

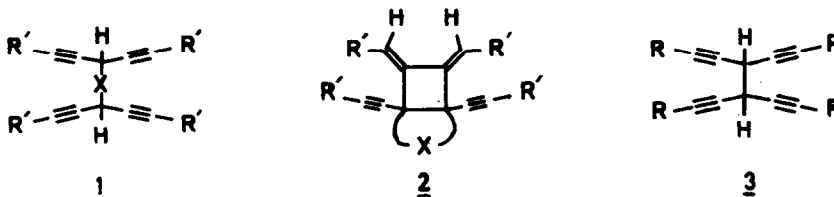
UNTERSUCHUNGEN ZU BASENINDUZIERTEN REAKTIONEN AN TETRAÄTHINYLÄTHANEN

Hagen Hauptmann

Chemisches Institut der Universität Regensburg

(Received in Germany 26 March 1975; received in UK for publication 25 April 1975)

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß die Tetraacetylderivate 1 unter basischen Bedingungen zu den bicyclischen Heterocyclen 2 über Bisallen-Zwischenstufen reagieren ¹⁾.

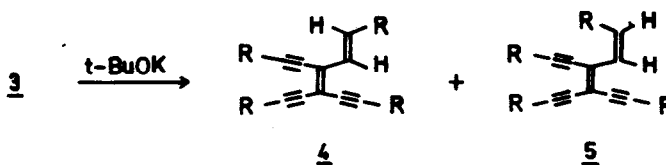


X = S-(CH₂)_n-S, n = 1, 2; R' = (CH₃)₃C.

In diesem Zusammenhang interessierte uns das Verhalten von Tetraäthynyläthanen ²⁾ 3 selbst (X = -) gegenüber Basen.

Reaktionen von 3 mit Kalium-tert.-butylat

Behandelt man 3 mit Kalium-tert.-butylat (2 Äquiv.) in tert.-Butanol 12 Stdn. bei 40°C, so lassen sich die in einer Acetylen-Dien-1,3-Umlagerung entstandenen triäthynylsubstituierten Butadienderivate 4 (s.Tab.) isolieren.



3a, 4a: R = C₆H₅; 3b, 4b, 5: R = (CH₃)₃C; 3c, 4c: R = CH₃.

Tabelle:

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR [δ] (in CCl ₄)	MS, [m/e] (rel.Int.) 70eV	UV, λ _{max} (logε) (in Äthanol)	IR ν _{C≡C} [cm ⁻¹] (KBr)
<u>4a</u>	70	158-161	7.1.-7.75 (m)	428, M ⁺ (100%)	399 (4,62) 303 (4,70) 234 (4,47)	2210 2180
<u>4b</u>	70 [a]	213-214	1.03 (s, 9H) [b] 1.27 (s, 27H) [b] 6.25 AB-Signal J _{H_A-H_B} = 15Hz	350, M ⁺ (100%)	330 (4,48) 317 (4,49) 309 Sch (4,41) 225 (4,15)	2210
<u>4c</u>	44	172-174	1.85 (d, 6Hz, 3H) 2.05 (s, 3H) 2.07 (s, 3H) 2.09 (s, 3H) 6.32 AB-Signal J _{H_A-H_B} = 15Hz J _{H_B-CH₃} = 6Hz	182, M ⁺ (66%)	324 (4,34) 311 (4,36) 304 Sch (4,31) 225 (4,05)	2230 2210

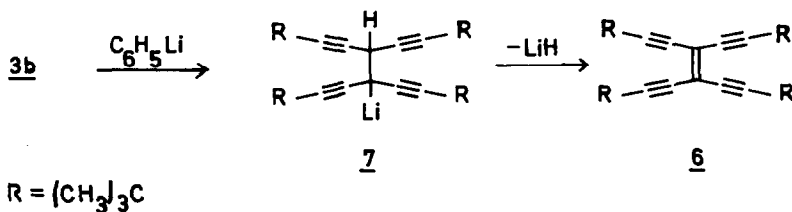
[a] Nach thermischer Umlagerung; [b] in Benzol 1,07, 1,15, 1,21, 1,27 ppm

Während 3a und 3c eindeutig zu den Produkten 4a und 4c umlagern, bildet sich aus 3b ein Gemisch aus 4b und 5 (40:60, ¹H-NMR-spektroskopisch) der Isomeren mit trans- bzw. cis-ständigen Vinyl-H-Atomen. Deren Zuordnung ergibt sich aus den ¹H-NMR-Daten, AB-System bei 5,56δ, 12Hz (5) und AB-System bei 6,25δ, 15Hz (4b), sowie der leichten thermischen (150°C in Substanz, nahezu quant.) wie HJ-katalysierten Umlagerung des cis-Isomeren 46b zum thermodynamisch stabileren trans-Isomeren 4b.

Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante des Signals von 4c bei 6,32δ, 15Hz, entsprechen ebenfalls trans-konfigurierten Vinyl-H-Atomen. Analog dazu wird 4a zugeordnet. Zudem kann eine Umlagerung wie 5 → 4b nicht beobachtet werden.

Reaktionen von 3b mit 1 Äquivalent Phenyllithium in Äther bei Raumtemperatur

Die Umsetzung von 3b mit 1 Äquiv. Phenyllithium führt nach 25 Stdn. in 35% Ausbeute zu Tetrakis(tert.-butyläthynyl)äthylen 6 (Fp 226-228°C, ¹H-NMR-Spektrum: δ = 1,27 (s) ³). Geringe Anteile an unumgesetzten 3b lassen sich durch Umkristallisation aus Äthanol abtrennen.

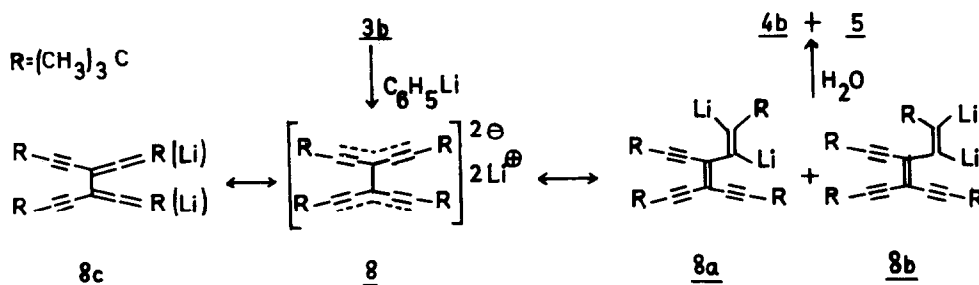


Die Bildung von 6 läßt sich durch Lithiumhydrid-Abspaltung aus dem Anion 7 erklären, wobei es günstig ist, wie ein Versuch zeigte, daß 6 von Phenyllithium nur sehr langsam angegriffen wird. Unterbricht man die Reaktion hydrolytisch schon nach 30 Min. so findet man neben 6 und umgesetztem 3b noch die Umlagerungsprodukte 4b und 5.

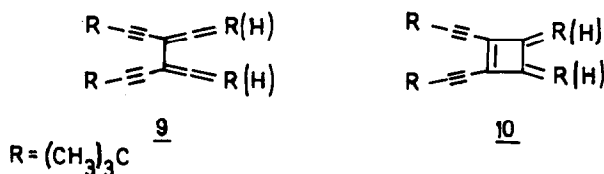
Die Darstellung von 6 konnte bislang nicht auf Tetraäthynyläthylene mit anderen Substituenten übertragen werden, da die entsprechenden Tetraäthynyläthane 3 unter den Reaktionsbedingungen komplexe Produktgemische geben.

Reaktion von 3b mit 2 Äquivalenten Phenyllithium

Nach Zugabe von 2 Äquiv. Phenyllithium färbt sich die Reaktionslösung innerhalb von 5 Min. intensiv rotbraun. Unterbricht man hydrolytisch nach 15 Min. so zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes kein Ausgangsmaterial mehr, hingegen im Vinylbereich die Signale für 4b und 5, Hydrolyseprodukte der Dianionen 8a und 8b.



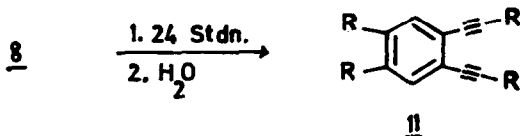
Weiterhin findet man ein Singulett bei 5,47 δ , dessen Lage exocyclischen Methylen- oder Allen-H-Atomen der Folgeprodukte 9 bzw. 10 des Dianions 8c entsprechen. Damit in Übereinstimmung sind Banden im IR-Spektrum bei 1930 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) und 1645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).



Die Aufarbeitung durch präp. DC (Kieselgel, Petroläther, Benzol 20:1) liefert neben 10% 6, das aus dem primär auftretenden Anion 7 entsteht, in 40% Ausbeute das Isomergemisch 4b und 5 (in Verhältnis 40:60). Eine Isolierung von 9 bzw. 10 gelingt nicht. Möglicherweise lagern diese Verbindungen in die stabileren Produkte 4b bzw. 5 um.

Die Bildung des Dianions 8 läßt sich durch Umsetzung mit D_2O zu dideuteriertem 4b zeigen (nach thermischer Umlagerung). Massenspektrum: $m/e = 352$, M^+ .

Nach 24 Stdn. Reaktionszeit und hydrolytischer Aufarbeitung entsteht durch Cyclisierung des Dianions 8 das o-Bisäthynylbenzolderivat 11. Als Nebenprodukt kann man 6 nachweisen (7%)



R = (CH₃)₃C

11, Ausbeute: 21%, Fp 179-180°C (Äthanol);

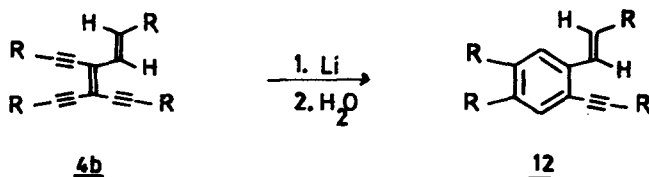
¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 1,32 (s, 18H), 1,49 (s, 18H), 7,33 (s, 2H);

UV-Spektrum (Äthanol, λ_{max} (log ε)): 268 (4,29), 239 (4,62);

IR-Spektrum (KBr): 2210 cm⁻¹ (C=C);

Massenspektrum (70eV): m/e = 352, M⁺ (100% rel.Int.).

Eine vergleichbare intramolekulare Cyclisierung gelingt auch an 4b durch Metallierung mit 2 Äquiv. Lithium in Äther bei Raumtemperatur (24 Stdn.) zum Vinyl-äthynylbenzolderivat 12⁴⁾.



R = (CH₃)₃C

12, Ausbeute 60%, Fp 164-166°C (Äthanol);

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 1,10 (s, 9H), 1,30 (s, 9H), 1,48 (s, 18H), 6,28 (AB-System, 15Hz, 2H), 7,28 (s, 1H), 7,42 (s, 1H);

UV-Spektrum (Äthanol λ_{max} (log ε)): 268 (4,29), 239 (4,62);

IR-Spektrum (KBr): 2210 cm⁻¹ (C≡C);

Massenspektrum (70eV): m/e = 352, M⁺ (100% rel.Int.)

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. 3589 (1974);
- 2) H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. 3587 (1974);
- 3) Darstellung und Eigenschaften von 6 sowie anderer Tetraäthynyläthylene:
H. Hauptmann, in Vorbereitung;
Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi und H. Taniguchi, Tetrahedron Lett. (1969) 3563
- 4) Reduktive Cyclisierungen von o-Bisäthynylbenzolderivaten führen nach Untersuchungen von H.W. Whitlock, Jr. et al. im Unterschied zu 4b bzw. 8 zu Benzofulvenderivaten:
H.W. Whitlock, Jr., P.E. Sandvick, L.E. Overman und P.B. Reichardt, J.Org.Chem. 34, 879 (1969).