

Henning Hopf

Basenkatalysierte Isomerisierungen von Bipropargyl, Propargyllallen, Biallenyl und anderen acyclischen C₆H₆-Isomeren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 1. Juni 1971)

Unter dem Einfluß verschiedener Basen gehen die sieben acyclischen C₆H₆-Isomeren Hexadiin-(1.5) (**1**), Hexadien-(1.2)-in-(5) (**2**), *cis*- (**3**) und *trans*-Hexadien-(1.3)-in-(5) (**4**), Hexadiin-(1.4) (**5**), Hexatetraen-(1.2.4.5) (**6**) und Hexadien-(1.2)-in-(4) (**8**) eine Fülle von Isomerisierungsreaktionen ein, unter denen die Umlagerungen von **1** in **3**, **4** und **6**, **1** in Benzol (**7**), **3** und **4** in **7**, **6** in **3**, **4** und Hexadiin-(2.4) (**9**) von besonderer Bedeutung sind. Ein zusammenfassendes Reaktionsschema wird vorgeschlagen.

Base Catalysed Isomerisations of Bipropargyl, Propargyllallene, Biallenyl and Other Acyclic C₆H₆-Isomers

On treatment with various bases the seven acyclic C₆H₆-hydrocarbons hexa-1.5-diyne (**1**), hexa-1.2-diene-5-yne (**2**), *cis*- (**3**) and *trans*-hexa-1.3-diene-5-yne (**4**), hexa-1.4-diyne (**5**), hexa-1.2.4.5-tetraene (**6**), and hexa-1.2-diene-4-yne (**8**) undergo numerous isomerisation reactions, among which the rearrangements of **1** into **3**, **4** and **6**, **1** into benzene (**7**), **3** and **4** into **7**, and **6** into **3**, **4** and hexa-2.4-diyne (**9**) are of particular importance. A consistent reaction scheme summarising these processes is presented.

Isomerisierung von Hexadiin-(1.5) (**1**) (Bipropargyl)

Mit der Isomerisierung von **1** durch verschiedene Basen haben sich mehrere Arbeitskreise beschäftigt¹⁻⁶. Die erste Untersuchung dieser Reaktion stammt von *Favorskii*¹), die bislang gründlichste von *Sondheimer* und Mitarbeitern^{5,6}). Wie diese Autoren fanden, lagert sich **1** bei der Behandlung (70°) mit einer gesättigten Lösung von Kaliumtert.-butylat in tert.-Butylalkohol in ein Gemisch aus *cis*- (**3**) und *trans*-Hexadien-(1.3)-in-(5) (**4**) (Verhältnis 2:1, Hauptprodukte) und Hexadiin-(2.4) (**9**) (Nebenprodukt) um (vgl. Schema). Eine gegenseitige Umwandlung von **3**, **4** und **9** wird nicht beobachtet; **3** und/oder **4** sind also keine Vorstufen von **9** und umgekehrt. (Über die zentrale Bedeutung der **1** → **3/4**-Isomerisierung für die Annulen-Chemie vgl. 1. c. 7. 8)).

¹) *A. Favorskii*, J. prakt. Chem. [2] **44**, 229 (1891). Vgl. *L. Henry*, Ber. dtsh. chem. Ges. **5**, 456 (1872) und **6**, 995 (1873).

²) *G. Griner*, Ann. Chimie [6] **26**, 346 (1892).

³) *R. Lespieau*, Ann. Chimie [9] **2**, 289 (1914).

⁴) *G. Eglinton*, *R. A. Raphael* und *R. G. Willis*, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 247. Vgl. *R. A. Raphael* und *F. Sondheimer*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 120.

⁵) *F. Sondheimer*, *D. A. Ben-Efraim* und *Y. Gaoni*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1682 (1961).

⁶) *D. A. Ben-Efraim* und *F. Sondheimer*, Tetrahedron [London] **25**, 2837 (1969). Diese Arbeit enthält eine ausführliche Diskussion früherer Untersuchungen.

⁷) *F. Sondheimer*, Pure appl. Chem. **7**, 363 (1963).

⁸) *T. F. Rutledge*, Acetylenic Compounds, Reinhold Book Corporation, Kap. 7, New York, N. Y., 1968.

Eine erneute Untersuchung der basenkatalysierten Isomerisierung des Bipropargyls erschien aus präparativen und mechanistischen Gründen sinnvoll. Einerseits sollte untersucht werden, ob durch Variation der Reaktionsbedingungen die Isomerisierung so gelenkt werden kann, daß statt **3**, **4** und **9** andere acyclische C_6H_6 -Isomere, beispielsweise Biallenyl⁹⁾, Propargylallen¹⁰⁾ und Hexadiin-(1.4) in präparativ befriedigenden Konzentrationen entstehen; diese Kohlenwasserstoffe wurden für andere Arbeiten benötigt¹⁰⁾. Andererseits interessierte der genaue Reaktionsmechanismus der **1** → **3/4**- bzw. **1** → **9**-Umlagerung¹¹⁾. Während das erste Ziel nicht erreicht wurde — nach wie vor liefert die basenkatalysierte Isomerisierung von **1** in guten Ausbeuten nur die Kohlenwasserstoffe **3** und **4** —, erlauben die bei der Lösung des zweiten Problems erzielten Fortschritte die Aufstellung eines Reaktionsschemas, das die Beziehungen zwischen insgesamt neun verschiedenen Mitgliedern der C_6H_6 -Familie zusammenfaßt.

Die Ergebnisse zahlreicher Isomerisierungsexperimente (Tab. im Versuchsteil) zeigen, daß **1** unter relativ milden Versuchsbedingungen (Natriumäthanolat oder Natriumhydroxid in Äthanol, 0.03 *m* Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol, Raumtemperatur; Versuche 1–4, Tab.) stabil ist. Isomerisierungsprozesse setzen erwartungsgemäß ein, wenn man zu höheren Basenkonzentrationen (0.53 *m* Kalium-tert.-butylat/tert.-Butylalkohol; Versuch 5, Tab.) oder Temperaturen von 65 bzw. 80° (2.2 *m* Natriumäthanolat/Äthanol; Versuche 6 und 7, Tab.) übergeht. Verkürzung der Reaktionsdauer sowohl bei konstanter als auch bei erhöhter oder verringerter Basenkonzentration wirkte sich zwar auf die quantitative Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus, in qualitativer Hinsicht entsprachen jedoch alle „homogenen Isomerisierungsversuche“ (Versuche 1–8, Tab.) weitgehend den *Sondheimerschen* Beobachtungen^{5,6)}.

Überraschend war, daß bei keiner Isomerisierung von **1** auch nur Spuren von Hexadiin-(1.2)-in-(5) (**2**) (Propargylallen) nachgewiesen werden konnten¹²⁾. Dabei sollte man in Analogie zum Verhalten vieler anderer Alkine erwarten^{7,13)}, daß die Umlagerung von **1** mit der Bildung von Propargylallen beginnt. Offensichtlich entstehen unter den Bedingungen der Versuche 1–8 nur die thermodynamisch stabilsten¹⁴⁾, konjugierten C_6H_6 -Isomeren **3**, **4** und **9**. Um kinetisch begünstigte Vorstufen dieser Kohlenwasserstoffe doch noch nachzuweisen, wurden als nächstes Isomerisierungen unter heterogenen Bedingungen durchgeführt: hierzu wurde **1** in einem Lösungsmittel gelöst, in dem die Base nicht oder nur wenig löslich ist. Es war nicht ausgeschlossen, daß unter diesen Reaktionsbedingungen, unter denen Alkin und Base weniger häufig und intensiv aufeinandertreffen sollten, die Umlagerung nicht bis zu den stabilen Endstufen **3**, **4** und **9** verläuft.

⁹⁾ *H. Hopf*, *Angew. Chem.* **82**, 703 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 732 (1970).

¹⁰⁾ *H. Hopf*, *Chem. Ber.* **104**, 1499 (1971).

¹¹⁾ Vgl. die Isomerisierung von Heptadiin-(1,6), *H. Hopf*, *Tetrahedron Letters* [London] **1970**, 1107.

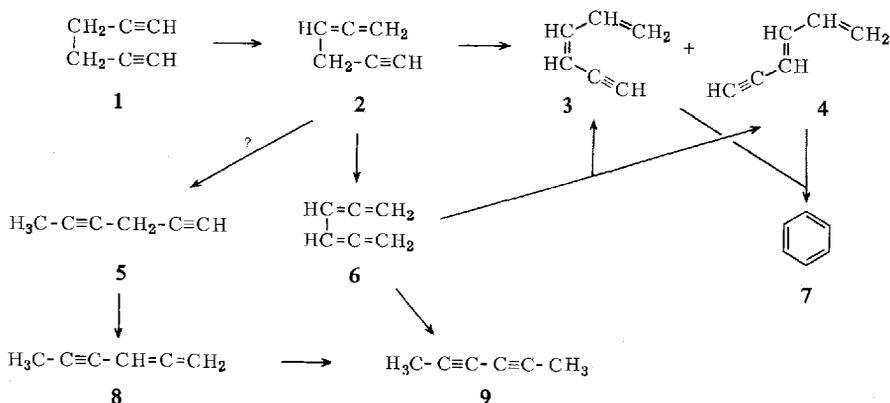
¹²⁾ Falls diese Verbindung überhaupt gebildet wird, liegt ihre Konzentration unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze (etwa 0.5%).

¹³⁾ *J. H. Wotiz* in *H. G. Viehe* (Hrsgb.), *The Chemistry of Acetylenes*, Kap. 7, Marcel Dekker, New York, N. Y., 1969.

¹⁴⁾ Über die relative Stabilität von Acetylenen und Allenen in der Gasphase vgl. *S. W. Benson*, *F. R. Cruickshank*, *D. M. Golden*, *G. R. Haugen*, *H. E. O'Neal*, *A. S. Rodgers*, *R. Shaw* und *R. Walsh*, *Chem. Reviews* **69**, 279 (1969).

Bei den einfachsten dieser „heterogenen Isomerisierungsexperimente“ wurde ohne Lösungsmittel gearbeitet; wie die Tabelle zeigt (Versuche 9–15; Kalium-*tert.*-butylat, Natriummethanolat, Natrium- und Kaliumhydroxid als Basen), werden wiederum ausschließlich **3** und **4** gebildet. Produktgemische gleicher Zusammensetzung entstehen bei Behandlung von Lösungen von **1** in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan und *n*-Octan mit Kalium-*tert.*-butylat, Natriummethanolat und Kaliumhydroxid. Der letzte Versuch (Nr. 16, Tab.) fand unter Bedingungen statt (Kalium-*tert.*-butylat, Diglyme, 165°), wie sie *Eglinton, Raphael* und Mitarbeiter^{15,16} zur Umwandlung einer Anzahl von Diinen in aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet haben. Neben größeren Mengen polymeren Materials lieferte dieses Experiment als einziges Umlagerungsprodukt Benzol (**7**) (Ausbeute 8–12%).

Obwohl die meisten Versuche präparativ wenig Neues bieten, ist die Bildung der beiden Umlagerungsprodukte Biallenyl (**6**) (Versuche 6 und 7, Tab.) und Benzol (**7**) (Versuch 16, Tab.) von mechanistischer Bedeutung. Da der Biallenyl-Anteil im Reaktionsgemisch mit steigender Temperatur sinkt, andererseits die Bildung von **9** erst bei höherer Temperatur einzusetzen scheint, liegt es nahe, **6** als Vorstufe von **9** zu postulieren. Diese Vermutung wurde durch Versuche mit authentischem **6** bestätigt (s. u.).



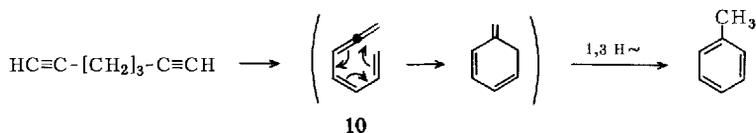
Die Umlagerung von **1** zu Benzol (**7**) unter den extremen Bedingungen des Versuchs 16 verläuft wahrscheinlich über die Zwischenstufen **2** und **3** bzw. **4** (vgl. Reaktionsschema). Sowohl **2** als auch eine Mischung aus **3** und **4** cyclisieren unter dem Einfluß von Kalium-*tert.*-butylat in kochendem Diglyme (10–15 Min. bei 165°) zu **7**, das als einziges Reaktionsprodukt in 8–12proz. Ausbeute anfällt. Daß die **3/4** → **7**-Cyclisierung basenkatalysiert ist, zeigte ein Kontrollexperiment, bei dem die beiden Hexadiene in Abwesenheit von Kalium-*tert.*-butylat 15 Min. in Diglyme gekocht und nach Aufarbeitung unumgelagert zurückerhalten wurden (wegen Polymerenbildung allerdings nur in verringerter Ausbeute). Geometrische Gründe sprechen gegen die direkte Cyclisierung von **4** zu **7**; möglicherweise wandelt sich **4** zuerst in **3** um, das dann an-

¹⁵ G. Eglinton, R. A. Raphael, R. G. Willis und J. A. Zabkiewicz, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2597.

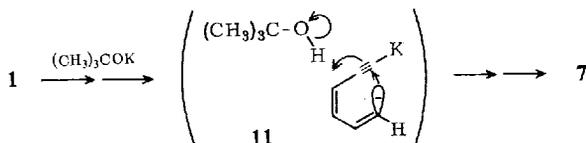
¹⁶ G. Eglinton, R. A. Raphael und J. A. Zabkiewicz, J. chem. Soc. [London] C **1969**, 469.

schließend zu Benzol cyclisiert. Die gegenseitige Umwandlung von **3** und **4** in der Gasphase ist bekannt¹⁷⁾. Beim Kochen (6 Stdn.) in einer gesättigten Lösung von Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol cyclisieren diese beiden Kohlenwasserstoffe übrigens nicht.

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu Ergebnissen von *Eglinton, Raphael* und Mitarbeitern^{15,16)}, die aus **1** beim Kochen mit Kalium-tert.-butylat in Diglyme kein Benzol erhielten und deshalb folgerten, daß lineare Diacetylene nur dann zu Aromaten cyclisiert werden können, wenn ihre Kohlenstoffkette aus mindestens sieben C-Atomen besteht; nur in diesem Fall sei die intermediäre Bildung einer Dien-Allen-Zwischenstufe **10** möglich, die sich durch electrocyclischen Ringschluß und anschließende Isomerisierung in den Aromaten umwandle:



Ob dieser Reaktionsmechanismus (für Heptadiin-(1.6) und andere Diacetylene (vgl. l. c.¹¹⁾) richtig ist, wird erst nach detaillierter Untersuchung entschieden werden können. Hexadiin-(1.5) (**1**) findet offensichtlich einen anderen Reaktionsweg, der über Zwischenstufen wie **11** verlaufen könnte, um zu cyclisieren:



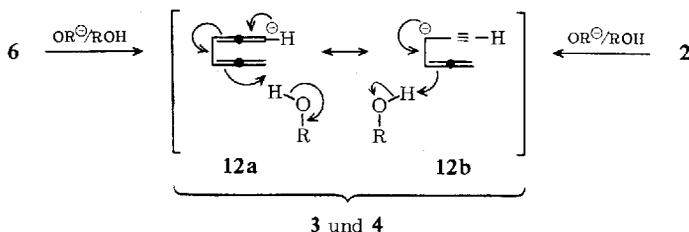
Isomerisierung von Hexadien-(1.2)-in-(5) (**2**) und Hexatetraen-(1.2.4.5) (**6**)

Weshalb **2** unter den oben beschriebenen Isomerisierungsbedingungen nicht nachgewiesen werden konnte, zeigten Versuche mit authentischem Propargyllallen, das man neben Biallenyl in guten Ausbeuten durch Dimerisierung von Propargylbromid erhält^{10,18)}. Unter *Sondheimer*-Bedingungen (1.139 *m* Lösung von Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol) reagiert **2** bei Raumtemperatur momentan zu einer Reaktionsmischung, die ausschließlich (GC- und NMR-Analyse) aus **3** und **4** (Verhältnis 52 : 48) besteht. Biallenyl (**6**) verhält sich ähnlich (3 : 4 = 59 : 41). Behandelt man **2** jedoch bei Raumtemperatur mit einer 2.20 *m* Lösung von Natriumäthanolat in Äthanol, dann wandelt es sich in einer NMR-spektroskopisch bequem verfolgbaren Reaktion in etwa 25 Stdn. quantitativ zu Biallenyl um. **6**, andererseits, ist unter diesen Isomerisierungsbedingungen stabil, lagert sich jedoch beim Erwärmen (65°) unter dem Einfluß von Natriumäthanolat (2.20 *m* in Äthanol) in ein Gemisch um, das nach 3³/₄stdg. Reaktionsdauer zu 25 % aus **6**, 21 % aus **3**, 22 % aus **4** und zu 31 % aus Hexadiin-(2.4) (**9**) besteht (GC-Analyse). Biallenyl nimmt also im Schema der Beziehungen,

¹⁷⁾ H. Hopf und H. Musso, *Angew. Chem.* **81**, 704 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 680 (1969).

¹⁸⁾ G. Peiffer, *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 776.

die zwischen den verschiedenen Mitgliedern der C₆H₆-Familie bestehen, eine Schlüsselstellung ein. Seine Umlagerung in **3** bzw. **4** kann über carbanioide Spezies wie **12a** und **12b** formuliert werden¹⁹⁾:



Da **12b** auch direkt aus **2** gebildet werden kann, ist bei der Umlagerung von **2** in **3** und **4** der Umweg über **6** nicht unbedingt erforderlich.

Dieser direkte Weg spielt u. U. bei der 1→3/4-Isomerisierung die Hauptrolle. Wenn diese Umlagerung nämlich vorwiegend oder ausschließlich über **6** verlief, dann sollte das Diacetylen **9** zu den Hauptprodukten der Isomerisierung zählen, und nicht, wie die Tabelle zeigt, zu den Spuren bzw. Nebenprodukten (maximale Ausbeute 8%).

Isomerisierung von Hexadiin-(1.4) (**5**) und Hexadien-(1.2)-in-(4) (**8**)

Wie das Reaktionsschema zeigt, könnte **9** auch noch auf einem anderen Wege, über die Zwischenstufen **5** und **8**, gebildet werden. Da **5** unter den Isomerisierungsprodukten von **1**, **2** und **6** nicht nachgewiesen werden konnte, wurde es nach der Methode von *Kraevskii*²⁰⁾ aus Methylacetylen und Propargylbromid dargestellt. Unter *Sondheimer*-Bedingungen lagert sich dieser Kohlenwasserstoff spontan in einer stark exothermen Reaktion quantitativ zu **9** um. Unter milderen Bedingungen (0.021 *m* Natriumäthanolat in Äthanol, Raumtemperatur) bleibt die Umlagerung auf der Zwischenstufe **8** stehen: nach 4 Stdn. enthält das Produktgemisch 74% **8**, 20% **5** (Ausgangsmaterial) und 6% **9**. Die Struktur des bislang noch nicht bekannten C₆H₆-Isomeren **8** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten. Beim Erwärmen (80°) in der verdünnten Natriumäthanolat-Lösung lagert sich **8** in 10 Min. vollständig zu **9** um.

Nebenprodukte

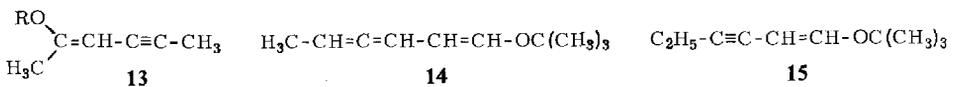
Die Ausbeuten fast aller in der Tabelle wiedergegebenen Umlagerungsreaktionen sind relativ niedrig. Unter extremen Bedingungen (Versuch 16) betragen sie nur wenige Prozent, bei „mittleren Versuchsbedingungen“, unter denen die Isomerisierungsprozesse erst richtig einsetzen (z. B. Versuche 7 und 8), steigen sie auf etwa 50% an. Hauptursache hierfür ist die mehr oder weniger starke Polymerenbildung, die man

¹⁹⁾ **12a** und **12b** können in einer *cisoiden* und in einer *transoiden* Konformation vorliegen, und es ist möglich, daß sich das *cis*-Isomere **3** aus *cis*-**12a** bzw. *cis*-**12b** bildet und die entsprechenden *trans*-Konformationen zu **4** führen. Solange jedoch nicht bekannt ist, welche Konformation das Biallenyl bevorzugt, ist es müßig, über die geometrische Struktur der zu **3** bzw. **4** führenden Übergangszustände zu spekulieren.

²⁰⁾ A. A. *Kraevskii*, N. V. *Fedorova*, S. A. *Zotova*, I. K. *Sarycheva* und N. A. *Preobrazhenskii*, Zhurn. Obshchei Khimii **34**, 552 (1964), C. A. **60**, 11886e (1964); vgl. Yu. I. *Porfir'eva*, E. S. *Turbanova* und A. A. *Petrov*, Zhurnal Organicheskoi Khimii **2**, 777 (1966), C. A. **65**, 10480d (1966).

zwar durch Arbeiten unter Stickstoff oder Argon verringern, nie jedoch ganz eliminieren kann. Neben diesen schwarzen oder braunen, in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Polymeren entstehen bei Verwendung von Alkoholen als Lösungsmittel eine Anzahl von Äthern, deren Menge und genaue Konstitution in den meisten Fällen unbekannt ist.

Schon *Favorskii* hatte bei der Isomerisierung von **1** mit Kaliumhydroxid in kochendem Äthanol außer dem C₆H₆-Isomeren **9** einen Äther erhalten¹⁾, dessen Struktur **13** (R = C₂H₅) später von *Ben-Efraim* und *Sondheimer*⁶⁾ aufgeklärt wurde. Der gleiche Äther kann in guten Ausbeuten durch Kochen von **9** mit Kaliumhydroxid/Äthanol dargestellt werden⁶⁾. Den entsprechenden Methyläther (**13**, R = CH₃) isolierten *Bohlmann* und *Viehe*²¹⁾, als sie **9** mit Kaliumhydroxid in Methanol erhitzten (120°); der tert.-Butyläther (**13**, R = C(CH₃)₃) entsteht analog mit Kalium-tert.-butylat/tert.-Butylalkohol⁶⁾.



Die umgelagerten tert.-Butyläther **14** und **15** werden neben nicht identifizierten Produkten gebildet, wenn man ein Gemisch aus **3** und **4** mit einer gesättigten Lösung von Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol 6 Stdn. auf 80° erwärmt.

Und schließlich deuten die Gaschromatogramme der aus **5** und **6** mit Natriumäthanolat in Äthanol bei 85° erhaltenen Produktgemische darauf hin, daß auch in diesen Fällen die Isomerisierung von der Ätherbildung begleitet wird; diese Additionsprodukte wurden jedoch nicht isoliert.

Ich danke Herrn *A. Wagner* für seine tüchtige Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2A-Spektrometer aufgenommen, NMR-Spektren mit einem Varian A-60, IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 221 und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH-5. Alle Isomerisierungsversuche wurden unter N₂ bzw. Argon ausgeführt. Die Basenkonzentrationen ergeben sich aus den eingewogenen Natrium-, Kalium-, Kaliumhydroxid- etc. Mengen; nur in einigen Fällen wurden die Konzentrationen titrimetrisch bestimmt (*n*/10 HCl, Bromthymolblau).

Hexadiin-(1.5) (**1**)²²⁾, *Hexadien-(1.2)-in-(5)* (**2**)^{10,18)}, *Hexatetraen-(1.2.4.5)* (**6**)^{10,18)}, *Hexadiin-(1.4)* (**5**)²⁰⁾ und *Hexadiin-(2.4)* (**9**)²³⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Die verschiedenen Isomerisierungsexperimente mit **1** sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

Isomerisierung unter homogenen Versuchsbedingungen, z. B. Versuch 6 (Tab.): 2 ccm (1.61 g, 0.021 Mol) frisch dest. **1** wurden in 50 ccm einer 2.14 *m* Lösung von Natriumäthanolat (aus 2.459 g Natrium) in absol. Äthanol 24 Stdn. auf 65° erwärmt. Nach Abkühlen wurde auf Eis gegeben, mit 100 ccm Pentan aufgenommen und die organische Phase zur Entfernung des Alkohols 10mal mit Wasser gewaschen. Die getrocknete (Na₂SO₄) Pentanlösung wurde auf 10 ccm eingecngt und dieses Konzentrat ohne weitere Reinigung gaschromatographisch

²¹⁾ *F. Bohlmann* und *H. G. Viehe*, Chem. Ber. **88**, 1017 (1955).

²²⁾ *R. A. Raphael* und *F. Sondheimer*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 120 und dort zitierte Literatur.

²³⁾ *J. B. Conn*, *G. B. Kistiakowsky* und *E. A. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1868 (1939). Vgl. *G. Griner*, Ann. Chìmic [6] **26**, 354 (1892).

Tab. Basenkatalysierte Isomerisierung von Hexadiin-(1.5) (I)

Versuch Nr.	Temp.	Reaktionsdauer	Base; Konz. in Mol/l; Lösungsmittel	Versuchsergebnis; Zusammensetzung des Produktgemisches in % ^{a)}
a) <i>Homogene Isomerisierungsbedingungen</i>				
1	25°	72 Std.	NaOH; 0.50; C ₂ H ₅ OH	keine Reaktion
2	80°	72 Std.	NaOH; 0.50; C ₂ H ₅ OH	keine Reaktion
3	25°	24 Std.	NaOC ₂ H ₅ ; 2.20; C ₂ H ₅ OH	keine Reaktion
4	25°	23 Std.	KO-tBu; 0.03; tBuOH	keine Reaktion
5	25°	24 Std.	KO-tBu; 0.53; tBuOH	1, 3, 4, 9 (80:12:6:2)
6	65°	24 Std.	NaOC ₂ H ₅ ; 2.14; C ₂ H ₅ OH	1, 3, 4, 6 (49:23:19:9)
7	80°	19 Std.	NaOC ₂ H ₅ ; 2.20; C ₂ H ₅ OH	1, 3, 4, 6, 9 (30:34:28:2:6)
8	70°	6 Min.	gesätt. Lösung von KO-tBu in tBuOH (vgl. l. e. ⁶⁾)	1, 3, 4, Spur 9 (5:58:37) <i>Sondheimer</i> ⁶⁾ 1, 3, 4, 9 (12:80(3+4):8)
b) <i>Heterogene Isomerisierungsbedingungen</i>				
9	25°	20 Std.	KO-tBu; 0.22; 1 ^{b)}	keine Reaktion
10	60°	30 Min.	KO-tBu; 0.22; 1 ^{b)}	1, 3, 4 (75:15:10)
11	120°	3 Min.	KO-tBu; 0.44; 1 ^{b)}	1, 3, 4 (65:20:15)
12	152°	3 Min.	KO-tBu; 0.09; 1 ^{b)}	1, Spur 3 + 4
13	120°	15 Min.	NaOCH ₃ ; 0.93; 1 ^{b)}	keine Reaktion
14	152°	3 Min.	NaOH; 1.25; 1 ^{b)}	keine Reaktion
15	150°	10 Min.	KOH; 0.89; 1 ^{b)}	heftige Explosion
16	165°	10 Min.	KO-tBu; 0.19; Diglyme	Benzol (Ausb. 8% ^{c)}), Polymere

^{a)} Die Zusammensetzung des Produktgemisches wurde gaschromatographisch (Carbowax, 55°; Vergleich der Retentionszeiten und Mischchromatogramme) und NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Gesamtmenge aller C₆H₆-Kohlenwasserstoffe wurde 100% gesetzt. Tatsächliche Ausbeuten: siehe oben (Nebenprodukte) und Experimenteller Teil. Unterschiede in den Wärmeleitfähigkeiten von **1, 3, 4, 6** und **9** wurden nicht berücksichtigt.

^{b)} Mol Base pro Liter **1**.

^{c)} Dieser Versuch wurde insgesamt viermal durchgeführt; die Ausbeuten an Benzol lagen zwischen 8 und 12%.

analysiert (6 m-Carbowax-Säule, 60°): **1:3:4:6** = 49:23:19:9 (relative Retentionszeiten 1.7:1.1:1.3:1.0). **3, 4** und **6** wurden präparativ abgetrennt und durch Vergleich (IR- und NMR-Spektren) mit authent. Material identifiziert. In einem anderen, ähnlichen Versuch wurde das Pentan ganz abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. an C₆H₆-Isomeren (Fraktion 78–90°, 760 Torr): 0.78 g (49%).

Isomerisierung unter heterogenen Versuchsbedingungen, z. B. Versuch 16 (Tab.): Zu einer Suspension von 1.05 g (0.0094 Mol) frisch sublimiertem *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm absol. Diglyme²⁴⁾ wurde 1.9 ccm (1.52 g, 0.0198 Mol) gaschromatographisch reines **1** gegeben und diese Mischung für 10 Min. in ein 165° heißes Ölbad getaucht. Die Lösung wurde sofort schwarz, und flockiges polymeres Material schied sich ab. Nach Abkühlen wurde auf Eis gegeben, mit 50 ccm Pentan (Merck, p.a., etwa 99%) aufgenommen, 10mal mit Wasser gewaschen und über Nacht über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wurde auf 5 ccm ein-

²⁴⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Vol. I, S. 255, John Wiley, Inc., New York, N. Y., 1968.

geengt und die Lösung gaschromatographisch (Carbowax, 55°) analysiert. Einziges Produkt war *Benzol* (**7**) (Nachweis durch IR- und NMR-Spektrum). Auftrennung der gesamten Produktlösung, die zur Entfernung der größten Verunreinigungen über eine kurze (1 cm) Aluminiumoxid-Säule (Giulini, neutral) filtriert wurde, ergab 118 mg **7** (7.7%). In Abwesenheit von **1** konnte kein **7** nachgewiesen werden.

Isomerisierung von Hexadien-(1.2)-in-(5) (2) mit Kalium-tert.-butylat/Diglyme: 980 mg (0.013 Mol) **2** wurden zu einer Suspension von 1.05 g (0.0094 Mol) *Kalium-tert.-butylat* in 50 ccm absol. Diglyme²⁴) gegeben und die Mischung 10 Min. gekocht (165°). Aufarbeitung wie oben ergab 79 mg (8.1%) **7**.

cis- (**3**) und *trans-Hexadien-(1.3)-in-(5)* (**4**) (Verhältnis 2:1) wurden unter ähnlichen Bedingungen zu **7** cyclisiert. Einwaage **3/4**: 230 mg. Auswaage **7**: 28 mg (12%). In einem Kontroll-experiment *ohne* *Kalium-tert.-butylat* wurden **3** und **4** 15 Min. in Diglyme gekocht und nach Aufarbeitung unumgelagert zurückerhalten. Das Mengenverhältnis war unverändert (**3**:**4** = 1.9:1.0), die Ausbeute infolge Polymerenbildung verringert. Weitere Kontroll-experimente zeigten, daß **7** nicht aus den in der Reaktion und Aufarbeitung verwendeten Chemikalien stammt.

Isomerisierung von Hexadien-(1.2)-in-(5) (2) und Hexatetraen-(1.2.4.5) (6) mit Kalium-tert.-butylat/tert.-Butylalkohol: In zwei mit Argon gespülte NMR-Röhrchen wurden 1-ccm-Portionen einer gesätt. Lösung von *Kalium-tert.-butylat* in *tert.-Butylalkohol* gegeben (1.139 m, titrimetrisch) und hierzu gaschromatographisch reine Proben von **2** (103 mg, 0.0013 Mol) bzw. **6** (62 mg, 0.0008 Mol). Die Lösungen färbten sich unter schwachem Erwärmen sofort gelb, und die etwa 15 Min. nach Reaktionsbeginn aufgenommenen NMR-Spektren zeigten ausschließlich Signale von **3** und **4**. Die Zusammensetzung der Produktgemische änderte sich bei längerem Aufbewahren (24 Stdn.) der Proben bei Raumtemperatur nicht mehr. Aufarbeitung wie oben (homogene Isomerisierungsexperimente) und anschließende GC-Trennung zeigte, daß **3** und **4** tatsächlich die einzigen Umlagerungsprodukte waren.

Isomerisierung von Hexadien-(1.2)-in-(5) (2) mit Natriumäthanolat/Äthanol: Zu 1.4 ccm einer Lösung von 2.499 g (0.109 Mol) *Natrium* in 50 ccm absol. *Äthanol* wurden unter N₂ 96 mg (0.0012 Mol) **2** gegeben (keine Wärmeentwicklung). Periodisch aufgenommene NMR-Spektren der Reaktionsmischung zeigten, daß sich **2** nach 25 Stdn. bei Raumtemperatur quantitativ in *Biallenyl* (**6**) umgelagert hatte. Daß **6** alleiniges Isomerisierungsprodukt war, wurde nach Aufarbeitung durch GC-Analyse bestätigt. **6** ist unter den gleichen Reaktionsbedingungen stabil.

Isomerisierung von Hexatetraen-(1.2.4.5) (6) mit Natriumäthanolat/Äthanol bei 65°: 110 mg (0.0014 Mol) **6** wurden in 1 ccm einer Lösung von *Natriumäthanolat* (aus 2.542 g Natrium, 0.11 Mol) in absol. *Äthanol* (50 ccm) in einem NMR-Röhrchen unter Argon auf 65° erwärmt. Das nach 3³/₄ Stdn. aufgenommene NMR-Spektrum zeigte, daß die Isomerisierung weit fortgeschritten war. Aufarbeitung wie oben (homogene Isomerisierungsexperimente) ergab ein Kohlenwasserstoffgemisch, das zu 25% aus **6**, 21% aus **3**, 22% aus **4** und 31% aus **9** bestand (relative Retentionszeiten auf einer 6 m-Carbowax-Säule bei 50°: **6**:**3**:**4**:**9** = 1.0:1.1:1.3:4.3). Die C₆H₆-Isomeren wurden präparativ abgetrennt und durch Vergleich (IR- und NMR-Spektren) mit den authent. Verbindungen identifiziert.

Isomerisierung von Hexadiin-(1.4) (5) mit Kalium-tert.-butylat/tert.-Butylalkohol: Zu 150 mg (0.0019 Mol) gaschromatographisch reinem **5** wurde in einem NMR-Röhrchen unter Argon etwa 0.2 ccm einer gesättigten Lösung von *Kalium-tert.-butylat* in *tert.-Butylalkohol* gegeben. Sofort setzte eine stark exotherme Reaktion ein, und farblose Nadeln schlugen sich am oberen

Rand des Rohrs nieder. Nach der üblichen Aufarbeitung (s. o.) wurden 135 mg (90%, nach GC-Trennung) **9** erhalten, dessen spektroskopische Daten mit denjenigen von authent. *Hexadiin-(2.4)*²³⁾ übereinstimmten.

Isomerisierung von Hexadiin-(1.4) (5) mit Natriumäthanolat/Äthanol: 2 ccm einer Lösung von 48 mg (0.0021 Mol) *Natrium* in 100 ccm absol. *Äthanol* wurden unter N₂ zu 184 mg (0.0024 Mol) **5** gegeben und die Mischung 4 Stdn. im NMR-Rohr bei Raumtemperatur aufbewahrt. Übliche Aufarbeitung (s. o.) ergab ein Kohlenwasserstoffgemisch (in Pentan), das laut GC-Analyse (Carbowax, 65°) zu 74% aus **8**, 20% aus **5** (Ausgangsmaterial) und zu 6% aus **9** bestand (relative Retentionszeiten: 1.0:1.6:2.0). Präparative Trennung (Carbowax, 60°) lieferte 72 mg (40%) reines **8**.

NMR (CDCl₃): Signale bei δ 5.59–5.21 (m, 1H, $\text{H} \diagup \text{C}=\text{C}=\text{C}$), 5.14–4.85 (m, 2H, $\text{C}=\text{C}-\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$) und 2.08–1.83 ppm (m, 3H, H₃C–C≡C–).

IR (CCl₄): 1941 und 852/cm (C=C=C $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$), 2245/cm (H₃C–C≡C–).

UV (Äthanol): λ_{max} 217 nm (ϵ 10920).

C₆H₆ (78.1) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 91.64 H 7.78 Mol.-Gew. 78 (massenspektrometr.)

Eine kleine Probe (etwa 30 mg) **8** wurde im NMR-Rohr mit 1 ccm der 0.021 *m* *Natrium-äthanolat*-Lösung versetzt und 10 Min. auf 80° erwärmt. Einziges Umlagerungsprodukt (GC- und NMR-Analyse): *Hexadiin-(2.4)* (**9**).

1-tert.-Butyloxy-hexatrien-(1.3.4) (14) und 1-tert.-Butyloxy-hexen-(1)-in-(3) (15) erhält man in geringen Ausbeuten neben Polymeren und nicht identifizierten Produkten beim 6stdg. Erhitzen (80°) von 3.7 g (0.047 Mol) **3** und **4** (Verhältnis 2:1) in 37 ccm einer gesätt. Lösung von *Kalium-tert.-butylat* in *tert.-Butylalkohol* (Aufarbeitung: s. o. homogene Isomerisierungsexperimente). Die präparative Trennung von **14** und **15** gelang auf einer Carbowax-Säule bei 140° (relative Retentionszeiten: 1.0:1.3). Die zunächst farblosen Flüssigkeiten verfärbten sich bei Raumtemperatur rasch; Ausbeuten und Analysen wurden nicht bestimmt.

NMR (CDCl₃) **14**: δ 6.40–5.90 (m, 2H, –CH=CH–), 5.38–4.76 (m, 2H, $\text{H} \diagdown \text{C}=\text{C}-\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \end{matrix}$), 1.67 (q, 3H, H₃C–CH=), 1.30 (s, 9H, (CH₃)₃C).

IR (CDCl₃) **14**: 3059 und 1630 (C=C), 1942 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1182, 1135 und 1108/cm (C–O–C).

NMR (CDCl₃) **15**: δ 6.46 (d, 1H, $\text{C}=\text{C}-\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O}^- \end{matrix}$), 4.50 (Dublett mit Triplettaufspaltung, 1 H, –C≡C–CH–C), 2.37 (Quadruplett mit Dublett aufspaltung, 2H, –CH₂–C=C–), 1.33 (s, 9H, (CH₃)₃C), 1.17 (t, 3H, CH₃–).

IR (CDCl₃) **15**: 2237 (–C≡C–), 3050 und 1625 (–CH=CH–), 1178, 1144 und 1078/cm (C–O–C).