

## Herbert Fischer und Hans Fischer

Zur Wechselwirkung orthogonaler  $\pi$ -Elektronensysteme bei Kumulenen, I

## Polare Kumulene

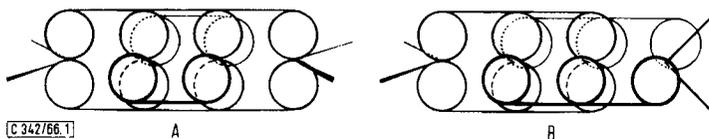
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

(Eingegangen am 16. August 1966)

Bei Kumulenen mit ungerader Anzahl von kumulierten Doppelbindungen sind isomere Doppelradikal- bzw. Dipolar-Formen (**2a** bzw. **2b**) denkbar. Die Möglichkeiten für das Auftreten derselben werden quantenchemisch und experimentell untersucht.

## Theoretische Überlegungen

Beschreibt man das Verhalten der  $\pi$ -Elektronen von Kumulenen im Rahmen der  $\pi$ -Elektronen LCAO-Theorie, so erscheinen alle Kumulene als aus zwei Teil- $\pi$ -systemen aufgebaut. Dies rührt davon her, daß die inneren C-Atome eines Kumulens sp-hybridisiert sind und je zwei orthogonale p-Atomorbitale (AO's) zur Bildung von delokalisierten Molekülorbitalen (MO's) beisteuern. So gibt es beim Butatrien zwei wesentlich verschiedene Möglichkeiten (A und B in Abbild. 1), MO's aus den vorhandenen AO's zu bilden, die man in der üblichen Schreibweise<sup>1)</sup>, wie in Abbild. 1 gezeigt, darstellen kann.



Abbild. 1. Möglichkeiten der Anordnung der Atomorbitale beim Butatrien

Im Falle A erstreckt sich das eine  $\pi$ -System über vier Zentren (Butadien- $\pi$ -system) und das andere über zwei Zentren (Äthylen- $\pi$ -system). Im Falle B erstrecken sich beide  $\pi$ -Systeme über je drei Zentren (Allyl- $\pi$ -systeme). Nach den bis jetzt vorliegenden Ergebnissen ist die Wechselwirkung zwischen solchen orthogonalen  $\pi$ -Systemen nicht allzu groß und evtl. nur elektrostatischer Art<sup>2-5)</sup>. Im folgenden soll daher untersucht werden, zu welchen Aussagen man gelangt, wenn man sie im Rahmen der HMO-Theorie als unabhängig voneinander annimmt, wie wir es früher schon getan hatten<sup>4,5)</sup>.

1) J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, S. 81, Methuen, London 1963.

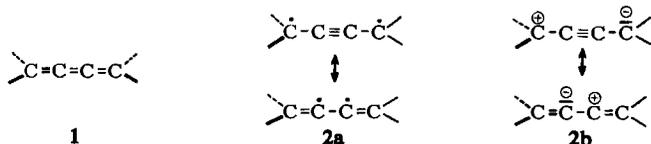
2) R. Kuhn, Herbert Fischer und Hans Fischer, Chem. Ber. 97, 1760 (1964).

3) Herbert Fischer und Hans Fischer, Chem. Ber. 97, 2959 (1964).

4) Herbert Fischer und Hans Fischer, Chem. Ber. 97, 2975 (1964).

5) R. Kuhn und Herbert Fischer, Angew. Chem. 75, 870 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 692 (1963).

Bei der Verteilung der sechs vorhandenen  $\pi$ -Elektronen auf die beiden Teil- $\pi$ -systeme ergeben sich mehrere Möglichkeiten: im Fall A ist es naheliegend, das größere  $\pi$ -System mit vier Elektronen und das kleinere mit zwei Elektronen zu besetzen. Das führt zum normalen Butatrien **1**. Im Falle B kann man beide Allyl- $\pi$ -systeme mit je drei Elektronen besetzen, was dem Doppelradikal **2a** entspricht; oder das eine mit vier und das andere mit zwei Elektronen. Dies führt zu dem dipolaren Molekül **2b**:



**2a** und **2b**\*) sind keine mesomeren Grenzstrukturen von **1**, sondern Isomere von **1** (die Endsubstituenten sind verschieden angeordnet). Auch **2a** und **2b** stehen im Verhältnis der Isomerie zueinander. Da wir die beiden Teil- $\pi$ -systeme als unabhängig voneinander angenommen hatten, kann im Grundzustand kein Elektron von dem einen  $\pi$ -System ins andere gelangen. Die Doppelradikal-Formen sind zu unterscheiden von angeregten Triplettzuständen von **1** (z. B.  $\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\dot{\text{C}}$ ). Ganz analoge Überlegungen gelten für alle Kumulene mit ungerader Doppelbindungszahl.

In Tab. 1 werden die  $\pi$ -Energien (im Grundzustand) für eine Reihe von Kumulenen verglichen mit ihren entsprechenden Doppelradikal- bzw. Dipolar-Formen<sup>6,7)</sup>. Nach der HMO-Theorie besteht bei unsubstituierten Kumulenen mit ungerader Doppelbindungszahl kein  $\pi$ -Energieunterschied zwischen den Doppelradikal- und Dipolar-Formen.

Tab. 1.  $\pi$ -Energien von Kumulenen und von dazu isomeren Doppelradikal- und Dipolar-Formen nach der HMO-Theorie<sup>6, 7)</sup>

n	$\pi$ -Energie <sup>a)</sup>	$\pi$ -Energie <sup>a)</sup>
1	6.48	5.66
2	11.46	10.93
3	16.41	16.11

a) In Einheiten von  $\beta$  (ca.  $-3$  eV; Energieparameter der HMO-Theorie).

Wie zu erwarten, sind die Kumulen-Formen die stabileren, doch der Energieunterschied zu den Doppelradikal- und Dipolar-Formen fällt mit zunehmender Kettenlänge.

\*) **2a** bzw. **2b** werden im folgenden als Doppelradikal-Form bzw. Dipolar-Form der Kumulen-Form **1** bezeichnet.

6) J. D. Dunitz und L. E. Orgel, J. chem. Physics **20**, 1328 (1952).

7) Herbert Fischer in: S. Patai, The Chemistry of the Alkenes, John Wiley and Sons, London 1964.

Wir stellten uns die Frage, ob es durch geeignete Substitution der Kumulene möglich ist, evtl. schon Butatriene und Hexapentaene so weit zu verändern, daß die Dipolar- bzw. Doppelradikal-Formen als die thermodynamisch stabileren Isomeren auftreten. Es ist plausibel, anzunehmen, daß die Dipolar-Form dann besonders begünstigt sein wird, wenn an einem Ende des Kumulens Substituenten haften, die eine positive Ladung gut stabilisieren und am anderen Ende Substituenten, die eine negative Ladung stabilisieren. Um zu quantitativen Aussagen zu kommen, wählten wir als Modellverbindungen für die Berechnung die Reihe der Kumulene **3** und ihre zugehörigen Dipolar-Formen **4**. Hier sind die Substituenten von der eben genannten Art:

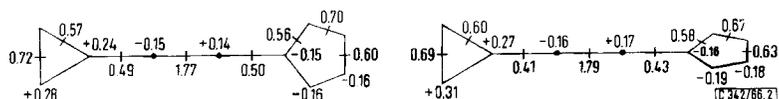


In Tab. 2 werden die  $\pi$ -Energien von **3** und **4** ( $n = 1, 2, 3$ ) miteinander verglichen. Es zeigt sich, daß zwar immer noch die Kumulene-Formen die thermodynamisch stabileren sein sollten, doch ist der  $\pi$ -Energieunterschied zu den Dipolar-Formen bereits so klein geworden, daß eine experimentelle Untersuchung gerechtfertigt erscheint. Der Einwand, daß die Dipolar-Formen deshalb gegenüber den Kumulene-Formen energetisch benachteiligt sind, weil zu ihrer Bildung offenbar eine Ladungstrennung erforderlich ist, ist unbegründet. Die nach der HMO-Theorie berechneten Ladungsverteilungen für **3** und **4** weichen nur wenig voneinander ab, wie man aus den Moleküldiagrammen (Abbild. 2) bzw. den nahe übereinstimmenden Dipolmomenten (Tab. 2) erkennt.

Tab. 2.  $\pi$ -Energien für die Kumulene **3** und für die Dipolar-Formen **4** sowie Dipolmomente nach der HMO-Theorie

n	<b>3</b>		<b>4</b>	
	$\pi$ -Energie <sup>a)</sup>	Dipolmoment <sup>b)</sup>	$\pi$ -Energie <sup>a)</sup>	Dipolmoment <sup>b)</sup>
1	15.43	22.5	15.35	25.4
2	20.42	30.0	20.37	32.9
3	25.47	39.3	25.44	41.3

a) In Einheiten von  $\beta$ . b) In Debye.



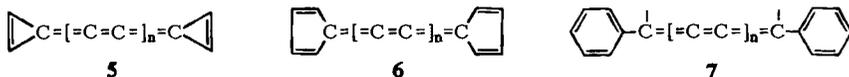
Abbild. 2. Moleküldiagramme für **3** und **4** ( $n = 1$ ). Die Zahlen an den Ecken sind die  $\pi$ -Überschußladungsdichten, die Zahlen an den Kanten die  $\pi$ -Bindungsordnungen

Der Übergang von der Kumulene-Form zur Dipolar-Form führt also zu keiner erheblichen Ladungstrennung.

Es erhebt sich die Frage, wie man experimentell entscheiden kann, ob die Dipolar-Form oder die Kumulene-Form vorliegt. Wegen der nahe übereinstimmenden Ladungsverteilung

sind chemische Reaktionen und Dipolmomentmessungen wahrscheinlich ungeeignet. Dagegen sollten sich die beiden Formen im Elektronenspektrum deutlich voneinander unterscheiden. Unter der Annahme, daß nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den orthogonalen  $\pi$ -Elektronensystemen besteht, sollte sich das Elektronenspektrum der Dipolar-Form des Butatriens additiv zusammensetzen aus den Elektronenspektren des Allyl-Anions und des Allyl-Kations. Kennt man im Falle substituierter Butatriene die Spektren der entsprechenden Allyl-Ionen auf Grund anderweitiger Messungen, so könnte man feststellen, ob ein gegebenes Butatrien in der Dipolar-Form vorliegt. Entsprechendes gilt für die höheren Kumulene mit ungerader Anzahl kumulierter Doppelbindungen. Ob die beiden Teil- $\pi$ -systeme in Kumulenen tatsächlich so weit voneinander unabhängig sind, daß man noch ihre Spektren einzeln erkennen kann, steht noch nicht fest. Bei arylsubstituierten Allenen und Pentatetraenen<sup>4,5</sup> scheint es der Fall zu sein. Auf Grund HMO-theoretischer Überlegungen erscheint also die Suche nach Kumulenen, die als Dipolar-Formen existieren, sinnvoll.

Die Aussichten für das Auftreten der Doppelradikal-Formen sollten am günstigsten sein, wenn an beiden Enden des Kumulens die gleichen Substituenten haften. Wir berechneten daher die  $\pi$ -Energien der drei Kumulenenreihen **5**, **6**, **7** ( $n = 1, 2, 3$ ) und verglichen sie mit den  $\pi$ -Energien der Doppelradikal-Formen (Tab. 3). Die Substituenten sind hier elektronendrückend (**5**), elektronenziehend (**6**) und weder das eine noch das andere (**7**).



Tab. 3.  $\pi$ -Energien der Kumulene **5**, **6** und **7** sowie der entsprechenden Doppelradikal-Formen nach der HMO-Theorie

n	<b>5</b>		<b>6</b>		<b>7</b>	
	Kumulene	Doppelradikal	Kumulene	Doppelradikal	Kumulene	Doppelradikal
1	12.33	11.78	17.47	16.99	23.40	22.77
2	17.49	17.15	22.57	22.25	28.41	27.97
3	22.63	22.39	27.68	27.44	33.46	33.19

<sup>a)</sup> In Einheiten von  $\beta$ .

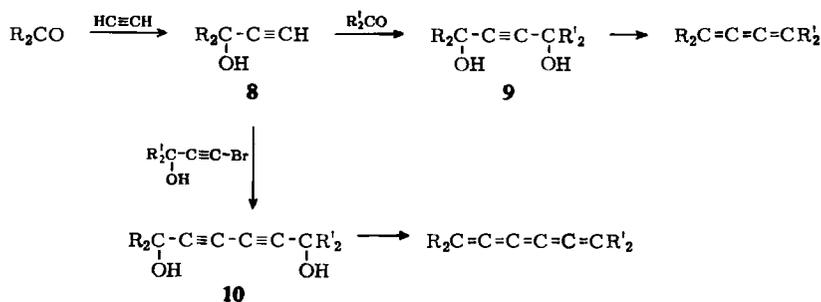
Aus Tab. 3 geht hervor, daß in keinem Fall eine ausgeprägte Tendenz zur Ausbildung der Doppelradikal-Formen zu erwarten ist. Es scheint also, als ob doppelradikalische Kumulene nur schwer in die Hand zu bekommen sein werden. Anders wird die Sachlage, wenn man zu den doppelt negativ bzw. doppelt positiv geladenen Kumulenen übergeht (d. h. Kumulene  $\pm 2$  Elektronen). Bei geeigneter Substitution sollten hier Dianionen bzw. Dikationen auftreten, die **2b** analog gebaut sind ( $\ominus$  statt  $\oplus$  bzw.  $\oplus$  statt  $\ominus$ ). Auf ähnlichen Überlegungen fußte schon früher eine Arbeit von *Zweig und Hoffmann*<sup>8)</sup>. Wir werden über diesen Gegenstand in einer späteren Mitteilung berichten. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir Versuche zur Darstellung dipolarer Kumulene (entspr. **2b**).

<sup>8)</sup> A. *Zweig* und A. K. *Hoffmann*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3278 (1962).

Prinzipiell ist schließlich noch zu überlegen, ob zur Berechnung der Energieunterschiede zwischen Kumulen-Form einerseits und Doppelradikal- bzw. Dipolar-Form andererseits die einfache HMO-Theorie ausreichend ist. Da es sich im wesentlichen nur um die Berechnung von Energien von Grundzuständen handelt, ist dies mit Vorbehalt zu bejahen. Es muß allerdings bemerkt werden, daß die Dipolmomente nach der semiempirischen SCF LCAO-Theorie<sup>9,10</sup> (also mit Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung) sicher sehr viel kleiner herauskommen würden<sup>11</sup>) und auch die extremen Unterschiede in den  $\pi$ -Bindungsordnungen in der Kumulenkette bei beiden Spezies (Abbild. 2) würden wesentlich gemildert werden. Tieferegehende Aussagen könnten jedoch auch aus der semiempirischen SCF LCAO-Theorie nur dann gewonnen werden, wenn feststünde, wie die Wechselwirkung zwischen den beiden Teil- $\pi$ -systemen anzusetzen ist.

### Darstellung polarer Kumulene

Zur Verwendung gelangten die Standardmethoden zur Synthese von Kumulenen mit ungerader Doppelbindungszahl, nämlich die Alkinylierung von Ketonen und nachfolgende Reduktion der Alkindiole **9** bzw. **10**<sup>12)</sup>.



Als elektronenanziehende Ketone verwendeten wir: Fluorenon, 3,4;5,6-Dibenzofluorenon, 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclopentadienon-(5) sowie 1,1;5,5-Bis-biphenylpentadienon-(3)<sup>13)</sup>. Als elektronendrückende Ketone wurden Bis-[4-methoxy-phenyl]-keton und Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-keton eingesetzt. Über die von uns dargestellten Kumulene sowie einige hier interessierende Ionen unterrichtet Tab. 4.

Die hier beschriebenen stark polaren Butatriene besitzen alle eine intensive IR-Bande bei ca. 2032/cm, welche allgemein für unsymmetrisch substituierte Butatriene an dieser Stelle gefunden wird<sup>14,15)</sup>. Es ist anzunehmen, daß auch in der Dipolar-Form ein lineares System von vier C-Atomen mit angenähert gleichen Kraftkonstanten vorliegt. Letzteres deshalb, weil die berechneten  $\pi$ -Bindungsordnungen in der Kumulen-Kette für die Kumulen-Form und die Dipolar-Form fast dieselben sind (vgl. Abbild. 2). Daher sollten auch die Dipolar-Formen die IR-Bande bei 2032/cm zeigen, deren Vorhandensein somit kein Beweis für die Kumulen-Form ist.

9) J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).

10) R. Pariser und R. G. Parr, J. chem. Physics **21**, 466, 767 (1953).

11) vgl. z. B. R. Pariser, J. chem. Physics **25**, 1112 (1956).

12) l. c. 7), S. 1089, 1109.

13) G. Marin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot und A. Willemart, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1594.

14) R. Kuhn und Herbert Fischer, Chem. Ber. **92**, 1849 (1959).

15) E. M. Kosower und T. Sorensen, J. org. Chemistry **28**, 687 (1963).

Tab. 4. Elektronenspektren und Schmelzpunkte polarer Kumulene

Nr.	Verbindung <sup>a)</sup>	Schmp.	Elektronenspektrum <sup>b)</sup>			Lösungs- mittel
			$\lambda_{\max}$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$	$f^{(c)}$	
11	$(p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ BiphC	188–189°	476	4.65	0.73	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
			348	3.76		
			333	3.65	} 0.10	
			256*	4.42		
12	$(p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (BiphC=CH) <sub>2</sub> C	220° (Zers.)	555	4.51	0.79	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
			388	4.59	0.97	
			278	4.66		
			252	4.93	2.06	
13	$(p\text{-(CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ BiphC	205–206°	550	4.65	0.81	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
			454	4.41	0.39	
			312	4.14	0.16	
			264*	4.60	1.11	Benzol
			548	4.66	0.76	
			448	4.43	0.39	
			314	4.28		DMSO
			577	4.65	0.78	
			477	4.46	0.48	
314	4.39					
14	$(p\text{-(CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ TPBC	278–279°	628	4.63	0.66	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
			495	4.44	0.33	
			290	4.56	1.61	
15	$(p\text{-(CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 5,6;5'.6'-BiphC	243–244°	603	4.72	0.65	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
			478	4.45	0.36	
			315	4.63	1.37	
			255	4.53		
			235	4.74		
16	$(p\text{-(CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (BiphC=CH) <sub>2</sub> C	208–210°	660	4.48	0.63	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
			485	4.44	0.47	
			430	4.54	0.73	
			255*	4.89		
17	$(p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ BiphC=C=C	251–254° (Zers.)	545	4.75	0.92	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
			443	4.10	0.08	
			380	4.17	0.23	
			315	4.09		
18	$(p\text{-(CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 2 ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup> BiphC	> 360° (Zers.)	452	4.76	0.76	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
			335	3.64	0.07	
			280	4.60		
			272	4.61	} 1.49	
			244	4.58		

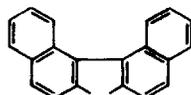
Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung <sup>a)</sup>	Schmp.	Elektronenspektrum <sup>b)</sup>			Lösungs- mittel	
			$\lambda_{\max}$ [m $\mu$ ]	log $\epsilon$	$f^c$		
19	$(p\text{-(CH}_3)_2\text{NH}^\oplus\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ $2\text{ClO}_4^\ominus$ (BiphC=CH) $_2\overset{\parallel}{\text{C}}$	> 360° (Zers.)	520	4.46	0.57	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
			398	4.42	0.55		
			283	4.67	1.21		
			252	4.79			
20	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CBiph}^{14)}$	215°	453	4.70	0.76	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
			334	3.74	0.10		
			250*	4.60			
21	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (BiphC=CH) $_2\overset{\parallel}{\text{C}}$	183–198° (Zers.)	519	4.47	0.59	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
			400	4.50	0.47		
			280	4.66	1.11		
22	$(p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}^{\text{d)}$	—	510			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
			346				
			275				
23	$(p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}^{\text{d)}$ Biph(OH)C-C $\equiv\overset{\mid}{\text{C}}$	—	577			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
			495				
			450				
24	$(p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4)_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$	—	690	5.06	} 0.76	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
			645	4.73			
			442*	4.36			0.17
			315	4.39			0.48
25	$(\text{BiphC}=\text{CH})_2\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\overset{\mid}{\text{C}}$	—	668	4.78	0.23	DMF	
			618	4.94	0.61		
			405	4.13	0.18		
			347	4.30	0.35		
			300	4.41			

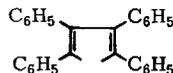
a) Abkürzungen:



Biph



5,6;5',6'-Biph



TPB

b) Mit \* markierte Banden besitzen Schwingungsstruktur.

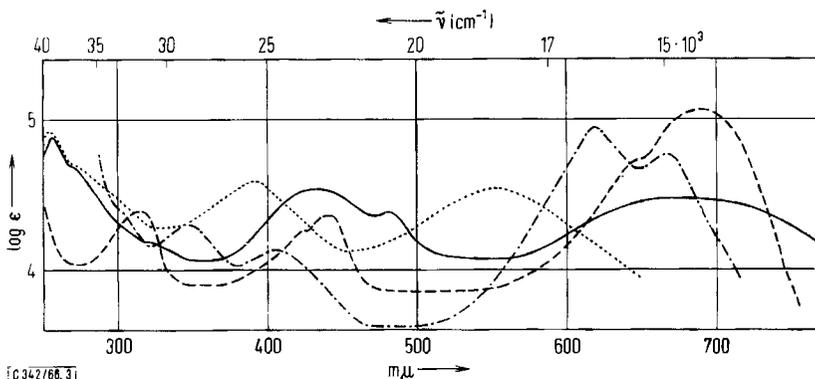
c)  $f = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \int \epsilon \cdot d\nu$ ; die Fehlergrenze bei den angegebenen Zahlenwerten beträgt  $\pm 10\%$ ; eine genaue Analyse

der einzelnen Banden hinsichtlich Schwingungsstruktur wurde nicht durchgeführt.

d) Intensitäten der Banden nicht angebar, da zu unbeständig.

## Diskussion der Elektronenspektren

Von den in Tab. 4 aufgeführten Kumulenen ist **16** das zweifellos am stärksten polare. Läge es in der Dipolar-Form vor, so sollte sein Elektronenspektrum eine Überlagerung der Spektren des Kations **24** und des Anions **25** darstellen. Dies ist anscheinend nicht der Fall. Wenn auch (Abbild. 3) unglücklicherweise **16**, **24** und **25** im großen und ganzen an derselben Stelle absorbieren, so ist doch das Spektrum von **16** wohl nicht als Überlagerung der Spektren von **24** und **25** interpretierbar. Das etwas weniger polare Kumulen **12** absorbiert bereits deutlich kürzerwellig als der Anion-Chromophor **25** seiner Dipolar-Form (Abbild. 3). Ähnliche Überlegungen gelten für das Hexapentaen **17**, denn der der Dipolar-Form entsprechende Kation-Chromophor **23** absorbiert an einer Stelle, wo das Hexapentaen keine Bande besitzt (Tab. 4). Wir ziehen hieraus den Schluß, daß die in dieser Arbeit beschriebenen Butatriene und das Hexapentaen als echte Kumulene im klassischen Sinn zu formulieren sind. Um evtl. Kumulene in der Dipolar-Form in die Hand zu bekommen, sind demnach stärker elektronenziehende Substituenten als „Biphenylvinyl“ heranzuziehen. Eine beträchtliche Steigerung der elektronenziehenden Wirkung könnte erzielt werden, wenn man formal in **14** die vier Phenylgruppen durch Cyangruppen ersetzt. Geeignete Vorstufen zur Darstellung solcher Kumulene sind von *Webster*<sup>16)</sup> beschrieben worden.



Abbild. 3. Elektronenspektren von:

- 1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-butatrien (**16**) in Methylchlorid
- - - 1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propinyl-Kation **24** in Methylchlorid
- · - · 1-[1.1-Diphenyl-propyl]-3.3-bis-biphenylvinyl-propinyl-Anion **25** in DMF
- · · · 1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien (**12**) in Methylchlorid

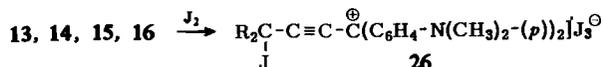
Die Lösungsmittelabhängigkeit der Spektren ist bei allen hier beschriebenen Kumulenen etwa die gleiche wie bei **13** (siehe Tab. 4): die langwelligeren Banden erleiden eine bathochrome Verschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels.

## Reaktionsfähigkeit der polaren Kumulene; Darstellung der Ionen **22** bis **25**

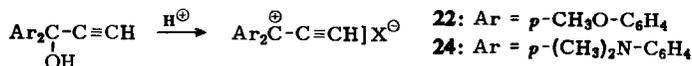
Entsprechend ihrem polaren Charakter reagieren die in dieser Arbeit beschriebenen Butatriene sowohl mit elektrophilen als auch mit nucleophilen Partnern. Die Isolierung definierter Reaktionsprodukte gelang allerdings in keinem Fall.

<sup>16)</sup> O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1820 (1965).

Die Kumulene **13** bis **16** ergeben mit Jod in Methylenchlorid grüne Lösungen, in denen wir die Salze **26** vermuten:



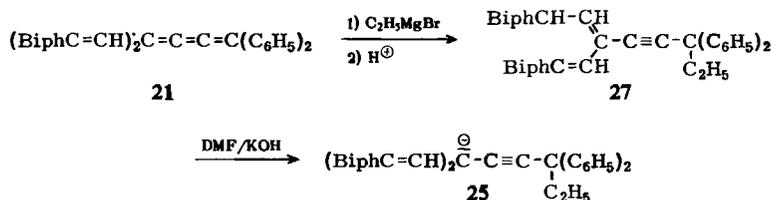
Man erhält Lösungen mit demselben Absorptionsspektrum, wenn man die entsprechenden Diole **9** oder auch 1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propinol-(1)<sup>17)</sup> mit 1 Moläquiv. einer starken Säure versetzt; 1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-propinol-(1)<sup>18)</sup> ergibt mit überschüssiger Säure ein violettes Kation (vgl. Tab. 4):



Das in Abbild. 3 angegebene Absorptionsspektrum von **24** ist nach vorstehender Reaktion unter der Annahme vollständiger Umsetzung gemessen worden. Das Kation **23** entsteht, wenn man das Hexadiindiol (entspr. **10**), welches zur Darstellung von **17** dient, in Ameisensäure löst. Es ist ebenso wie das Kation **22** nur wenig beständig.

Mineralsäure (z. B. Perchlorsäure) wird von den Kumulenen mit Dimethylamino-Gruppen glatt an beiden N-Atomen addiert. Die Absorptionsspektren der entstehenden Butatriene **18** und **19** stimmen fast überein mit den Spektren der entsprechenden Kumulene mit fehlenden Ammonium-Substituenten (**20** und **21**), ein Beweis für den verschwindenden induktiven Effekt des Ammonium-Substituenten.

Eine Umsetzung mit metallorganischen Reagentien verläuft nur bei dem am stärksten polaren Kumulen **16** einigermaßen glatt. Mit Äthylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran (THF) erhält man eine blaugrüne Lösung, in der ein **25** analoges Anion vorliegt. Die Aufarbeitung ergibt ein nichttrennbares Substanzgemisch, das mit Lauge in Dimethylformamid (DMF) wieder das Anion liefert. Zur besseren Charakterisierung dieses Anions haben wir einen anderen Weg der Darstellung beschritten: Das Butatrien **21**, welches wir nach obigem Schema aus 1.1;5.5-Bis-biphenylen-pentadienon-(3) und 1.1-Diphenyl-propinol-(1)<sup>18)</sup> erhielten, lagert ebenfalls Äthylmagnesiumbromid an; nach Aufarbeitung konnten wir den Kohlenwasserstoff **27** isolieren. Die angegebene Konstitution folgt aus dem NMR-Spektrum (Multipllett um  $\tau = 2.50$  (27 Protonen), Dublett bei  $\tau = 4.49$  (1 Proton), Dublett bei  $\tau = 3.91$  (1 Proton), Quartett bei  $\tau = 7.62$  (2 Protonen), Triplet bei  $\tau = 9.00$  (3 Protonen)) und dem UV-Spektrum (259 (4.77), 293 (4.26), 304 (4.32), 335 (4.30)  $\text{m}\mu$  (log  $\epsilon$ )).



<sup>17)</sup> W. Chodkiewicz, Ann. Chimie [13] 2, 819 (1957).

<sup>18)</sup> P. Cadot, Ann. Chimie [13] 1, 214 (1956).

Der hochacide Kohlenwasserstoff **27** liefert mit Lauge in DMF ein Anion, das dasselbe Elektronenspektrum besitzt wie das Umsetzungsprodukt von **16** mit Äthylmagnesiumbromid. Das in Abbild. 3 angegebene Anionenspektrum ist das des Anions aus dem Kohlenwasserstoff **27**. Damit liegt ein weiteres in 3-Stellung substituiertes 1.1;5.5-Bis-biphenyl-pentadienyl-Anion vor, Spezies, welche wir für die Abschätzung der  $d\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung in gewissen Phosphin-Yliden als wichtig erkannt hatten<sup>19)</sup>.

Bei der Behandlung von Kumulenen mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem THF wird häufig — auch bei längerer Einwirkung — selektiv nur eine Doppelbindung hydriert<sup>3,20)</sup>. Bei den polaren Butatrienen dieser Arbeit verlief die Amalgamhydrierung weniger einheitlich. Als Hauptprodukte traten 2-Butene auf, neben geringen Mengen der 1.3-Butadiene.

Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danken wir herzlich für viele aufschlußreiche Diskussionen und Herrn Dr. G. Ege für die Überlassung eines Rechenprogramms.

### Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-Spektralgerät aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden im Berl-Block bestimmt und sind unkorrigiert.

*Berechnungen zu den Tabbl. 1 bis 3 und zu Abbild. 2:* In allen Verbindungen wurden die Coulomb-Integrale  $\alpha_i$  gleich null gesetzt. Die Resonanzintegrale für benachbarte parallele AO's setzten wir gleich  $\beta$ , alle übrigen Resonanzintegrale wurden null gesetzt. Die Diagonalisierung der Hückel-Matrizen erfolgte auf einer Siemens Datenverarbeitungsanlage 2002 mit einem von den Herren Dr. G. Ege und Dr. O. Herrmann entwickelten Programm.

*1.1-Bis-biphenylvinyl-propinol-(1) (8, R = BiphC=CH):* 70 ccm äther. Phenyllithium wurden mit 150 ccm THF verdünnt und Acetylen bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf gaben wir portionsweise 10 g Bis-biphenylvinyl-*keton*<sup>13)</sup> zu und rührten noch 10 Min. bei Raumtemperatur. Dann gossen wir die Reaktionsmischung in 500 ccm ca. 0.2*n* HCl und extrahierten mehrmals mit Äther. Der Extrakt wurde kräftig mit Wasser durchgeschüttelt, getrocknet und schließlich auf 50 ccm eingeeengt. Nach ca. 3 Stdn. waren 7.2 g (68 %) schwach gelbliche Kristalle ausgefallen. Aus THF/Benzin Schmp. 230°.

IR (KBr): 3560 (O—H), 3260 ( $\equiv$ C—H), 2100/cm ( $\text{—C}\equiv\text{CH}$ ).

C<sub>31</sub>H<sub>20</sub>O (408.6) Ber. C 91.2 H 4.9

Gef. C 90.8 H 5.2 Mol.-Gew. 395 (Mechrolab, in THF)

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Butindiole 9:* 20 mMol Propinol **8** wurden in 500 ccm THF mit 40 ccm 1*n* äther. Phenyllithium versetzt. Nach 10 Min. gaben wir 18 mMol Keton in der nötigen Menge THF zu und rührten 30 Min. bei Raumtemperatur. Dann gossen wir in 500 ccm Wasser und extrahierten das gebildete Butindiol mit Äther. Der Ätherextrakt wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und eingedampft. Hierbei fielen die Butindiole in einigen Fällen bereits kristallin an. Sie wurden zur Reinigung umkristallisiert. Die Ausbeuten lagen zwischen 60 und 80 %.

*1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-4.4-biphenyl-butindiol-(1.4):* Schmp. 155—156° (Äthanol/Benzin), dargestellt über 1.1-Biphenyl-propinol-(1)<sup>18)</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (448.5) Ber. C 80.3 H 5.4 Gef. C 79.8 H 5.9

<sup>19)</sup> Herbert Fischer und Hans Fischer, Chem. Ber. **99**, 658 (1966).

<sup>20)</sup> R. Kuhn und Herbert Fischer, Chem. Ber. **94**, 3060 (1961).

*1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butindiol-(1.4)*: nicht krist., dargestellt über *1.1-Bis-biphenylvinyl-propinol-(1)*.

$C_{46}H_{34}O_4$  (650.8) Ber. C 85.0 H 5.2 Gef. C 85.4 H 5.9

*1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4.4-biphenylbutindiol-(1.4)*: Schmp. 163–165° (Zers.) (Methylenchlorid/Benzin), dargestellt über *1.1-Biphenylpropinol-(1)*<sup>18</sup>.

$C_{32}H_{30}N_2O_2$  (474.5) Ber. C 81.0 H 6.3 N 5.9 Gef. C 80.3 H 6.4 N 6.0

*1.1-[1.2.3.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3)-diyl-(1.4)]-4.4-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-butindiol-(1.4)*: Schmp. 169–170° (Essigester/Äthanol/Wasser), dargestellt über *1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propinol-(1)*<sup>17</sup>.

$C_{48}H_{42}N_2O_2$  (678.8) Ber. C 84.9 H 6.2 N 4.1 Gef. C 85.4 H 6.2 N 4.0

*1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4.4-[1.1'-binaphthylen-(2.2')]-butindiol-(1.4)*: Schmp. 121–123° (Zers.) (Aceton/Wasser), dargestellt über *1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propinol-(1)*<sup>17</sup>.

$C_{40}H_{34}N_2O_2$  (574.7) Ber. C 83.6 H 6.0 N 4.9 Gef. C 84.1 H 6.5 N 4.9

*1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-butindiol-(1.4)*: Schmp. 198–199° (Benzol), dargestellt über *1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propinol-(1)*<sup>17</sup>.

$C_{48}H_{40}N_2O_2$  (676.8) Ber. C 85.1 H 5.9 N 4.1 Gef. C 84.6 H 5.9 N 3.9

*1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-diphenylbutindiol-(1.4)*: Schmp. 180–181° (Benzol/Benzin), dargestellt über *1.1-Diphenylpropinol-(1)*<sup>18</sup>.

$C_{44}H_{30}O_2$  (590.7) Ber. C 89.4 H 5.1 Gef. C 90.1 H 5.5

*3-Brom-1.1-biphenylpropinol-(1)*: 50 ccm 10*n* NaOH und 100 g Eis wurden mit 11 ccm *Brom* versetzt. Diese Mischung überschichteten wir mit einer äther. Lösung von 22 g *1.1-Biphenylpropinol-(1)* und rührten 3 Stdn. kräftig. Danach wuschen und trockneten wir die äther. Phase, aus welcher wir nach Umkristallisieren aus Äther/Benzin 20 g (66%) farblose Prismen vom Schmp. 126–127° gewannen.

$C_{15}H_9BrO$  (285.2) Ber. C 63.1 H 3.2 Gef. C 62.8 H 3.2

*1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-6.6-biphenylhexadiindiol-(1.6)* (**10**,  $R = CH_3O - C_6H_4$ ,  $R'_2 = Biph$ ): Die Darstellung erfolgte nach l. c.<sup>17</sup>) aus vorstehend beschriebenem *Brompropinol* und *1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-propinol-(1)*<sup>18</sup>. Farblose Nadelchen aus Benzol/Benzin vom Schmp. 106–108°.

$C_{32}H_{24}O_4$  (472.5) Ber. C 81.3 H 5.1 Gef. C 81.4 H 5.2

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Butatriene*: 1 mmol *Butindiol 9* und 0.5 g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  wurden in 40 ccm Aceton gelöst und mit 5 ccm absol. äther. *Chlorwasserstoff* versetzt. Durch Zugabe von Äther wurden die *Butatriene* weitgehend ausgefällt und nach Waschen mit Methanol umkristallisiert. Im Falle der *Butatriene* mit Dimethylamino-Gruppen wurde das rohe Kumulen wieder in Aceton gelöst und mit ca. 1 ccm 65-proz. *Perchlorsäure* versetzt, wobei die *Diperchlorate* ausfielen. Durch Waschen mit Wasser konnten **18** und **19** analysenrein erhalten werden. In den übrigen Fällen schlämmten wir die rohen *Perchlorate* in Methanol auf und gaben überschüssiges Triäthylamin hinzu. Auf diese Weise erhielten wir die  $HClO_4$ -freien *Butatriene*, die wir mit Methanol wuschen und umkristallisierten. Die Ausbeuten lagen zwischen 40 und 60%.

*1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-4.4-biphenylbutatrien* (**11**): Rote Prismen vom Schmp. 188–189° (Benzol/Benzin).

$C_{30}H_{22}O_2$  (414.5) Ber. C 87.0 H 5.3 Gef. C 86.7 H 5.2

*1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-butatrien (12)*: Violette Nadeln vom Schmp. 220° (Zers.) (Benzol/Benzin).

$C_{46}H_{32}O_2$  (616.8) Ber. C 89.6 H 5.2 Gef. C 89.2 H 5.3

*1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4.4-biphenyl-butatrien (13)*: Glitzernde violette Blättchen vom Schmp. 205–206° (Benzol/Benzin).

$C_{32}H_{28}N_2$  (440.4) Ber. C 87.2 H 6.4 N 6.4 Gef. C 86.8 H 6.1 N 6.2

*1.1-[1.2.3.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3)-diyl-(1.4)]-4.4-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-butatrien (14)*: Schwarze Nadelchen vom Schmp. 278–279° (Benzol/Benzin).

$C_{48}H_{40}N_2$  (644.8) Ber. C 89.4 H 6.2 N 4.3 Gef. C 88.9 H 6.2 N 4.3

*1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4.4-[1.1'-binaphthylen-(2.2')]-butatrien (15)*: Schwarze Prismen vom Schmp. 243–244° (Methylenchlorid/Benzin).

$C_{40}H_{32}N_2$  (540.7) Ber. C 88.8 H 6.0 N 5.2 Gef. C 88.8 H 6.1 N 5.3

*1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-butatrien (16)*: Grünschwarze Kristalle vom Schmp. 208–210° (Benzol/Benzin).

$C_{48}H_{38}N_2$  (642.8) Ber. C 89.6 H 5.9 N 4.3 Gef. C 89.5 H 6.0 N 4.2

*1.1-Bis-[4-dimethylammonio-phenyl]-4.4-biphenyl-butatrien-diperchlorat (18)*: Orangefarbene Kristalle, die sich ab 180° langsam schwarz färben, ohne bis 360° zu schmelzen.

$C_{32}H_{30}N_2]2ClO_4$  (641.5) Ber. C 60.0 H 4.7 N 4.4 Gef. C 59.5 H 5.2 N 4.3

*1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-bis-[4-dimethylammonio-phenyl]-butatrien-diperchlorat (19)*: Rotbraune Kristalle, kein Schmp. bis 360° (Schwarzfärbung).

$C_{48}H_{40}N_2]2ClO_4$  (843.8) Ber. C 68.4 H 4.7 N 3.3 Gef. C 68.7 H 5.1 N 3.2

*1.1-Bis-biphenylvinyl-4.4-diphenyl-butatrien (21)*: Rotviolette Nadeln vom Schmp. 183–198° (Zers.) (Benzol/Benzin).

$C_{44}H_{28}$  (556.7) Ber. C 95.0 H 5.0 Gef. C 94.5 H 4.9

*1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-6.6-biphenyl-hexapentaen (17)*: Die Darstellung erfolgte analog der der Butatriene, und zwar aus *1.1-Bis-[4-methoxy-phenyl]-6.6-biphenyl-hexadiindiol-(1.6)*. Aus Benzol schwarzviolette Kristalle vom Schmp. 251–254° (Zers.).

$C_{32}H_{22}O_2$  (438.5) Ber. C 87.5 H 5.0 Gef. C 87.7 H 5.2

*1-Äthyl-4-biphenylvinyl-1.1-diphenyl-6.6-biphenyl-hexen-(4)-in-(2) (27)*: 1 g *Butatrien 21* wurde in 50 ccm THF unter Stickstoff mit 5 ccm 2*n* äther. Äthylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach 2 Min. gossen wir die Reaktionsmischung in 500 ccm ca. 0.1*n* HCl und extrahierten mit Äther. Der Rückstand des Ätherextrakts wurde an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (Woelm sauer) mit Cyclohexan/Benzol (10:1) chromatographiert. Die Fraktionen, die mit DMF/Lauge Blaufärbung zeigten, wurden gesammelt und nochmals wie eben beschrieben chromatographiert. Durch Umkristallisieren aus Benzol/Benzin erhielten wir schließlich 35 mg (3.5%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 150–151°.

$C_{46}H_{34}$  (586.7) Ber. C 94.2 H 5.8

Gef. C 94.3 H 5.8 Mol.-Gew. 588 (Mechrolab, in THF)

[342/66]