

## RICHARD KUHN, HERBERT FISCHER und HANS FISCHER

Über Kumulene, XVII<sup>1)</sup>

## Darstellung von Pentatetraenen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg  
(Eingegangen am 6. Februar 1964)

Es werden erstmalig Pentatetraene beschrieben. Aus den Dibrompentadienen IV a und IV b ließen sich mit KOH in Dimethylformamid die gelben Tetraarylkumulene Va und Vb gewinnen. Diese Pentatetraene absorbieren *kürzerwellig* als die entsprechenden Butatriene.

Bisher sind alle Versuche zur Darstellung eines Pentatetraens ergebnislos geblieben. Eine der verschiedenen Ausweichreaktionen<sup>1)</sup> bestand in einer Dimerisierung des erwarteten Kumulens. Nach SYMONS und Mitarbb.<sup>2)</sup> ist das Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentatrien I in monomerer Form beständig, während Versuche zur Darstellung anderer Tetraarylpentatriene nur zu dimeren oder polymeren Produkten führten<sup>3)</sup>.

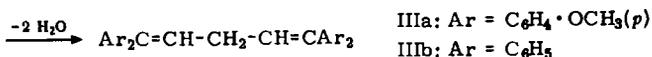
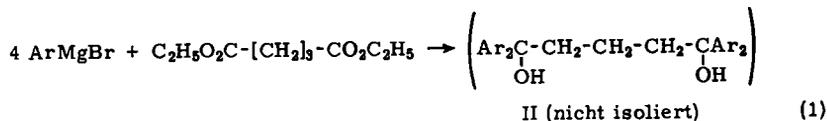


Dies legte den Gedanken nahe, daß auch Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentatetraen in monomerer Form darstellbar sein könnte. Diese Vermutung erwies sich als zutreffend und die dabei gewonnenen Erkenntnisse erlaubten später auch die Darstellung von Tetraphenylpentatetraen.

## SYNTHESE DER PENTATETRAENE

Das Tetraphenylpentadien III b haben schon G. WITTIG und B. OBERMANN<sup>4)</sup> beschrieben. Wir stellten das Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadien III a in analoger Weise her:

1. Durch Umsetzung von Glutarsäure-diäthylester mit 4 Mol-Äquiv. *p*-Methoxyphenylmagnesiumbromid nach (1).



2. Durch Umsetzung von 1.5-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentandion-(1.5) mit 2 Mol-Äquiv. *p*-Methoxyphenylmagnesiumbromid nach (2).



1) XVI. Mitteil.: R. KUHN und B. SCHULZ, Chem. Ber. 96, 3200 [1963].

2) R. C. COOKSON, J. ROSENBAUM und M. C. R. SYMONS, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 353.

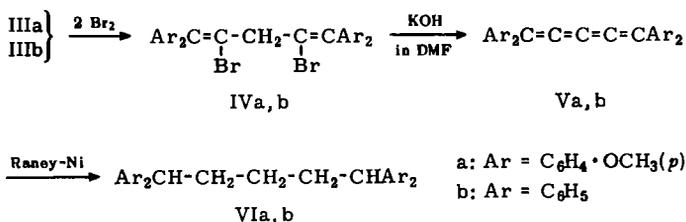
3) H. LORENZ und R. WIZINGER, Helv. chim. Acta 28, 600 [1945].

4) Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 2053 [1934].

Das Diol II spaltet spontan Wasser ab, was auch bei anderen Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-carbinolen beobachtet wird<sup>5)</sup>. Das Dien IIIa kristallisierte nicht. Es ließ sich katalytisch unter Aufnahme von 2 Moll. H<sub>2</sub> zum 1.1.5.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentan (Mischprobe) hydrieren. Nach dem UV-Spektrum liegt es als Pentadien-(1.4) vor. Beide Diene (IIIa und IIIb) geben mit Lauge in Dimethylformamid tieffarbige, nicht sehr beständige Anionen.

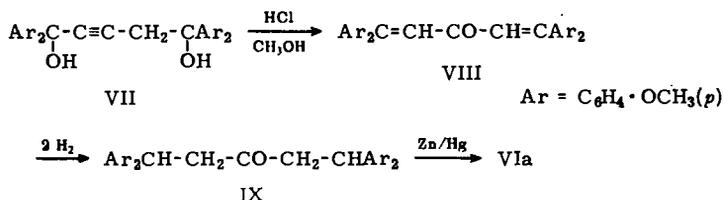
Die Diene reagieren mit 2 Moll. Brom unter kräftiger HBr-Entwicklung, wobei man die kristallisierten Dibrompentadiene IVa bzw. IVb isoliert. Die Konstitution von IVa folgt aus dem NMR-Spektrum (16 aromatische Protonen, 12 Methylprotonen als scharfe Bande bei  $\tau = 3.95$  und 2 Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe als eine Bande bei  $\tau = 4.15$ ). Das Dibromid IVb ergab beim Ozonabbau 1.4 Mol-Äquiv. Benzophenon.

Läßt man zu den farblosen Lösungen von IVa bzw. IVb in Dimethylformamid wenig methanol. Kalilauge tropfen, so färben sich die Lösungen augenblicklich gelb und auf Zusatz von wäßrigem Methanol fallen die Pentatetraene Va bzw. Vb in kristallisierter Form aus (Ausbeuten 75–95%). Durch Umkristallisieren aus Benzin erhält man das Pentatetraen Va in verfilzten gelben Nadeln, während Vb aus Benzin in gelben Prismen kristallisiert.



#### KONSTITUTIONSBEWEIFÜR DIE PENTATETRAENE

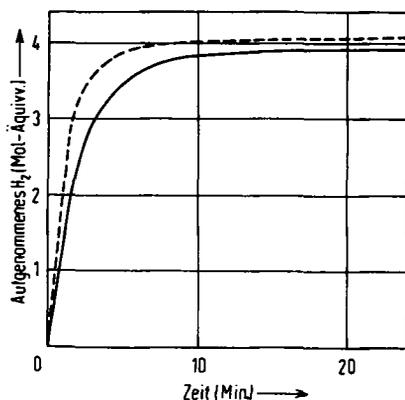
Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergeben für das Kumulen Va die Formel C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> und für Vb C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>. Beide Pentatetraene nehmen in Tetrahydrofuran mit Raney-Nickel glatt 4 Moll. H<sub>2</sub> auf (Abbild. 1) und liefern die Tetraarylpentane VIa bzw. VIb. Das 1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan war schon bekannt<sup>4)</sup> und erwies sich mit VIb als identisch. 1.1.5.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentan stellten wir zum Vergleich auf folgendem Wege dar: Aus Propargylbromid und Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-keton erhielt man in üblicher Weise<sup>6)</sup> das Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentindiol-(1.5) (VII), das allerdings nicht kristallisierte. Mit etwas konz. Salzsäure in Methanol lieferte es aber das kristallisierte, blaßgelbe Pentadienon VIII. Letzteres nahm bei Gegenwart von Raney-Nickel 2 Moll. H<sub>2</sub> auf unter Bildung des



<sup>5)</sup> P. PFEIFFER und R. WIZINGER, Liebigs Ann. Chem. 461, 132 [1928].

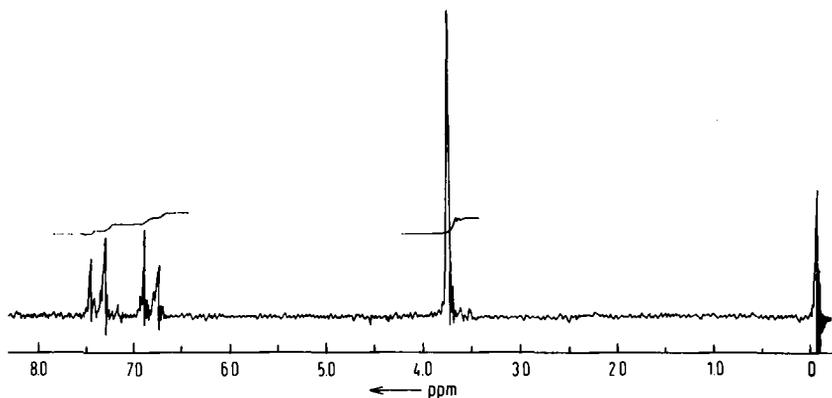
<sup>6)</sup> Vgl. z. B. G. MARIN, These ingenieur docteur, Paris 1960.

Pentanons IX, welches nach CLEMMENSEN zum Tetrakis- $[p$ -methoxy-phenyl]-pentan VIa reduziert werden konnte. Dieses erwies sich als identisch mit dem aus dem Pentatetraen Va erhaltenen Präparat.



Abbild. 1.  
Katalytische Hydrierung von ———  
Tetrakis- $[p$ -methoxy-phenyl]-pentatetraen  
(Va) und  
- - - Tetraphenylpentatetraen (Vb)

Das NMR-Spektrum des Tetrakis- $[p$ -methoxy-phenyl]-pentatetraens (Abbild. 2) zeigt nur drei verschiedene Arten von Protonen. Sie entsprechen den H-Atomen in  $o$ - und  $m$ -Stellung und den  $p$ -ständigen  $\text{OCH}_3$ -Gruppen. Das Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen ergibt sich zu 4 : 3 (ber. 16 : 12).



Abbild. 2. NMR-Spektrum von Tetrakis- $[p$ -methoxy-phenyl]-pentatetraen (Va)

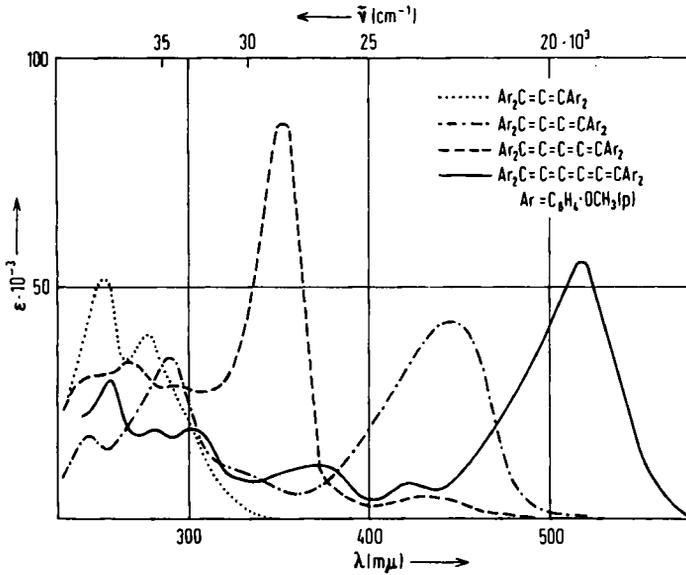
#### PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER PENTATETRAENE

**Stabilität:** Die beiden neuen Kumulene sind diamagnetisch und geben kein ESR-Signal. Sie sind thermisch weniger stabil als die entsprechenden Butatriene und Hexapentaene (vgl. Tab. 1).

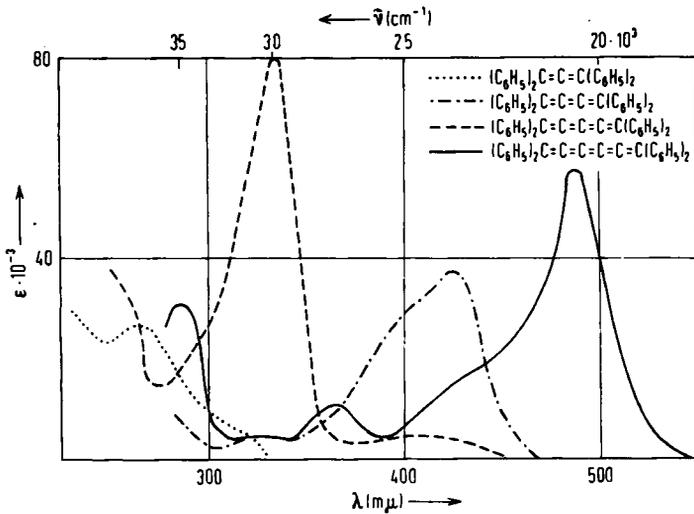
Tab. 1. Schmelzpunkte von Tetraarylkumulenen

	Tetraphenyl-	Tetrakis- $[p$ -methoxy-phenyl]-
-butatrien	237°	250°
-pentatetraen	120–130° (Zers.)	115–125° (Zers.)
-hexapentaen	302°	270°

In kristallisiertem Zustand kann man die hellgelben Pentatetraene wochenlang unverändert im Dunkeln an der Luft aufbewahren. Va ist empfindlich gegen mecha-



Abbild. 3. UV-Spektren von Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-kumulenen (in Cyclohexan):  
 ..... Tetrakis-*[p*-methoxy-phenyl]-allen, - - - -butatrien, - - - -pentatetraen,  
 ————— hexapentaen



Abbild. 4. UV-Spektren von Tetraphenylkumulenen (in Cyclohexan):  
 ..... Tetraphenyl-allen, - - - -butatrien, - - - -pentatetraen, ————— hexapentaen

nische Beanspruchung: beim Pressen oder Verreiben färbt es sich braun (auch bei  $-70^{\circ}$ ). Möglicherweise ist die mechanische Anfälligkeit auf den nicht ebenen Bau der Molekel zurückzuführen.

**Spektren:** Die UV-Spektren der Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]- bzw. Tetraphenylkumulene mit 2–5 Doppelbindungen sind in Abbild. 3 bzw. 4 wiedergegeben. Man bemerkt, daß die Hauptbande der Pentatetraene erheblich *kürzerwellig* liegt als die der Butatriene. Dieser Befund war nach Rechnungen nach der LCAO-Methode theoretisch zu erwarten; er beruht im wesentlichen darauf, daß in den Kumulenen 2 weitgehend unabhängige  $\pi$ -Elektronen-Systeme vorliegen. Die schwachen Vorbanden bei 433 bzw. 422  $m\mu$  in den Spektren der Pentatetraene sind nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen. Sie sind für die quantentheoretische Deutung der Spektren von Bedeutung<sup>7)</sup>.

Auffallend ist, daß die Absorptionsbanden aller Kumulene in Schwefelkohlenstoff längerwellig sind als in Cyclohexan (Tab. 2). Die Differenz  $\Delta$  ist bei den Pentatetraenen am kleinsten.

Tab. 2. Langwellige Absorptionsmaxima ( $m\mu$ ) von Tetraarylkumulenen

Kumulen	in Cyclohexan	in Schwefelkohlenstoff	$\Delta$
Tetrakis-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]-allen	252, 278		
-butatrien	448	468	20
-pentatetraen	353, 433	440	7
-hexapentaen	517	537	20
Tetraphenyl-allen	265		
-butatrien	420	436	16
-pentatetraen	335, 422	428	6
-hexapentaen	490	504	14

Die IR-Spektren der beiden Pentatetraene zeigen keine kurzwellige Kumulenebande, die man einer Schwingung des linearen 5-atomigen Massenmodells zuordnen könnte. Allerdings ist auch beim Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-allen und beim Tetraphenylallen die Allenbande kaum zu erkennen. Es fehlt somit an experimentellen Daten, um ohne weiteres sagen zu können, ob bei Pentatetraenen die charakteristische kurzwellige Kumulenebande noch als Grundschiwingung zu erwarten ist<sup>\*)</sup>.

Herrn Prof. Dr. H. A. STAAB und Herrn Dr. A. MANNSCHRECK haben wir für die NMR-Spektren zu danken.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1.1.5.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4) (IIIa)

1) Aus 90 g *p*-Brom-anisol und 11.5 g Magnesium wurde die Grignard-Verbindung dargestellt und mit 23 g Glutarsäure-diäthylester 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Bei der üblichen Aufarbeitung erhielt man einen Sirup, der an Aluminiumoxyd (Woelm, sauer) chromatographiert wurde. Man wusch erst mit Cyclohexan und eluierte dann das Dien mit Benzol. Ausb. 10 g eines fast farblosen Sirups.

\*) Theoretisch dürfte sich diese Frage durch eine Normalkoordinatenbehandlung des Moleküls  $C_5X_4$  klären lassen, worüber demnächst berichtet werden soll.

7) R. KUHN und HERBERT FISCHER, Angew. Chem. 75, 870 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 692 [1963]; HERBERT FISCHER, in Vorbereitung.

2) Zur Grignard-Verbindung aus 114 g *p*-Brom-anisol und 14 g *Magnesium* gab man 50 g 1.5-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentandion-(1.5)<sup>8)</sup> in 400 ccm trockenem THF und kochte 2 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung wie unter 1) ergab 45 g (57%) *Dien IIIa*.

1.1.5.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentan (VIa) aus dem *Dien IIIa*: 1.3 g *IIIa* in 30 ccm Eisessig p. a. wurden mit Pd (aus 1 g PdO) hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme betrug nach 3 Stdn. 1.8 Mol-Äquiv. Weitere Aufnahme erfolgte nur noch sehr langsam. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators fällten wir mit Wasser ein Öl aus, das beim Aufkochen mit Methanol kristallisierte (1.1 g). Aus Essigester/Methanol/Wasser Schmp. des *Pentans* bei 98–99°. Ausb. 0.9 g (69%).

$C_{33}H_{36}O_4$  (496.6) Ber. C 79.7 H 7.3 Gef. C 79.3 H 7.3

2.4-Dibrom-1.1.5.5-tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4) (IVa): 2.0 g *Dien IIIa* in 20 ccm  $CCl_4$  versetzten wir mit 40 ccm 0.2 *m*  $Br_2$  in  $CCl_4$ . Unter HBr-Entwicklung färbte sich die Lösung graublau. Nach kurzem Kochen (5 Min.) dampften wir ein und kristallisierten den Rückstand aus Cyclohexan/Benzin um. Farblose Prismen vom Schmp. 161–162°, Ausb. 1.7 g (52%).

$C_{33}H_{30}Br_2O_4$  (650.4) Ber. C 60.8 H 4.6 Gef. C 60.9 H 4.6

Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentatetraen (Va): 1.5 g *Dibromid IVa* und 15 ccm DMF versetzten wir mit 4 ccm 4 *n* methanol. KOH. Nach ca. 1 Min. gaben wir 15 ccm 50-proz. Methanol langsam zu, worauf 1.1 g (97%) gelbe, verfilzte Nadeln ausfielen. Aus Benzol/Benzin erhielten wir 0.85 g (76%) analysenreines *Kumulene*. Es zersetzt sich zwischen 110 und 125°.

$C_{33}H_{28}O_4$  (488.6) Ber. C 81.1 H 5.8 Gef. C 80.8 H 6.0

Mol.-Gew. 503 (osmometr. (Mechrolab) in Benzol)

1.1.5.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentan (VIa) aus dem *Pentatetraen Va*: Eine Suspension von 0.24 g *Va* in 15 ccm reinem Cyclohexan gaben wir zur Suspension von ca. 0.5 g frisch dargestelltem Raney-Nickel in 25 ccm Essigester. Beim Schütteln mit Wasserstoff wurden innerhalb von 25 Min. 43 ccm (3.6 Mol-Äquiv.)  $H_2$  aufgenommen. Nach der Aufarbeitung erhielten wir durch Umkristallisieren aus Äthanol 0.16 g (66%) des *Pentans* vom Schmp. 99–100°. — Die Mikrohydrierung des *Pentatetraens* mit Raney-Nickel in Cyclohexan ergab nach 25 Min. einen  $H_2$ -Verbrauch von 4.1 Mol-Äquiv., nach weiteren 12 Stdn. waren 4.12 Mol-Äquiv. aufgenommen.

1.1.5.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadien-(1.4)-on-(3) (VIII): 3.0 g *Pentindiol VII* wurden in 20 ccm Methanol mit 1 ccm konz. Salzsäure aufgeköcht. Das *Keton* fiel sofort kristallin an (62% d. Th.). Aus Äthanol/Essigester/Wasser blaßgelbe Prismen vom Schmp. 174°.

$C_{33}H_{30}O_5$  (506.7) Ber. C 78.2 H 5.9 Gef. C 78.3 H 5.9

1.1.5.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentanon-(3) (IX): 1.0 g *Pentadienon VIII* nahmen in THF bei Gegenwart von Raney-Nickel 2.3 Mol-Äquiv.  $H_2$  auf. Aus Äthanol farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 123°. Ausb. ca. 60% d. Th.

$C_{33}H_{34}O_5$  (510.7) Ber. C 77.5 H 7.0 Gef. C 77.7 H 6.7

1.1.5.5-Tetrakis-[*p*-methoxy-phenyl]-pentan (VIa) aus dem *Pentanon IX*: 300 mg *IX* wurden 15 Stdn. mit 20 ccm 6 *n* HCl und 1 ccm Xylol bei Gegenwart von Zinkamalгам gekocht. Man erhielt das *Pentan* aus Äthanol in verfilzten, farblosen Nadeln vom Schmp. 99–100° (Mischprobe mit dem aus dem *Dien* erhaltenen Präparat).

2.4-Dibrom-1.1.5.5-tetraphenyl-pentadien-(1.4) (IVb): 7.4 g *Pentadien IIIb* in 40 ccm  $CCl_4$  versetzten wir mit 2 ccm *Brom* und verjagten das Lösungsmittel auf dem Dampfbad. Danach

<sup>8)</sup> H. DORN und W. TREIBS, Chem. Ber. 88, 834 [1955].

wurde im Ölbad auf 135° erhitzt, bis kein HBr mehr entwich (ca. 3 Stdn.), dann der anfallende Sirup mit Essigester aufgeköcht und nach Filtration mit Methanol versetzt. Wir erhielten 8.2 g (78%) fast farblose Prismen vom Schmp. 169–171°.

$C_{29}H_{22}Br_2$  (530.3) Ber. C 65.7 H 4.2 Gef. C 65.7 H 4.0

*Tetraphenylpentatetraen (Vb)*: 3.0 g *Dibrompentadien IVb* in 50 ccm DMF versetzten wir unter Durchleiten von Stickstoff langsam mit 5 ccm konz. methanol. *Kalilauge*. Eine anfangs auftretende Blaugrünfärbung verschwand bei weiterem Laugezusatz und die Reaktionslösung wurde braungelb. Nach 10 Min. versetzten wir mit 20 ccm Methanol und danach sehr vorsichtig mit 20 ccm 50-proz. Methanol. Hierbei erhielten wir 1.6 g (77%) des *Pentatetraens* in schönen, gelben Prismen. Nach Umkristallisieren aus Benzin und wenig Benzol war das Kumulen analysenrein. Schmp. 120–130° (Zers.).

$C_{29}H_{20}$  (368.5) Ber. C 94.5 H 5.5 Gef. C 94.4 H 5.6

Mol.-Gew. 383 (osmometr. (Mechrolab) in Benzol)

*1.1.5.5-Tetraphenyl-pentan aus dem Pentatetraen Vb*: 0.19 g *Vb* in 30 ccm Essigester wurden mit ca. 0.5 g frisch vorbereitetem Raney-Nickel hydriert. Nach 5 Min. waren 4.1 Mol-Äquiv.  $H_2$  aufgenommen; eine weitere Aufnahme erfolgte nicht. Das Hydrierungsprodukt lieferte aus 90-proz. Methanol 80 mg (43%) des *Pentans VIb* in farblosen Nadelchen vom Schmp. 69–72°, mit authent. *VIb* keine Schmp.-Depression.

— — — — —