

ELEKTROPHILE ADDITION AN ACETYLENE (1)

H. Fischer und H. Fischer

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Germany

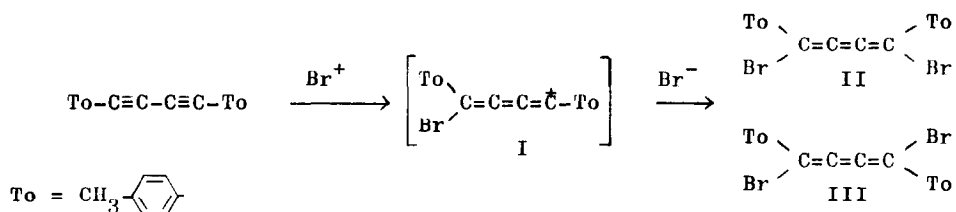
(Received in Germany 16 December 1968; received in UK for publication 24 December 1968)

Bei der Umsetzung von Diphenyldiacetylen mit 1 Mol Brom erhielt Straus (2) ein gelbes Dibromid, dem er die Konstitution eines 1,4-Diphenyl-1,4-dibrombutatriens zuschrieb. Schlubach und Trautschold (3) haben diese Versuche 50 Jahre später wiederholt und kamen zum gleichen Ergebnis. Der Vergleich des UV-Spektrums dieses Dibromids^{*)} [Fp. 136-137°; UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 402 (4.68), 385 (4.56), 357 (4.32), 305 (3.72), 251 (4.11) nm (log ε); IR-Spektrum: keine Absorption um 2035/cm] mit dem Spektrum von 1,4-Diphenylbutatrien [Fp. 135-145° (Zers.); UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 382 (4.75), 364 (4.67), 319 (3.97), 257 (4.08), 250 (4.27) nm (log ε); dargestellt in üblicher Weise (4) durch Reduktion von 1,4-Diphenylbutin-1,4-diol] bestätigt die Richtigkeit des Straus'schen Strukturvorschlags. Straus war somit der erste, der ein Kumulen mit mehr als 2 kumulierten Doppelbindungen in Händen hatte. Nach unseren Untersuchungen handelt es sich um das trans-Diphenyl-dibrombutatrien, während wir die Konfiguration des 1,4-Diphenylbutatriens noch nicht festlegen konnten.

Wir haben die Bromierung von Di-p-tolyl-diacetylen zu Di-p-tolyl-dibrombutatrien genauer untersucht (die CH₃-Gruppen sollten zur besseren NMR-spektroskopischen Identifizierung dienen). Die Bromierungen wurden im Dunkeln unter Ausschluss von Peroxiden bei 0-10° ausgeführt. In allen untersuchten Lösungsmitteln beobachteten wir nur eine geringe Stereoselektivität. Das

*) Alle in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen ergaben stimmende CH- und Halogen-Analysen.

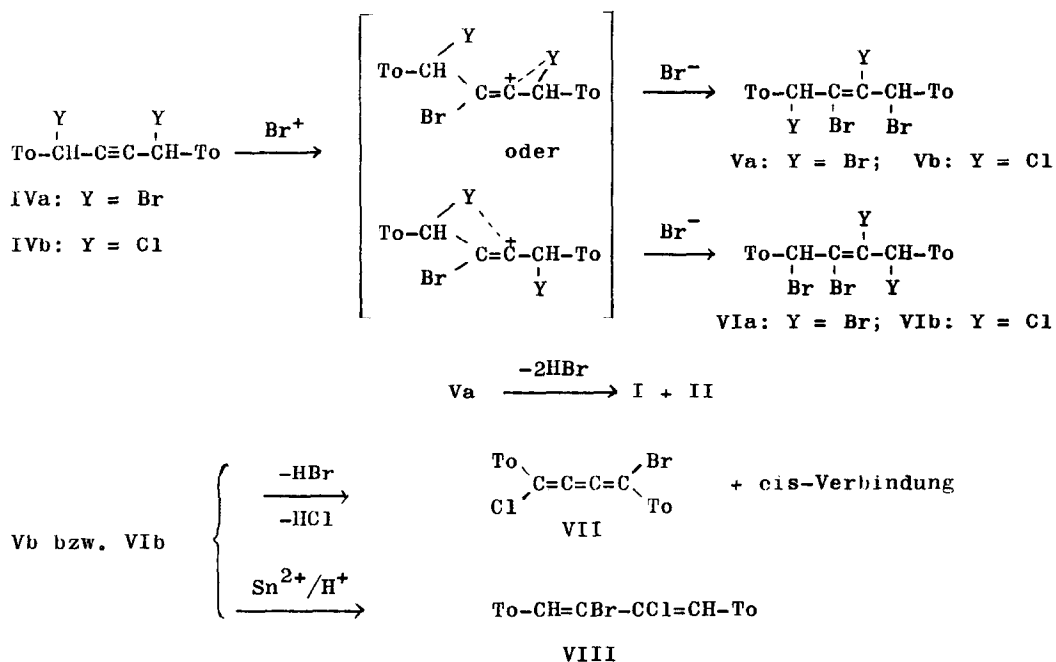
Verhältnis von cis-Dibrombutatrien II zu trans-Dibrombutatrien III betrug in Alkohol/Benzol (4:1) 2.8, in Methylenchlorid 2.3 und in Eisessig/Benzol (4:1) 1.4. Wir nehmen daher als Übergangszustand eine dem Carboniumion I nahestehende Struktur an, welche für keines der beiden Stereoisomeren II und III eine bevorzugte Bildung erwarten lässt:



II und III liessen sich durch Chromatographie an Kieselgel trennen. Das langsamer wandernde Isomere besitzt im IR-Spektrum eine deutliche Bande bei 2035/cm, die für Butatriene mit Dipolmoment charakteristisch ist (4). Im Spektrum des schneller wandernden Isomeren fehlt diese Bande. Dieses muss daher die trans-Verbindung III sein. Auch im Bereich um 1260/cm und 565/cm unterscheiden sich die beiden Isomeren erheblich. Dagegen sind die NMR-Spektren bei 100 MHz praktisch identisch. Die trans-Verbindung hat den höheren Schmelzpunkt und die höhere Extinktion im UV-Spektrum [II: Fp. 120-121⁰; UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 412 (4.57), 394 (4.50), 305 (3.63), 266 (4.33), 259 (4.31), 2.44 (4.25) nm (log ε); III: Fp. 151-152⁰; UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 412 (4.72), 393 (4.59), 309 (3.64), 258 (4.05) nm (log ε)]. Die Gesamtausbeute an Dibrombutatrien betrug etwa 5 %.

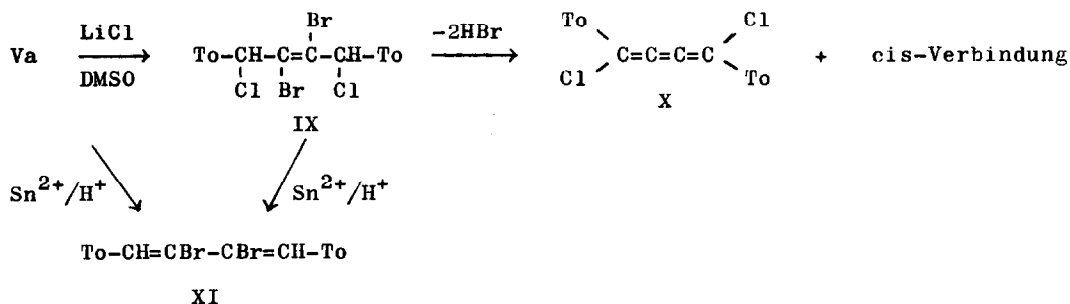
Wir konnten das Stereoisomerenmisch II und III noch auf einem anderen Weg darstellen: Die Bromierung des Di-p-tolyl-dibrom-butins IVa (Fp. 128-129⁰; Konfiguration unbekannt) liefert das Tetrabrom-buten Va (Fp. 167-168⁰; 50 % Ausbeute). Aus diesem erhielten wir nach Eliminierung von 2 Mol HBr (mit alkohol. KOH in Dimethylformamid) ein Gemisch der beiden Isomeren II und III im Verhältnis 1.2 (45 % Ausbeute). Überraschenderweise entsteht bei der Bromierung des Di-p-tolyl-dichlor-butins IVb (Fp. 137-138⁰; Konfiguration unbekannt) ein Dibrom-dichlor-buten Vb oder VIb (Fp. 153-154⁰; 35 %

Ausbeute), bei dem ein Cl-Atom gewandert sein muss, wie sich aus folgenden Beobachtungen ergibt: 1) Die Eliminierung von 2 Mol Halogenwasserstoff führt zu einem cis-trans-Gemisch der beiden 1,4-Di-p-tolyl-chlor-brom-butatriene, aus dem sich die trans-Verbindung VII durch Umkristallisieren aus Cyclohexan/Benzin abtrennen lässt [Fp. 153°; 45 % Ausbeute; UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 409 (4.75), 390 (4.64), 295 (3.64), 264 (4.03), 255 (4.07) nm (log ε); IR-Spektrum: keine Absorption um 2035/cm]. 2) Bei der Reduktion von Vb bzw. VIb mit SnCl₂ erhält man ein 1,4-Di-p-tolyl-2-chlor-3-brom-butadien VIII [Fp. 169-170°; 67 % Ausbeute; UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 316 (4.49) nm (log ε)]. Die Bromierung von IVa und IVb verläuft also unter Nachbargruppenbeteiligung des Substituenten Y. Wir konnten bis jetzt zwischen den Strukturen Vb und VIb nicht entscheiden:



Durch Austausch der beiden 1,4-ständigen Brom-Atome in Va mit LiCl in DMSO kamen wir zum 1,4-Di-p-tolyl-1,4-dichlor-2,3-dibrom-buten IX (Fp. 168-169°; 65 % Ausbeute). Die Eliminierung von 2 Mol HBr führt zu einem cis-trans-Gemisch der beiden 1,4-Di-p-tolyl-dichlor-butatriene, aus dem die

trans-Verbindung X durch Umkristallisieren aus Benzin abgetrennt werden kann [Fp. 164-165⁰; 76 % Ausbeute; UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 407 (4.76), 387 (4.67), 337 (4.05), 289 (3.95), 265 (4.13), 255 (4.15) nm (log ε); IR-Spektrum: keine Absorption um 2035/cm]. Die SnCl₂-Reduktion von IX und Va ergibt dasselbe Dibrombutadien XI [Fp. 165-166⁰; 60 % Ausbeute; UV-Spektrum (in CH₂Cl₂): 311 (4.45) nm (log ε)].



LITERATUR

1. Zweite Mitteilung über "Offenkettige ungesättigte Systeme"; erste Mitteilung: H. Fischer und H. Fischer, Tetrahedron (im Druck).
2. F. Straus, Liebigs Ann. Chem. 342, 196 (1905).
3. H.H. Schlubach und E.W. Trautschold, Liebigs Ann. Chem. 594, 59 (1955).
4. H. Fischer, The Chemistry of the Alkenes (Edited by S. Patai), John Wiley and Sons, London-New York-Sydney 1964, S. 1025.