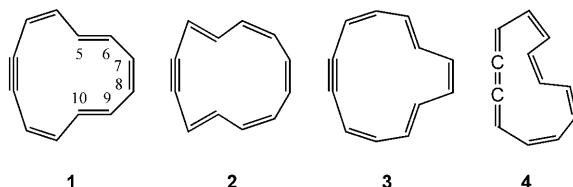


# [12]Annuline aus 1,5-Hexadiin und Kalium-*tert*-butoxid? Franz Sondheimers Hexadienine!

Manfred Christl\* und Henning Hopf

Basenkatalyse · Dienine · Diine · Isomerisierungen ·  
NMR-Spektroskopie

**K**ürzlich faszinierten uns die Formeln der [12]Annuline **1–3** und des Cumulens **4** (Schema 1) in einer Arbeit in dieser Zeitschrift.<sup>[1]</sup> Die Autoren behaupteten, diese Verbindungen



**Schema 1.** Strukturen der angeblichen Produkte der Behandlung von 1,5-Hexadiin mit KOtBu.

durch die Einwirkung von Kalium-*tert*-butoxid (KOtBu) auf 1,5-Hexadiin hergestellt zu haben, und zwar **1** und **2** in  $[D_8]THF$  als Lösungsmittel<sup>[2]</sup> und **3** und **4** in  $C_6D_6$ .<sup>[1]</sup> Wir konnten uns keinen Mechanismus für diese Umwandlungen vorstellen, und auch die Autoren boten keine befriedigende Erklärung an. Es müsste eine Oxidation stattfinden, jedoch ist KOtBu alles andere als ein Oxidationsmittel.

Wir suchten nach Beweisen für die Strukturen **1–3** und waren sehr erstaunt darüber, dass die Autoren den  $^1H$ -NMR-Spektren eine Kopplungskonstante über vier Bindungen von 10 oder 11 Hz in 1,3-Butadien-Einheiten entnahmen.<sup>[1,2]</sup> Wir waren uns nicht bewusst, einer so ungewöhnlichen Long-Range-Kopplungskonstante<sup>[3]</sup> jemals begegnet zu sein, weshalb wir dachten, die  $^1H$ -NMR-Spektren wären nicht korrekt analysiert worden. Immerhin verfügen die Strukturen **1–3** über eine zweizählige Symmetrie, und in solchen Systemen können Kopplungskonstanten nicht einfach durch Messung der Linienabstände ermittelt werden.<sup>[3]</sup> Konkret bilden H5–H10 von **1–3** ein Spinsystem wie das des 1,3,5-Cycloheptatriens, dessen Spektrum in typischer Weise von höherer

Ordnung ist.<sup>[3]</sup> Aber dieser Gedanke musste nach der Untersuchung des H,H-COSY-Spektrums (Abbildung 1 von Lit. [2]) verworfen werden, denn die Produkte liefern tatsächlich Spektren erster Ordnung. Nichtsdestoweniger führte die intensive Betrachtung dieser Spektren in beiden Publikationen (Abbildung 1 von Lit. [1] und Abbildung 2 von Lit. [2]) zu bemerkenswerten Einsichten.

So sind die Multiplizitäten und die Linienabstände innerhalb der Multipletts der angeblichen Produkte **1** und **2** (Abbildung 2 von Lit. [2]) einerseits und die der angeblichen Produkte **3** und **4** (Abbildung 1 von Lit. [1]) andererseits praktisch genau gleich. Weiterhin weichen die Signalpositionen des ersten Paars nur unwesentlich (bis zu 0.407 ppm) von denen des zweiten Paars ab (Tabelle 1). Solch kleine

**Tabelle 1:**  $^1H$ -NMR-chemische Verschiebungen der angeblichen Verbindungen **1–4** sowie von *cis*- (**5**) und *trans*-1,3-Hexadien-5-in (**6**). Die Werte der H6-Signale von **5** und **6** finden sich in Lit. [4].

Verbindung	Lösungsmittel	Chemische Verschiebungen [ppm] (Zuordnung)				
angebliches <b>1</b>	$[D_8]THF$	6.874	6.462	5.463	5.378	5.259
angebliches <b>3</b>	$C_6D_6$	6.990	6.105	5.225	5.090	5.040
<b>5</b>	$CDCl_3$	6.89	6.47	5.46	5.41	5.31
		(H2)	(H3)	(H4)	(H1Z)	(H1E)
angebliches <b>2</b>	$[D_8]THF$	6.628	6.397	5.642	5.308	5.167
angebliches <b>4</b>	$C_6D_6$	6.520	5.990	5.365	4.935	4.850
<b>6</b>	$CDCl_3$	6.67	6.37	5.56	5.34	5.22
		(H3)	(H2)	(H4)	(H1Z)	(H1E)

Unterschiede lassen sich leicht durch einen Lösungsmittelleffekt erklären. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum einer in  $CDCl_3$  oder  $[D_8]THF$  gelösten Verbindung zeigt nämlich im Vergleich zum Spektrum der in  $C_6D_6$  gelösten Verbindung die meisten Signale bei etwas niedrigerem Feld und manchmal auch einige Signale bei leicht erhöhten Feld.<sup>[3]</sup> Weil das Spektrum des ersten Paars in einer Lösung in  $[D_8]THF$  gemessen worden war und das des zweiten Paars in einer Lösung in  $C_6D_6$ , ist die angebliche Verbindung **1** identisch mit der angeblichen Verbindung **3** und die angebliche Verbindung **2** ist identisch mit der angeblichen Verbindung **4**. Lediglich das Verhältnis der zwei Produkte ist in den beiden Spektren unterschiedlich, und zwar beträgt es etwa 1:1 in Lit. [2] und 5:1 in Lit. [1].

[\*] Prof. Dr. M. Christl

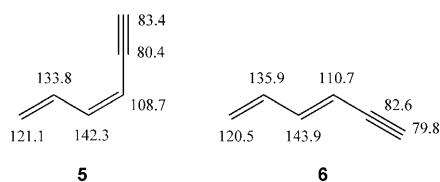
Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 931-888-4606

E-Mail: christl@chemie.uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. H. Hopf

Institut für Organische Chemie  
Technische Universität Braunschweig  
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)

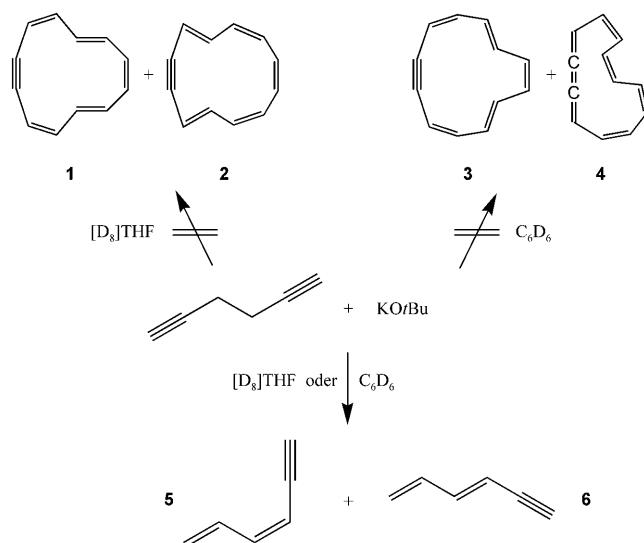
In Konsequenz der Tatsache, dass die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte von erster Ordnung sind, können die Strukturen des Schemas 1 nicht korrekt sein. Daher verfügen die fraglichen Verbindungen nicht über Systeme von zehn Spins, sondern enthalten isolierte Systeme von fünf Protonen, deren Wechselwirkungen untereinander durch das H,H-COSY-Spektrum (Abbildung 1 von Lit. [2]) aufgezeigt werden. Aufgrund des Kopplungsmusters vermuteten wir Strukturen von 1-substituierten 1,3-Butadienen. Unter Berücksichtigung der Konstitution des Ausgangsmaterials lagen schließlich *cis*- (5) und *trans*-1,3-Hexadien-5-in (6) nahe (Schema 2). Ihre  $^1\text{H}$ -NMR-chemischen Verschiebungen sind veröffentlicht<sup>[4]</sup> und in Tabelle 1 mit denen der Produkte mit den angeblichen Strukturen 1–4 verglichen. In Anbetracht der unterschiedlichen Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$  und  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) ist die Übereinstimmung hervorragend. Die von den kleinen Kopplungskonstanten ( $J_{1,1'}$  und den Long-Range-Kopplungskonstanten) herrührenden Aufspaltungen in den Spektren von 5 und 6 sind für 1,3-Butadiene typisch,<sup>[3]</sup> jedoch in Abbildung 1 von Lit. [1] und Abbildung 2 von Lit. [2] wegen ziemlich breiter Linien kaum aufgelöst.



**Schema 2.** Strukturen und  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen ( $\delta$  [ppm]; Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ ) von *cis*- (5) und *trans*-1,3-Hexadien-5-in (6).<sup>[5]</sup>

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von 5 und 6 finden sich nicht in der Literatur, jedoch stellten uns Ernst und Ibrom<sup>[5]</sup> diese Daten zur Verfügung und erlaubten uns, sie zu zitieren. Sie sind in Schema 2 zusammengestellt und in bester Übereinstimmung mit dem Spektrum der Reaktionsprodukte, das in Abbildung 4 von Lit. [2] abgebildet ist. Nur ein Signal ( $\delta = 128.5$  ppm) kann nicht mit 5 und 6 erklärt werden. Es dürfte von einer Verunreinigung stammen (wahrscheinlich Benzol, dessen Bildung durch Thermolyse von 5 und 6 bekannt ist<sup>[6]</sup>), da eine Reinigung der Produkte nicht vorgenommen wurde. Die Autoren hielten ein weiteres Signal für die angebliche Struktur 2 für notwendig. Sein Fehlen im Spektrum versuchten sie mit einer Verbreiterung bis zur Unsichtbarkeit glaubhaft zu machen.<sup>[2]</sup>

Die Hexadienine 5 und 6 sind Isomere des 1,5-Hexadiins, dessen Umwandlung in 1–4 unter der Einwirkung von  $\text{KO}t\text{Bu}$  behauptet wurde.<sup>[1,2]</sup> Obwohl die Autoren<sup>[1,2]</sup> diese einfache Isomerisierung von 1,5-Hexadiin nicht erwähnten, wurde sie schon vor langer Zeit in der Literatur beschrieben. Sondheimer et al.<sup>[7]</sup> hatten im Jahre 1961 durch diese Transfor-



**Schema 3.** Die angebliche und die tatsächliche Reaktion von 1,5-Hexadiin mit  $\text{KO}t\text{Bu}$ .

mation erstmals 5 und 6 hergestellt. Nur das Lösungsmittel war damals ein anderes, nämlich *tert*-Butylalkohol, der in den jüngsten Arbeiten durch  $[\text{D}_8]\text{THF}$ <sup>[2]</sup> und  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>[1]</sup> ersetzt wurde. Eine ausführliche Untersuchung der Umlagerung von 1,5-Hexadiin in 5 und 6 wurde 1971 veröffentlicht.<sup>[8]</sup>

Zusammenfassend haben wir keinen Zweifel, dass die Einwirkung von  $\text{KO}t\text{Bu}$  auf 1,5-Hexadiin weder die [12]Annuline 1 und 2 in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  als Lösungsmittel noch das [12]Annulin 3 und das Cumulen 4 in  $\text{C}_6\text{D}_6$  erbringt, sondern *cis*- (5) und *trans*-1,3-Hexadien-5-in (6) in beiden Lösungsmitteln (Schema 3).

Eingegangen am 31. März 2009,  
veränderte Fassung am 2. Oktober 2009  
Online veröffentlicht am 10. Dezember 2009

- [1] B. D. Rose, R. C. Reiter, C. D. Stevenson, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8842–8846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8714–8718.
- [2] M. N. Gard, M. K. Kiesewetter, R. C. Reiter, C. D. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16143–16150.
- [3] H. Günther, *NMR Spectroscopy*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1995**.
- [4] U. Nüchter, G. Zimmermann, V. Francke, H. Hopf, *Liebigs Ann.* **1997**, 1505–1515.
- [5] Wir danken Prof. Dr. Ludger Ernst und Dr. Kerstin Ibrom (Technische Universität Braunschweig) für die Bereitstellung dieser Daten.
- [6] a) H. Hopf, H. Musso, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 680; b) W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1781–1795.
- [7] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1682–1685.
- [8] H. Hopf, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3087–3095.