

Zur Darstellung und Stereochemie von Pentatetraenen

Gerald Karich und Johannes C. Jochims*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 28. Oktober 1976

Die Darstellung von fünf neuen aromatisch, gemischt aromatisch-aliphatisch und rein aliphatisch substituierten Pentatetraenen wird beschrieben. Die Pentatetraene **1a** und **b** werden nach der Methode von Kuhn¹⁾ dargestellt. Die bei C_{2d} -Symmetrie des Pentatetraengerüsts diastereotopen Benzylprotonen von **1b** zeigen selbst bei 360 MHz keine auflösbaren Verschiebungsinäquivalenzen im ¹H-NMR-Spektrum. Durch Addition von Dichlorcarben nach Makosza²⁾ an die Butatriene **2a**, **b** und **15** werden die Monoadditionsprodukte **3a**, **b** und **16** erhalten, die mit Methyllithium zu den Pentatetraenen **4a**, **b** und **18** reagieren. Mit Überschuß Dichlorcarben entstehen auch die Diadditionsprodukte **6** und **14**. Die allenanaloge Geometrie des Pentatetraens **4b** wird mittels ¹H-NMR nachgewiesen³⁾. Es werden einige Umsetzungen der Pentatetraene und eine einfache Methode zur Darstellung von 2-Butin-1,4-diolen beschrieben.

On the Preparation and Stereochemistry of Pentatetraenes

The synthesis of five new aromatic, mixed aromatic-aliphatic and aliphatic substituted pentatetraenes is described. The pentatetraenes **1a** and **b** are prepared by Kuhn's method¹⁾. According to the expected C_{2d} -symmetry of the pentatetraene chain the benzylic protons of **1b** should be diastereotopic, but shift differences of these protons in the ¹H n. m. r. spectrum cannot be resolved even at 360 MHz. Reactions of the butatrienes **2a**, **b** and **15** with dichlorocarbene as prepared by Makosza²⁾ yield the monoaddition products **3a**, **b** and **16**, from which the pentatetraenes **4a**, **b** and **18** are formed with methyllithium. With excess of dichlorocarbene the diaddition products **6** and **14** are obtained. The allene-like geometry of the pentatetraene **4b** is shown by ¹H n. m. r.³⁾. Some reactions of the pentatetraenes and a simple method for the preparation of 2-butyne-1,4-diols are reported.

Die Stereochemie von Kohlenwasserstoffen mit kumulierten Doppelbindungen fasziniert die Chemiker, seit *van't Hoff* im Jahre 1875 vorausgesagt hat⁴⁾, daß die Substituenten von Kumulenen mit einer geraden Anzahl von Doppelbindungen in zwei aufeinander senkrechten Ebenen liegen, während bei Kumulenen mit einer ungeraden Anzahl von Doppelbindungen alle Substituenten in einer Ebene liegen sollten. Kumulene haben zwei aufeinander senkrecht stehende π -Systeme, wie in Abb. 1 schematisch für das Pentatetraen **4b** dargestellt. Aus Gründen maximaler seitlicher Überlappung der p-Atomorbitale ergeben sich zwangsläufig die von *van't Hoff* prophezeiten Geometrien der

¹⁾ R. Kuhn, H. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. 97, 1760 (1964).

²⁾ M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

³⁾ J. C. Jochims und G. Karich, Tetrahedron Lett. 1976, 1395.

⁴⁾ H. van't Hoff, La Chimie dans L'espace, Bazendijk, Rotterdam 1875.

Kumulene. Die erste Trennung enantiomerer Allene gelang 1935^{5,6)}. *E,Z*-Isomerie bei geeignet substituierten Butatrienen und Hexapentaenen wurde erstmalig 1954⁷⁾ bzw. 1966⁸⁾ nachgewiesen. Es fehlten jedoch bisher³⁾ Untersuchungen zur Stereochemie von Pentatetraenen, vor allem wohl deshalb, weil Pentatetraene in der Literatur kaum bekannt sind^{1,9-13)}. Es war daher Ziel dieser Arbeit, eine Reihe von Pentatetraenen herzustellen und durch geeignete Substitution den Nachweis der allenartigen Geometrie mittels Kernresonanzspektroskopie zu versuchen.

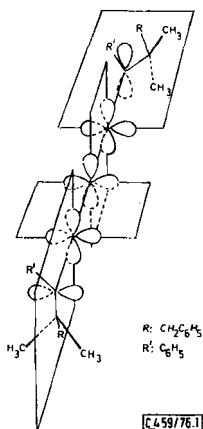
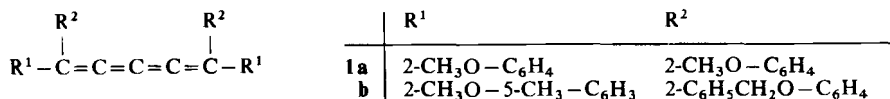


Abb. 1. Stereochemie des Pentatetraens **4b**

Auf dem von *Kuhn* et al. beschriebenen Wege¹⁾ ließ sich Tetrakis(2-methoxyphenyl)-pentatetraen (**1a**) und als erstes ungleichartig substituiertes Pentatetraen die Verbindung **1b** herstellen.



1a schmilzt ohne Zersetzung bei 156°C und läßt sich im Gegensatz zur Tetrakis(4-methoxyphenyl)-Verbindung bei Raumtemperatur an der Luft unverändert aufbewahren. Offensichtlich schützen die *ortho*-Substituenten die Kumulenkette vor dem Zutritt von Fremdmolekülen. Im Gegensatz zu den von *Kuhn*¹⁾ beschriebenen Tetraarylpentatetraenen zeigen alle in dieser Arbeit beschriebenen Pentatetraene im IR-Spektrum eine Kumulenebande um 2060 cm⁻¹²²⁾. Verbindung **1a** nimmt bei der katalytischen Hydrie-

⁵⁾ P. Maitland und W. H. Mills, Nature (London) **135**, 994 (1935).

⁶⁾ P. Maitland und W. H. Mills, J. Chem. Soc. **1936**, 987.

⁷⁾ R. Kuhn und K. L. Scholler, Chem. Ber. **87**, 598 (1954).

⁸⁾ R. Kuhn, B. Schulz und J. C. Jochims, Angew. Chem. **78**, 449 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 420 (1966).

⁹⁾ H. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **97**, 2959 (1964).

¹⁰⁾ J. C. Jochims und G. Karich, Tetrahedron Lett. **1974**, 4215.

¹¹⁾ T. L. Chwang und R. West, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3324 (1973).

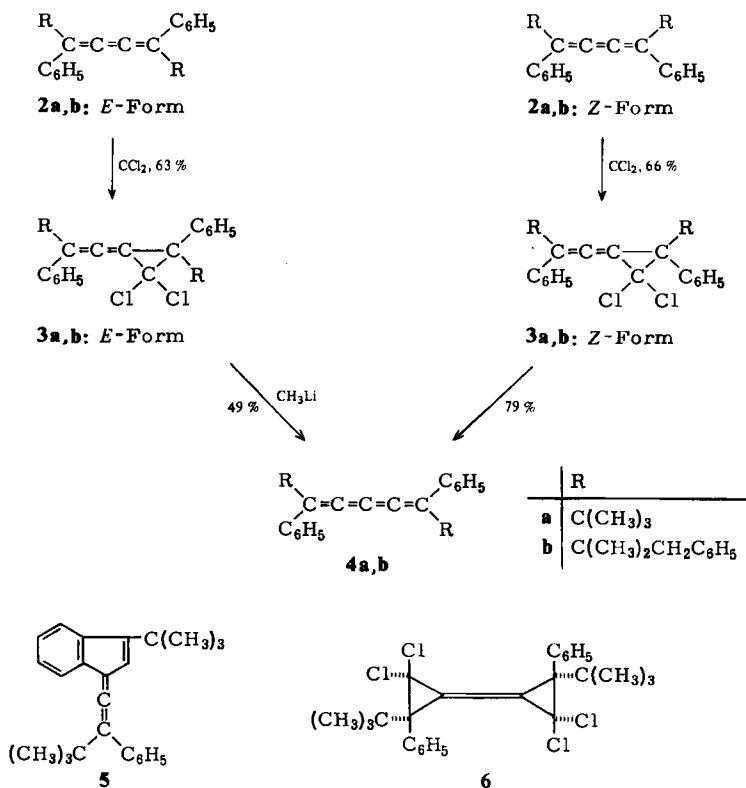
¹²⁾ L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. **1965**, 2175.

¹³⁾ J. R. Ripoll, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 235.

nung mit Raney-Nickel vier Moläquiv. Wasserstoff auf. Beweisend für die Strukturen der Kumulene sind ferner die spektroskopischen und analytischen Daten (s. experimenteller Teil).

Wesentlich empfindlicher als **1a** ist das ähnlich, aber ungleichartig substituierte Pentatetraen **1b**, welches zum Nachweis der erwarteten Chiralität geeignet sein sollte. Bei C_{2d} -Symmetrie des Pentatetraengerüsts sollten nämlich die Benzylprotonen diastereotop sein, sich also im Protonenresonanzspektrum prinzipiell unterscheiden lassen, d. h. man sollte für diese Protonen die Linien eines AB-Quartetts erwarten. Jedoch erscheinen die CH_2 -Protonen selbst bei 360 MHz Aufnahme Frequenz bei Temperaturen bis $-80^\circ C$ als scharfes Singulett bei $\delta = 4.96$ ppm (in $CDCl_3$). Die Verschiebungsinäquivalenz der Methylenprotonen dürfte also zu gering sein, um mit den heutigen Spektrometern aufgelöst werden zu können. Die Inäquivalenz rührt ja von den unterschiedlichen chemischen Umgebungen her, die durch die beiden nur geringfügig ungleichen Substituenten am relativ weit entfernten anderen Ende der Kumulenkette hervorgerufen werden. Schon bei Allenen sind Diastereotopieeffekte nur gering¹⁴⁾.

Die Kuhnsche Synthese ließ sich nicht auf Pentatetraene mit aliphatischen Substituenten erweitern.



¹⁴⁾ M. L. Martin, R. Mantione und G. J. Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 4809.

*Skattebøl*¹²⁾ erhielt Tetramethylpentatetraen, allerdings nur in Lösung, durch Umsetzung von Tetramethylallen mit zwei Moläquiv. Dibromcarben. Das entstehende Diaddukt reagierte mit Methyllithium bei -78°C unter doppelter Carbeninsertion zum Pentatetraen.

Wir fanden¹⁰⁾, daß bei Anwendung der *Makosza*-Variante der Dichlorcarbengengese²⁾ – Chloroform, unterschichtet mit einem definierten Überschuß an 50proz. Natronlauge und Zugabe von Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) als Phasentransferkatalysator – aus sperrig substituierten Butatrienen überwiegend Monoaddukte entstehen^{15, 16)}, die im IR-Spektrum Allenbanden um 2000 cm^{-1} zeigen. Das Carben addiert sich also an eine endständige Doppelbindung.

Die Dichlorcarbenaddition erfolgt stereospezifisch. Ausgehend von den reinen geometrischen Isomeren des Butatriens **2a**¹⁷⁾ erhält man zwei isomere, sterisch einheitliche kristalline Allene, denen wir die Konstitutionen **3a** zuordnen. Beide Isomere reagieren mit Methyllithium zum Pentatetraen **4a**, das im IR-Spektrum eine schwache Kumulendebande bei 2060 cm^{-1} zeigt, bei der Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator 4 Moläquiv. Wasserstoff aufnimmt und im ¹H-NMR-Spektrum nur ein *tert*-Butylsignal bei 1.26 ppm (CCl_4) zeigt. Eine Synthese des Kumulens **4a**, sogar in optisch aktiver Form, war schon einmal publiziert worden^{18, 19)}. Es stellte sich jedoch heraus, daß der beschriebenen Verbindung nicht die Konstitution des Pentatetraens **4a**, sondern die des isomeren Indenallens **5** zukommt²⁰⁾. Di-*tert*-butyl-diphenylpentatetraen ist thermisch, gegen Licht, Sauerstoff und Basen unerwartet stabil. Mit Spuren Säuren lagert es sich jedoch zum Allen **5** um.

Setzt man die *E*-Form des Butatriens **2a** in Gegenwart eines großen Überschusses an Natronlauge um, so erhält man ein kristallisiertes Bisaddukt, das im ¹H-NMR-Spektrum nur eine scharfe *tert*-Butyllinie zeigt (1.134 ppm in CDCl_3). Danach dürfte Addition an den beiden endständigen Doppelbindungen stattgefunden haben. Unter Berücksichtigung der Stereospezifität der Dichlorcarbenaddition und einer Anmerkung von *Skattebøl*²¹⁾ ordnen wir der Verbindung die Konstitution **6** zu.

Analog zu **4a** ließ sich das sehr stabile, unzersetzt bei 135°C schmelzende Pentatetraen **4b** mit diastereotopen geminalen Methylgruppen und Methylenprotonen darstellen. Über den erfolgreichen Nachweis der Chiralität dieses Pentatetraens mittels der 360-MHz-¹H-NMR-Spektroskopie haben wir kürzlich berichtet³⁾. Hundert Jahre nach der Vorhersage durch *van't Hoff* konnte somit experimentell die allenartige Geometrie für ein Pentatetraen nachgewiesen werden.

Die als Ausgangsprodukte für die Darstellung der Butatriene benötigten Butindiole, z. B. **8**, erhält man üblicherweise durch Umsetzung eines Ketons, z. B. **7**, mit Acetylenbis-

¹⁵⁾ Tetraphenylbutatrien reagiert ausschließlich unter zweifacher Addition von Dichlorcarben. E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, *Liebigs Ann. Chem.* **744**, 42 (1971).

¹⁶⁾ Vgl. auch R. R. Kostikov, I. A. Vasil'eva und Ya. M. Slobodin, *Zh. Org. Khim.* **10**, 2325 (1974) [*C. A.* **82**, 72330y (1975)].

¹⁷⁾ R. Kuhn und B. Schulz, *Chem. Ber.* **98**, 3218 (1965).

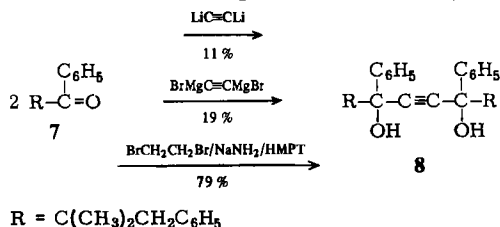
¹⁸⁾ M. Nakagawa, K. Shingu und K. Naemura, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 802.

¹⁹⁾ M. Nakagawa, K. Shingu und K. Naemura, *Kagaku (Tokio)* **32**, 96 (1962).

²⁰⁾ R. Kuhn und B. Schulz, *Chem. Ber.* **96**, 3200 (1963).

²¹⁾ Zitat¹²⁾, Anmerkung¹⁷⁾.

magnesiumbromid oder Dilithioacetylen²²⁾. Es entstehen in oft nur mäßigen Ausbeuten nebeneinander ein Monoaddukt und das gesuchte Diaddukt (8):



In der Dosierung und Aufarbeitung einfacher und allgemein anwendbar ist die Variante, Acetylen aus 1,2-Dibromethan mit Natriumamid in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Lösungsmittel freizusetzen und in statu nascendi mit dem entsprechenden Keton umzusetzen. Man rührt die Komponenten 12 h, hydrolysiert und filtriert das ausgefallene Butindiol ab. Die Ausbeuten sind auch bei sperrig substituierten Ketonen hoch.

Nach Synthesen von rein aromatisch und gemischt aliphatisch-aromatisch substituierten Pentatetraenen sollte ein rein aliphatisch substituiertes Pentatetraen dargestellt werden. Wegen der ungewöhnlichen Eigenschaften von Adamantylidenadamantan²³⁻²⁸⁾ und des Interesses an analog substituierten Allenen²⁹⁻³¹⁾ schien die Synthese des bisher unbekanntes Butatriens **15** und daraus des Pentatetraens **18** besonders lohnend.

Das aus Adamantanon **9**³²⁾ und 1,2-Dibromethan in 79proz. Ausbeute erhaltene Butindiol **10** ließ sich nicht wie die aromatisch substituierten Butindiole mit Phosphortribromid in Pyridin zum Butatrien **15** reduzieren. Wir isolierten eine geringe Menge des Dibromids **11**, das im Ramanspektrum keine Acetylenbande zeigt und sich mit Zinkstaub nicht zu **15** reduzieren ließ. Mit PBr₃ in Benzol erhält man ein Gemisch der Isomeren **11** und **12**, welches mit Zinkstaub in Acetonitril in mäßiger Ausbeute das Butatrien **15** ergibt. Im Gegensatz zu dem Butatrien **19**³³⁾ reagiert **15** rasch mit Brom zu den Dibromiden **11** und **12** zurück (Mengenverhältnis der Isomeren etwa 1:2.5). Die beste Darstellung des Butatriens **15** erfolgt über die Diiodverbindung **13**, die man aus **10** mit Iod und rotem Phosphor in Tetrahydrofuran oder, besser, mit Iodwasserstoffsäure in Benzol mit Triethylbenzylammoniumchlorid als Katalysator^{34, 35)} in 90proz. Ausbeute erhält. Im Gegensatz zum analogen Dibrombutadien **11** reagiert die Diiodverbindung **13** mit Zink in Acetonitril glatt zum Butatrien **15**. Das in den üblichen Lösungsmitteln schlecht lös-

²²⁾ H. Fischer in The Chemistry of Alkenes, S. 1025, S. Patai Ed., Interscience Publishers, London 1964.

²³⁾ J. Strating, J. H. Wieringa und H. Wynberg, Chem. Commun. 1969, 907.

²⁴⁾ H. W. Geluk, Synthesis 1970, 652.

²⁵⁾ G. B. Gill und D. Hands, Tetrahedron Lett. 1971, 181.

²⁶⁾ A. P. Schaap und G. R. Faler, J. Org. Chem. 38, 3061 (1973).

²⁷⁾ G. A. Olah, P. Schilling, P. W. Westerman und H. C. Lin, J. Am. Chem. Soc. 96, 3581 (1974).

²⁸⁾ J. E. McMurray und M. P. Fleming, J. Am. Chem. Soc. 96, 4708 (1974).

²⁹⁾ J. Strating, A. H. Alberts und H. Wynberg, Chem. Commun. 1970, 818.

³⁰⁾ T. L. Jacobs und R. C. Kammerer, J. Am. Chem. Soc. 94, 7190 (1972).

³¹⁾ T. Sasaki, S. Eguchi und Y. Hirako, Tetrahedron Lett. 1976, 541.

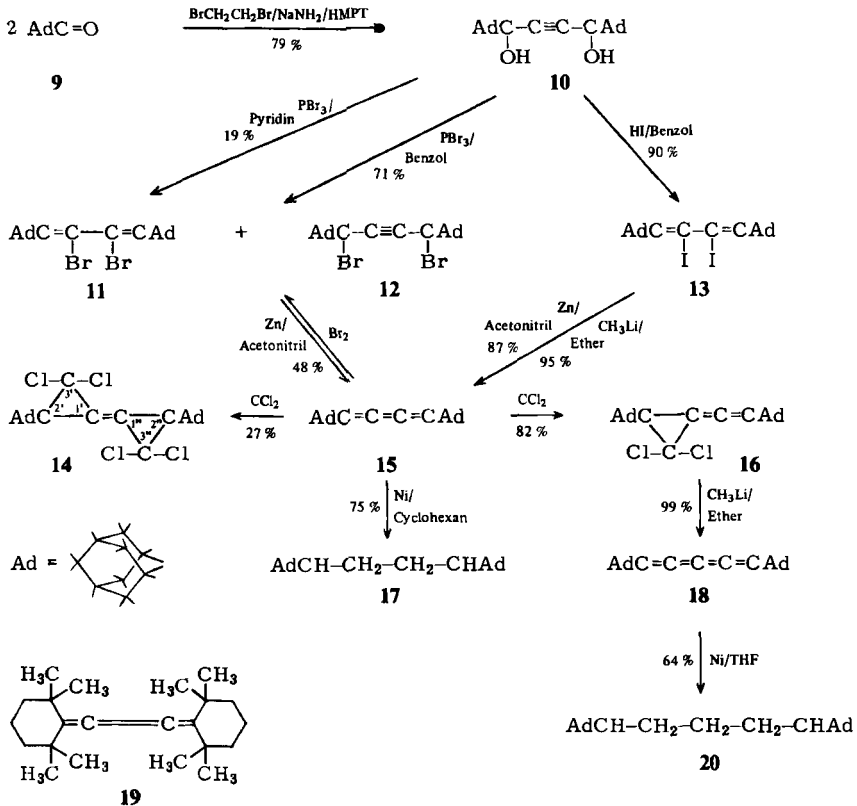
³²⁾ H. W. Geluk und J. L. M. A. Schlatmann, Tetrahedron 24, 5361 (1968).

³³⁾ F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 (1954).

³⁴⁾ E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 170 (1974).

³⁵⁾ E. J. du Pont de Nemours Co. (Erf. C. A. Stewart), US Pat. 3061653 (30. 10. 1962), D. A. S. 1233386 (14. März 1961) [C. A. 58, 5514f (1963)].

liche Butatrien **15** (Schmp. 295°C) nimmt mit Raney-Nickel in Cyclohexan 3 Moläquiv. Wasserstoff auf. Das UV-Spektrum (Abb. 2) ähnelt denen anderer aliphatisch substituierter Butatriene. Im Ramanspektrum findet sich eine starke Kumulenebande bei 2067 cm⁻¹. Diese Bande fehlt im IR-Spektrum.



Mit Dichlorcarben nach *Makosza*²⁾ erhält man aus **15** bei Anwendung eines zehnfachen Überschusses an 50proz. Natronlauge das Monoaddukt **16**. Die starke Absorption bei 2010 cm⁻¹ im IR-Spektrum bestätigt die Allenstruktur. Mit größeren Überschüssen Natronlauge erhält man neben **16** auch das Diaddukt **14**. Umsetzung von **16** mit Methyl-lithium ergibt das sehr stabile, farblose Pentatetraen **18**, das in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Das beste Lösungsvermögen zeigt Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung schmilzt bis 360°C nicht, färbt sich aber ab 220°C gelb. Das Massenspektrum zeigt als einziges starkes Signal den Molpeak *m/e* = 304. Die Verbindung läßt sich mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran unter Aufnahme von 4 Moläquiv. Wasserstoff zum kristallisierten Pentan **20** hydrieren und zeigt im IR eine schwache Kumulenebande bei 2060 cm⁻¹. Die UV-Absorption von **18** bei 232 nm (Abb. 2) der starken Extinktion $\epsilon = 120800$ entspricht der Überlagerung zweier identischer, aliphatisch substituierter 1,3-Butatrien-Systeme. Die schwachen Vorbanden aller Pentatetraene (Abb. 2) sind durch Wechselwirkungen der orthogonalen π -Systeme der Kumuleneinheit bedingt¹⁾.

Es gelang bisher nicht, das Diaddukt **14** durch doppelte Carbeninsertion in ein Hexapentaen zu überführen.

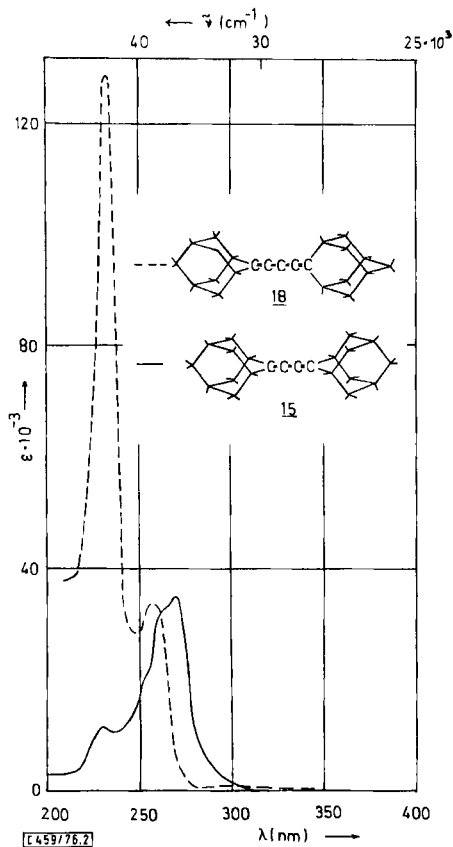


Abb. 2. UV-Spektren des Butatriens **15** und des Pentatetraens **18** in Cyclohexan

Wir danken Herrn Dr. C. Bradley, Bruker-Physik Karlsruhe, sehr herzlich für die Aufnahmen der 360-MHz- ^1H -NMR-Spektren und Herrn Prof. Dr. B. Schrader, Univ. Dortmund, sowie Herrn Dr. W. Meier, Institut für Spektrochemie, Dortmund, für die Aufnahmen der Raman-spektren. Ferner danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren (KBr-Preßlinge): Shimadzu IR-400-Spektrometer. — UV-Spektren (2×10^{-5} M Lösungen in Cyclohexan, Uvasol, E. Merck): Cary-Spektralphotometer 14-PM 50. — ^1H -NMR (Tetramethylsilan als interner Standard, δ -Skala): 100-MHz-Gerät JEOL JNM-MH-100 und 360-MHz-Spektrometer der Firma Spectrospin, Zürich. — ^{13}C -NMR: Bruker FHX-90 Spektrometer, 22.63 MHz. — Zur Schichtchromatographie diente Kieselgel 60 (E. Merck). — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1,1,5,5-Tetrakis(2-methoxyphenyl)-1,4-pentadien: 187 g 2-Bromanisol in 250 ml absol. Ether werden zu 30 g (1.23 mol) Magnesium in 50 ml absol. Ether getropft. Nach 16 h Rühren werden innerhalb von 4 h 32 g (0.2 mol) Glutarsäure-dimethylester in 100 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) zugegeben. Man kocht 12 h und hydrolysiert mit 30 ml Wasser. Nach Zugabe von 400 ml Methanol wird einige h bei 23 °C aufbewahrt und abgesaugt. Der Rückstand wird in 100 ml siedendem CHCl₃ gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat gewinnt man nach Verdampfen des Lösungsmittels 71 g (72%) farblose Kristalle, die in 700 ml Toluol mit 63 g (0.5 mol) Oxalsäuredihydrat am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht werden³⁶⁾, bis sich kein Wasser mehr abscheidet (ca. 8 h). Nach Zugabe von 100 ml Ether wird zweimal mit 100 ml 2 M NaOH, dann mit 50 ml 5proz. KHCO₃-Lösung und mit 100 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Aus 200 ml siedendem Methanol kristallisieren beim Abkühlen 57 g (58%, bezogen auf Glutarsäureester) des Diens, die aus 80 ml Aceton + 150 ml Methanol umkristallisiert werden. 54 g farblose Kristalle vom Schmp. 150 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 3.55 (6H), 3.62 (6H), CH₂ 2.75 (t, J = 7.5 Hz), =CH 6.05 ppm (t, J = 7.5 Hz).

C₃₃H₃₂O₄ (492.6) Ber. C 80.46 H 6.55 Gef. C 80.48 H 6.43

2,4-Dibrom-1,1,5,5-tetrakis(2-methoxyphenyl)-1,4-pentadien: Zu einer Lösung von 10 g (20.3 mmol) 1,1,5,5-Tetrakis(2-methoxyphenyl)-1,4-pentadien in 100 ml CCl₄ gibt man unter Eiskühlung 200 ml einer 0.2 M Bromlösung in CCl₄ (40 mmol). Es wird 10 min gekocht, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in 5 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 50 ml Methanol kristallisiert die Verbindung bei 0 °C. Die Kristalle werden in 10 ml Essigester gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Benzin (60–70 °C) kristallisieren 3.5 g (27%) farblose Prismen vom Schmp. 189–191 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 3.54 (12H), CH₂ 3.64 ppm (2H).

C₃₃H₃₀Br₂O₄ (650.4) Ber. C 60.94 H 4.65 Br 24.57 Gef. C 60.18 H 4.32 Br 24.24

1,1,5,5-Tetrakis(2-methoxyphenyl)pentatetraen (1a): Eine Lösung von 1.65 g (2.54 mmol) der Dibromverbindung in 25 ml absol. Dimethylformamid (DMF) wird 10 min unter N₂ gerührt und dann bei 0 °C mit einer Lösung von 0.38 g (97 mmol) Kalium in 5 ml 1-Butanol versetzt. Man rührt 10 min bei 40 °C und gibt nach Abkühlen 25 ml Wasser hinzu. Bei tropfenweiser Zugabe von 25 ml 50proz. Methanol fällt das Pentatetraen als gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit 30 ml Wasser sowie 30 ml Methanol von –25 °C gewaschen wird. Man erhält 1.0 g (81%) eines gelben Pulvers und nach Umkristallisieren aus 3 ml Benzol + 15 ml Methanol 0.85 g gelbe Nadeln vom Schmp. 156 °C (Zers.).

¹H-NMR (CS₂: CDCl₃ = 1:1): CH₃ δ = 3.66 ppm (12H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 55.76, Kumulen-C: α 107.62, β 183.21, γ 126.67 ppm⁴⁰⁾. – IR: Kumulenbande bei 2050 cm⁻¹. – UV: λ_{max} 342 (ε = 58.5 · 10³), 297 (30.0 · 10³), 310 (36.8 · 10³), 409 nm (3.6 · 10³).

C₃₃H₂₈O₄ (488.6) Ber. C 81.12 H 5.78 Gef. C 80.93 H 5.68

1,5-Bis(2-hydroxy-5-methylphenyl)-1,5-pentandion: 67 g (0.21 mol) Glutarsäure-di-p-tolyester³⁷⁾ werden in 300 ml Tetrachlorethan mit 220 g (1.65 mol) Aluminiumchlorid bei 80 °C 1.5 h gerührt. Es wird auf 800 ml Eis + 100 ml konz. Salzsäure gegossen und gerührt, bis sich der Komplex gelöst hat. Die organische Phase wird mit CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach Zugabe von 200 ml Methanol fallen 41 g (61%) des Phenols in ockerfarbenen Kristallen aus, die direkt methyliert werden. Nach Umkristallisieren aus CHCl₃/Benzin (60–70 °C) Schmp. 143 °C.

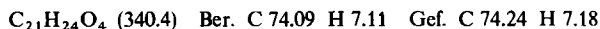
C₁₉H₂₀O₄ (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 73.29 H 6.60

1,5-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-1,5-pentandion: Zu 9.8 g (3.1 mmol) des vorstehenden Phenols und 10 ml Dimethylsulfat in 300 ml siedendem absol. Ethanol wird rasch eine Lösung

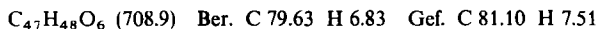
³⁶⁾ D. Ginsburg und R. Pappo, J. Chem. Soc. 1951, 516.

³⁷⁾ D. Chakravarti und N. K. Roy, J. Ind. Chem. Soc. 42, 607 (1965) [C. A. 64, 1997h (1966)].

von 3 g NaOH in 10 ml Wasser getropft, dann im Wechsel nochmals 10 ml Dimethylsulfat/20 g NaOH in 25 ml Wasser und 10 ml Dimethylsulfat/5 g NaOH in 10 ml Wasser. Die Methylierung ist vollständig, wenn sich die Lösung nach Zugabe von Dimethylsulfat nicht mehr entfärbt. Es wird $\frac{1}{2}$ h gekocht, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit 500 ml Wasser versetzt. Bei 0°C kristallisieren 9.9 g (93%) hellgelbe Nadeln. Aus Ethanol 9.3 g vom Schmp. 71–72°C.

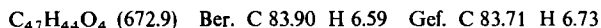


1,5-Bis(2-benzyloxyphenyl)-1,5-bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-1,5-pentandiol: 123 g (0.47 mol) 1-Benzyloxy-2-brombenzol³⁸⁾ in 200 ml absol. Ether werden innerhalb von 5 h zu 15 g (0.62 mol) Magnesium in 50 ml absol. Ether getropft. Es wird 12 h gerührt, mit 200 ml absol. THF verdünnt und langsam eine Lösung von 30 g (0.09 mol) 1,5-Bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-1,5-pentandion in 200 ml absol. THF zugetropft. Nach 12 h Rühren wird mit wäbr. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. Nach Abtrennen der Etherphase wird die wäbr. Phase eingedampft und dreimal mit je 300 ml siedendem Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet, auf 100 ml eingengt und mit 100 ml Benzin versetzt. Bei 0°C kristallisieren 45 g (72%) und nach Umkristallisieren aus CHCl_3 /Methanol 35 g farblose Kristalle vom Schmp. 160°C (Zers., Wasserabspaltung).



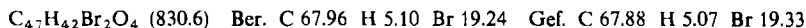
1,5-Bis(2-benzyloxyphenyl)-1,5-bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-1,4-pentadien: 60 g (0.09 mol) des vorstehenden Diols werden mit 63 g (0.5 mol) Oxalsäuredihydrat in 500 ml Toluol am Wasserabscheider unter Rühren gekocht, bis kein Wasser mehr übergeht. Es wird von der Oxalsäure dekantiert, die Lösung zweimal mit 50 ml 2 M KOH extrahiert, mit Wasser gewaschen und über CaSO_4 getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 52 g (91%) eines Sirups, der nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch dreier geometrisch isomerer Pentadiene ist. Es wird über eine kurze Säule von Al_2O_3 (neutral, Akt.-St. 1) mit Ether als Laufmittel filtriert. Aus dem Eluat kristallisieren beim Einengen 8 g farblose Blättchen vom Schmp. 125–126°C, die nach Umkristallisieren aus Ether/Methanol chromatographisch fast einheitlich sind und Schmp. 137°C zeigen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_2 δ = 4.78 (4H), 2.85 (t, $J \approx 7.5$ Hz, 2H), OCH_3 3.55 (6H), CH_3 2.14 (6H), =CH 5.96 ppm (t, $J \approx 7.5$ Hz, 2H).



Beim Einengen der Mutterlaugen bleiben 41 g des Isomerengemisches als farbloses Harz.

1,5-Bis(2-benzyloxyphenyl)-2,4-dibrom-1,5-bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-1,4-pentadien: In eine Lösung von 33 g (0.05 mol) des sirupösen Isomerengemisches von 1,5-Bis(2-benzyloxyphenyl)-1,5-bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-1,4-pentadien in 150 ml CCl_4 wird bei –12°C eine Lösung von 15.7 g (0.1 mol) Brom in 270 ml CCl_4 getropft. Es wird 2 h gekocht und über eine Kieselgelsäule (Länge 15 cm, \varnothing 2.5 cm) filtriert. Das farblose Eluat wird i. Vak. eingedampft. Aus 100 ml Ether erhält man nach Zugabe von 250 ml Methanol 22 g (54%) farbloses Pulver, das in 70 ml heißer Essigsäure gelöst wird. Nach begonnener Kristallisation gibt man 200 ml Methanol hinzu und erhält 12 g vom Schmp. 120–135°C und nach nochmaliger Umkristallisation aus Essigsäure 8.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 185–203°C. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt ein Gemisch dreier geometrischer Isomerer vor. Der Rückstand der eingedampften Mutterlaugen wird in 100 ml Ether aufgenommen. Nach Zugabe von 250 ml Methanol fallen 19 g (47%) vom Schmp. 50–60°C amorph aus.



³⁸⁾ F. Ullmann und I. Goldberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2811 (1902).

1,5-Bis(2-benzyloxyphenyl)-1,5-bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-pentatetraen (1b): 1. Zu 4.0 g (4.8 mmol) des vorstehenden kristallinen Dibromdiens in 100 ml absol. DMF gibt man bei 60°C unter N₂ 1.2 g (31 mmol) Kalium in 25 ml Isopropylalkohol. Es wird 10 min bei 60°C gerührt, dann 5 min auf 90°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C fällt man das Pentatetraen durch Zutropfen von 200 ml Wasser aus, rührt $\frac{1}{2}$ h, filtriert, wäscht mit Wasser, löst in 30 ml Ether, gibt nach dem Trocknen über CaSO₄ 40 ml Methanol zu und engt die Lösung bei 20°C auf 20 ml ein. Es fallen 2.9 g (90%) gelbe Flocken aus, die schichtchromatographisch mit Benzol/Cyclohexan (1:1) als Laufmittel gereinigt werden, wobei die Platten dreimal entwickelt werden. Die Chromatographie wird mit Ether/Benzin (40°C) (1:8) als Laufmittel wiederholt, wobei die Platten fünfmal entwickelt werden. Nach Elution mit Ether und Ausfällen mit Methanol erhält man 1.1 g eines gelben Pulvers vom Schmp. 120–130°C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 2.21, OCH₃ 3.58, CH₂ 4.96 ppm. – IR: Kumulenebande bei 2060 cm⁻¹. – UV: λ_{max} = 297 (ε = 29.5 · 10³), 312 (35.0 · 10³), 342 (50.9 · 10³), 409 nm (3.6 · 10³).

C₄₇H₄₀O₄ (668.8) Ber. C 84.40 H 6.03 Gef. C 84.40 H 5.97 Mol.-Masse 670 (MS)

2. 500 mg (10 mmol) Natriumhydrid (55proz. in Öl) werden unter Stickstoff mit 10 ml absol. Ether gewaschen und zu 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) gegeben. Man tropft unter Rühren eine Lösung von 0.83 g (1 mmol) kristallisiertem *1,5-Bis(2-benzyloxyphenyl)-2,4-dibrom-1,5-bis(2-methoxy-5-methylphenyl)-1,4-pentadien* in 5 ml HMPT unter Stickstoff hinzu. Nach 12 h Rühren bei 40°C resultiert eine graue Lösung, die sich bei Luftzutritt sofort gelbbraun verfärbt. Es wird über Kieselgur mit Ether als Laufmittel filtriert, das Filtrat mit Ether auf 100 ml verdünnt, mit Wasser extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und über Al₂O₃ (basisch, Akt.-St. IV) mit Ether als Laufmittel filtriert. Nach Zugabe von 30 ml Methanol und Einengen auf 20 ml erhält man 650 mg (97%) gelbe Flocken. Nach Schichtchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan: Benzol: Pyridin (9:11:0.7) als Laufmittel (dreimal entwickeln) wird mit Ether eluiert. Die Etherlösung wird auf 10 ml eingeeengt und mit 50 ml Methanol versetzt. Dabei fallen 300 mg des gelben Pentatetraens aus. Die Spektren der nach 1. und 2. hergestellten Kumulene stimmen überein.

E- und Z-1-tert-Butyl-2,2-dichlor-3-(3,3-dimethyl-2-phenyl-1-butenyliden)-1-phenylcyclopropan (3a): 1. Eine Lösung von 6.3 g (20 mmol) des Butatriens **2a**³⁹⁾ (*E,Z*-Gemisch) in 30 ml Chloroform wird mit 6.4 g (80 mmol) 50proz. Natronlauge und 0.25 g Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) 1 h bei 15°C und dann 15 h bei 22°C gerührt. Nach dem UV-Spektrum liegen dann noch etwa 10% Ausgangsmaterial vor. Das Chloroform wird verdampft und der gelbbraune Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen. Es wird mit Wasser ausgeschüttelt, mit CaSO₄ getrocknet, eingedampft, der gelbe Rückstand in 10 ml Cyclohexan gelöst und mit Benzin (40–60°C) an Kieselgel (10 cm × 3 cm) chromatographiert. Aus dem Eluat erhält man nach Eindampfen 5.9 g (74%) fast farbloses Öl, welches im IR-Spektrum bei 2000 cm⁻¹ eine starke Allenbande zeigt und ein Gemisch der *E*- und *Z*-Isomeren **3a** darstellt.

2. Eine Lösung von 0.67 g (2.1 mmol) der *E*-Form **2a**¹⁷⁾ in 25 g (210 mmol) Chloroform wird mit 11 g (114 mmol) 50proz. Natronlauge und 0.18 g TEBA 15 h bei 22°C gerührt. Es wird mit 50 ml Chloroform verdünnt, mit NH₄Cl-Lösung und Wasser extrahiert, über CaSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach Zugabe von 20 ml Methanol kristallisieren 0.53 g (63%) farblose Prismen, nach Umkristallisieren aus Ether/Methanol 0.45 g vom Schmp. 103–105°C.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.234 (9H), 0.950 ppm (9H). – IR (Film): Kumulenebande bei 2000 cm⁻¹.

C₂₅H₂₈Cl₂ (399.4) Ber. C 75.18 H 7.07 Cl 17.75

Gef. C 75.11 H 7.12 Cl 17.60 Mol.-Masse 400 (MS)

³⁹⁾ F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem. Ber. **88**, 1211 (1955).

3. Eine Lösung von 0.3 g (0.95 mmol) der *Z*-Form **2a**¹⁷⁾ in 30 ml Chloroform wird mit 5 g (60 mmol) 50proz. Natronlauge und 0.8 g TEBA 24 h bei 22°C gerührt. Danach wird mit 50 ml Wasser und 50 ml Ether versetzt, die wäßr. Phase abgetrennt, die Etherphase zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, mit CaSO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach Zugabe von 20 ml Methanol kristallisieren bei 0°C 0.25 g (66%) farblose Prismen vom Schmp. 139°C.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.307 (9H) und 1.185 ppm (9H). — IR (Nujol): Kumulenbande bei 2000 cm⁻¹.

C₂₅H₂₈Cl₂ (399.4) Ber. C 75.18 H 7.07 Cl 17.75

Gef. C 74.98 H 7.24 Cl 18.00 Mol.-Masse 400 (MS)

2,2,8,8-Tetramethyl-3,7-diphenyl-3,4,5,6-nonatetraen (4a): 1. 5.9 g (14.8 mmol) des *E,Z*-Gemisches **3a** in 100 ml absol. Ether werden bei -60°C unter Rühren mit 20 ml 2 M Methylolithium in Ether versetzt. Es wird 12 h bei 22°C gerührt, mit Wasser hydrolysiert und mit 100 ml Wasser und 100 ml Ether versetzt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit CaSO₄ getrocknet und nach Hinzufügen von 50 ml Methanol bei 40°C bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingedampft. Nach einigen h bei 22°C gibt man nochmals 50 ml Methanol zu. Bei -25°C kristallisieren 2.5 g (52%), die in 20 ml Chloroform gelöst werden. Nach Zugabe von 50 ml Methanol kristallisieren 2.3 g farblose Nadeln vom Schmp. 131–133°C.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.26 (18H, s), arom. H 7.28 ppm (10H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 30.09, (CH₃)₃C 36.65, Kumulen-C: α 120.20, β 173.63, γ 124.14⁴⁰⁾, arom. C 137.84, 129.00, 127.90, 126.99 ppm. — UV (Cyclohexan): λ_{max} 350 (ε = 1.5 · 10³), 290 (29.5 · 10³) (Schulter), 259 (39.5 · 10³), 247 nm (35.7 · 10³). — IR (KBr): schwache Kumulenbande bei 2060 cm⁻¹.

C₂₅H₂₈ (328.5) Ber. C 91.41 H 8.59

Gef. C 91.19 H 8.62 Mol.-Masse 328 (MS)

2. Aus 0.42 g (1.05 mmol) der *E*-Form **3a** in 40 ml absol. Ether und 4 ml 2 M Methylolithium in Ether erhält man nach 12 h Rühren und Aufarbeitung (s. o.) 0.28 g gelbes Öl, aus dem nach Versetzen mit 20 ml Methanol bei 0°C 0.17 g (49%) farblose feine Nadeln kristallisieren, die nach Sublimation bei 100°C/10⁻⁴ Torr Schmp. 131–133°C zeigen.

3. Aus 0.34 g (0.85 mmol) der *Z*-Form **3a** in 20 ml absol. Ether erhält man analog 0.22 g (79%) farblose Nadeln vom Schmp. 128–130°C.

Hydrierung des Pentatetraens 4a: 61 mg des Pentatetraens **4a** werden in 30 ml Essigester mit 0.5 g vorhydriertem Raney-Nickel bei 22°C hydriert. Nach 100 min war die Hydrierung mit Aufnahme von 4.2 Moläquiv. Wasserstoff beendet. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Öl ist DC-einheitlich und zeigt im ¹H-NMR-Spektrum keine Vinylprotonensignale.

3-tert-Butyl-1-(3,3-dimethyl-2-phenyl-1-butenyliden)inden (5)^{18–20)}: 88 mg (0.27 mmol) des Pentatetraens **4a** werden in 5 ml Benzol mit 5 mg Toluolsulfonsäure 1 h gekocht. Nach Zugabe von 5 ml Wasser wird die organische Phase mit 2 M KOH sowie Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der nach dem ¹H-NMR-Spektrum einheitliche Rückstand wird in 10 ml heißem Methanol gelöst. Die bei -25°C abgeschiedene Substanz wird in 10 ml Methanol gelöst. Nach Animpfen kristallisieren bei -25°C ca. 15 mg farblose Prismen vom Schmp. 100–102°C²⁰⁾, deren ¹H-NMR- und IR-Spektrum mit publizierten Daten²⁰⁾ übereinstimmt.

***E,E*-3,3'-Di-tert-butyl-2,2,2',2'-tetrachlor-3,3'-diphenylbicyclopropylen (6)**: 0.3 g (0.95 mmol) der *E*-Form des Butatriens **2a** in 10 ml Chloroform werden mit 0.8 g TEBA und 5 g (60 mmol) 50proz. Natronlauge bei 22°C 12 h gerührt. Im UV-Spektrum ist kein Ausgangsmaterial mehr zu erkennen. Es wird mit 30 ml Wasser und 30 ml Chloroform versetzt, die organische Phase abgetrennt,

⁴⁰⁾ J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie und R. Steur, Tetrahedron Lett. 1973, 1371.

zweimal mit 30 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung, dann mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Aus 30 ml Methanol kristallisieren bei 0°C 0.08 g (17%) farblose Prismen vom Schmp. 223°C . Das Filtrat enthält viel der *E*-Form des Monoadduktes **3a**. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 $\delta = 1.134$ ppm (s).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_4$ (482.3) Ber. C 64.75 H 5.85 Cl 29.40

Gef. C 64.61 H 5.75 Cl 29.26 Mol.-Masse 482 (MS)

2,2-Dimethyl-3-phenylpropiofenon (7): Zu 23 g (0.59 mol) Natriumamid in 200 ml absol. Toluol wird eine Lösung von 100 g (0.59 mol) Benzylbromid und 74 g (0.50 mol) Isobutyrophenon unter Rühren getropft. Es wird 12 h bei 70°C gerührt, mit 100 ml Wasser versetzt, die organische Phase zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Durch fraktionierende Destillation erhält man 98 g (82%) farbloses Öl vom Sdp. $115-130^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 $\delta = 1.16$ (6H), CH_2 2.96 ppm (2H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$ (238.3) Ber. C 85.67 H 7.61 Gef. C 85.45 H 7.61

2,2,7,7-Tetramethyl-1,3,6,8-tetraphenyl-4-octin-3,6-diol (8): Zu 3.0 g (12.6 mmol) des Ketons **7** in 30 ml HMPT gibt man 2.0 g (50 mmol) NaNH_2 und 0.55 ml (6.4 mmol) 1,2-Dibromethan. Man rührt 12 h bei 22°C und gibt die gelbbraune Lösung auf 200 ml Eis, versetzt unter Rühren mit konz. Salzsäure, filtriert und wäscht mit Wasser. Der Rückstand wird mit 200 ml Methanol aufgekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert. Man erhält 3.2 g farbloses Pulver, das mit 300 ml Ether ausgekocht wird. Nach Filtration wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus 20 ml Chloroform/30 ml Methanol umkristallisiert. 2.5 g (79%) vom Schmp. $248-250^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): CH_3 $\delta = 0.89$ (12H), CH_2 2.91 (4H), OH 6.08 ppm (2H).

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (502.7) Ber. C 86.02 H 7.62 Gef. C 85.79 H 7.73

2,2,7,7-Tetramethyl-1,3,6,8-tetraphenyl-3,4,5-octatrien (2b): Zu 5.3 g (10.5 mmol) des Diols **8** in 50 ml Pyridin gibt man 1.2 ml (12.6 mmol) Phosphortribromid. Es wird $1\frac{1}{2}$ h bei 25°C und eine weitere h bei $90-100^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen wird in 200 ml Wasser gegossen, filtriert, der braune Rückstand mit 100 ml Wasser gewaschen und in 50 ml Chloroform gelöst. Die über CaSO_4 getrocknete Lösung wird über eine Säule (10 cm) von Al_2O_3 (Akt.-St. II–III, neutral) filtriert. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in 30 ml Ether gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Methanol wird der Ether bei Normaldruck abdestilliert. Bei -25°C kristallisieren 2.5 g (51%) farblose Nadeln vom Schmp. $140-156^\circ\text{C}$, die aus 20 ml Chloroform/50 ml Methanol umkristallisiert werden. Man erhält 2.3 g vom Schmp. $147-160^\circ\text{C}$, nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein etwa äquimolares Gemisch der *Z*- und *E*-Form.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 1.19$ und 1.14 , CH_2 2.93 ppm. — IR (Nujol): Kumulenbande bei 1955 cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} 331 ($\epsilon = 19.4 \cdot 10^3$), 234 nm ($13.9 \cdot 10^3$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}$ (468.7) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.21 H 7.67 Mol.-Masse 469 (MS)

2,2,8,8-Tetramethyl-1,3,7,9-tetraphenyl-3,4,5,6-nonatetraen (4b): 2.3 g (5 mmol) des Butatriens **2b** werden in 40 ml Chloroform mit 0.2 g TEBA und 5 g (62 mmol) 50proz. Natronlauge 12 h bei 23°C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser und 50 ml Ether wird die wäbr. Phase abgetrennt und die organische Phase mit Wasser gewaschen, über CaSO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 2.7 g (98%) eines gelben Harzes, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Isomeren-gemisch ist. — IR (Film): Allenbande bei 1995 cm^{-1} . Man löst in 50 ml Ether und versetzt bei -60°C mit 10 ml 2 M Methylithium in Ether. Es wird 12 h bei 22°C gerührt, mit 50 ml feuchtem Ether zersetzt, mit Wasser gewaschen, über CaSO_4 getrocknet und der Ether nach Zugabe von 50 ml Methanol bei 50°C abgedampft. Bei -25°C kristallisieren 1.4 g (59%) ockergelbe Nadeln, die aus 10 ml Chloroform/30 ml Methanol umkristallisiert werden. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 134 bis 135°C .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$): CH_3 $\delta = 1.153$ und 1.131 , CH_2 2.864 und 2.908 ppm ($J = 13.6$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 27.82$ und 27.56 , $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 40.62 , CH_2 47.90 , Kumulen-C: α 120.94 , β 175.15 , γ 122.31 ⁴⁰⁾, aromatische C: 137.84 , 130.83 , 129.07 , 127.97 , 127.64 , 127.06 , 126.02 ppm. — IR (Nujol): Kumulenebande bei 2055 cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} 252 ($\epsilon = 29.7 \cdot 10^3$), 264 ($34.5 \cdot 10^3$), 290 ($22.3 \cdot 10^3$), 355 nm ($1.5 \cdot 10^3$).

$\text{C}_{37}\text{H}_{36}$ (480.7) Ber. C 92.45 H 7.55 Gef. C 92.19 H 7.73 Mol.-Masse 481 (MS)

Hydrierung des Pentatetraens 4b: 60 mg (0.125 mmol) des Pentatetraens **4b** werden in 30 ml Essigester mit 0.5 g Raney-Nickel bei 22°C hydriert. Nach 100 min war die Hydrierung mit Aufnahme von 3.7 Moläquiv. Wasserstoff beendet. Das nach Eindampfen verbleibende farblose Öl ist dünnschichtchromatographisch einheitlich und zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Vinylprotonen.

Bis(2-hydroxytricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yl)ethin (10): 5 g (33 mmol) Adamantanon (**9**)³²⁾ werden in 30 ml HMPT unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 2.6 g (66 mmol) NaNH_2 und 3.13 g (17 mmol) 1,2-Dibromethan in 5 ml HMPT bei 10°C wird 12 h gerührt. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser wird abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform/Pentan umkristallisiert. 3.9 g (79%) farblose Kristalle, die bis 300°C nicht schmelzen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (326.5) Ber. C 80.94 H 9.26 Gef. C 81.11 H 9.55 Mol.-Masse 326 (MS)

1,2-Dibrom-1,2-bis(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yliden)ethan (11): Eine Lösung von 0.5 g (1.5 mmol) des Diols **10** und 0.5 ml (5 mmol) PBr_3 in Pyridin wird 12 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 100 g Eis hydrolysiert und die Wasserphase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen und über CaSO_4 getrocknet. Man engt auf 20 ml ein und gibt 30 ml Methanol hinzu. Dabei scheiden sich Kristalle ab. Nach Zugabe von 20 ml Wasser erhält man 0.4 g (19%) farblose Nadeln vom Schmp. 253°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.13$ (2H), 2.99 (2H), um 1.8 ppm (24H). — Raman: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ bei 1620 und 1670 cm^{-1} , keine Acetylenbande.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ (452.3) Ber. C 58.43 H 6.24 Gef. C 58.68 H 6.33 Mol.-Masse 452 (MS)

Bis(2-bromtricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yl)ethin (12): 1.326 g (10 mmol) des Butindiols **10** in 100 ml absol. Benzol werden mit 2 ml (22 mmol) PBr_3 12 h bei 70°C gerührt. Es wird von einem gelben Festkörper dekantiert, mit 50 ml Wasser hydrolysiert und KHCO_3 zugegeben, bis kein CO_2 mehr entweicht. Nach Zugabe von 200 ml Benzol und 200 ml Wasser wird die benzolische Phase abgetrennt und die mit festen Bestandteilen durchsetzte wäBr. Phase viermal mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 100 ml 1 M KOH gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Beim Einengen auf 20 ml beginnt das Bromid zu kristallisieren. Nach Zugabe von 50 ml Methanol erhält man 3.65 g (81%) farblose Kristalle, die in 1 l heißem Aceton gelöst werden. Man engt bis zur beginnenden Kristallisation bei 50°C ein und gibt 50 ml Methanol hinzu. Bei 0°C kristallisieren 3.2 g (71%) vom Schmp. 234°C , nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch der Dibromide **11** und **12** im Verhältnis 1:2.3. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.34$ (8H), 2.48 (4H), um 1.8 ppm (16H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ (452.3) Ber. C 58.43 H 6.24 Br 35.33

Gef. C 58.70 H 6.48 Br 35.08 Mol.-Masse 452 (MS)

2. Zu 11.5 mg des Butatriens **15** in 0.4 ml Chloroform gibt man 1 Moläquiv. 0.01 M Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand besteht nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus den Verbindungen **11** und **12** im Mengenverhältnis etwa 1:2.5.

1,2-Diod-1,2-bis(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yliden)ethan (13): 1.872 g Butindiol **10** werden in 20 ml Benzol mit 0.5 g TEBA und 40 ml 57proz. Iodwasserstoffsäure $\frac{1}{2}$ h auf 80°C erhitzt und dann

12 h bei 40 °C gerührt. Das Benzol wird i. Vak. abgedampft, sodann wird mit 100 ml Wasser und mit konz. KHSO_3 -Lösung bis zur Entfärbung versetzt und nach einer h abfiltriert. Der Rückstand wird in 500 ml Benzol gelöst und die filtrierte Lösung auf 30 ml eingengt. Nach Zugabe von 100 ml Methanol beginnt das Diiodid zu kristallisieren. Es wird auf 50 ml eingengt. Bei 0 °C kristallisieren 13.2 g (90%) farblose Blättchen vom Schmp. 266–267 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.88$ (2H), 3.12 (2H), um 1.8 ppm (24H). – Raman: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ bei 1600 und 1650 cm^{-1} , keine Acetylenbande.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{I}_2$ (546.3) Ber. C 48.37 H 5.17 I 46.46

Gef. C 48.11 H 5.26 I 46.20 Mol.-Masse 546 (MS)

2. 0.5 g Butindiol **10** werden mit 1 g Iod und 0.1 g rotem Phosphor in 50 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) 12 h gekocht. Die dunkelbraune Lösung wird mit 100 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Benzol extrahiert. Die Benzolextrakte werden mit 10proz. KHSO_3 -Lösung entfärbt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, über Kieselgel (5 cm \times 3 cm) filtriert, auf 10 ml eingengt und mit 30 ml Methanol versetzt. Bei –24 °C kristallisieren 0.3 g (36%) farblose Blättchen vom Schmp. 265–266 °C (Zers.).

Bis(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yliden)ethen (15): 1. 3.2 g eines Gemisches der Dibromverbindungen **11** und **12** ($\approx 1:2.3$) werden in 80 ml siedendem Acetonitril mit 10 g Zinkstaub gerührt. Wenn im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsmaterial **12** mehr zu erkennen ist (ca. 5 h), wird filtriert und der Rückstand mit 800 ml heißem Essigester extrahiert. Der verbleibende Festkörper wird mit 7 \times 200 ml siedendem THF extrahiert. Nach Einengen bis zur beginnenden Kristallisation scheiden sich bei 0 °C 1.0 g (48%) farblose Nadeln ab, die in Methylenchlorid gelöst werden. Nach Eindampfen auf 50 ml und Zugabe von 60 ml Methanol kristallisieren 0.7 g vom Schmp. 294–300 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): um $\delta = 2.60$ (4H), um 1.95 (20H), um 1.85 ppm (4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$): Kumulen- C^{40} : $\alpha = 123.98$, $\beta = 150.05$ ppm. – Raman: Kumulenbande bei 2067 cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): λ_{max} 270 ($\epsilon = 35 \cdot 10^3$), 265 ($33 \cdot 10^3$), 231 nm ($11.5 \cdot 10^3$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}$ (292.5) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.39 H 9.95 Mol.-Masse 292 (MS)

2. 12.3 g der Diiodverbindung **13** werden in 150 ml Acetonitril mit 5 g Zinkstaub $2\frac{1}{2}$ h unter Rühren gekocht. Nach Verdünnen mit 300 ml Wasser wird filtriert und der trockene Rückstand 5 h nach Soxhlet mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Einengen auf 50 ml kristallisieren bei 0 °C 5.75 g (87%) farblose Blättchen vom Schmp. 295–300 °C (Zers.).

3. Eine Suspension von 0.1 g **13** in 6 ml absol. Ether wird mit 4 ml 2 M etherischem Methylithium versetzt und 3 h gerührt. Es wird mit Wasser gewaschen und der Ether verdampft. 0.05 g (95%) farbloses Pulver vom Schmp. 285 °C (Zers.). Die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Präparate zeigen gleiche IR- und UV-Spektren.

1,2-Bis(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yl)ethan (17): 19 mg des Butatriens **15** werden in 50 ml Cyclohexan mit 0.5 g vorhydriertem Raney-Nickel hydriert. Nach 10 h sind 3.0 Moläquiv. Wasserstoff verbraucht. Nach Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels bleiben farblose Kristalle zurück, die aus 5 ml Methanol umkristallisiert werden. 15 mg (75%) vom Schmp. 296 °C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}$ (298.5) Ber. C 88.52 H 11.48 Gef. C 88.30 H 11.23 Mol.-Masse 298 (MS)

2,2-Dichlor-3-(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-ylidenmethyl)-spiro[cyclopropan-1,2'-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan] (16): 4.0 g des Butatriens **15** werden in 100 ml Chloroform mit 11 g 50proz. Natronlauge und 0.2 g TEBA 12 h bei 22 °C gerührt. Es wird mit 100 ml Wasser versetzt, nach Abtrennen der organischen Phase zweimal mit 100 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Lösungen mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 100 ml Ether gelöst und über Kieselgel (10 cm \times 3 cm) filtriert. Nach Eindampfen

auf 20 ml wird mit 100 ml Methanol versetzt und bei 40°C auf 50 ml eingengt. Bei -25°C kristallisieren 4.2 g (82%) farbloses Pulver vom Schmp. 128°C. — IR (Nujol): starke Allenbande bei 2010 cm⁻¹.

C₂₃H₂₈Cl₂ (375.4) Ber. C 73.59 H 7.52 Cl 18.89 Gef. C 73.46 H 7.42 Cl 19.10

Bis(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yliden)propadien (18): 4.0 g (11 mmol) **16** werden in 100 ml absol. Ether bei -60°C mit 22 ml (44 mmol) 2 M Methyllithium in Ether versetzt. Es wird 12 h bei 22°C gerührt und vorsichtig mit 50 ml Wasser versetzt. Aus der organischen Phase erhält man nach Trocknen und Eindampfen 3.2 g (99%) eines weißlichen, in allen üblichen Lösungsmitteln schwerlöslichen Pulvers. Löst man 100 mg dieser Substanz in 200 ml Schwefelkohlenstoff und filtriert über Kieselgel (3 cm × 1 cm), so kristallisieren nach Einengen auf 50 ml, Zugabe von 100 ml Benzin (60–70°C) und nochmaligem Einengen auf 50 ml bei -25°C 50 mg farblose Prismen, die bis 360°C nicht schmelzen und ab 220°C gelb werden.

¹H-NMR (CCl₄): um δ = 2.67 (4H), um 1.98 (ca. 20H), um 1.86 ppm (ca. 4H). — IR (KBr): schwache Kumulenbande bei 2060 cm⁻¹. — UV (Cyclohexan): λ_{max} 232 (ε = 120.8 · 10³), 257 (33.7 · 10³), 300 (7.5 · 10³), 333 nm (0.4 · 10³).

C₂₃H₂₈ (304.5) Ber. C 90.73 H 9.27

Gef. C 90.78 H 9.64 Mol.-Masse 304 (MS), 308 (osmometr. in CS₂)

1,3-Bis(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-2-yl)propan (20): 174 mg des Pentatetraens **18** werden in 100 ml THF mit 2 g Raney-Nickel bei 30°C hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt anfangs wegen der geringen Löslichkeit von **18** sehr langsam. Nach 28 h waren 2.08 Moläquivv. Wasserstoff aufgenommen. Nach Filtration und Zugabe von weiteren 2 g Raney-Nickel war nach 4 h die Hydrierung mit Aufnahme von insgesamt 3.95 Moläquivv. Wasserstoff beendet. Nach Einengen der filtrierten Lösung auf 5 ml und Zugabe von 20 ml Methanol kristallisieren bei -25°C 180 mg (64%) farbloses Pulver vom Schmp. 223°C.

C₂₃H₃₆ (312.5) Ber. C 88.39 H 11.61 Gef. C 88.56 H 11.45 Mol.-Masse 312 (MS)

3',3',3''-Tetrachlordispiro{tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,2'-(1',1''-bicyclopropyliden)-2'',2'''-tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan} (**14**): 1.2 g Butatrien **15** werden in 70 ml Chloroform mit 0.8 g TEBA und 10 g 50proz. Natronlauge 12 h bei 22°C gerührt. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser wird mit 5 × 80 ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit 100 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, auf 5 ml eingengt, mit 100 ml Benzin (60–70°C) verdünnt und über Kieselgel (5 cm × 1 cm) filtriert. Das farblose Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit 50 ml Methanol digeriert. Nach Filtration wird auf 20 ml eingengt und mit wenigen Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei -25°C kristallisieren 0.45 g (30%) des Monoaddukts **16** vom Schmp. 123°C. Die Mutterlaugen werden eingedampft und der Rückstand in 20 ml Ether gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Methanol und Einengen auf ca. 20 ml kristallisieren bei 0°C 0.49 g (27%) farbloses Pulver vom Schmp. 192°C. — IR (Nujol): keine Kumulenbande.

C₂₄H₂₈Cl₄ (458.3) Ber. C 62.90 H 6.16 Cl 30.95

Gef. C 61.65 H 6.33 Cl 32.13 Mol.-Masse 458 (MS)

[459/76]