

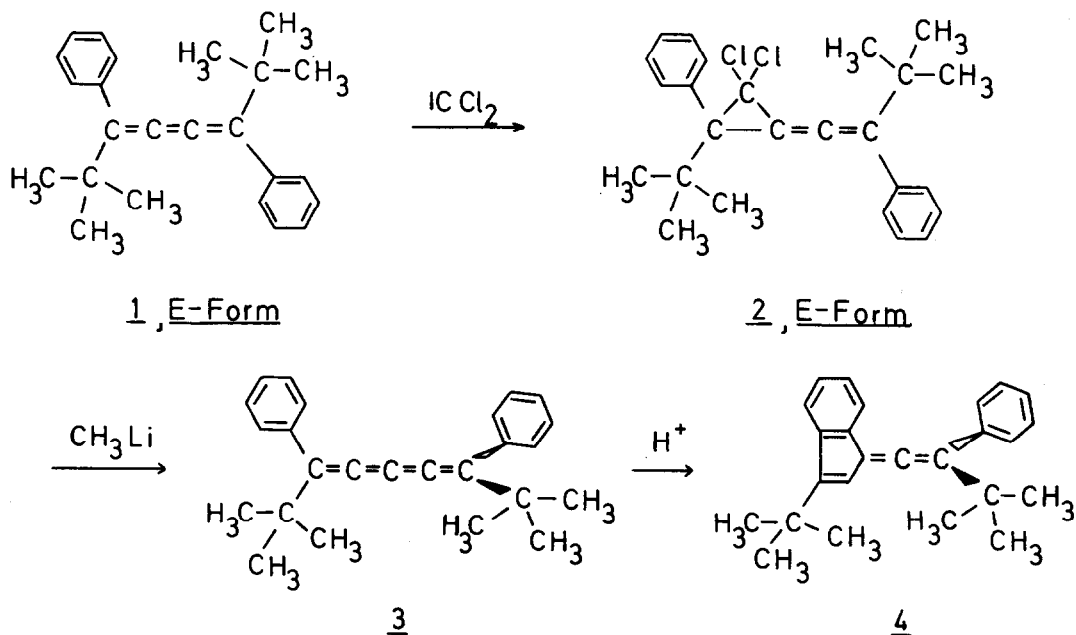
1.5-DI-TERT.BUTYL-1.5-DIPHENYL-PENTATETRAEN

J.C. Jochims *) und G. Karich

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, D-775 Konstanz, Postfach 733

(Received in Germany 3 October 1974; received in UK for publication 17 October 1974)

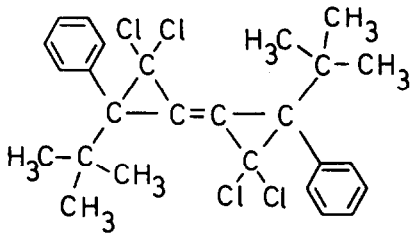
Während in der Reihe der Kumulene zahlreiche Butatriene und Hexapentaene in der Literatur beschrieben sind ¹⁾, sind Pentatetraene bisher kaum bekannt. Kuhn und Fischer beschrieben Tetraphenyl- und Tetra-p-anisyl-pentatetraen ^{2,3)}. Skattebøl ⁴⁾ erhielt eine Lösung des in reiner Substanz instabilen Tetramethyl-pentatetraens durch zweifache Dichlorcarbenanlagerung an Tetramethylallen und Behandeln des Adduktes mit Methylolithium ^{5,6)}. An dieser Stelle ⁷⁾ wurde vor einigen Jahren über die Darstellung von 1.5-Di-tert.butyl-1.5-diphenyl-pentatetraen 3 berichtet ⁸⁾, jedoch wiesen Kuhn und Schulz nach ^{9,10)}, daß diesem sog. Pentatetraen in Wirklichkeit die Struktur des Indenallens 4 zukommt. Weitere vergebliche Versuche, 3 nach der Methode von Kuhn und Fischer ²⁾



herzustellen, führten schließlich zu der Annahme ¹¹⁾, daß Pentatetraene mit ungleichen Substituenten vielleicht generell instabil seien.

Dehmlow und Schönfeld ¹²⁾ setzten Tetraphenyl-butatrien nach der Methode von Makosza ¹³⁾ mit Dichlorcarben um und erhielten ausschließlich ein Gemisch zweier Diaddukte. Wir können diese Beobachtung bestätigen, finden jedoch, daß 1.4-Di-tert.butyl-1.4-diphenyl-butatrien 1 ^{14,15)} unter definierten Bedingungen nur zu einem Monoaddukt der Struktur 2 reagiert. Setzt man die reine E-Form ¹⁶⁾ (20 mmol) von 1 mit Chloroform (30 ml) und 50 proz. Natronlauge (80 mmol) um (16 Stunden bei 22°, 0,25 g Tetrabenzylammoniumchlorid als Katalysator), so erhält man ein sterisch einheitliches Addukt vom Schmp. 105°, welches im IR-Spektrum eine Allenbande bei 2000 cm⁻¹ zeigt, und dem nach dem Protonenresonanzspektrum (in CCl₄ zwei Singulets bei 1,234 und 0,950 ppm), dem Molgewicht (Massenspektrum) und der Elementaranalyse die Struktur 2 zukommt. Ein E,Z-Gemisch (Mengenverhältnis E:Z ≈ 1:2, wie es bei der Synthese anfällt) von 1 ergibt unter gleichen Umständen ein Öl, dessen Protonenresonanzspektrum in der aliphatischen Region neben den Resonanzen von 2 sechs weitere Signale enthält. Setzt man dieses Gemisch (15 mmol) mit Methyllithium (20 ml 2 m in Äther, anfangs bei -60°, dann 15 Stunden bei 22°) um, so erhält man in 52% Ausbeute (39%, bezogen auf 1) einen kristallinen Kohlenwasserstoff (aus CHCl₃/Methanol) der richtigen Elementaranalyse für 3, welcher im IR-Spektrum eine schwache Kumulenbande bei 2060 cm⁻¹ zeigt ¹⁷⁾ und im Protonenresonanzspektrum im Bereich der aliphatischen Protonen nur ein Signal bei 1,26 ppm (CCl₄) aufweist. Das Massenspektrum zeigt den für 3 zu erwartenden Molpeak (e/m = 328). Die Verbindung nimmt bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel glatt 4 Mol H₂ auf und geht beim Kochen mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol in einen Kohlenwasserstoff über, der nach Schmp., UV-, IR- und NMR-Spektrum mit authentischem Indenallen 4 ⁶⁻⁹⁾ identisch ist. Hiernach und nach der Genese muß der neue Kohlenwasserstoff das gesuchte Pentatetraen 3 sein. Dieses erste, nicht mit vier gleichen Resten substituierte Pentatetraen erweist sich als thermisch und gegen Sauerstoff recht stabile Verbindung, die unzersetzt bei 133° schmilzt, und die mit Methyllithium nicht reagiert, offensichtlich im Gegensatz zum homologen 1.6-Di-tert.butyl-1.6-diphenyl-hexapentaen ¹⁸⁾, welches durch Methyllithium bei Zimmertemperatur rasch verändert wird. Das Pentatetraen ist

jedoch gegen Säuren empfindlich, wobei es sich intramolekular zu 4 zyklisiert. Diese Beobachtung erklärt zum Teil die Mißerfolge früherer Versuche zur Darstellung von 2, bei denen im Säuren gearbeitet wurde. In der Abbildung sind



5, E-Form

die UV-Spektren von 2 und von Tetraphenyl-²⁾ und Tetra-o-anisyl-pentatetraen ¹⁹⁾ gezeichnet.

Setzt man das Butatrien 1 (E-Form) mit größerem Überschuß an Dichlorcarbenreagenz (60 mmol 50 proz. NaOH pro 1 mmol Butatrien 1) um, so erhält man in kleineren Mengen auch ein sterisch einheitliches Bis-dichlorcarbenaddukt

(Elementaranalyse, Massenspektrum) vom Schmp. 223°, welches im Protonenresonanzspektrum nur ein tert. Butyl-Signal bei 1,134 ppm (CCl₄) zeigt und im IR-Spektrum keine Kumulenbande aufweist. Diese Verbindung muß demnach die Struktur 5 haben.

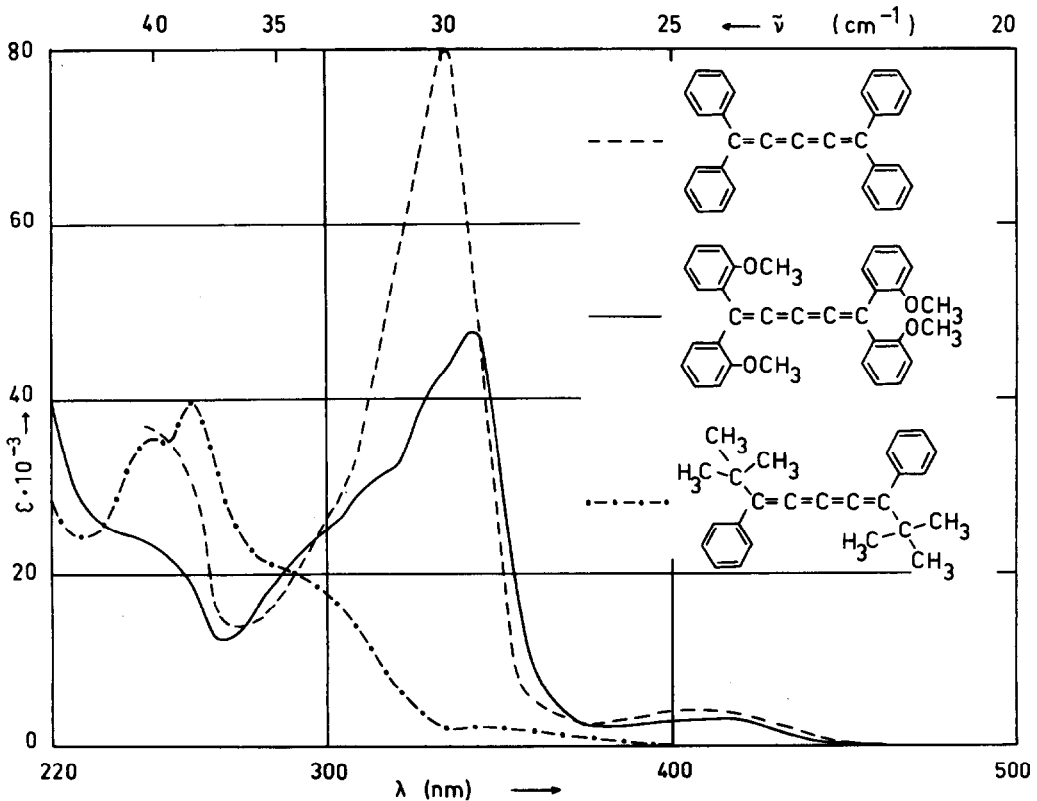


Abbildung. Die UV-Spektren einiger Pentatetraene in Cyclohexan.

LITERATUR

- 1) H. Fischer, Kapitel 13 in "The chemistry of alkenes", Herausgeber S. Patai, Interscience Publishers, London, New York, Sydney, 1964.
- 2) R. Kuhn, H. Fischer und H. Fischer, Chem.Ber. 97, 1760 (1964).
- 3) H. Fischer und H. Fischer, Chem.Ber. 97, 2959 (1964).
- 4) L. Skattebøl, Tetrahedron Letters 1965, 2175.
- 5) W. von E. Doering und A.K. Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc. 76, 6162 (1954).
- 6) L. Skattebøl, Acta Chem.Scand. 17, 1683 (1963).
- 7) M. Nakagawa, K. Shingu und K. Naemura, Tetrahedron Letters 1961, 802.
- 8) M. Nakagawa, K. Shingu und K. Naemura, Kagaku (Tokyo) 32, 96 (1962).
- 9) R. Kuhn und B. Schulz, Angew.Chem. 74, 292 (1962).
- 10) R. Kuhn und B. Schulz, Chem.Ber. 96, 3200 (1963).
- 11) H. Fischer, private Mitteilung.
- 12) E.V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann.Chem. 744, 42 (1971).
- 13) M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters 1969, 4659.
- 14) W. Jasiobedzki, Roczniki Chem. 33, 321 (1959).
- 15) W. Jasiobedzki, Roczniki Chem. 33, 337 (1959).
- 16) R. Kuhn und B. Schulz, Chem.Ber. 98, 3218 (1965).
- 17) Kuhn und Fischer ²⁾ beobachteten bei ihren Pentatetraenen keine Kumulenbande im IR-Spektrum, Skattebøl ⁴⁾ gibt für Tetramethylpentatetraen eine schwache Bande bei 2010 cm^{-1} an.
- 18) F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem.Ber. 88, 1211 (1955).
- 19) J.C. Jochims und G. Karich, unveröffentlicht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung dieser Arbeit.