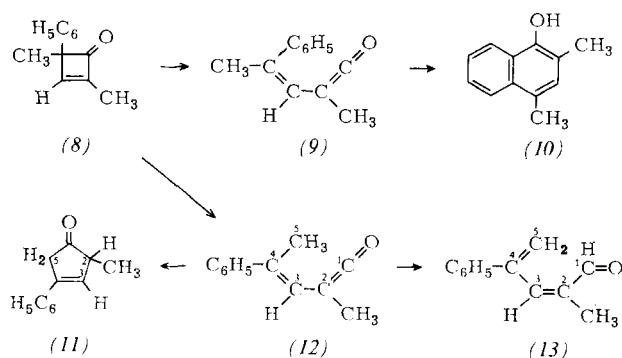


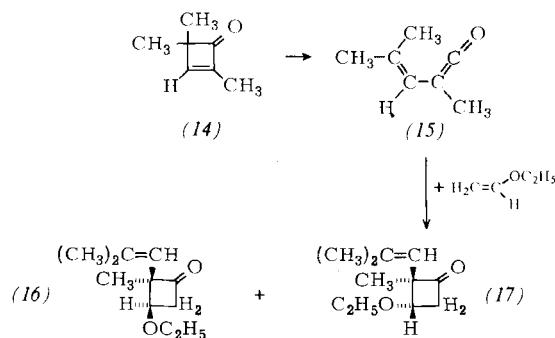
Die 4,4-Diphenyl-cyclobutenone (1)–(3) gingen beim Kochen (1 h) in Cyclohexan quantitativ in die α -Naphthole (5)^[5] bis (7) über. Daß in Anwesenheit von Alkoholen neben den Naphtholen auch β,γ -ungesättigte Carbonsäureester auftraten, ohne daß die Brutto-Geschwindigkeitskonstante zunahm^[6], läßt die Vinylketene (4) als logische Zwischenstufe erscheinen. Der α -Naphthol-Bildung liegt eine intramolekulare, elektrophile Kernsubstitution zugrunde, die so rasch ist, daß die gelbe Farbe von (4) nicht in Erscheinung tritt.



Das Cyclobutenon (8) erbrachte nach 24 h in siedendem Cyclohexan 64% eines Gemisches aus 49% (10), 21% (13) und 30% (11). Von den *cis,trans*-isomeren Vinylketenen (9) und (12) bietet nur (9) die strukturellen Voraussetzungen für den Naphthol-Ringschluß zu (10). (12) trat in höherer Stationärkonzentration auf als (9) und verriet sich durch die gelbe Farbe, die auf Alkoholzusatz hin sogleich verschwand. Bei einem mobilen Gleichgewicht $(8) \rightleftharpoons (12)$ wäre eine rasche Abreaktion über (9) zu erwarten.

Die Struktur des Pentadienal-Derivats (13) ergab sich aus der CO-Bande bei 1684 cm^{-1} und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3), das bei $\tau=0.51$ das Aldehydproton zeigt. Die beiden 5-H bilden ein AB-Spektrum bei $\tau=4.26$ und 4.58 mit $J=1.5\text{ Hz}$; das Triplet bei 4.58 weist auf eine zusätzliche, gleich große Kopplung mit 3-H. Auch die Allylkopplung des 2-CH₃ (d bei 8.31) beträgt 1.5 Hz, so daß 3-H als Quintuplett bei 3.00 erscheint. Die Lichtabsorption des tiefroten 2,4-Dinitrophenylhydrazons von (13) ($\lambda_{\max}=3.82\text{ nm}$, $\log \epsilon=4.53$, Äthanol) entsprach der Erwartung.

Die IR-Absorption von (11) bei 1733 cm^{-1} deutete auf ein nichtkonjugiertes Keton, desgleichen die Spektren des in



Acetat-Puffer bereiteten Semicarbazons. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazone (violette Nadeln, mit schwefelsaurem 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhalten) ist dagegen von einem isomeren, konjuguierten Keton abgeleitet. Authentisches 5-Methyl-3-phenyl-2-cyclopenten-1-on^[7] lieferte das gleiche 2,4-Dinitrophenylhydrazone ($\lambda_{\max}=402\text{ nm}$, $\log \epsilon=4.58$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (11) findet man die isochronen 5-H₂ als Dublett bei $\tau=6.77$, nur durch 3-H mit 2.0 Hz aufgespalten.

Für die 1,5-sigmatrope H-Verschiebung von (12) zu (13) gibt es ein Vorbild in einem cyclisch *cis*-fixierten System^[8]. (13) geht nicht in (11) über.

Auch (14) öffnete sich in siedendem Cyclohexan zum Vinylketen (15), wie die auf Alkohol-Zusatz verschwindende Gelbfärbung lehrte. Äthyl-vinyläther vermochte (15) *in situ* unter Bildung von 63% der Cyclobutanone (16) und (17) (28:72) abzufangen.

Die Bestrahlung von (14) in CCl_4 bei 10°C führte zu einer gelben Lösung von (15) mit der typischen Keten-Absorption bei 2097 cm^{-1} ^[9]. Die Extinktion von (15) nahm in 3 Tagen bei Raumtemperatur auf die Hälfte ab, ohne daß diejenige des Cyclobutenons (14) dafür zunahm. Die Reaktion (15)–(14) ist also entweder zu langsam oder es fehlt ihr die thermodynamische Triebkraft.

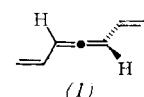
Eingegangen am 16. April 1975 [Z 233b]

- [1] E. F. Jenny u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2005 (1956).
- [2] L. I. Smith u. H. H. Hoehn, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2619 (1939); 63, 1181 (1941).
- [3] J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker u. R. B. Woodward, Helv. Chim. Acta 45, 600 (1962); E. W. Neuse u. B. R. Green, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1534.
- [4] H. Mayr u. R. Huisgen, Angew. Chem. 87, 491 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 7 (1975).
- [5] W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 526, 1 (1936).
- [6] Reaktionen der Vinylketene mit nucleophilen Agentien: H. Mayr u. R. Huisgen, noch unveröffentlicht.
- [7] H. A. Weidlich u. G. H. Daniels, Ber. Deut. Chem. Ges. 72, 1590 (1939).
- [8] P. Schiess u. C. Suter, Helv. Chim. Acta 54, 2636 (1971).
- [9] O. L. Chapman u. J. D. Lassila, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2449 (1968), beobachteten nach Bestrahlung von Perchlorcyclobutenon bei -190°C die IR-Bande eines Ketens.

Synthese von 1,3,4,6-Heptatetraen (Divinylallen)^[1]

Von Ursula Mödlhammer und Henning Hopf^[*]

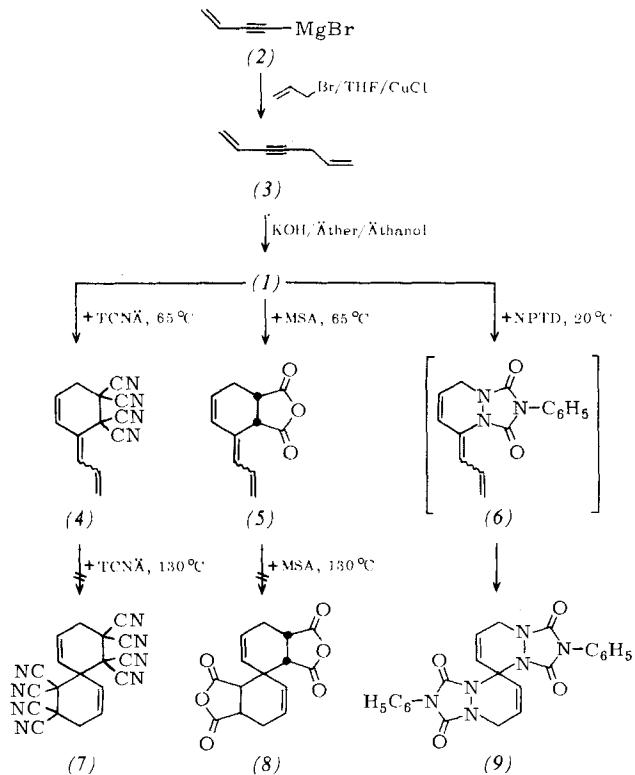
1,3,4,6-Heptatetraen (Divinylallen) (1) enthält zwei zueinander orthogonale 1,3-Butadien-Einheiten:



Diesen chiralen C₇H₈-Kohlenwasserstoff (C₂-Symmetrie) herzustellen, erschien aus mehreren Gründen reizvoll. Präparativ bietet (1) die Möglichkeit, durch doppelte Diels-Alder-Addition in einem Schritt Spiro-Verbindungen aufzubauen. Mechanistisch ist das thermische Verhalten von Divinylallen von Interesse^[2]: an dem optisch aktiven Molekül könnten derzeitige Vorstellungen über die Höhe der thermischen Isomerisierungsbarriere von Allenen überprüft und eventuell erweitert werden^[3]. Schließlich kommt auch den spektroskopischen Eigenschaften dieses ungewöhnlichen „Butadien-Dimeren“ beträchtliche Bedeutung zu^[4]. Wir berichten über die Synthese und einige Reaktionen von (1).

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hopf und cand. chem. U. Mödlhammer
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee 2

3-Buten-1-inylmagnesiumbromid (2)^[5] wurde mit Allyl bromid in Gegenwart katalytischer Mengen Kupfer(I)-chlorid in Tetrahydrofuran zu 1,6-Heptadien-3-in (3) verknüpft (74 %)^[6]. Aus einer ätherischen Lösung von Kaliumhydroxid in Äthanol neben den isomeren C₇H₈-Kohlenwasserstoffen *cis*- und *trans*-1,5-Heptadien-3-in das Divinylallen (1) in 61% Ausbeute^[7]. Gaschromatographische Trennung auf einer Carbowax-Säule (70 °C) ergibt reines (1) als farblose, leichtflüchtige Flüssigkeit, $K_p = 115^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$ ($n_D^0 = 1.5338$)^[6]. Massenspektrum: Molekül-Ion bei $m/e = 92$ (C₇H₈); ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/int. TMS): teilweise überlappende Multipletts im Vinyl- (6.64–5.12 ppm, 6H) und Allen-Bereich (5.12–4.74 ppm, 2H); Schwingungsspektrum (CCl₄): 3095 (m), 3018 (m), 1612 (st), 987 (st) und 905 (sst, terminale Doppelbindungen) sowie 1930 cm⁻¹ (st, disubstituierte Allenfunktion); Elektronenspektrum (Äthanol): $\lambda_{\max} = 224$ ($\epsilon = 73000$) und 230 nm



(70600). Divinylallen ist bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß stundenlang haltbar, polymerisiert jedoch an der Luft rasch. Der Kohlenwasserstoff reagiert mit Tetracyanäthylen (TCNÄ) bzw. Maleinsäureanhydrid (MSA) bei 65 °C in Benzol zu den 1:1-Addukten (4) bzw. (5)^[6], die auch bei 130 °C mit überschüssigem Dienophil nicht zu den Spirodielen (7) und (8) weiterreagieren – vermutlich weil die Substituenten am Cyclohexenring von (4) und (5) den Angriff des zweiten Dienophilmoleküls durch ihre Raumerfüllung vereiteln. Energetisch ist die Zweitaddition zudem ungünstig, da sie zur Aufhebung der konjugierten Trien-Systeme der Monoaddukte führt. Erst bei Verwendung (Raumtemperatur) des niedrigsubstituierten und hochreaktiven Dienophils *N*-Phenyl-triazolidion (NPTD) wird das gewünschte Spiro-System (9) erhalten^[6]; das Monoaddukt (6) wurde in diesem Falle nicht isoliert.

In einem weiteren Experiment wurde zur Isomerisierung von (3) eine gesättigte Lösung von (–)-Natrium-mentholat in (–)-Menthol benutzt. Das isolierte Divinylallen war optisch aktiv ($[\alpha]_{D}^{25} = -6 \pm 2^\circ$), jedoch ist die optische Ausbeute dieser Umlagerung wahrscheinlich sehr klein: ein schraubenförmiges Moleköl wie (1) sollte eine höhere spezifische Drehung aufweisen.

Eingegangen am 28. April 1975 [Z 240]

- [1] Alkine und Kumulene, 5. Mitteilung. Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Düsseldorf, April 1975. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: K. J. Drachenberg u. H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3267.
- [2] L. A. Hulshof u. H. Wynberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 2191 (1974), diskutieren die Bildung von (1) bei der Pyrolyse von Spiro[3.3]hepta-1,5-dien. Obwohl dessen Ringöffnung symmetrieerlaubt ist, wird im Pyrolyseprodukt kein (1) gefunden.
- [3] W. R. Roth, G. Ruf u. P. W. Ford, *Chem. Ber.* 107, 48 (1974); zit. Lit.
- [4] Zum Schwingungsspektrum des in (1) als Untereinheit enthaltenen 1,2,4-Pentatriens (Vinylallen) siehe P. Klaboe, T. Torgrimsen, D. H. Christensen, H. Hopf, A. Eriksson, G. Hagen u. S. J. Cyvin, *Spectrochim. Acta* 30 A, 1527 (1974).
- [5] L. Brandsma: *Preparative Acetylenic Chemistry*. Elsevier, Amsterdam 1971, S. 122.
- [6] Die neuen Verbindungen wurden durch ihre spektroskopischen Eigenschaften und Elementaranalyse charakterisiert.
- [7] Unter drastischeren Reaktionsbedingungen (Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol) bei Raumtemperatur, Natrium-methanolat in Methanol bei 80 °C sind die isomeren 1,5-Heptadien-3-ine alleinige Umlagerungsprodukte. Präparativ erwies es sich am einfachsten, die (3) → (1)-Isomerisierung NMR-spektroskopisch zu verfolgen und zum geeigneten Zeitpunkt abzubrechen (je nach Konzentration der Äther-Lösung von (3) nach 10–60 min bei Raumtemperatur).

RUNDSCHEIN

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Den UV-Spektren und angeregten Zuständen von Formaldehyd ist eine Übersicht von D. C. Moule und A. D. Walsh gewidmet. Im Vordergrund stehen die Molekülstruktur von H₂CO in den niedrigsten elektronisch angeregten Singulett- und Triplettzuständen; dabei interessiert besonders, in welchen Zuständen das Moleköl nicht eben ist. Einige Daten der leicht zugänglichen isotopen Moleküle HDCO und D₂CO sind ebenfalls aufgenommen. [Ultraviolet Spectra and Excited States of Formaldehyde. *Chem. Rev.* 75, 67–84 (1975); 104 Zitate]

[Rd 780 –L]

Die Verwendung von Natriumcyanotrihydridoborat, NaBH₃CN, als ausgeprägt selektives Reduktionsmittel für organische Gruppen behandelt C. F. Lane in einer Übersicht. Nach der Herstellung sowie den chemischen und physikalischen Eigenschaften werden die Anwendungsmöglichkeiten des Reagens an Beispielen besprochen. Die Stabilität von NaBH₃CN in protonischen Lösungsmitteln bei niedrigem pH-Wert erlaubt Reduktionen unter Bedingungen, bei denen NaBH₄ rasch hydrolysiert. Amide, Äther, Lactone, Nitrile, Nitroverbindungen und Epoxide reagieren nicht mit NaBH₃CN. Im einzelnen werden behandelt: Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen, von Oximen zu *N*-Alkylhydroxylaminen und von Enaminen über das Iminium-Salz zu gesättigten Aminen; die reduktive Aminierung von Aldehyden und Ketonen, die reduktive Alkylierung von Aminen und Hydrazinen, die reduktive Eliminierung von Jod, Brom und der Tosyloxygruppe (wobei Tetrabutylammonium-cyanotrihydridoborat noch stärker selektiv wirkt) sowie die