

ALKINE UND KUMULENE, XI ¹⁾

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON 1,2,4-trans,6-trans-OCTATETRAEN

Helga Bross, Ralf Schneider und Henning Hopf *

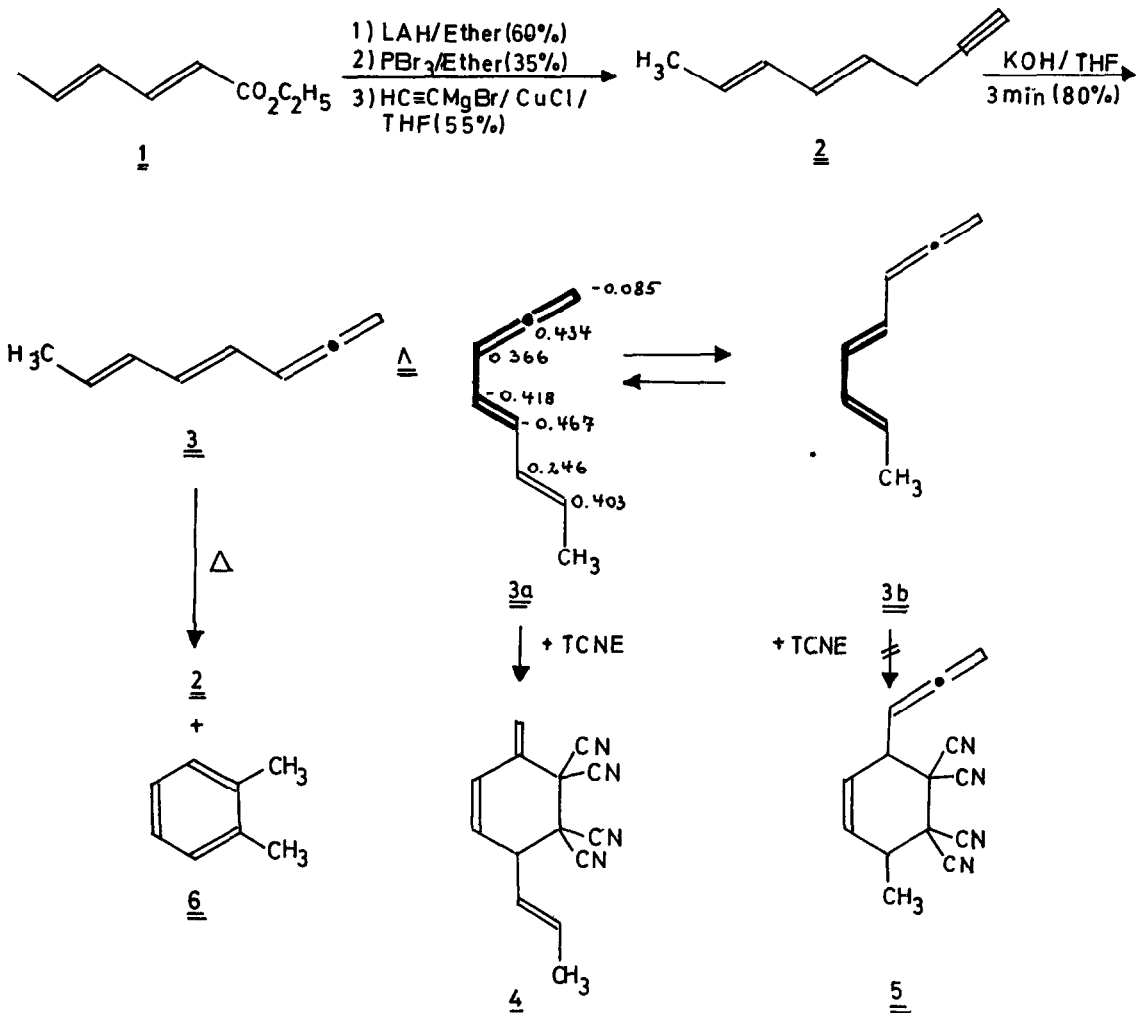
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,

R. Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1, BRD ²⁾

Summary: The title compound, a butadienylallene, has been prepared from ethyl sorbate, and its [2+4] cycloaddition with TCNE and its thermal rearrangement have been investigated.

Vor kurzem berichteten Goré und Mitarbeiter in dieser Zeitschrift über eine Methode zur Darstellung von Alkylderivaten des 1,2,4,6-Heptatetraens ("Butadienylallen")³⁾. In Fortsetzung unserer Arbeiten über acyclische Tetraene (1,2,4,5-Hexatetraen ⁴⁾, 1,2,3,5-Hexatetraen ⁵⁾, 1,3,4,6-Heptatetraen ⁶⁾, 1,2,5,6-Heptatetraen ⁷⁾) haben wir uns gleichfalls mit dem obigen Polyolefin-System beschäftigt, für das u.a. interessante Cycloadditions- und Pyrolysereaktionen zu erwarten sind (s.u.). Als bislang einfachster Vertreter dieser Substanzklasse wird in der vorliegenden Mitteilung das 1,2,4,6-Octatetraen 3 beschrieben ⁸⁾.

Sorbinsäureethylester (1) wurde durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in den entsprechenden Alkohol und dieser mit Phosphortribromid in Sorbylbromid übergeführt; anschließende Kupplung mit Acetylen-Grignard in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid lieferte das Dienin 2 (IR(CCl₄): 3315 u. 2120 (-C≡C-H), 3025, 1620 u. 985cm⁻¹ (-CH=CH-); NMR (CCl₄, int.TMS): δ = 1.73 (3H, ps-d, J=6.5Hz, CH₃), 1.95 (1H, t, J=2.5Hz, -C≡C-H), 2.95 (2H, m, CH₂) u. 5.10-6.40 (4H, m, -CH=CH-); UV (Ethanol): λ_{max} = 228nm (log ε = 4.45). Wird 2 in Tetrahydrofuran mit einigen Tropfen einer konz. Lösung von Kaliumhydroxid in Ethanol versetzt und die Reaktion nach wenigen Minuten durch Wasserzugabe gestoppt, so hat sich der Kohlenwasserstoff weitgehend zu 3 umgelagert. Gaschromatographische Reinigung (C-wax, 120°) lieferte eine farblose Flüssigkeit, deren spektroskopische Daten strukturaufweisend sind (IR(CCl₄): 1940(vs) u. 850(s, H₂C=C=CH-), 3200(s), 1645(m), 980(vs)

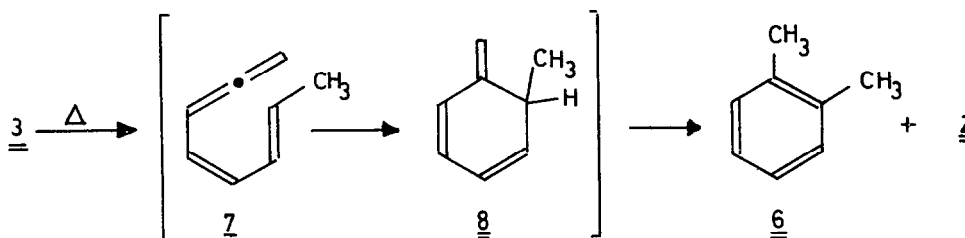


u. 925 cm^{-1} (m, $-\text{HC}=\text{CH}-$); NMR(CCl_4): $\delta = 1.73$ (3H, ps-d, $J=6.5\text{Hz}$, CH_3), 4.81 (2H, m, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$) u. 5.50-6.25 (5H, m, $-\text{CH}=\text{CH}-$ u. $-\text{CH}=\text{C}=\text{C}$); UV(Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 260\text{nm}$ ($\log \epsilon = 4.55$, vgl. all-trans-Octatrien: $\lambda_{\text{max}} = 274.5\text{nm}$ ($\log \epsilon = 4.77^9$)).

Formal besteht 3 aus einer Vinylallen- (vgl. 3a) und einer 1,3-Butadieneinheit (3b), Untersystemen, von denen Diels-Alder-Reaktionen wohlbekannt sind ^{10,11}). Um die Positionselektivität von 3 in einer [2+4] Cycloaddition zu bestimmen, wurde das Allen mit Tetracyanoethylen umgesetzt (Benzol, 8h, 70°). Hierbei bildet sich ausschließlich das Addukt 4 (88%, farblose Nadeln (Ethanol), Schmp. 97°); IR(KBr): 2260(w, CN), 3020(m), 1600(w-m), 962(s) u. 928cm^{-1} (s, $-\text{CH}=\text{CH}-$); NMR(CDCl_3): $\delta = 1.87$ (3H, dd, $J_1=7.0$, $J_2=1.5\text{Hz}$, CH_3), 3.80 (1H, dm, J_1 ca. 7Hz, $-\text{CH}-$), 5.25-6.70 (6H, m, $-\text{CH}=\text{CH}-$); UV(Ethanol): $\lambda_{\text{max}} = 232\text{nm}$ ($\log \epsilon = 4.19$). Daß der

"Butadienylteil" von 3 (vgl. 3b) nicht genutzt wird, liegt vermutlich an der größeren thermodynamischen Stabilität von 4 gegenüber der Alternative 5 (für die die energetisch ungünstige Allengruppe beibehalten worden wäre, bei gleichzeitigem Verlust der Konjugation). Doch scheint diese Selektivitätskontrolle von der Produktseite auch durch Grenzorbitaleffekte von der Substratseite her unterstützt zu werden. In 3a sind die HOMO-Koeffizienten für die Stammsubstanz 1,2,4-cis,6-Heptatetraen eingetragen ¹²⁾; sie begünstigen klar die zu 4 führende Bindungsbildung an C₂ und C₅ ¹³⁾.

Bei der Pyrolyse (490°, Strömungsrohr) isomerisiert 3 zu o-Xylool (6), ausserdem wird in untergeordneter Masse Ausgangsalkin 2 zurückgebildet:



Die Aktivierungsenergie (E_a) für die 3 \rightarrow 6-Cyclisierung von ca. 41kcal/mol dürfte allerdings mit der Isomerisierungsbarriere von 3 in sein cis-Isomer 7 gleichzusetzen sein. Der electrocyclische Ringschluß von 7 zu 8 ¹⁴⁾ und dessen Aromatisierung ¹⁵⁾ sollten leichter verlaufen. Der bislang noch nicht isolierten Zwischenverbindung 7 und ihrer Cyclisierung kommt erhebliche Bedeutung zu, da sie das Allkohlenstoffanalogon der bereits ausgiebig untersuchten Dienylketene ^{16,17)} bzw. der bei der Photolyse von α -Pyronen gebildeten Aldehydketene darstellt ¹⁸⁻²¹⁾. Das Butadienylallen 7 wird vermutlich bei höheren Temperaturen als die Keten-Derivate cyclisieren, da der Ersatz von terminalen Doppelbindungen von Polyolefinen durch Carbonylgruppen im allgemeinen zu einer drastischen Steigerung der Cyclisierungsgeschwindigkeit führt ^{22,23)}.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) X.Mitteilung: G.Weber, K.Menke u. H.Hopf, Angew.Chem., im Druck. IX.Mitteilung: H.Siegel, H.Hopf, A.Germer u. P.Binger, Chem.Ber., 111, 3112 (1978).

- 2) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig, Pockelstr.4, 3300 Braunschweig, BRD.
- 3) G.Balme, M.Malacria u. J.Goré, Tetrahedron Letters, 7 (1979).
- 4) H.Hopf, Angew.Chem., 82, 703(1970); Angew.Chem.internat.Edit., 9, 732(1970). Vgl. I.Böhm, H.Herrmann, K.Menke u. H.Hopf, Chem.Ber., 111, 523(1978).
- 5) H.Maurer u. H.Hopf, Angew.Chem., 88, 687(1976); Angew.Chem.internat.Edit., 15, 628(1976).
- 6) U.Mödlhammer u. H.Hopf, Angew.Chem., 87, 492(1975); Angew.Chem.internat.Edit., 14, 501(1975).
- 7) K.J.Drachenberg u. H.Hopf, Tetrahedron Letters, 3267(1974) u.dort zit.Lit.
- 8) Diese Arbeit ist Teil der Zulassungsarbeit von H.Bross, Univ. Karlsruhe, 1975
- 9) A.I.Scott, Ultraviolet Spectra of Natural Products, Pergamon Press, London, 1964, S.52ff.
- 10) H.Wollweber in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1970, Vol. V/1c, S.981ff.
- 11) F.Bohlmann, H.-J.Förster u. C.-H. Fischer, Liebigs Ann.Chem., 1487(1978). Vgl. E.R.H.Jones, H.H.Lee u. M.C.Whiting, J.Chem.Soc., 341(1960).
- 12) Wir danken Herrn Prof. Dr. R.Gleiter (Universität Heidelberg) für die Berechnung dieser Koeffizienten mit Hilfe der MINDO/3-Methode.
- 13) I.Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, S.193ff.
- 14) Die in 7 enthaltene Modellverbindung 1,3-cis,5-Hexatrien cyclisiert mit einer Aktivierungsenergie von rund 30kcal/mol: K.E.Lewis u. H.Steiner, J. Chem.Soc., 3080(1964). Vgl. K.W.Egger, Helv.Chim.Acta, 51, 422(1968).
- 15) W.J.Bailey u. R.A. Baylouny, J.Org.Chem., 27, 3476(1962).
- 16) G.Quinkert, Angew.Chem., 77, 229 (1965); 84, 1157 (1972); 87, 851(1975); Angew.Chem.internat.Edit., 4, 211 (1965); 11, 1072 (1972); 14, 790 (1975).
- 17) E.V.Dehmlow u. M.Slopianka, Angew.Chem., 91, 163 (1979).
- 18) A.Krantz, J.Amer.Chem.Soc., 96, 4992 (1972); Vgl. C.Y.Liu u. A.Krantz, Chem.Comm., 1111 (1972).
- 19) O.L. Chapman, C.L. McIntosh u. J.Pacansky, J.Amer.Chem.Soc, 95, 244 (1973).
- 20) R.G.Spong u. J.S.Shirk, J.Amer.Chem.Soc., 95, 248 (1973).
- 21) E.N.Marvel u. T.A.Gosink, J.Org.Chem., 37, 3036(1972).
- 22) P.Schiess, H.L.Chia u. P. Ringele, Tetrahedron Letters, 313 (1972) und dort zitierte Literatur.
- 23) S.T. Reid in Advanc. Heterocyclic Chemistry, 11, 1(1970), bes. S.33ff.

(Received in Germany 20 March 1979)
