

Alkine und Cumulene, XVIII<sup>1)</sup>

## Zur Acetylen-Oligomerisierung nach *Nieuwland*: Struktur der Tetrameren

Henning Hopf\*, Ludwig Eisenhuth, Verena Lehne und Ludger Ernst<sup>2)</sup>Institut für Organische Chemie – Technische Universität Braunschweig,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 29. August 1985

### Alkynes and Cumulenes, XVIII<sup>1)</sup>

#### On the *Nieuwland* Acetylene Oligomerization: Structure of the Tetramers

The tetramers formed during the *Nieuwland* acetylene oligomerization are shown to be (*E*- and (*Z*)-1,3,7-octatrien-5-yne [(*E*)- and (*Z*)-5] by their <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra as well as by chemical structure proof.

Die katalytische Dimerisierung von Acetylen (**1**) in salzsaurer Lösung in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid, Kupferpulver und Ammoniumchlorid, die sogenannte *Nieuwland*-Reaktion<sup>3)</sup>, diente bis in die 60er Jahre zur Gewinnung von Monovinylacetylen (**2**, Butenin). Die Bedeutung dieser großtechnisch durchgeführten Reaktion beruhte auf der Hydrochlorierung von **2** zu 2-Chlor-1,3-butadien (Chloropren) und dessen Polymerisation zu Polychloropren (Neopren, Baypren)<sup>4)</sup>. An die Stelle von **2** als Ausgangsmaterial für Chloropren ist inzwischen das preiswertere 1,3-Butadien getreten<sup>4,5)</sup>.

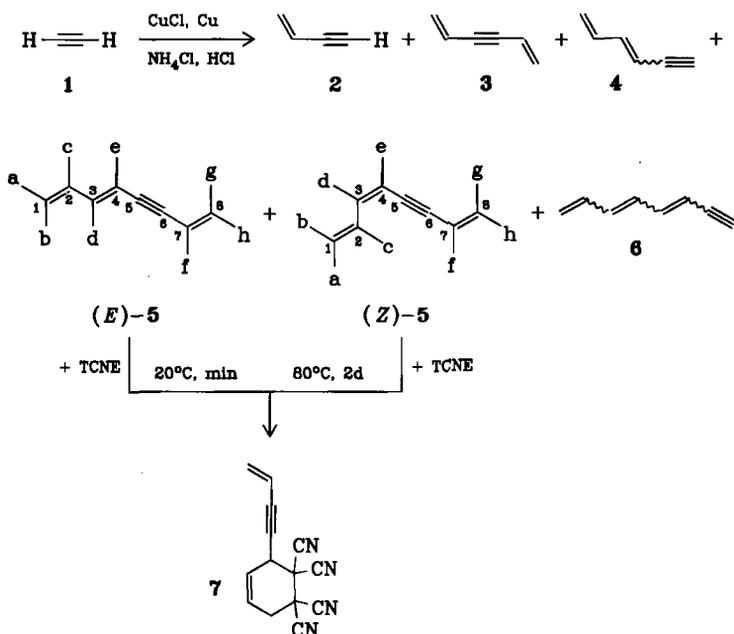
Bereits in ihrer klassischen Arbeit aus dem Jahre 1931 beschrieben *Nieuwland* und Mitarbb.<sup>6)</sup> auch die Bildung eines Acetylen-trimeren, 1,5-Hexadien-3-in (**3**, Divinylacetylen) und diskutierten ein Tetrameres, dem sie die Struktur von „1,5,7-Octatrien-3-in“ (korrekte IUPAC-Bezeichnung 1,3,7-Octatrien-5-in, s. u.) zuschrieben. Der Strukturvorschlag gründete sich auf die Totalhydrierung zu *n*-Octan sowie mechanistische Überlegungen.

Erste spektroskopische Untersuchungen über die in der *Nieuwland*-Reaktion gebildeten hochungesättigten Kohlenwasserstoffe stammen von *Georgieff* und Mitarbb.<sup>7)</sup>, denen neben einer vollständigen Trennung von **2**, **3** und zweier Tetramerer (s. u.) auch der Nachweis von 1,3-Hexadien-5-in (**4**) im Produktgemisch gelang. Bei den Tetrameren soll es sich um 1,3,7-Octatrien-5-in (**5**) und 1,3,5-Octatrien-7-in (**6**) handeln. Aus heutiger Sicht erscheint die Strukturzuordnung des nur verunreinigt erhaltenen **6** fragwürdig, wohingegen die für **5**, das vermutlich dem *Nieuwlandschen* Tetrameren entspricht, registrierten Schwingungs-, Elektronen- und Massenspektren mit dem Strukturvorschlag übereinstimmen.

Sowohl **4** als auch **5** können *E/Z*-Isomere bilden. Während (*E*)- und (*Z*)-**4** von *Ben-Efraim* und *Sondheim* getrennt und charakterisiert werden konnten<sup>8)</sup>, existieren Untersuchungen vergleichbarer Qualität<sup>9)</sup> über die Acetylen-tetrameren u. W. bislang nicht.

In der vorliegenden Arbeit werden die Konfigurationen von (*E*)- und (*Z*)-**5** anhand der vollständigen NMR-Daten sowie eines chemischen Strukturbeweises erstmalig zweifelsfrei ermittelt. Schwingungs- und Elektronenspektren analytisch reiner Proben der C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffe wurden erneut vermessen.

Die Acetylen-Oligomerisierung wurde nach Originalvorschrift durchgeführt<sup>6)</sup> und die bis 150°C destillierende Fraktion gaschromatographisch in drei Hauptkomponenten zerlegt: 90% **3**, 3% (*Z*)- und 6% (*E*)-**5** (relative Retentionszeiten 0.4:0.8:1.0).



Die <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren (300 MHz) der beiden Diastereomeren ließen sich durch zweidimensionale homonucleare Verschiebungskorrelationen<sup>10)</sup> zuordnen und wurden anschließend iterativ mit LAOCN 3<sup>11)</sup> analysiert (Tab. 1). Die Vorzeichen der Fernkopplungen ergaben sich nicht aus der Analyse und wurden daher, wo angebracht, in Analogie zu 1,3-Butadien<sup>12)</sup> angenommen und sonst offengelassen. Für die Interpretation der <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektren wurden Substituenteninkremente durch Vergleich der Daten von Ethen<sup>13a)</sup> und **2**<sup>14)</sup> gebildet. Die Übertragung dieser Inkremente auf die chemischen Verschiebungen des 1,3-Butadiens<sup>13b)</sup> erlaubte zusammen mit den Signalmultiplizitäten aus den off-resonance-Entkopplungen die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 1), die für (*E*)-**5** durch heteronucleare 2D-Verschiebungskorrelation bestätigt wurde. Die Resonanzen der acetylenischen Kohlenstoffatome konnten nicht spezifisch zugeordnet werden.

Die Konfiguration der 3,4-Doppelbindung in (*E*)- und (*Z*)-**5** folgt aus der Größe von <sup>3</sup>*J*<sub>de</sub> = 15.6 und 10.5 Hz. Sie gibt sich auch durch den deutlich größeren Wert von <sup>5</sup>*J*<sub>ae</sub> in (*Z*)-**5** (<sup>5</sup>*J*<sub>tt</sub> = 1.6 Hz) relativ zu (*E*)-**5** (<sup>5</sup>*J*<sub>ct</sub> = 0.8 Hz) zu erkennen. Dieses relative Größenverhältnis von <sup>5</sup>*J*<sub>tt</sub> und <sup>5</sup>*J*<sub>ct</sub> ist von 1,3-Butadien bekannt<sup>12)</sup>. Die Konfiguration hat einen deutlichen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen von H<sub>d</sub>, H<sub>e</sub> und besonders von H<sub>c</sub>. Durch die Konfigurationsumkehr von *E* nach *Z* werden H<sub>d</sub> und H<sub>e</sub> um 0.20 bzw. 0.15 ppm abgeschirmt, während H<sub>c</sub> um 0.50 ppm entschirmt wird. Ähnliche Verschiebungsveränderungen wie für H<sub>d</sub> und H<sub>e</sub> im Verbindungspaar (*E*)/(*Z*)-**5** ergeben sich für 9-H und 10-H bei einem Vergleich des Analogenspaars (*9E*)- und (*9Z*)-9,13-Bisnorretinal<sup>15)</sup>. Die deutliche Tiefeldverschiebung des Signals von H<sub>c</sub> in (*Z*)-**5** ist durch die magnetische Anisotropie der Dreifachbindung<sup>16)</sup> bedingt, die in Bereichen senkrecht zur Achse der Dreifachbindung ent-

schirmend wirkt<sup>17)</sup>. Im <sup>13</sup>C-Spektrum von (*Z*)-**5** beobachtet man geringfügige Hochfeldverschiebungen der Signale der Kohlenstoffatome 2, 3 und 4, wie sie für die *Z*-Konfiguration erwartet werden<sup>18)</sup>. Die Verschiebungsänderungen der acetylenischen Kohlenstoffatome können wegen der unklaren Zuordnungen nicht diskutiert werden.

Tab. 1. <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>a)</sup> von (*E*)- und (*Z*)-1,3,7-Octatrien-5-in [(*E*)- und (*Z*)-**5**]

<sup>13</sup> C-NMR <sup>b)</sup>	( <i>E</i> )-	( <i>Z</i> )- <b>5</b>	( <i>E</i> )-	( <i>Z</i> )- <b>5</b>
C-1	119.8 t	120.4 t	C-5	{ 89.2 s
C-2	136.2 d	134.1 d	C-6	{ 91.1 s
C-3	142.3 d	140.4 d	C-7	117.3 d
C-4	111.8 d	109.8 d	C-8	126.6 t
				{ 87.0 s
				{ 94.5 s
				117.3 d
				126.7 t

<sup>1</sup> H-NMR <sup>c)</sup>	( <i>E</i> )-	( <i>Z</i> )- <b>5</b>	( <i>E</i> )-	( <i>Z</i> )- <b>5</b>
H <sub>a</sub>	5.197	5.293	H <sub>e</sub>	5.74
H <sub>b</sub>	5.314	5.388	H <sub>f</sub>	5.934
H <sub>c</sub>	6.384	6.883	H <sub>g</sub>	5.641
H <sub>d</sub>	6.597	6.399	H <sub>h</sub>	5.482
J <sub>ab</sub>	1.5	1.6	J <sub>ce</sub>	-0.8
J <sub>ac</sub>	10.1	10.2	J <sub>de</sub>	15.6
J <sub>bc</sub>	16.9	17.1	J <sub>df</sub>	0.7
J <sub>ad</sub>	-0.8	-0.9	J <sub>ef</sub>	2.3
J <sub>bd</sub>	-0.9	-0.9	J <sub>eg</sub>	0.5
J <sub>cd</sub>	10.8	11.1	J <sub>fg</sub>	17.5
J <sub>ac</sub>	0.8	1.6	J <sub>fh</sub>	11.2
J <sub>bc</sub>	0.8	0.8	J <sub>gh</sub>	2.0
				2.0

<sup>a)</sup> Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>; <sup>1</sup>H: 300 MHz, TMS interner Standard; <sup>13</sup>C: 75 MHz, CDCl<sub>3</sub> als Standard (δ = 77.05). — <sup>b)</sup> Chemische Verschiebungen und off-resonance-Multiplizitäten. — <sup>c)</sup> Chemische Verschiebungen (oben) und Kopplungskonstanten (unten, Hz).

Die spektroskopische Konfigurationszuordnung der beiden Isomeren wird durch ein Cycloadditionsexperiment gesichert: Während (*E*)-**5** bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur mit TCNE quantitativ zu dem Addukt **7** reagiert hat, sind für die gleiche Reaktion von (*Z*)-**5** drastische Bedingungen erforderlich (Schema). Daß *E*-Diene in der Diels-Alder-Reaktion rascher reagieren als ihre *Z*-Isomeren, gehört bekanntlich zu den charakteristischen Merkmalen dieser Reaktion<sup>19)</sup>.

Abschließend sei erwähnt, daß die Acetylen-Oligomerisierung mit dem *Nieuwland*-Katalysatorsystem auf der C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Stufe nicht stehenbleibt: Werden die schwerflüchtigen Fraktionen über Platin totalhydriert, lassen sich im analytischen Gaschromatogramm der Hydriergemische durch Vergleich mit den authentischen Proben alle geradzahigen *n*-Alkane bis Tetradecan nachweisen. Aus **1** hat sich also mindestens ein heptamerer Kohlenwasserstoff gebildet<sup>20)</sup>.

Wir danken der *Studienstiftung des deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium (für L. Eisenhuth) und dem *Fonds der chemischen Industrie* für die stete Unterstützung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

**Acetylen-Oligomerisierung nach Nieuwland<sup>6)</sup>:** Ein Gemisch aus 250 g Kupfer(I)-chlorid, 98 g Ammoniumchlorid, 25 g feinem Kupferpulver sowie 7.5 g 37proz. Salzsäure und 100 ml Wasser wurde unter N<sub>2</sub> und kräftigem Rühren 24 h auf 100°C erhitzt. Danach ließ man die Katalysatorsuspension auf Raumtemp. abkühlen und leitete bis zur Sättigung Acetylen ein, das zur Reinigung vorher durch Wasser, Schwefelsäure und eine Pyrogallol-Lösung geleitet worden war. Die Reaktionsmischung, die sich bei der Acetylen-Absorption (ca. 25 g, 1.04 mol) leicht erwärmt hatte (30–40°C), blieb anschließend 7 d bei Raumtemp. gut verschlossen stehen. Zur Aufarbeitung wurden die flüchtigeren Komponenten unter N<sub>2</sub> aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert, wobei am Ende bis auf 150°C erhitzt wurde. Das von mitgerissenem Wasser befreite Destillat (ca. 20 g, 80%) wurde gaschromatographisch (6 m 20% DEGS, 70°C) fraktioniert (s. Hauptteil).

**Spektroskopische Daten von (E)-1,3,7-Octatrien-5-in [(E)-5]:** <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: s. Hauptteil. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3094 (m), 3034 (m), 3012 (m), 1620 (s), 1605 (m), 998 (s) und 908 cm<sup>-1</sup> (s). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> = 299 (ε = 28100), 283 (28800), 273 (21300), 213 nm (11900). – MS (70 eV): m/z (%) = 104 (M<sup>+</sup>, 93), 103 (93), 78 (100), 77 (72), 63 (26), 51 (42).

**Spektroskopische Daten von (Z)-1,3,7-Octatrien-5-in [(Z)-5]:** <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: s. Hauptteil. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3092 (m), 3032 (m), 3014 (s), 1617 (m), 1604 (s), 998 (s) und 912 cm<sup>-1</sup> (s). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> = 299 (ε = 19700), 283 (22800), 273 (18400), 217 nm (14900). – MS (70 eV): m/z (%) = 104 (M<sup>+</sup>, 93), 103 (93), 78 (100), 77 (72), 63 (26), 51 (48).

**TCNE-Addition an (Z)-5:** Zu 30 mg (0.29 mmol) (Z)-5 in 2 ml absol. Benzol wurden in einem NMR-Rohr 51 mg (0.040 mol) Tetracyanethylen (TCNE) gegeben. Wie periodisch aufgenommene Spektren zeigten, setzte die Addition bei 55°C ein und war nach 2 d bei 80°C beendet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels anfallende Feststoff wurde aus Benzol umkristallisiert: 58 mg (86%) 3-(3-Buten-1-ynyl)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (7), farblose Nadeln, Schmp. 144°C. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 6.00–5.50 (m, 5H, CH=CH), 4.25 (m, 1H, CH) und 3.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>). – IR (KBr): 3055 (w), 2966 (m), 2932 (w), 2880 (s), 2250 (w), 1650 (m), 1602 (m), 1067 (s), 950 (s) und 938 cm<sup>-1</sup> (m). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> = 233 (ε = 11700), 222 nm (13600).

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (232.2) Ber. C 72.40 H 3.47 N 24.13 Gef. C 72.17 H 4.00 N 23.97

Die TCNE-Addition an (E)-5 lieferte nach wenigen min bei Raumtemp. das gleiche Cycloaddukt mit 93% Ausbeute.

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: H. Hopf, H. Siegel und L. Eisenhuth, Chem. Ber. **118**, 597 (1985).

<sup>2)</sup> Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim.

<sup>3)</sup> Zusammenfassung: H. Neunhoeffer und W. K. Franke in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1 d, S. 625ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1972.

<sup>4)</sup> K. Weissermel und H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, S. 96ff., Verlag Chemie, Weinheim 1976.

<sup>5)</sup> P. R. Johnson in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 5, S. 773ff., J. Wiley & Sons, New York 1979.

<sup>6)</sup> J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing und A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4197 (1931).

<sup>7)</sup> K. K. Georgieff, W. T. Cave und K. G. Blaikie, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5494 (1954).

<sup>8)</sup> D. A. Ben-Efraim und F. Sondheimer, Tetrahedron **25**, 2837 (1969); vgl. J. H. van Boom, L. Brandsma und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **85**, 952 (1966).

<sup>9)</sup> Der Mechanismus der Dimerisierung von 2 zu 1,3,7-Octatrien-5-in (5) ist in neuerer Zeit zwar sorgfältig studiert worden, jedoch wurde die Konfiguration der Acetylentetrameren nicht bestimmt: N. G. Karapetjan, A. N. Ljubimova, L. N. Safarian, Yu. S. Sahakian und A. S. Tarkhanian, Arm. Khim. Zh. **28**, 747 (1975) [Chem. Abstr. **84**, 30294a (1976)].

- <sup>10)</sup> Siehe z. B. A. Bax und R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **44**, 542 (1981).
- <sup>11)</sup> A. A. Bothner-By und S. Castellano, *Quantum Chemistry Program Exchange* **111** (1967).
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> R. T. Hobgood und J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectrosc.* **12**, 76 (1964). — <sup>12b)</sup> A. L. Segré, L. Zetta und A. di Corato, *J. Mol. Spectrosc.* **32**, 296 (1969).
- <sup>13)</sup> W. Bremser, L. Ernst, B. Franke, R. Gerhards und A. Hardt, *Carbon-13 NMR Spectral Data*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1981. — <sup>13a)</sup> Spektrum Nr. 4819. — <sup>13b)</sup> Spektrum Nr. 4824.
- <sup>14)</sup> Unveröffentlichte Erweiterung von Lit.<sup>13)</sup>, Spektrum Nr. 35329.
- <sup>15)</sup> A. D. Broek, J. M. L. Courtin, J. R. Mellema, J. Lugtenburg, K. Nicolay, K. Dijkstra und R. Kaptein, *Org. Magn. Reson.* **19**, 105 (1982).
- <sup>16)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 78, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- <sup>17)</sup> F. B. Mallory und M. B. Baker, *J. Org. Chem.* **49**, 1323 (1984).
- <sup>18)</sup> H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, S. 115ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- <sup>19)</sup> Zusammenfassung: H. Wollweber in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/1c, S. 1016ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- <sup>20)</sup> H. Hopf und V. Schüll, unveröffentlicht.

[201/85]