit schieden sich aus der grün fluoreszierenden Lösung 0.62 g (70% d. Th.) ziegelrote Nadelchen ab, die mit 2*n* HCl und siedendem Methanol gewaschen wurden. Schmp. 269° (keine Depression mit dem nach a) erhaltenen Produkt).

$C_{46}H_{30}$ (582.8) Ber. C 94.8 H 5.2 Gef. C 94.6 H 5.0

Bis-polyen XIV: a) 0.25 g *Bis-butatrien XII* gaben wir in geschlossener Apparatur zu 0.5 g aushydrirtem Lindlar-Katalysator in 30 ccm THF. In 10 Min. hatte das Kumulen 19 ccm, entspr. 2 Moll. H₂, aufgenommen und die vorher blaue Lösung war jetzt gelb. Das Hydrierungsprodukt lieferte aus Äthanol/THF ein feines gelbes Kristallpulver vom Schmp. 235°.

$C_{46}H_{34}$ (586.8) Ber. C 94.2 H 5.8 Gef. C 93.8 H 5.5

b) Auf die gleiche Weise erhielten wir das *Bis-polyen XIV* auch aus dem *Bis-butenin XIII*. Schmp. 235°.

$C_{46}H_{34}$ (586.8) Ber. C 94.2 H 5.8 Gef. C 94.1 H 5.8

9-Brom-10-formyl-anthracen: Zu 20 g *9.10-Dibrom-anthracen* in 100 ccm absol. Äther gaben wir genau 1 Mol. *Butyllithium* in äther. Lösung und erhitzen 20 Min. unter Rückfluß. Nachdem wir mit 7.3 ccm *N-Methyl-formanilid* versetzt hatten, rührten wir 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Die orangegelbe Suspension gab bei mehrmaligem Durchschütteln mit 2*n* HCl den Aldehyd frei, der nach dem Absaugen mit heißem Wasser und kaltem Methanol gewaschen wurde. Aus Benzol unter Zusatz von etwas Carboraffin erhielten wir 5 g (30% d. Th.) lange orangefarbene Nadeln vom Schmp. 218°.

$C_{15}H_9BrO$ (285.2) Ber. C 63.2 H 3.2 Gef. C 63.6 H 3.4

9-Brom-10-[1.1-diphenyl-butatrienyl-(4)]-anthracen (XVI): 4 g *Äthynylbenzhydrol* in 100 ccm THF wurden mittels *Phenyllithiums* in die Dilithium-Verbindung übergeführt (wie beim Tetraol XI) und dann mit 3 g *9-Brom-10-formyl-anthracen* 40 Min. gekocht. Darauf goß man die gelbe Suspension in kalte 1*n* HCl und schüttelte mehrmals mit Äther aus. Die getrocknete organische Phase hinterließ einen bräunlichen, salbenartigen Rückstand, der durch Auskochen mit Benzin (60–70°) von überschüss. Äthynylbenzhydrol befreit wurde. Das verbleibende Öl nahmen wir in 50 ccm Äther auf und gaben 4 ccm 2.5*n* Stephen-Reagens zu. Aus der braunvioletten Lösung fielen bald 1.2 g (25% d. Th., bez. auf den Aldehyd) violette, glitzernde Blättchen aus, die nach Waschen mit *n* HCl und Methanol analysenrein waren. Schmp. 168°.

$C_{30}H_{19}Br$ (459.4) Ber. C 78.5 H 4.1 Gef. C 78.5 H 4.1

Butenin XVII: Wir lösten 0.2 g des *Butatriens XVI* in der nötigen Menge THF und fügten 1 Tropfen 2*n* methanol. KOH zu. Die violette Lösung wurde augenblicklich gelborange und ließ bald orangefarbene Prismen vom Schmp. 176° fallen.

$C_{30}H_{19}Br$ (459.4) Ber. C 78.5 H 4.1 Gef. C 78.7 H 4.3

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatetraen-(1.2.3.5) (VII): 2 g *Hexatetraen IX* in 20 ccm THF versetzten wir mit 0.5 ccm 2*n* methanol. KOH und erhitzen 2 Stdn. auf 60°. Danach verdünnten wir mit dem gleichen Volumen Methanol und konnten nach einigen Stunden 1.4 g (70% d. Th.) orangefarbene glitzernde Nadeln absaugen. Schmp. 184° (aus Benzol).

$C_{30}H_{22}$ (382.4) Ber. C 94.2 H 5.8 Gef. C 93.8 H 5.8

cis-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5): 0.3 g des *Hexatetraens VII* wurden in geschlossener Apparatur zu 0.6 g aushydrirtem Lindlar-Katalysator in 30 ccm THF gegeben. In 5 Min. nahm die Substanz 1 Mol. H₂ auf (in weiteren 20 Min. nur noch 0.05 Moll.). Wir arbeiteten unter möglichstem Ausschluß von Licht auf und kristallisierten das gelbe Hydrierungsprodukt aus Cyclohexan um. Schmp. ca. 180° (unscharf wegen Umlagerung in die *trans*-Form).

Das IR-Spektrum stimmte mit dem von uns auf anderem Wege erhaltenen *cis*-Hexatrien¹⁾ überein.

C₃₀H₂₄ (384.5) Ber. C 93.7 H 6.3 Gef. C 93.5 H 6.5

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5)-in-(3) (VIII): 500 mg des *Hexatetraens VII* suspendierten wir in siedendem *tert*-Butanol und ließen THF bis zur Lösung zutropfen. Dann wurde mit ca. 2 g festem *K-tert*-Butanolat versetzt und 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach verdampften wir das Lösungsmittel und extrahierten den Rückstand mit siedendem Benzol. Die Benzollösung schüttelten wir mit Wasser durch und dampften sie nach dem Trocknen ein. Der Rückstand ergab aus Benzol/Benzin lange blaßgelbe Nadelchen (80% d. Th.) vom Schmp. 160°.

C₃₀H₂₄ (384.5) Ber. C 93.7 H 6.3 Gef. C 93.5 H 6.1

Partialhydrierung von VIII: Sie erfolgte in genau der gleichen Weise wie beim *Hexatetraen VII* und führte ebenfalls zum *cis-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5)*.

FRIEDER W. LICHTENTHALER *)

Konfiguration der bei Cyclisierung von 6-Nitro-D-glucose und -L-idose gebildeten Desoxynitroinosite und ihre Isomerisierungen mit Alkali

Aus dem Department of Biochemistry, University of California, Berkeley, USA
(Eingegangen am 12. Mai 1961)

Die Cyclisierung der 6-Desoxy-6-nitro-Derivate von D-Glucose und L-Idose mit Bariumhydroxyd ergibt ein Gemisch von drei Desoxynitroinositen im ungefähren Verhältnis 3:1:2, die *scyllo*- („Nitrodesoxyinositol III“⁽¹⁾), *muco*-3- („Nitrodesoxyinositol II“⁽¹⁾) und *myo*-1-Konfiguration besitzen. „Nitrodesoxyinositol I“⁽¹⁾ ist ein Gemisch des *scyllo*- und *myo*-1-Isomeren. Die Zuordnung der Konfigurationen ergab sich aus dem Vergleich der durch Hydrierung erhaltenen Inosamine mit solchen bekannter Struktur und aus dem Verhältnis von axialen und äquatorialen Substituenten im Cyclohexanring, ermittelt aus Kernresonanzspektren. Penta-*O*-mesyl-*N*-acetyl-*scyllo*-inosamin ließ sich durch Behandeln mit Natriumacetat in 2-Methoxy-äthanol, wobei zwei Mesylgruppen unter Waldenscher Umkehr abgespalten werden, in *epi*-Inosamin-(3)-Derivate überführen.

Im Jahre 1948 berichteten J. M. GROSHENTZ und H. O. L. FISCHER¹⁾ über die Synthese gewisser Desoxynitroinosite durch Cyclisierung von 6-Desoxy-6-nitro-D-glucose und 6-Desoxy-6-nitro-L-idose. Durch das Fehlen adäquater Trennungs- und Charakterisierungsmethoden war jedoch damals eine einfache Konfigurationsermittlung nur schwer möglich, weshalb die isolierten Verbindungen als „Nitrodesoxyinositol I, II, und III“ bezeichnet wurden. „Nitrodesoxyinositol III“ konnte später die *scyllo*-Konfiguration zugeordnet werden²⁾, während für die beiden anderen Isomeren

*) Derzeitige Adresse: Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt.

1) J. M. GROSHENTZ und H. O. L. FISCHER, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1479 [1948].

2) T. POSTERNAK, *Helv. chim. Acta* **33**, 1957 [1950]; T. POSTERNAK, W. H. SCHOPFER und R. HUGUENIN, ebenda **40**, 1875 [1957].