

## Barrieren der gehinderten Rotation um das Doppelbindungssystem von Kumulenen

Klaus Bertsch, Gerald Karich und Johannes C. Jochims\*

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

Eingegangen am 23. Dezember 1976

Für die Barriere der gehinderten Rotation um das Doppelbindungssystem des Butatriens **5** werden mittels  $^1\text{H-NMR}$  in Chlorbenzol als Lösungsmittel  $\Delta H_{388}^{\ddagger} = 113.0 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$  und  $\Delta S_{388}^{\ddagger} = -32.0 \pm 5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  gemessen, für das Hexapentaen **9**  $\Delta H_{380}^{\ddagger} = 79.9 \pm 6 \text{ kJmol}^{-1}$  und  $\Delta S_{380}^{\ddagger} = -20 \pm 15 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . Es werden Gibbs'sche Aktivierungsenergien  $\Delta G_7^{\ddagger}$  für die Kumulene **5**, **6**, **8** und **9** in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt und für das Pentatetraen **7** eine untere Grenze der Racemisierungsbarriere von  $\Delta G_{431}^{\ddagger} > 106 \text{ kJmol}^{-1}$  bestimmt. Die bisher gemessenen Rotationsbarrieren von Kumulenen werden mit berechneten Werten verglichen. Die Rotationsbarrieren nehmen monoton<sup>1)</sup> und nicht alternierend<sup>2)</sup> mit zunehmender Anzahl kumulierter Doppelbindungen ab. Lösungsmittel-, Konzentrations- und Substituenteneffekte beeinflussen die Rotationsbarrieren nur unerheblich. Aus der Barriere des Hexapentaens **9** läßt sich die Resonanzenergie eines Pentadienyl-Radikals **12** zu  $83.7 \text{ kJmol}^{-1}$  abschätzen, in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen anderer Autoren<sup>3,4)</sup>.

### Barriers to Hindered Rotation Around the Double Bond System of Cumulenes

For the barrier to hindered rotation around the double bond system of the butatriene **5** in chlorobenzene the values of  $\Delta H_{388}^{\ddagger} = 113.0 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$  and  $\Delta S_{388}^{\ddagger} = -32.0 \pm 5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  are measured by  $^1\text{H NMR}$ . For the hexapentaene **9**  $\Delta H_{380}^{\ddagger} = 79.9 \pm 6 \text{ kJmol}^{-1}$  and  $\Delta S_{380}^{\ddagger} = -20 \pm 15 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  are found. Gibbs free energies of activation  $\Delta G_7^{\ddagger}$  are determined for the cumulenes **5**, **6**, **8**, and **9** in different solvents, and a lower limit of  $\Delta G_{431}^{\ddagger} > 106 \text{ kJmol}^{-1}$  for the barrier to racemization of the pentatetraene **7** is determined. The known rotational barriers of cumulenes are compared with theoretical values. The rotational barriers decrease monotonously<sup>1)</sup> and not alternating<sup>2)</sup> with increasing number of cumulated double bonds. Solvent, concentration, and substituents are of minor influence on the barriers to rotation. From the barrier of the hexapentaene **9** the resonance energy of the pentadienyl radical **12** can be estimated to be  $83.7 \text{ kJmol}^{-1}$ , in good agreement with values from literature<sup>3,4)</sup>.

Die Barrieren der gehinderten Rotation um das Doppelbindungssystem von Kumulenen sind mehrfach nach quantenmechanischen Näherungsmethoden berechnet worden<sup>1,2,5-16)</sup>. Danach sollen die Barrieren der gehinderten Rotation um die Kumulenenachse mit wachsender Anzahl kumulierter Doppelbindungen abnehmen (Tab. 1) und

<sup>1)</sup> R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1294 (1975).

<sup>2)</sup> R. Hoffmann, Tetrahedron **22**, 521 (1966).

<sup>3)</sup> K. W. Egger und A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta **56**, 1537 (1973).

<sup>4)</sup> J. H. Alonso, W. R. Dobier jr. und H. M. Frey, Int. J. Chem. Kinet. **6**, 893 (1974).

<sup>5)</sup> J. D. Dunitz und L. E. Orgel, J. Chem. Phys. **20**, 1328 (1952).

<sup>6)</sup> E. M. Shustorovich, Zh. Strukt. Khim. **4**, 642 (1963) [C. A. **60**, 5303c (1964)].

<sup>7)</sup> H. Fischer in The Chemistry of Alkenes, S. 1025, S. Patai Ed., Interscience Publishers, London 1964.

<sup>8)</sup> N. A. Popov, Zh. Strukt. Khim. **5**, 154 (1964) [C. A. **61**, 172d (1964)].

<sup>9)</sup> W. T. Borden, J. Chem. Phys. **45**, 2512 (1966).

für unendlich lange Kumulenkettens verschwinden. Den theoretischen Vorhersagen stehen bisher jedoch nur wenige experimentelle Messungen gegenüber<sup>17-21</sup>). Die bisher bekannten und die in dieser Arbeit (Verbindungen 5-9) gemessenen Rotationsbarrieren sind in Tab. 2 zusammengestellt.

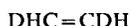
Tab. 1. Auswahl berechneter Werte für die Rotationsbarrieren um das Doppelbindungssystem von unsubstituierten Kumulenen  $H_2C(=C)_n=CH_2$  (in  $kJmol^{-1}$ )

n	MINDO/3 <sup>1)</sup>	MINDO/2 <sup>14)</sup>	Ext. Hückel <sup>2)a)</sup>	Hückel <sup>11)</sup>	SCF-Hartree- Fock <sup>11)b)</sup>	Hückel <sup>7)c)</sup>
0	267.4	223.6				
1	196.2	153.7	121	224.2	224.2	188.8
2	157.7	132.2	171	164.2	167.6	131.2
3	127.2	103.9	74	130.8	134.7	108.8
4	111.3	92.3	116	108.7	113.2	96.0
$\infty$			0	0	0	

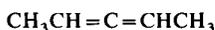
<sup>a)</sup> Geschätzt aus Lit.<sup>2)</sup>, Fig. 2.

<sup>b)</sup>  $\gamma$ -Integrale nach Mataga-Nishimoto<sup>22)</sup>.

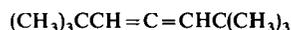
<sup>c)</sup> Lit.<sup>7)</sup>, S. 1138, mit  $\beta = 160 kJmol^{-1}$ , um Übereinstimmung mit der gemessenen Barriere von Allen (Tab. 2) zu erreichen.



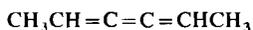
1



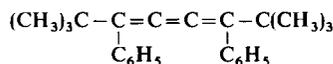
2



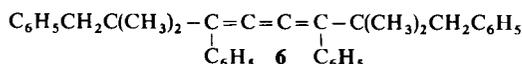
3



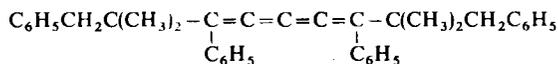
4



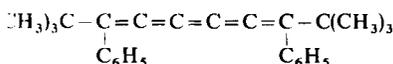
5



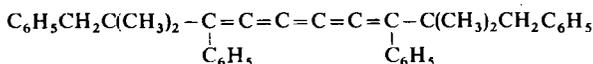
6



7



8



9

<sup>10)</sup> Y. A. Kruglyak und G. G. Dyadyusha, Theor. Chim. Acta **10**, 23 (1968).

<sup>11)</sup> Y. A. Kruglyak und G. G. Dyadyusha, Theor. Chim. Acta **12**, 18 (1968).

<sup>12)</sup> L. Radom und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4786 (1970).

<sup>13)</sup> M. J. S. Dewar und E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. **92**, 590 (1970).

<sup>14)</sup> M. J. S. Dewar und M. C. Kohn, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2699 (1972).

<sup>15)</sup> I. I. Ukrainsky, Int. J. Quantum Chem. **6**, 473 (1972).

<sup>16)</sup> F. Brogli, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, A. S. Manocha, J. A. Pople und L. Radom, Chem. Phys. **4**, 107 (1974).

<sup>17)</sup> J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch und F. S. Looney, J. Chem. Phys. **23**, 315 (1954).

<sup>18)</sup> W. R. Roth, G. Ruf und P. W. Ford, Chem. Ber. **107**, 48 (1974).

<sup>19)</sup> W. R. Roth und H.-D. Exner, Chem. Ber. **109**, 1158 (1976).

<sup>20)</sup> R. Kuhn, B. Schulz und J. C. Jochims, Angew. Chem. **78**, 449 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 420 (1966).

<sup>21)</sup> J. C. Jochims und G. Karich, Tetrahedron Lett. **1976**, 1395.

<sup>22)</sup> N. Mataga und K. Nishimoto, Z. Physik. Chem. (Frankfurt am Main) **13**, 140 (1957).

Tab. 2. Gemessene Werte der Rotationsbarrieren um das Doppelbindungssystem von Kumulenen

Verb.	Lösungs- mittel	Analysen- Methode	Temp. <i>T</i> (K)	$\Delta H_T^\ddagger$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_T^\ddagger$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_T^\ddagger$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$K_T^a$
1 <sup>17)</sup>	Gasphase	IR	818	265.3	-12.7	275.9	1
2 <sup>18)</sup>	Gasphase	polarimetr.	553	188.6	+2.3	187.4	-
3 <sup>18)</sup>	Gasphase	polarimetr.	581	191.4	-2.4	192.8	-
4 <sup>19)</sup>	Gasphase	gaschromatogr.	398	129.7	-6.3	132.2	1
5	Chlorbenzol	<sup>1</sup> H-NMR	388	113.0 ± 2 <sup>b)</sup>	-32.0 ± 5 <sup>b)</sup>	125.4 <sup>c)</sup>	0.852
6	Chlorbenzol	<sup>1</sup> H-NMR	388			125.3 <sup>c)</sup>	0.852
7 <sup>21)</sup>	[D <sub>6</sub> ]DMSO	<sup>1</sup> H-DNMR	431			> 106	-
8	Chlorbenzol	<sup>1</sup> H-DNMR	377			85.9 <sup>c)</sup>	1.05 <sup>d)</sup>
8	CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-DNMR	373			87.2 <sup>c)</sup>	1.05 <sup>d)</sup>
9	Chlorbenzol	<sup>1</sup> H-DNMR	381			87.7 <sup>c)</sup>	1.10 <sup>d)</sup>
9	Nitrobenzol	<sup>1</sup> H-DNMR	380	79.9 ± 6 <sup>e)</sup>	-20 ± 15 <sup>e)</sup>	87.5 <sup>c)</sup>	1.08 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Konstante des Gleichgewichts *E*-Form  $\rightleftharpoons$  *Z*-Form, d. h.  $K = [Z]/[E]$ . Die angegebenen Aktivierungsparameter beziehen sich auf den Übergang *Z*-Form  $\rightarrow$  *E*-Form.

<sup>b)</sup> Standardabweichung.

<sup>c)</sup> Standardabweichung etwa 1 kJmol<sup>-1</sup>.

<sup>d)</sup> Unter der Annahme, daß die bei tieferem Feld erscheinende Methylresonanz der *Z*-Form zuzuordnen ist.

<sup>e)</sup> Geschätzter maximaler Fehler.

## Synthesen

Die Butatriene **5** und **6** und das Pentatetraen **7** wurden nach bekannten Methoden dargestellt<sup>23-25)</sup>. Die Butatriene lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel in die geometrischen Isomeren trennen, wobei im Falle **6** eine befriedigende Trennung erst nach zwölf- bis fünfzehnmaliger Entwicklung der Platten zu erreichen ist. Für die geometrische Zuordnung der Isomeren **6** gelten die gleichen Argumente wie bei der Zuordnung der Isomeren von **5** durch *Kuhn*

Tab. 3. Vergleich einiger Eigenschaften der geometrischen Isomeren der Butatriene **5** und **6**

Eigenschaft	<i>E</i> -Form		<i>Z</i> -Form	
	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Schmp. (°C)	128	156	145	173
IR (KBr) (cm <sup>-1</sup> )	-	-	750 (ss)	740, 760 (ss)
	955 (ss)	950 (ss)	-	-
UV (Cyclohexan): <i>cis</i> -Peak (nm)	-	-	246	243
Längstwellige Bande (nm)				
$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ )	323 (20.6)	332 (21.3)	333 (17.2)	338 (18.1)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): CH <sub>3</sub> $\delta =$	1.23	1.14	1.35	1.19
<i>R<sub>F</sub></i> auf Kieselgel (CCl <sub>4</sub> Laufmittel)	0.52	0.39	0.46	0.36

<sup>23)</sup> R. *Kuhn* und B. *Schulz*, Chem. Ber. **98**, 3218 (1965).

<sup>24)</sup> F. *Bohmann* und K. *Kieslich*, Chem. Ber. **88**, 1211 (1955).

<sup>25)</sup> G. *Karich* und J. C. *Jochims*, Chem. Ber. **110**, 2680 (1977).

und Schulz<sup>23)</sup> (Tab. 3). Die geometrischen Isomeren wandeln sich im UV-Licht rasch ineinander um.

Die Hexapentaene **8** und **9** wurden aus den Hexadiindolen **10**<sup>24)</sup> durch Reduktion mit wasserfreiem Zinn(II)-chlorid in mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Ether<sup>26)</sup> erhalten.



Die Barrieren der thermischen *E-Z*-Isomerisierung sind bei **8** und **9** zu niedrig als daß eine Trennung in die geometrischen Isomeren bei Raumtemperatur möglich wäre.

### Kinetik

In Tab. 4 sind die NMR-spektroskopisch gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten der *Z* → *E*-Isomerisierung von **5** in Chlorbenzol zusammengestellt und in Tab. 5 die in verschiedenen Lösungsmitteln bei jeweils einer Temperatur ermittelten Gibbs'schen Aktivierungsenergien  $\Delta G_T^\ddagger$  für **5**.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der *Z* → *E*-Isomerisierung von **5** in Chlorbenzol

Temp. (°C)	75.0	85.0	95.1	105.1	115.1	125.0
$k_{Z \rightarrow E} \cdot 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	1.875	4.930	14.52	43.53	108.2	275.5

Tab. 5. Gibbs'sche Aktivierungsenergien  $\Delta G_T^\ddagger$  der *E-Z*-Isomerisierung des Butatriens **5** in verschiedenen Lösungsmitteln (kJmol<sup>-1</sup>)

Lösungsmittel	Methode	Temp. <i>T</i> (K)	$\Delta G_T^\ddagger$ ( <i>Z</i> → <i>E</i> ) <sup>a)</sup>	$\Delta G_T^\ddagger$ ( <i>E</i> → <i>Z</i> ) <sup>a)</sup>
Chlorbenzol	UV	388.3	125.23	125.65
Chlorbenzol	<sup>1</sup> H-NMR	388.3	125.42	125.93
[D <sub>6</sub> ]DMSO	<sup>1</sup> H-NMR	403.2	125.17	125.29
[D <sub>6</sub> ]DMSO/CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub> (2:1)	<sup>1</sup> H-NMR	388.3	124.94	124.88
CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR	393.2	124.53	124.67
Naphthalin	<sup>1</sup> H-NMR	403.2	125.86	126.52

<sup>a)</sup> Standardabweichung ≈ 0.8 kJmol<sup>-1</sup>.

Die Reaktionen gehorchen Geschwindigkeitsgesetzen erster Ordnung. Nebenprodukte bilden sich erst nach langen Meßzeiten in geringem Maße und stören die Integrationen nicht.

Die Geschwindigkeiten der Racemisierung des Pentatetraens **7** und der *E-Z*-Isomerisierung der Hexapentaene **8** und **9** wurden mittels dynamischer <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H-NMR) der Methylsignale bei variabler Temperatur gemessen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Vergleich der beobachteten mit den berechneten Spektren

<sup>26)</sup> R. Kuhn und H. Krauch, Chem. Ber. **88**, 309 (1955).

ermittelt<sup>27)</sup>. Die Temperatur wurde mit einem nachgeeichten Thermolement vor und nach jeder Aufnahme eines Spektrums gemessen. Der absolute Temperaturfehler sollte kleiner als  $\pm 1^\circ\text{C}$  sein.

Die diastereotopen Methylgruppen<sup>21)</sup> des Pentatetraens **7** zeigen bei 100 MHz in Doppelbindungen enthaltenden Lösungsmitteln wie Benzol, Hexachlorbutadien oder Pyridin keine auflösbaren Verschiebungsdifferenzen. Auswertbare Unterschiede der chemischen Verschiebungen findet man in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  (2.1 Hz bei  $60^\circ\text{C}$ ), Tetrachlorethan (2.0 Hz bei  $32^\circ\text{C}$ ) und Tetramethylharnstoff (1.6 Hz bei  $32^\circ\text{C}$ ). Die Differenzen der chemischen Verschiebungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen nehmen in allen untersuchten Lösungsmitteln etwa linear mit wachsender Temperatur ab, bis die Signale nicht mehr getrennt beobachtet werden können. Man beobachtet also Koaleszenzen der Methylgruppen, die je nach Lösungsmittel bei ganz verschiedenen Temperaturen liegen. Es läßt sich daher nicht entscheiden, ob die Methylsignale verschmelzen, weil die chemischen Umgebungen der diastereotopen Methylgruppen zu rasch ausgetauscht werden oder einfach, weil der Diastereotopieeffekt als solcher zu klein wird. Man kann sich vorstellen, daß die Nahordnung der Lösungsmittelmoleküle um das Kumulen, die die Information über die Art der Substitution von einem Kumulene zu dem anderen übermittelt, mit wachsender Temperatur zerstört wird. Schon bei Raumtemperatur ist die Größe des Diastereotopieeffektes stark von der Art des Lösungsmittels abhängig. Die Barriere der Racemisierung des Pentatetraens ließ sich also bisher nicht messen. Aus der höchsten Temperatur ( $158^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 100 MHz), bei der gerade noch getrennte Methylsignale beobachtet werden können, kann man jedoch schließen, daß die Gibbs'sche Aktivierungsenergie der Racemisierung größer als  $106 \text{ kJmol}^{-1}$  sein muß.

Im Gegensatz zum Pentatetraen **7** zeigen die geometrischen Isomeren der Hexapentaene **8** und **9** unterschiedliche Methylresonanzen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, deren chemische Verschiebungen nur wenig vom Lösungsmittel abhängen. Die Verschiebungsdifferenzen der Methylsignale der *E*- und *Z*-Form zeigen bis etwa  $15^\circ\text{C}$  unterhalb der Koaleszenztemperatur kaum Temperaturabhängigkeit. Die um die Koaleszenztemperatur auftretenden Linienverbreiterungen lassen sich unter der Annahme raschen Austausches der chemischen Umgebungen der Methylprotonen rechnerisch befriedigend simulieren. Die bei den Hexapentaenen beobachteten Koaleszenzen können daher als rasche thermische *E-Z*-Isomerisierung gedeutet werden. Da die Verschiebungsdifferenzen der Methylsignale der geometrischen Isomeren von **8** und **9** nur gering sind, z. B. für **8** in Chlorbenzol 5.3 Hz bei  $34^\circ\text{C}$  und 100 MHz und Linienbreiten von ca. 0.5 Hz, sind die Fehler der aus der kompletten Linienformanalyse berechneten Aktivierungsparameter relativ groß. Die Aktivierungsentropien sind jedoch negativ und deuten auf eine gewisse sterische Hinderung der Substituenten im Übergangszustand hin. Die bei den Koaleszenztemperaturen  $T_c$  ermittelten  $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ -Werte dürften also etwas größer als die Aktivierungsenthalpien  $\Delta H_{T_c}^\ddagger$  sein. Die kinetischen Messungen mit den Verbindungen **7–9** wurden auch durch rasche Zersetzung der Kumulene oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  erschwert. Deshalb ist in Tab. 2 nur in einem Fall, bei dem die Zersetzung vernachlässigbar war, die aus der Linienformanalyse erhaltene Aktivierungsentropie

<sup>27)</sup> Dem von Herrn A. Skrzewski für einen Nicolet-Kleinrechner geschriebenen Programm liegt die Formel 15 einer Arbeit von G. Binsch, Topics in Stereochemistry, Vol. 3, S. 106, Interscience Publ., New York, London 1968, zugrunde.

und -enthalpie angegeben. Die geometrischen Isomeren der Verbindungen 8 und 9 liegen im thermischen Gleichgewicht in fast äquimolaren Mengen vor. Innerhalb der Meßgenauigkeit sind die Aktivierungsparameter für die Reaktionen  $E \rightarrow Z$  und  $Z \rightarrow E$  also gleich.

## Diskussion

Ein Vergleich des in der Gasphase gewonnenen Wertes (Tab. 2) der Rotationsbarriere des Dimethylbutatriens 4 mit den Werten der in Lösungsmitteln verschiedener Polarität (Tab. 2 und 5) gemessenen aryl- und alkylsubstituierten Butatriene 5 und 6 zeigt, daß Lösungsmittelleffekte innerhalb der Meßgenauigkeiten vernachlässigt werden können und daß Substituenteneffekte gering sind. Offenbar beeinflusst z. B. ein Phenylsubstituent Grund- und Übergangszustand der Rotation um die Kumulenenachse in ähnlicher Weise. Das kann allerdings auch daher rühren, daß die geminale *tert*-Butylgruppe die Phenylgruppe um mindestens  $30^\circ$  aus der für Resonanz mit den kumulierten Doppelbindungen optimalen Lage verdrillt<sup>28)</sup>, der Einfluß der Phenylgruppe also infolge sterischer Resonanzbehinderung gemildert ist. In Analogie zu den Butatrienen nehmen wir an, daß Lösungsmittel- und Substituenteneinflüsse auf die Rotationsbarrieren auch der Kumulene 7–9 in erster Näherung vernachlässigt werden können, die gemessenen Barrieren also mit den für die unsubstituierten Kumulene berechneten Werte der Tab. 1 verglichen werden können.

Hier fällt zunächst auf, daß nach *Hoffmann*<sup>2)</sup> (erweiterte Hückel-Methode) die Rotationsbarrieren mit zunehmender Anzahl kumulierter Doppelbindungen alternierend abnehmen sollten, nach allen anderen Rechnungen dagegen monoton (Tab. 1). Pentatetraen z. B. hätte nach *Hoffmann* eine tiefere Rotationsbarriere als das homologe Hexapentaen, nach *Dewar*<sup>1)</sup> jedoch eine höhere Barriere. Gemessen wird für das Pentatetraen 7 eine höhere Barriere als für das gleichsubstituierte Hexapentaen 9, in Übereinstimmung mit MINDO- und anderen Rechnungen. Die gemessenen Werte fallen mit zunehmender Kettenlänge etwas schneller ab als die MINDO-Rechnungen vorhersagen. Wählt man für das Resonanzintegral  $\beta$  der einfachen Hückel-Rechnungen von *Fischer*<sup>7)</sup> einen Wert  $160 \text{ kJmol}^{-1}$ , so erhält man bemerkenswert gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Barrieren.

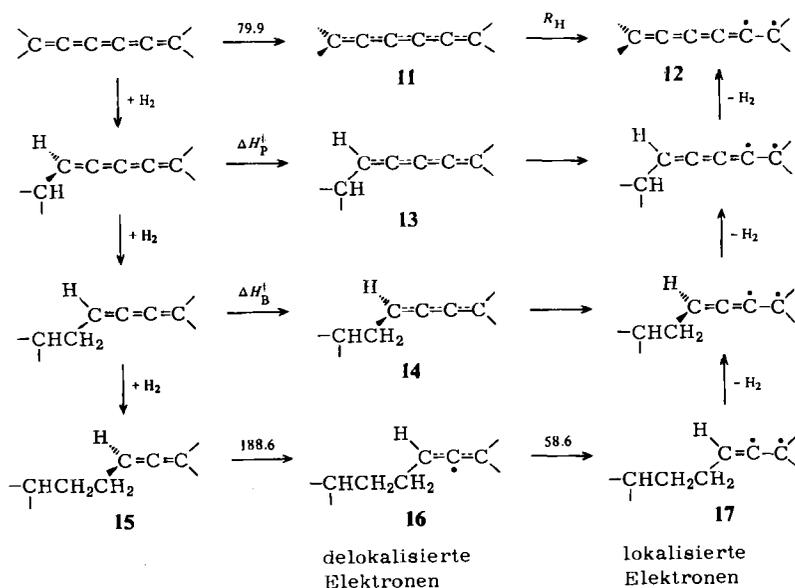
In allen Rechnungen wird angenommen, daß der Übergangszustand der Rotation um die Kumulenenachse sich vom Grundzustand durch Verdrillung eines Kumulenenendes um  $90^\circ$  unterscheidet. Der Übergangszustand ist unpolar – die Barriere wird daher von der Polarität des Lösungsmittels nicht beeinflusst – und vielleicht ein Singulettzustand<sup>12)</sup> – Zusatz von einem Moläquivalent eines paramagnetischen Verschiebungsreagenzes (Europiumkomplex) hat keinen meßbaren Einfluß auf die Barriere von 9.

Der Übergangszustand von Hexapentaen bestünde demgemäß aus zwei zueinander senkrechten resonanzstabilisierten<sup>29)</sup> Pentadienyl-Radikalen, deren Resonanzenergien sich nach den Schlußweisen von *v. Doering*<sup>30)</sup> und *Roth*<sup>18)</sup> über folgenden Kreisprozeß abschätzen lassen (Energien in  $\text{kJmol}^{-1}$ ):

<sup>28)</sup> *W. Runge, W. Kosbahn und J. Kroner*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **79**, 371 (1975).

<sup>29)</sup> *M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising*, Tetrahedron **11**, 96 (1960).

<sup>30)</sup> *W. von E. Doering und G. H. Beasley*, Tetrahedron **29**, 2231 (1973).



Die Energieänderungen bei den Hydrierungs- und Dehydrierungsschritten sollten sich in erster Näherung paarweise kompensieren. Für die Resonanzenergie des Allyl-Radikals von Allen im Übergangszustand (Energieunterschied von Struktur 16 mit delokalisiertem Elektron und der hypothetischen planaren Struktur 17 mit gleichen Bindungslängen wie 16, aber lokalisierten Elektronen) gibt Roth<sup>18)</sup> 58,6 kJmol<sup>-1</sup> an. Die Racemisierungsbarriere von Allen (Übergang 15 → 16) beträgt 188,6 kJmol<sup>-1</sup><sup>18)</sup>. Wählt man den für 9 in Nitrobenzol gemessenen Wert  $\Delta H_{380}^\ddagger = 79,9$  kJmol<sup>-1</sup> als Barriere der geometrischen Isomerisierung von Hexapentaen, so ergibt sich die Resonanzenergie  $R_H$  des Übergangszustandes dieses Kumulens (Energieunterschied zwischen 11 und 12) zu  $R_H = (188,6 + 58,6 - 79,9)$  kJmol<sup>-1</sup> = 167,3 kJmol<sup>-1</sup>. Dieser Wert wäre gleich der Resonanzenergie der beiden zueinander orthogonalen delokalisierten Pentadienyl-Radikale in 11. Pro Pentadienyl-Radikal hätte man also die Resonanzenergie 83,7 kJmol<sup>-1</sup>, in unerwartet guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für „echte“ Pentadienyl-Radikale (z. B.  $83,7 \pm 8$  kJmol<sup>-1</sup><sup>3)</sup> oder  $80,3 \pm 8$  kJmol<sup>-1</sup><sup>4)</sup>). Diese Übereinstimmung mag Zufall sein, denn in 11 liegen Pentadienyl-Radikale mit verkürzten Bindungen vor. Die mittleren Bindungen der Kumulenkette in 11 haben partiellen Dreifachbindungscharakter, wie man erkennt, wenn man sich die neun wichtigsten klassischen Grenzstrukturen von 11 aufschreibt. Zur Beurteilung der Daten müßte man wissen, wie sich eine Bindungsverkürzung im Pentadienyl-Radikal auf die Stabilisierung durch  $\pi$ -Elektronendelokalisation auswirkt.

Wir nehmen an, daß – ähnlich wie beim Allyl-Radikal<sup>31, 3, 4)</sup> – Substituenten den Wert von  $R_H$  nur wenig beeinflussen.

Der Übergangszustand 14 von Butatrien wäre durch Resonanz zweier zueinander orthogonaler verkürzter Allyl-Radikale stabilisiert. Die Rotationsbarriere  $\Delta H_B^\ddagger$  sollte

<sup>31)</sup> A. B. Trenwith, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **69**, 1737 (1973).

also etwa  $(188.6 + 58.6 - 2 \times 58.6) = 130 \text{ kJmol}^{-1}$  betragen, in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten (Tab. 2). Der Übergangszustand **13** von Pentatetraen schließlich wäre durch Resonanz eines verkürzten Pentadienyl-Radikals und eines kurzen Allyl-Radikals stabilisiert. Die Barriere  $\Delta H_p^\ddagger$  der Racemisierung des Pentatetraens **7** läßt sich also zu  $(188.6 + 58.6 - 58.6 - 83.7) \text{ kJmol}^{-1} = 104.9 \text{ kJmol}^{-1}$  abschätzen. Das Pentatetraen **7** sollte sich also in bei Raumtemperatur stabile Enantiomere spalten lassen. Hieran wird zur Zeit gearbeitet.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Förderungen dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JEOL-JNM-MH-100-Spektrometer, Tetramethylsilan als interner Standard,  $\delta$ -Skala. – IR-Spektren (KBr-Preßlinge): Perkin-Elmer IR-Spektrometer Modell 177. – UV-Spektren: In Cyclohexan, UVASOL, E. Merck, Zeiss Spektralphotometer PMQ-3. – Thermostat: Lauda, Typ WB-20 D. – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker HFX-90 Spektrometer. – Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel 60 PF<sub>254</sub>, E. Merck, Plattengröße 40 cm  $\times$  20 cm. – Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Kinetik:* Lösungen der reinen geometrischen Isomeren der Butatriene **5** bzw. **6** wurden auf 15–20 NMR-Röhrchen verteilt und zum gleichen Zeitpunkt in das Glycolbad eines Ultrathermostaten mit einer Temperaturkonstanz besser als  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  getaucht. Die Temperatur wurde mit einem nachgeichteten Thermoelement (absoluter Temperaturfehler  $0.1^\circ\text{C}$ ) gemessen. In gewissen Zeitabständen wurde jeweils ein NMR-Röhrchen aus dem Bad genommen, in Eiswasser sofort abgekühlt, und das Isomerenverhältnis durch Integration der CH<sub>3</sub>-Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gemessen. Im Falle von **5** wurde außerdem das Isomerenverhältnis durch Messungen der Extinktionen bei 330 nm bestimmt. Die NMR- und UV-Daten ergeben innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Geschwindigkeitskonstanten und zeigen, daß die Kinetik von der Konzentration des Butatriens unabhängig ist. Ebenso erhält man, ausgehend von der *E*- bzw. *Z*-Form der Butatriene, übereinstimmende Resultate.

*2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-diphenyl-octin-3,6-diol:* Zu 3.24 g (20 mmol) Pivalophenon<sup>32)</sup> und 1.95 g (50 mmol) Natriumamid in 30 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) werden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren 1.88 g (10 mmol) 1,2-Dibromethan in 10 ml HMPT getropft. Es wird 1 h bei  $0^\circ\text{C}$  und anschließend 24 h bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt, vorsichtig auf Eiswasser gegossen, mit 2 M HCl angesäuert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und der Rückstand in Ether gelöst. Die etherische Lösung wird mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Nach Verreiben mit 10 ml Methanol und Aufbewahren bei  $-25^\circ\text{C}$  erhält man 2.3 g (66%) vom Schmp.  $130-145^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>24)</sup>; Erweichen bei  $70-80^\circ\text{C}$ , erneutes Erstarren und Schmelzen bei  $140^\circ\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub>  $\delta = 1.06$ .

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (350.5) Ber. C 82.25 H 8.63 Gef. C 81.70 H 8.40

(*E*)- und (*Z*)-2,2,7,7-Tetramethyl-1,3,6,8-tetraphenyl-3,4,5-octatrien (**6**): Eine Lösung von 50 mg eines Gemisches der geometrischen Isomeren von **6**<sup>25)</sup> in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff/Aceton (3:1) wird auf eine Dickschichtplatte (s. o.) aufgetragen. Nach dem Trocknen wird unter Lichtausschluß 12–15 mal mit *n*-Pentan entwickelt, bis unter UV-Licht (245 nm) gerade eine Auftrennung in zwei Zonen zu beobachten ist. Die schneller laufende Zone enthält die *E*-Form. Nach Eluieren der mechanisch getrennten Zonen mit 30 ml Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform/

<sup>32)</sup> J. H. Ford, C. D. Thompson und C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2619 (1935).

Aceton (1:1:1) bei 24°C und Verdampfen des Lösungsmittels werden die Rückstände bei 24°C in der eben erforderlichen Menge Benzol gelöst. Nach Zugabe des vierfachen Volumens Pentan kristallisieren bei -25°C die reinen Isomeren.

*E-Form*: Derbe Prismen vom Schmp. 156°C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.14, CH<sub>2</sub> 2.93. - UV: λ<sub>max</sub> 332 nm (ε = 21300).

C<sub>36</sub>H<sub>36</sub> (468.7) Ber. C 92.26 H 7.74  
 E Gef. C 92.30 H 7.70  
 Z Gef. C 92.25 H 7.77

*Z-Form*: Verfilzte Nadeln vom Schmp. 172–173°C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.19, CH<sub>2</sub> 2.94. - UV: λ<sub>max</sub> 338 nm (ε = 18100), 243 (16000).

2,2,9,9-Tetramethyl-3,8-diphenyl-4,6-decadiin-3,8-diol (**10a**): Zu 11.7 g (0.30 mol) Natriumamid in 250 ml flüssigem Ammoniak werden bei -50°C unter Rühren langsam 8.2 g (0.07 mol) 1,4-Dichlor-2-butan und anschließend 21.6 g (0.13 mol) Pivalophenon<sup>32)</sup> getropft<sup>33)</sup>. Es wird weitere 2 h bei -50°C gerührt und 48 h bei dieser Temp. aufbewahrt. Nach Zugabe von 100 ml flüssigem Ammoniak wird unter Rühren bei -50°C mit 20 g Ammoniumchlorid zersetzt, das Lösungsmittel bei 24°C verdunstet und der Rückstand zweimal mit je 250 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird unter 250 ml kaltem Benzin (40–60°C) verrieben. Die sich ausscheidenden Kristalle werden abgesaugt, die Mutterlaugen eingeeengt und bei -25°C aufbewahrt. Man erhält insgesamt 17.9 g (72%), aus Benzol/Benzin Schmp. 205–218°C (Zers.) (Lit.<sup>24)</sup> 215°C). - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): CH<sub>3</sub> δ = 0.94, OH 6.20.

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (374.5) Ber. C 83.38 H 8.07 Gef. C 83.39 H 8.03

2,2,9,9-Tetramethyl-3,8-diphenyl-3,4,5,6,7-decapentaen<sup>24)</sup> (**8**): Eine Suspension von 5.7 g (30 mmol) wasserfreiem SnCl<sub>2</sub><sup>34)</sup> in 18 ml absol. Ether wird 1 h bei -40°C mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt<sup>26)</sup>. Dabei muß eine einheitliche Phase entstehen<sup>35)</sup>. Dieses Reagenz wird in einer Argonatmosphäre unter Lichtausschluß und Rühren in eine auf 0°C vorgekühlte Lösung von 5.61 g (15 mmol) **10a** in 36 ml absol. Ether gegeben. Man läßt 16–17 min ohne weitere Kühlung reagieren - längere Reaktionszeiten führen zu Zersetzungen - und gibt dann unter Schütteln in 250 ml 2 M NaOH von 5°C. Nach Zugabe von 250 ml Ether wird die organische Phase abgetrennt, zweimal mit 0.1 M NaOH gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. bei 24°C eingedampft. Der Rückstand wird mit 15 ml Pentan verrieben. Nach 3 h bei -25°C filtriert man 2.2 g (43%) gelbe Prismen ab, die in 200 ml Ether bei 24°C gelöst werden. Nach Zugabe von 600 ml Methanol wird bei 30°C bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingeeengt. Bei -25°C kristallisieren unter Argon innerhalb 5 h 1.8 g vom Schmp. 128°C (Lit.<sup>24)</sup> 128°C). Die Reinheit des Hexapentaens läßt sich dünnschichtchromatographisch gut auf Aluminiumoxid F<sub>254</sub> neutral, Typ T (E. Merck) mit Pentan als Laufmittel testen. Der Verlauf der Reduktion des Diols **10a** wird dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel mit Benzol als Laufmittel verfolgt.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.20 und 1.26 (Singulets etwa gleicher Intensitäten). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 30.42, C-CH<sub>3</sub> 38.21, Kumulen-C 138.82, 156.24. - UV: λ<sub>max</sub> 385 nm (ε = 25000), 335 (22700), 253 (51500), 224 (45200).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub> (340.5) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.77 H 8.34

2,2,9,9-Tetramethyl-3,8-diphenyl-3,5,7-decatrien: Aus den Mutterlaugen der Darstellung von **8** ließ sich säulenchromatographisch an Aluminiumoxid nach Brockmann (E. Merck) mit Benzin

<sup>33)</sup> J. B. Armitage, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1951, 44.

<sup>34)</sup> J. W. Williams in Organic Syntheses, Coll. Vol. III, S. 626, Wiley & Sons, London 1955.

<sup>35)</sup> H. Stephen, J. Chem. Soc. 127, 1874 (1925).

(40–60°C) als Laufmittel als schnellstlaufende Fraktion in geringen Mengen ein Trien abtrennen. Aus Aceton farblose Prismen vom Schmp. 213°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.02 (scharfes s, 18 H), Vinyl-H: AA'BB'-Spektrum um 5.72 (4H). Ein berechnetes Spektrum mit Δν = 43.2 Hz und  $J_{A,B} = J_{A',B'} = +10.5$ ,  $J_{A,B'} = J_{B,A'} = -0.5$ ,  $J_{B,B'} = +15.2$ ,  $J_{A,A'} = 0$  Hz stimmt mit dem beobachteten Spektrum nahezu überein. Demnach liegt ein *Z,E,Z*- oder *E,E,E*-Trien vor.

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub> (344.5) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.54 H 9.46 Molmasse 345 (MS)

2,2,9,9-Tetramethyl-1,3,8,10-tetraphenyl-4,6-decadiin-3,8-diol (**10b**): Analog **10a** aus 27 g (0.60 mol) Natriumamid in 700 ml Ammoniak, 18.45 g (0.15 mol) 1,4-Dichlor-2-butin, 71.4 g (0.30 mol) 2,2-Dimethyl-3-phenylpropiofenon<sup>25</sup> und Zersetzung mit 45 g Ammoniumchlorid. Nach Abdampfen des Ammoniaks bei 24°C wird der Rückstand mit 1.5 Liter Ether extrahiert. Nach Aufarbeitung (s. o.) wird das kristalline Rohprodukt mit 350 ml Benzin (40–60°C) verrieben. Nach 12 h bei –25°C wird abgesaugt. Aus den eingeeengten Mutterlaugen kristallisiert nach Zugabe von wenig Benzol weitere Substanz. Man erhält insgesamt 40.3 g (51%), aus Benzol/Benzin Schmp. 230–234°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): CH<sub>3</sub> δ = 0.82 und 0.75 (Singulets), CH<sub>2</sub> 2.72 und 2.69 (Singulets), OH 6.46.

C<sub>38</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (526.7) Ber. C 86.65 H 7.27 Gef. C 86.41 H 7.24

2,2,9,9-Tetramethyl-1,3,8,10-tetraphenyl-3,4,5,6,7-decapentaen (**9**): Analog **8** aus 2.5 g (13 mmol) SnCl<sub>2</sub> in 18 ml absol. Ether und 2.63 g (5 mmol) **10b** in 200 ml absol. Ether. Nach Zugabe des SnCl<sub>2</sub>/HCl-Reagenzes wird 6 h unter Lichtausschluß gerührt. Bei –25°C kristallisieren aus der gelben Lösung 0.9 g des Kumulens **9**, die mit kaltem Methanol/Wasser (1:1) und Ether/Benzin (1:1) sorgfältig gewaschen werden. Die Mutterlaugen werden unter Schütteln in 250 ml 2 M NaOH von 5°C gegossen. Es wird mit Ether ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand wird in 10 ml Ether verrieben. Man bewahrt 5 h bei –25°C und erhält weitere 0.4 g gelbe Kristalle, Gesamtausb. 53%. Aus Benzol/Pentan Schmp. 156°C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 1.20 und 1.15 (Singulets etwa gleicher Intensitäten), CH<sub>2</sub> 2.92 und 2.89. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 28.14, C–CH<sub>3</sub> 42.44, CH<sub>2</sub> 48.16, Kumulene-C 157.21, 138.88, 138.49. – UV: λ<sub>max</sub> 385 (ε = 26100), 337 (21300), 257 (55300), 225 (43700).

C<sub>38</sub>H<sub>36</sub> (492.7) Ber. C 92.64 H 7.36 Gef. C 92.38 H 7.43

[534/76]