

RICHARD KUHN und HERBERT FISCHER

Über Kumulene, XII¹⁾

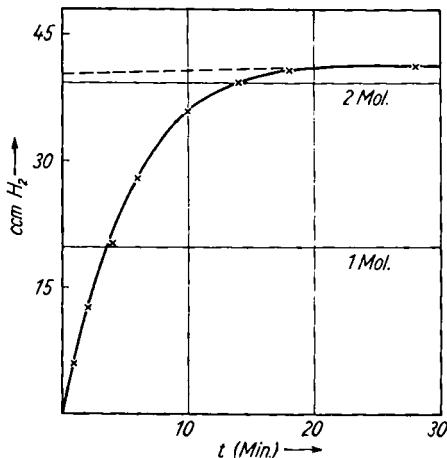
cis-Polyene durch Partialhydrierung von Kumulenen

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Eingegangen am 4. Juni 1960)

Die katalytische Hydrierung von Kumulenen mit dem Lindlar-Katalysator liefert die entsprechenden Polyene. In den dafür in Frage kommenden Fällen erhielt man dabei noch unbekannte *cis*-Polyene, die sich durch Belichtung in die schon bekannten *trans*-Polyene umlagern ließen.

H. LINDLAR²⁾ gab 1952 einen Katalysator an, mit dem sich Dreifachbindungen partiell zu Doppelbindungen hydrieren lassen. Wir interessierten uns dafür, wie sich dieser Katalysator bei Hydrierung von Kumulenen verhalten würde³⁾.

In allen untersuchten Fällen erfolgte eine Partialhydrierung, die mindestens so glatt und selektiv verläuft wie diejenige der Acetylene. Nach schneller Aufnahme von $(n-1)/2$ Moll. Wasserstoff ($n =$ Zahl der Doppelbindungen im Kumulen) wird die Hydrierungsgeschwindigkeit praktisch gleich Null. Als Beispiel zeigt Abbild. 1 einen Versuch mit Tetraphenylhexapentaen ($n = 5$), das 2 Moll. H_2 aufnimmt.



Abbild. 1.
Hydrierung von 306 mg
Tetraphenylhexapentaen
in 50 ccm Tetrahydrofuran
mit ca. 700 mg
Lindlar-Katalysator

So wie bei der Halbhydrierung von Acetylenen²⁾ werden auch aus Kumulenen *cis*-Äthylenen gebildet, wenn solche möglich sind. Da manche Kumulene leichter

1) XI. Mitteil.: R. KUHN und H. FISCHER, Chem. Ber. 92, 1849 [1959].

2) Helv. chim. Acta 35, 446 [1952].

3) R. KUHN und K. WALLFELDS, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 783 [1938], hatten bei der katalyt. Hydrierung von Tetraphenylhexapentaen mit PdO in Eisessig vorübergehend grüne Fluoreszenz beobachtet und diese auf das intermediäre Auftreten des Polyens zurückgeführt.

4) Beispiele: höhere Bis-diphenylen- und Tetraaryl-kumulene.

als die entsprechenden Polyene zugänglich sind⁴⁾, hat das Verfahren in Sonderfällen auch für die Darstellung von *trans*-Polyenen präparative Bedeutung.

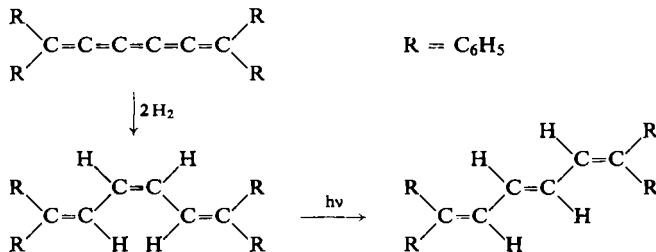
A. HYDRIERUNG VON BUTATRIENEN

Tetraphenylbutatrien ließ sich zum bekannten 1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1.3) hydrieren, das rein in einer Ausbeute von 84% erhalten und nach Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit einem Vergleichspräparat war.

Bis-diphenylen-butatrien ist in allen Lösungsmitteln so wenig löslich, daß Hydrierungsversuche bei Raumtemperatur fehlschlugen. Hydrierte man jedoch bei 70° in Dimethylformamid als Lösungsmittel, so gelangte man zum bekannten bräunlichgelben 1.4-Bis-diphenylen-butadien-(1.3) (Vergleich der IR-Spektren und Mischprobe mit authentischem Material).

B. HYDRIERUNG VON HEXAPENTAENEN

Tetraphenylhexapentaen liefert unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff einen blaßgelben Kohlenwasserstoff. Nach dessen Eigenschaften handelt es sich um das noch unbekannte *cis*-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5). Ließ man die mit einer Spur Jod versetzte Lösung bei 60° (um Auskristallisieren zu verhindern) eine Stunde im Sonnenlicht stehen, so kam nachher in 75-proz. Ausbeute das bekannte *trans*-Trien heraus (IR-Spektrum, Mischprobe).



Auf Grund der IR-Spektren (Abbild. 2 und 3) kann man für das *cis*-Trien eine sterische Reinheit von mindestens 90% annehmen. Die charakteristischen Unterschiede liegen im Bereich von 10 bis 15 μ .

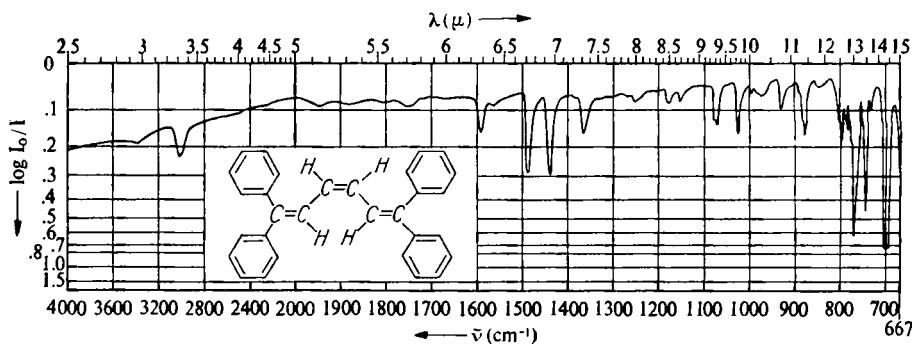
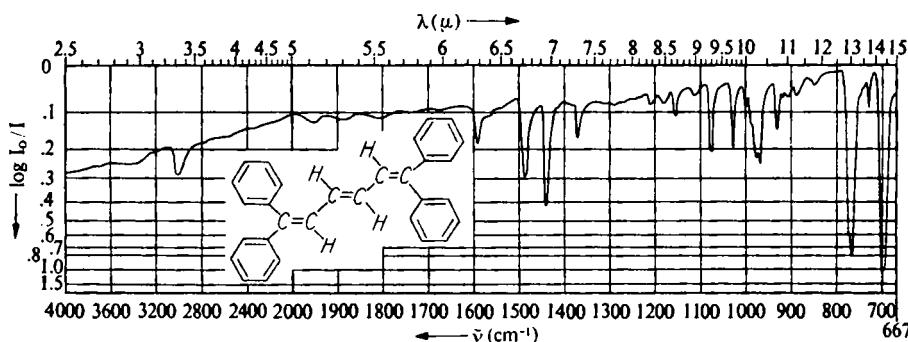


Abbildung 2. IR-Spektrum von *cis*-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien in KBr

Abbildung 3. IR-Spektrum von *trans*-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien in KBr

Der unscharfe Schmelzpunkt der *cis*-Verbindung röhrt offenbar daher, daß beim Erhitzen schon teilweise *trans*-Trien entsteht.

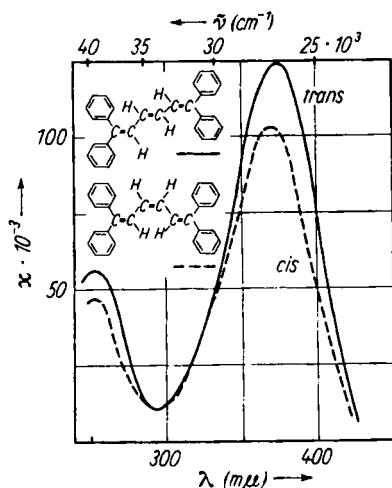


Abbildung 4.
Absorptionsspektren von
cis- und *trans*-1.1.6.6-Tetra-
phenyl-hexatrien in Chloroform.

Ordinaten:

$$x = \frac{2,30}{c \cdot d} \cdot \log (I_0/I)$$

Charakteristische Unterschiede zeigen auch die UV-Spektren der beiden Isomeren (Abbildung 4). Schon dem freien Auge fällt die hellere Farbe der *cis*-Verbindung auf. Die Hauptbande ist etwa 20% niedriger und ca. 6 $\text{m}\mu$ kürzerwellig als die des *trans*-Kohlenwasserstoffs. Diese Unterschiede stimmen mit denjenigen überein, die L. ZECHMEISTER⁵⁾ bei stereoisomeren Diphenylpolyenen fand. Auch dort waren die Banden der *cis*-Verbindungen niedriger und kürzerwellig als die der *trans*-Isomeren.

Das blauviolette *Bis-diphenyl-hexapentaen* nahm schon bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuranlösung glatt 2 Moll. Wasserstoff auf und lieferte einen orangefarbenen Kohlenwasserstoff (80% d. Th.) vom Schmp. 330°. Belichtete man die mit etwas Jod versetzte Lösung in Benzol/Tetrahydrofuran bei 60° einige Stunden, so erhielt man beim Erkalten dunkelrote Nadeln (ca. 70% der eingesetzten Menge).

⁵⁾ J. H. PINCKARD, B. WILLE und L. ZECHMEISTER, J. Amer. chem. Soc. 70, 1938 [1948].

Das so erhaltene *trans*-1,6-Bis-diphenyl-hexatrien-(1,3,5) zeigte das gleiche IR-Spektrum wie ein Präparat, das nach R. KUHN und A. WINTERSTEIN⁶⁾ aus *trans*-Dihydromuconsäure und Fluoren dargestellt worden war. Demnach handelt es sich bei dem orangefarbenen Kohlenwasserstoff um das *cis*-Isomere. In der Tat weisen die UV-Spektren (Abbild. 5) analoge Unterschiede auf wie diejenigen der Isomeren in der Tetraphenylreihe.

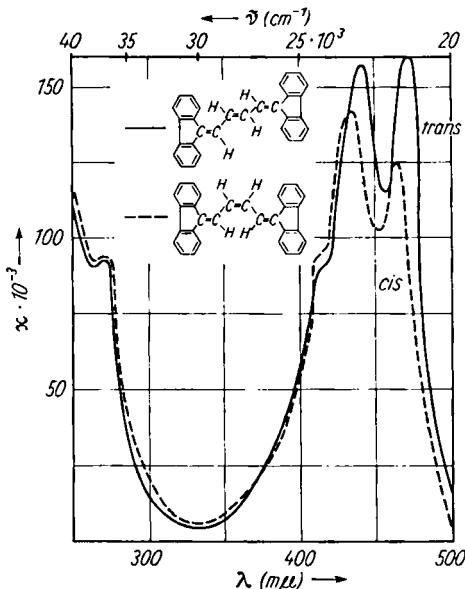


Abbildung 5.
Absorptionsspektren
von *cis*- und *trans*-1,6-Bis-
diphenyl-hexatrien
in Chloroform

Das *cis*-Bis-diphenyl-hexatrien wanderte an einer Al_2O_3 -Säule als einheitliche orangefarbene Zone.

Das Auftreten der *cis*-Polyene als Hydrierungsprodukte von Kumulen erinnert an Arbeiten von E. OTT⁷⁾. Er zeigte nämlich, daß bei schneller Hydrierung von Dreifachbindungen immer erst die energiereichere Verbindung anfällt, und erblickte darin ein Beispiel für die Ostwaldsche Stufenregel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Unter THF ist Tetrahydrofuran zu verstehen, welches über KOH destilliert war. Die Schmelzpunkte wurden im Berl.-Block bestimmt.

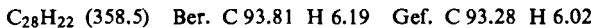
1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien-(1,3): Zur aushydrierten Suspension von 800 mg Lindlar-Katalysator in 50 ccm THF kippte man 500 mg *Tetraphenylbutatrien*⁸⁾ und schüttete unter Wasserstoff bei 21°. Nach 15 Min. waren 35 ccm (31.5 Nccm), entspr. 1 Mol. H_2 aufgenommen. Bei weiterem 1 stdg. Schütteln wurden nur noch 3 ccm H_2 verbraucht. Nach dem Filtrieren verjagte man das Lösungsmittel. Der Rückstand lieferte aus Cyclohexan 420 mg (84% d. Th.)

⁶⁾ Helv. chim. Acta **11**, 116 [1928]; siehe auch R. KUHN und K. WALLENFELS, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1889 [1938].

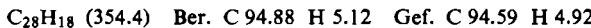
⁷⁾ E. OTT und R. SCHRÖTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 624 [1927].

⁸⁾ Dargestellt nach J. SALKIND und A. KRUGLOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2306 [1928].

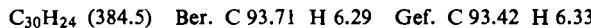
farblose Rhomben, die bei 201° schmolzen. Der Misch-Schmp. mit authent. Material⁹⁾ lag bei 200°.



1.4-Bis-diphenylen-butadien-(1.3): 50 ccm Dimethylformamid wurden bei 73° mit ca. 800 mg Lindlar-Katalysator aushydriert. Danach gab man 330 mg *Bis-diphenylen-butatrien*¹⁰⁾ zu und schüttelte bei 73° unter H₂. In 10 Min. wurden 27 ccm (21.4 Nccm), entspr. 1.02 Moll. H₂ aufgenommen. Weitere Aufnahme erfolgte nur noch sehr langsam. Man entfernte den Katalysator und dampfte i. Vak. ab. Der Rückstand ergab aus Benzol/THF 220 mg (65% d. Th.) eines gelbbraunen Kristallpulvers, das bei 360° noch nicht geschmolzen war¹¹⁾.



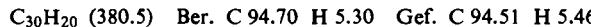
cis-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5): Zu 50 ccm aushydriertem THF (700 mg Katalysator) fügte man 400 mg *Tetraphenylhexapentaen*¹²⁾. Die Hydrierung kam nach 12 Min. zum Stillstand. Bis dahin waren 43 ccm, entspr. 2.0 Moll. H₂, verbraucht worden. Die Aufarbeitung, unter möglichstem Ausschluß von Licht, erbrachte durch Umkristallisieren aus Cyclohexan 320 mg (80% d. Th.) blaßgelbe Prismen. Schmp. ca. 170 bis 190°.



trans-1.1.6.6-Tetraphenyl-hexatrien-(1.3.5): 100 mg *cis*-Verbindung lösten wir in 30 ccm Cyclohexan durch Erwärmen und gaben ein Körnchen *Jod* zu. Wir stellten die Lösung bei 60° eine Stunde ins *Sonnenlicht* und ließen anschließend erkalten, wobei ca. 70 mg gelbe Warzen herauskamen. Schmp. 208° (scharf), Misch-Schmp. mit authent.⁶⁾ *trans*-Trien 207°.



cis-1.6-Bis-diphenylen-hexatrien-(1.3.5): Wir gaben 380 mg *Bis-diphenylen-hexapentaen*¹²⁾ zur aushydrierten Suspension von 800 mg Lindlar-Katalysator in 50 ccm THF und schüttelten unter H₂. In 8 Min. wurden 46 ccm, entspr. 2 Moll. H₂, aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Die Aufarbeitung unter Lichtausschluß erbrachte durch Umkristallisieren aus Benzol/THF 290 mg (75% d. Th.) orangefarbene Nadeln, die bei 330° schmolzen.



trans-1.6-Bis-diphenylen-hexatrien-(1.3.5): 80 mg *cis-Bis-diphenylen-hexatrien* in 40 ccm Benzol/THF + etwas *Jod* wurden bei 60° 3 Std. mit einer 500-Watt-Lampe bestrahlt. Nach dem Erkalten kamen dunkelrote Nadeln heraus (ca. 50 mg), identisch mit authent.⁶⁾ Material; Schmp. 331°.



⁹⁾ Dargestellt nach G. WITTIG und FRH. VON LUPIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1627 [1928].

¹⁰⁾ Dargestellt nach L. BERGMANN, H. HOFFMANN und D. WINTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 46 [1933].

¹¹⁾ Das IR-Spektrum war identisch mit dem des Kohlenwasserstoffs, der aus 1.4-Bis-diphenylen-butandiol-(1.4) durch Wasserabspaltung mit Eisessig/konz. Schwefelsäure in guter Ausbeute erhalten wurde.

¹²⁾ Dargestellt nach R. KUHN und H. KRAUCH, Chem. Ber. 88, 309 [1955].