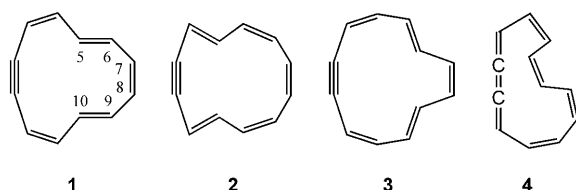


[12]Annuline aus 1,5-Hexadiin und Kalium-*tert*-butoxid? Franz Sondheimers Hexadienine!

Manfred Christl* und Henning Hopf

Basenkatalyse · Dienine · Diine · Isomerisierungen · NMR-Spektroskopie

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



Schema 1. Strukturen der angeblichen Produkte der Behandlung von 1,5-Hexadiin mit KO*t*Bu.

durch die Einwirkung von Kalium-*tert*-butoxid (KO*t*Bu) auf 1,5-Hexadiin hergestellt zu haben, und zwar **1** und **2** in [D₈]THF als Lösungsmittel^[2] und **3** und **4** in C₆D₆.^[1] 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 KO*t*Bu 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.^[1,2] Wir waren uns nicht bewusst, einer so ungewöhnlichen Long-Range-Kopplungskonstante^[3] 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.^[3] 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.^[3] 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 Paares nur unwesentlich (bis zu 0.407 ppm) von denen des zweiten Paares ab (Tabelle 1). Solch kleine

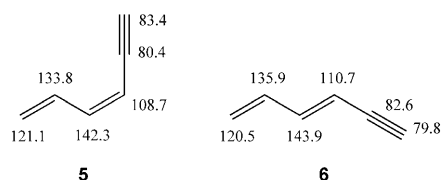
Tabelle 1: ¹H-NMR-chemische Verschiebungen der angeblichen Verbindungen **1–4** sowie von *cis*- (**5**) und *trans*-1,3-Hexadien-5-in (**6**). Die Werte der H6-Signale von **5** und **6** finden sich in Lit. [4].

Verbindung	Lösungsmittel	Chemische Verschiebungen [ppm] (Zuordnung)				
angebliches 1	[D ₈]THF	6.874	6.462	5.463	5.378	5.259
angebliches 3	C ₆ D ₆	6.990	6.105	5.225	5.090	5.040
5	CDCl ₃	6.89 (H2)	6.47 (H3)	5.46 (H4)	5.41 (H1Z)	5.31 (H1E)
angebliches 2	[D ₈]THF	6.628	6.397	5.642	5.308	5.167
angebliches 4	C ₆ D ₆	6.520	5.990	5.365	4.935	4.850
6	CDCl ₃	6.67 (H3)	6.37 (H2)	5.56 (H4)	5.34 (H1Z)	5.22 (H1E)

Unterschiede lassen sich leicht durch einen Lösungsmittel-effekt erklären. Das ¹H-NMR-Spektrum einer in CDCl₃ oder [D₈]THF gelösten Verbindung zeigt nämlich im Vergleich zum Spektrum der in C₆D₆ gelösten Verbindung die meisten Signale bei etwas niedrigerem Feld und manchmal auch einige Signale bei leicht erhöhten Feld.^[3] Weil das Spektrum des ersten Paares in einer Lösung in [D₈]THF gemessen worden war und das des zweiten Paares in einer Lösung in C₆D₆, 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)

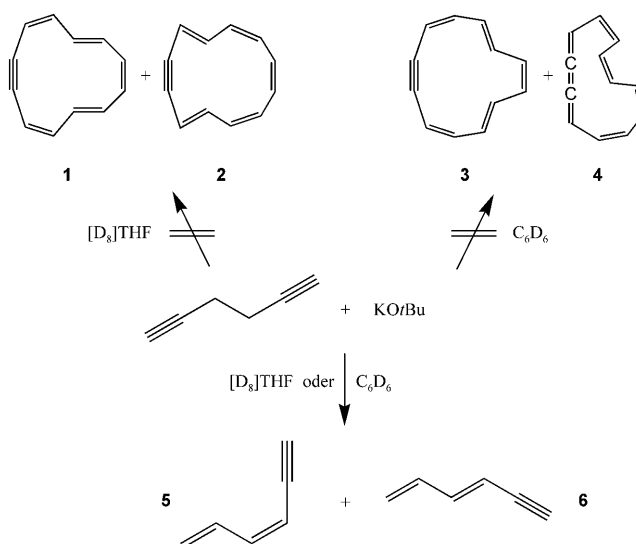
In Konsequenz der Tatsache, dass die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte von erster Ordnung sind, können die Strukturen des Schemas 1 nicht korrekt sein. Daher verfügen die fraglichen Verbindungen nicht über Systeme von zehn Spins, sondern enthalten isolierte Systeme von fünf Protonen, deren Wechselwirkungen 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 ^1H -NMR-chemischen Verschiebungen sind veröffentlicht^[4] und in Tabelle 1 mit denen der Produkte mit den angeblichen Strukturen **1–4** verglichen. In Anbetracht der unterschiedlichen Lösungsmittel (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,^[3] jedoch in Abbildung 1 von Lit. [1] und Abbildung 2 von Lit. [2] wegen ziemlich breiter Linien kaum aufgelöst.



Schema 2. Strukturen und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (δ [ppm]; Lösungsmittel: CDCl_3) von *cis*- (**5**) und *trans*-1,3-Hexadien-5-in (**6**).^[5]

Die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von **5** und **6** finden sich nicht in der Literatur, jedoch stellten uns Ernst und Ibrom^[5] 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^[6]), 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.^[2]

Die Hexadienine **5** und **6** sind Isomere des 1,5-Hexadiins, dessen Umwandlung in **1–4** unter der Einwirkung von KOtBu behauptet wurde.^[1,2] Obwohl die Autoren^[1,2] diese einfache Isomerisierung von 1,5-Hexadiin nicht erwähnten, wurde sie schon vor langer Zeit in der Literatur beschrieben. Sondheimer et al.^[7] hatten im Jahre 1961 durch diese Transfor-



Schema 3. Die angebliche und die tatsächliche Reaktion von 1,5-Hexadiin mit KOtBu .

mation erstmals **5** und **6** hergestellt. Nur das Lösungsmittel war damals ein anderes, nämlich *tert*-Butylalkohol, der in den jüngsten Arbeiten durch $[\text{D}_8]\text{THF}$ ^[2] und C_6D_6 ^[1] ersetzt wurde. Eine ausführliche Untersuchung der Umlagerung von 1,5-Hexadiin in **5** und **6** wurde 1971 veröffentlicht.^[8]

Zusammenfassend haben wir keinen Zweifel, dass die Einwirkung von KOtBu auf 1,5-Hexadiin weder die $[\text{12}]\text{Annulene}$ **1** und **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ als Lösungsmittel noch das $[\text{12}]\text{Annulene}$ **3** und das Cumulen **4** in C_6D_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.