

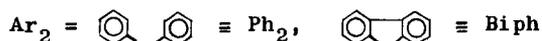
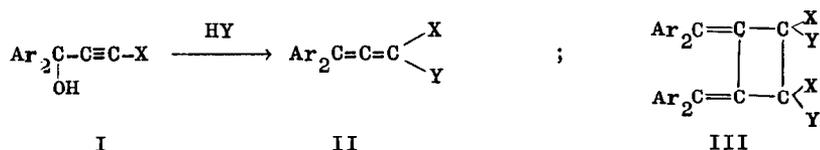
DARSTELLUNG VON 1,1-DIARYL-HALOGEN-ALLENEN

Herbert Kollmar und Herbert Fischer

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg

(Received in Germany 4 July 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

Wir fanden, daß sich Allene II in einfacher Weise durch Rühren der Propinole I in Äther mit wäßriger Halogenwasserstoffsäure gewinnen lassen:



a: X = H; Y = Cl, Br, I

b: X = Br; Y = Cl, Br, I

Die Darstellung IIa entsprechender Alkyl-halogen-allene aus den Propinolen mit SOCl_2 (1) bzw. PBr_3 (2) oder mit Halogenwasserstoffsäure in Gegenwart von Kupfer-I-halogenid (3) ist schon länger bekannt. 1,1-Diaryl-halogen-allene IIa dagegen sind wenig bekannt, obgleich über Versuche zu ihrer Darstellung schon verschiedentlich berichtet wurde: Nach Martinet und Doupeux (4) soll IIa ($\text{Ar}_2 = \text{Ph}_2$, Y = Br) eine schnell dimerisierende Verbindung vom Schmelzpunkt $67-69^\circ$ sein, während das entsprechende Chlor-allen (5) nicht isoliert werden konnte. Bei den als Biphenylen-brom-allen (6), bzw. Biphenylen-chlor-allen (7) beschriebenen Verbindungen handelt es sich offenbar (8) um die Dimeren III. Schließlich müssen noch die von Roedig und Niedenbrück (9) aus den Trichlorpropenen durch HCl-Abspaltung dargestellten 1,1-Bis-(p-halogen-phenyl)-3,3-dichlor-allene erwähnt werden. Das 1,1-Diphenyl-3,3-dichlor-allen konnte dabei nicht gefaßt werden.

Die von uns dargestellten Allene II sind in der Tabelle zusammengestellt:

TABELLE

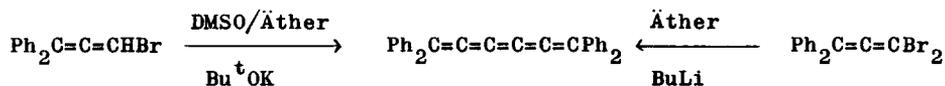
Dargestellte 1,1-Diaryl-halogen-allene

Allen	Ausbeute (%)	Fp °C	Analyse	Gef. Ber.	λ_{\max} [nm] (log ϵ) (Methanol)	Beständigkeit bei 20°C	
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	35	58-60	C 79.6 79.5	H 5.2 4.9	Cl 15.0 15.6	267 (4.10)	dimerisiert schnell
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$	68	82-83	C 66.5 66.4	H 4.1 4.1	Br 30.2 29.5	281 (4.15)	beständig
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{I} \end{smallmatrix}$	40	83-84	C 56.6 56.6	H 3.6 3.5	I 38.5 39.9	301 (4.18)	langsame Zersetzung
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$	45	82-84	C 59.10 58.9	H 3.4 3.3		283 (4.19)	langsame Zersetzung
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$	82	102-103	C 51.9 51.4	H 2.9 2.9	Br 46.4 45.7	290 (4.24)	beständig
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{I} \end{smallmatrix}$	20	83 (Zers.)	C 47.4 45.4	H 3.0 2.5		297 (4.21)	Verkohlung unter I_2^- - Abspaltung
$\text{BiphC}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	-	nur in Lösung				312 301	aus der Lösung nur Dimeres erhältlich
$\text{BiphC}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$	-	nur in Lösung				317 308	aus der Lösung nur Dimeres erhältlich
$\text{BiphC}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{I} \end{smallmatrix}$	20	100 (Zers.)	C 57.4 57.0	H 2.9 2.8		326 (4.26) 290 (4.09)	langsame Zersetzung
$\text{BiphC}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$	30	130-140 (Zers.)	C 52.5 51.7	H 2.5 2.3	Br 45.1 46.0	322 (4.32) 284 (4.28)	beständig
Zum Vergleich:							
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ [Lit. (10)]						255 (4.07)	

Die Konstitution der Allene folgt aus den IR-Spektren (starke bis sehr starke Bande bei 1920 bis 1940 cm^{-1}), Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und (bei IIa) NMR-Spektren.

Bei den UV-Spektren der Diphenyl-halogen-allene fällt die bathochrome Verschiebung auf, die die Halogene bewirken. Dies ist insofern bemerkenswert als die Halogene nicht direkt am Chromophor, dem 1,1-Diphenyl-äthylen-system, gebunden sind. Dagegen beobachtet man eine viel kleinere Verschiebung bei den 1,1-Diphenyl-halogen-äthylenen (11), bei denen Halogen direkt am Chromophor sitzt. Wir schließen daraus auf eine hyperkonjugative Wechselwirkung der Halogene mit dem Chromophor bei den Allenen.

Bei der Umsetzung des 1,1-Diphenyl-3-brom-allens mit Kalium-tert.-butylat in DMSO/Äther bildet sich erwartungsgemäß (12) Tetraphenyl-hexapentaen (26 % Ausbeute, UV-spektroskopisch bestimmt), das man auch erhält, wenn man das entsprechende Dibrom-allen mit Butyl-lithium in Äther bei Raumtemperatur behandelt (11 % Ausbeute). 1,1-Diphenyl-3-brom-3-lithium-allen konnten wir dabei auch bei -80° in THF nicht nachweisen:



Aus 1,1-Diphenyl-3-jod-allen erhielten wir mit HI in Aceton in 36-proz. Ausbeute ein cis-trans-Gemisch von 1,1,6,6-Tetraphenyl-hexatrien (13). Dieses kann auch direkt aus dem entsprechenden Propinol Ia: mit HI in Aceton dargestellt werden (34 % Ausbeute). Beim Biphenylen-propinol beträgt die Ausbeute an 1,1,6,6-Bis-(biphenylen)-hexatrien sogar 52 %, das ein 1:1-Gemisch der cis- und trans-Verbindung darstellt (13). Das Auftreten der thermodynamisch instabileren cis-Verbindungen veranlaßt uns zur Annahme eines cyclischen Zwischenprodukts bzw. Übergangszustands. Da die Reaktion offenbar über das Jod-allen verläuft, liegt es nahe, Dimere der Art III als Zwischenstufe anzunehmen.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Allene: 0.01 Mol Propinol I wurden in 70 ccm Äther gelöst und 2 Stunden mit 25 ccm Wasser und 25 ccm konz.

wäßriger Halogenwasserstoffsäure kräftig gerührt. Danach wurde die ätherische Phase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und mit K_2CO_3 getrocknet. Die weitere Aufarbeitung richtete sich nach der Stabilität und Reinheit des erhaltenen Produkts. Im günstigsten Fall ließen sich die Allene durch Umkristallisieren aus Methanol oder Benzin rein erhalten. Meist war jedoch eine chromatographische Reinigung erforderlich ($Al_2O_3 + 8\% H_2O$, Benzin vom Sdp. 50–60°).

Darstellung der Hexatriene: 0.01 Mol Propinol Ia wurden in 30 ccm Aceton und 3 ccm konz. wäßriger HI 90 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten konnten die schon fast reinen Hexatriene abgesaugt werden.

LITERATUR

1. S.R.Landor und R.Taylor-Smith, Proc.Chem.Soc., 154 (1959).
2. F.Bohlmann und K.Kieslich, Chem.Ber. 87, 1363 (1954).
3. S.R.Landor, A.N.Patel, P.F.Whiter u. P.M.Greaves, J.Chem.Soc. 1966 (C),1223
4. P.Martinet und H.Doupeux, Compt.Rend. (C), 261, 2498 (1965).
5. H.Doupeux und P.Martinet, Compt.Rend. (C), 262, 588 (1966).
6. H.Tani und F.Toda, Bull.Chem.Soc.Japan, 37, 470 (1964).
7. G.F.Hennion und B.R.Fleck, J.Amer.Chem.Soc., 77, 3253 (1955).
8. T.Nagase, Bull.Chem.Soc.Japan, 34, 129 (1961).
9. A.Roedig und H.Niedenbrück, Chem.Ber. 90, 673 (1955).
10. W.M.Jones, M.H.Grasley und W.S.Brey Jr., J.Amer.Chem.Soc., 85, 2754 (1963)
11. J.G.Pritchard und A.A.Bothner-By, J.Phys.Chem., 64, 1271 (1960).
12. D.Hartzler, J.Amer.Chem.Soc., 88, 3155 (1966).
13. R.Kuhn und H.Fischer, Chem.Ber., 93, 2285 (1960).