

Enantiomere Pentatetraene und deren thermische Racemisierungsbarrieren

Klaus Bertsch, Mohammed Abdur Rahman und Johannes C. Jochims*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 21. April 1978

Die partielle Hydroborierung des racemischen Pentatetraens **4** mit chiralem Di(3-pinanyl)boran (**6**) führt zu den Olefinen **7** und **8**, wobei im zurückgewonnenen Ausgangsmaterial 5% eines Enantiomeren von **4** angereichert werden. Die vollständige Enantiomerentrennung von **4** gelingt durch Chromatographie an mikrokristalliner peracetylierter Cellulose. (+)-**4**, $[\alpha]_D^{22} = +336.6^\circ$ ($c = 0.8$; CHCl_3), besitzt wahrscheinlich (*S*)-Konfiguration. Die thermische Racemisierung von **4** ist bei 358 K von der Polarität des Mediums unabhängig und ergibt $\Delta H^* = 109.4 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S^* = -18 \pm 5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ und $\Delta G^* = 115.8 \pm 0.1 \text{ kJmol}^{-1}$.

Enantiomeric Pentatetraenes and their Thermic Racemization Energies

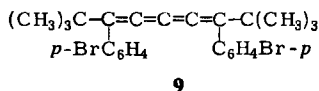
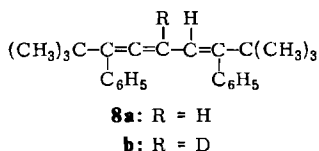
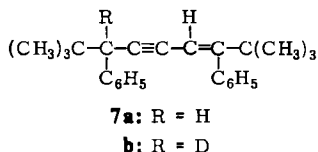
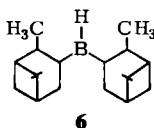
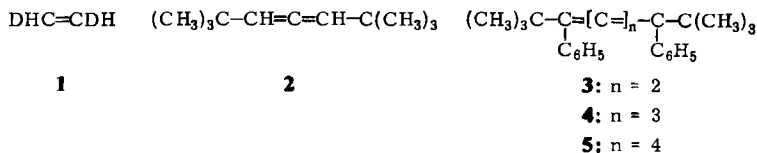
Partial hydroboration of the racemic pentatetraene **4** with chiral di(3-pinanyl)borane (**6**) gives the olefins **7** and **8**, and starting material with about 5% enrichment of one enantiomer of **4**. Complete separation of the enantiomers of **4** is achieved by chromatography on microcrystalline peracetylated cellulose. (+)-**4** with $[\alpha]_D^{22} = +336.6^\circ$ ($c = 0.8$; CHCl_3) most likely has (*S*)-configuration. The enantiomers **4** racemize thermally at 358 K with activation parameters of $\Delta H^* = 109.4 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S^* = -18 \pm 5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, and $\Delta G^* = 115.8 \pm 0.1 \text{ kJmol}^{-1}$, independent of the polarity of the solvent.

Molekülgerüste mit D_{2d} -Symmetrie und vier Gerüstplätzen sind chiral, wenn die Substituenten auf entgegengesetzten Seiten der Spiegelebenen des Molekülgerüsts ungleich sind. Beispiele sind Allene mit ungleichen Substituenten an jedem Kumulenende. Die vor über 100 Jahren von *van't Hoff* vorhergesagte D_{2d} -Symmetrie des Molekülgerüsts von Pentatetraenen¹⁾ (Abb. 1) konnte erst in jüngster Zeit spektroskopisch bewiesen werden^{2, 3, 4)}. Obwohl seit 1935^{5, 6)} zahlreiche heterochirale⁷⁾ Allene synthetisiert worden sind⁸⁾, scheinen entsprechende Pentatetraene bisher nicht bekannt zu sein. Eine in der Literatur als optisch aktives Pentatetraen beschriebene Verbindung⁹⁾ erwies sich als isomeres Allen¹⁰⁾. Es war auch fraglich, ob optisch aktive Pentatetraene bei Raumtemperatur sterisch überhaupt stabil sein würden, denn es ist bekannt¹¹⁾, daß die Barrieren der behinderten Rotation um das Doppelbindungssystem von Kumulen mit zunehmender Anzahl kumulierter Doppelbindungen monoton gegen Null hin abnehmen.

So lassen sich zwar Butatriene, z. B. Verbindung **3**, in bei Raumtemperatur stabile geometrische Isomere trennen^{12–14)}, Hexapentaene jedoch nicht mehr^{11, 13)}. Bekanntlich lassen sich Stereoisomere bei Raumtemperatur getrennt bewahren, wenn die Gibbsche Aktivierungsenergie ihrer Interkonversion mindestens etwa 100 kJmol^{-1} beträgt. Für die geometrische Isomerisierung des Hexapentaens **5** wurde in Nitrobenzoleine Gibbsche Aktivierungsenergie $\Delta G_{298}^* = 87 \text{ kJmol}^{-1}$ gemessen¹¹⁾. Da Ersatz der Phenylgruppen durch Alkylreste die Rotationsbarriere nur um etwa

10 kJmol^{-1} erhöht, ist es unwahrscheinlich, daß ein aryl- oder alkylsubstituiertes Hexapentaen mit einer Rotationsbarriere größer als 100 kJmol^{-1} zu finden sein wird. Kumulene mit mehr als fünf kumulierten Doppelbindungen sollten bezüglich Rotation um die Kumulachse erst recht instabil sein. Nach Rechnungen¹⁵⁾ und NMR-spektroskopischen Messungen²⁾ könnte jedoch bei Pentatetraenen die Barriere der behinderten Rotation um die vier kumulierten Doppelbindungen gerade noch hoch genug sein, um hinreichende sterische Stabilität von optischen Antipoden bei Raumtemperatur zu gewährleisten.

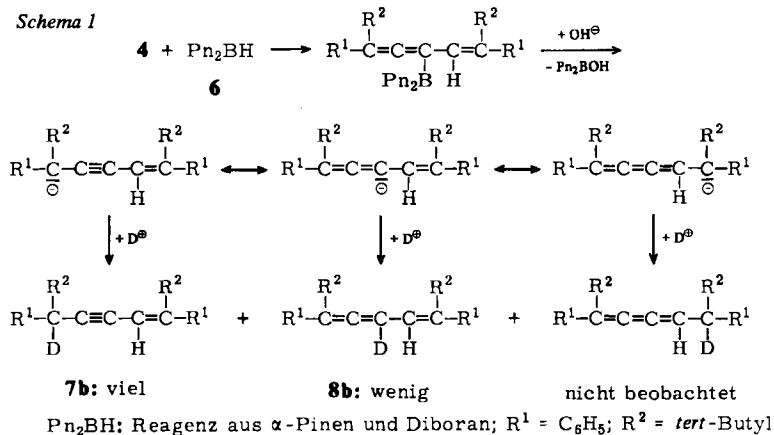
Wie schon kurz mitgeteilt¹⁶⁾, gelang uns nunmehr die vollständige Spaltung des racemischen Pentatetraens **4** in die Enantiomeren.



Eine gewisse optische Anreicherung läßt sich bereits durch partielle enantioselective Hydroborierung mit optisch aktivem Di(3-pinanyl)boran (**6**)^{17, 18)} erreichen. Bereitet man dieses Boran aus (+)- α -Pinen, so wird bei 1,3-disubstituierten Allenen stets bevorzugt die (*R*)-Form hydroboriert^{19, 20)}. Setzt man einen Unterschub des Borans ein, so bleibt positiv drehendes (*S*)-Allen übrig. Die optischen Ausbeuten sind oft hoch. Läßt man 0.67 Moläquivalent des aus (+)- α -Pinen bereiteten Borans **6** mit dem Pentatetraen **4** 48 Stunden bei 5°C in Tetrahydrofuran reagieren, so erhält man 33% des eingesetzten Kumulens zurück. Dieses zeigt jedoch eine negative Drehung von $[\alpha]_D^{22} = -17.0^\circ$ ($c = 1.0$; Decalin), entsprechend einer Enantiomerenanreicherung von ca. 5%. Bereitet man das chirale Boran aus (–)- α -Pinen, so bleibt positiv drehendes Pentatetraen zurück. Aus Lösungen kristallisiert bevorzugt racemisches Pentatetraen aus. Die Enantiomeren reichern sich in den Mutterlauge an.

Die Produkte der Hydroborierung lassen sich nach Zersetzen mit wäßriger Na_2CO_3 -Lösung und Rückgewinnung des unumgesetzten Pentatetraens chromatographisch reinigen. Man erhält als Hauptprodukt einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 81°C , dem nach den im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen und analytischen Daten die Konstitution **7a** zukommt. Daneben erhält man in geringerer Menge eine nicht in reiner Form isolierte Verbindung, die im IR-Spektrum eine schwache Allenbande bei

1940 cm⁻¹ und im ¹H-NMR-Spektrum außer Signalen für 10 aromatische Protonen Resonanzen zweier nichtäquivalenter *tert*-Butylgruppen und zweier mit 12 Hz koppelnder Vinylprotonen zeigt. Danach hat das Nebenprodukt die Konstitution **8a**. Zersetzt man das Reaktionsgemisch der Hydroborierung mit D₂O statt mit H₂O, so findet man, wie der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **7a** und **8a** zeigt, die monodeutierten Verbindungen **7b** und **8b**. Nach diesen Befunden reagiert das Pentatetraen **4** mit nur einem Moläquivalent Borhydrid, wobei das Bor am mittleren C-Atom der Kumulenkette angreift. Zur Hydrolyse der Bor-Kohlenstoffbindung reicht bereits wäßrige Na₂CO₃-Lösung bei 0°C aus, weil das entstehende Carbanion nach zwei Seiten durch Allylresonanz stabilisiert ist²¹⁾. Die Hydroborierung dürfte also nach dem Mechanismus von Schema 1 ablaufen.



Während man bei der partiellen enantioselektiven Hydroborierung von 1,3-disubstituierten Allenen mit sterischen Argumenten auf die absolute Konfiguration des sich anreichernden Antipoden des Allens schließen kann²⁰⁾, ist uns das im Falle des Pentatetraens **4** bisher nicht möglich.

Eine vollständige Spaltung des racemischen Tetraens **4** in die Antipoden gelingt chromatographisch an gequollener Cellulose definierter Korngröße nach Hesse und Hagel²²⁻²⁴⁾. Dieses Verfahren hat sich auch in anderen Fällen zur Enantiomerentrennung hervorragend bewährt²⁵⁾. Racemisches Pentatetraen wird unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen bei einmaligem Durchgang durch eine 1-m-Säule vollständig in die Enantiomeren getrennt. Mit Pentan als Laufmittel beginnt nach etwa fünf Stunden der Austritt des positiv drehenden Antipoden. Das negativ drehende Enantiomere wird mit Pentan so langsam eluiert, daß keine überlappenden Zonen entstehen. Nachdem der positiv drehende Antipode vollständig eluiert ist, wird das negativ drehende Spiegelbild zweckmäßig mit Ether von der Säule gewaschen. Durch vorsichtige Umkristallisation der Enantiomeren unterhalb 0°C erhält man die sterisch einheitlichen heterochiralen Pentatetraene **4** mit den im experimentellen Teil angegebenen Schmelzpunkten und Drehungen, die sich bei weiteren Umkristallisationen nicht mehr änderten.

Nach Hesse und Hagel handelt es sich bei der chromatographischen Racemattrennung an peracetylierter mikrokristalliner Cellulose um eine Inclusionschromatographie, bei der besonders

effektiv Verbindungen mit Phenylsubstituenten mit mindestens drei unsubstituierten benachbarten Positionen reteniert werden ²⁴⁾. Die Phenylkerne werden auf der Höhe der glycosidischen Bindungen zwischen den Pyranoseringen der linear angeordneten Celluloseketten eingeklemmt und durch Wechselwirkungen der π -Elektronen des Aromaten mit drei verschiedenen Sauerstoffatomen des Zuckers festgehalten. Im Falle des Pentatetraens 4 könnten jedoch alternativ die π -elektronenreichen kumulierten Doppelbindungen für eine stereoselektive Inclusion bessere Voraussetzungen bieten als die Phenylkerne, die durch die *tert*-Butylgruppen gegen ihre Umgebung sterisch abgeschirmt sind. Das Pentatetraen 9 erfährt jedoch unter gleichen Umständen, unter denen das Kumulen 4 chromatographisch vollständig in die Antipoden getrennt wird, nur eine minimale Anreicherung des rechtsdrehenden Enantiomeren in der Spitzenfraktion. Für die enantioselektive Inclusion sind also auch bei Kumulen des Typs 4 die Phenylsubstituenten maßgeblich. Das Tetraen 9 läßt sich nicht mehr trennen, weil jeweils nur noch zwei benachbarte Positionen an den Phenylkernen unsubstituiert sind.

Die optische Aktivität von Pentatetraenen sollte sich wie die chiraler Allene ²⁶⁾ durch eine Chiralitätsfunktion von *Ruch* ²⁷⁾ beschreiben lassen. Hieran wird zur Zeit gearbeitet.

Abb. 2 zeigt das UV- und CD-Spektrum des positiv drehenden Pentatetraens 4 in Isooctan. Betrachtet man das Molekül in erster Näherung als ein System von zwei voneinander unabhängigen Styrolchromophoren und überträgt die Überlegungen von *Crabbé* et al. ²⁸⁾ und *Mason* et al. ²⁹⁾, so sollte das positiv drehende Pentatetraen 4 die in Abb. 1 gezeichnete (*S*)-Konfiguration haben. Zum gleichen Schluß kommt *Snatzke* ³⁰⁾ nach Betrachtungen von Hückel-Orbitalen ³¹⁾.

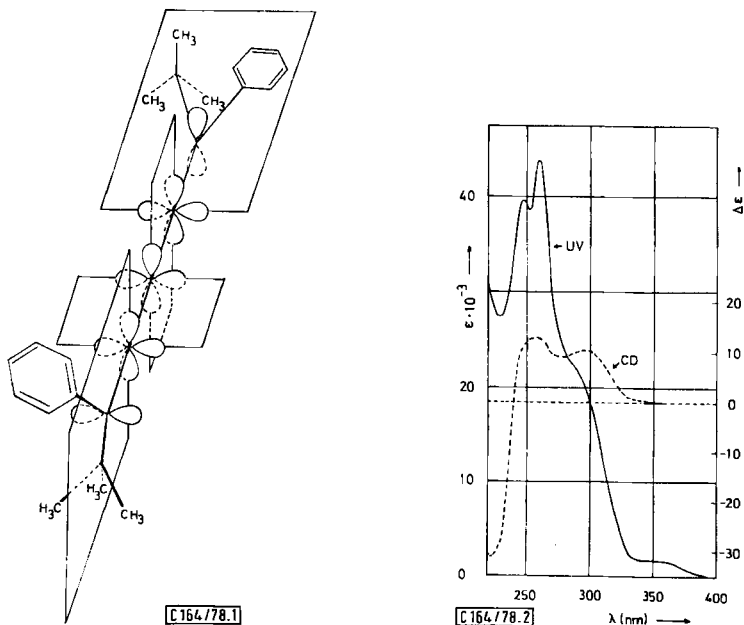


Abb. 1. (*S*)-Konfiguration des Pentatetraens 4

Abb. 2. UV- und CD-Spektren von (*S*)-(+)-Pentatetraen 4 in Isooctan

Von besonderem Interesse¹¹⁾ ist schließlich die Barriere der thermischen Racemisierung eines Pentatetraens. Unter Lichtausschluß erfolgt die polarimetrisch sehr genau verfolgbare Racemisierung des Tetraens **4** streng nach erster Ordnung¹⁶⁾. Aus der Temperaturabhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeiten in *n*-Nonan ergeben sich bei 358 K die folgenden Aktivierungsparameter: $\Delta H^* = 109.4 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta S^* = -18 \pm 5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $\Delta G^* = 115.8 \pm 0.1 \text{ kJmol}^{-1}$. Nimmt man an, daß der Übergangszustand der Racemisierung durch Resonanz eines verkürzten Pentadienyl- und eines kurzen Allylradikals stabilisiert ist, so läßt sich für das Tetraen **4** eine Aktivierungsenthalpie $\Delta H^* = 105 \text{ kJmol}^{-1}$ vorhersagen¹¹⁾, in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

Die Racemisierungsbarriere des Pentatetraens **4** ist von der Polarität des Lösungsmittels unabhängig: Bei 358 K findet man folgende Gibbsschen Aktivierungsenergien: *n*-Nonan (Dipolmoment 0 D) $\Delta G^* = 115.8 \text{ kJmol}^{-1}$, Chlorbzozol (1.69 D) $\Delta G^* = 116.3 \text{ kJmol}^{-1}$ und Hexamethylphosphorsäuretriamid (5.39 D) $\Delta G^* = 115.8 \text{ kJmol}^{-1}$. Die in Lösung gefundenen Aktivierungsparameter sollten daher auf die Racemisierung in der Gasphase übertragbar sein. In Abb. 3 sind die gemessenen^{11, 32, 33)} Aktivierungsenthalpien der behinderten Rotationen von Verbindungen mit bis zu fünf kumulierten Doppelbindungen einigen für unsubstituierte Kumulene berechneten^{15, 34)} Werten gegenübergestellt. Es bleibt zu prüfen, wie weit die Abweichungen von den MINDO/3-Rechnungen auf Substituenteneffekte zurückzuführen sind.

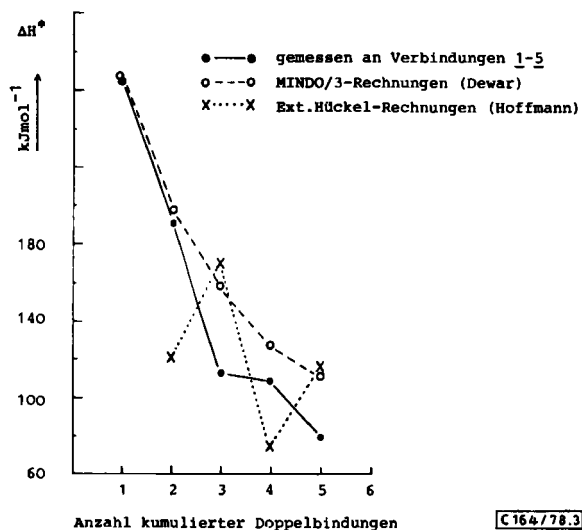


Abb. 3. Aktivierungsenthalpien der behinderten Rotationen um das Doppelbindungssystem von Kumulenen

Wir danken Herrn Ing. U. Wagner für die Aufnahmen und Herrn Prof. Dr. G. Snatzke (Ruhr-Universität Bochum) für die Interpretation der CD-Spektren. Die Firma Fluka (Buchs) half uns mit einer Chemikalienspende. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: JEOL-JNM-MH-100-Spektrometer, Tetramethylsilan als interner Standard, δ -Skala. — IR-Spektren (KBr-Preßlinge): Shimadzu IR-400-Spektrometer und Perkin-Elmer IR-Spektrometer Modell 177. — UV-Spektren: Cary-Spektralphotometer 15. — CD-Spektren: Dichrograph Mark III der Firma Jobin-Yvon. — Polarimetrie: Perkin-Elmer Polarimeter 241 MC, 1 ml Quarzküvette. — Massenspektren: Varian CH-7-Spektrometer. — Temperaturmessungen: Nachgeeichtes Thermoelement mit Anzeigegerät Doric DS-350, Typ E. — Zur Säulenchromatographie diente Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.2 mm (E. Merck). — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Kinetische Messungen: Je 1.2 ml einer Lösung von ca. 0.5 g optisch aktiven Pentatetraens in 100 ml Lösungsmittel werden in 15 NMR-Röhrchen gegeben. Die verschlossenen Röhrchen werden unter Lichtausschluß in das Glycolbad eines Lauda-Thermostaten, Typ WB-20 D, getaucht. Nach gemessenen Zeitabständen wird jeweils ein Röhrchen aus dem Wärmebad entnommen und sofort in Eiswasser abgekühlt. Die optische Drehung der Lösung wird anschließend bei 22°C bei der Na-D-Linie gemessen.

Partielle enantioselektive Hydroborierung von 2,2,8,8-Tetramethyl-3,7-diphenyl-3,4,5,6-nonatetraen (4): Das aus 0.16 g (4.2 mmol) Natriumborhydrid und 1.36 g (10 mmol) (+)- α -Pinen ($[\alpha]_D^{22} = +47.7^\circ$) in 4.5 ml absol. Diethylenglycoldimethylether durch Zugabe von 0.71 g (5.0 mmol) Bortrifluorid-etherat in 4.5 ml absol. Diethylenglycoldimethylether bereitete Reagenz **6** wird 4 h bei 0°C und anschließend 12 h bei 22°C unter Argon aufbewahrt. Dann gibt man bei 0°C unter Rühren 2.46 g (7.5 mmol) des Pentatetraens **4**³⁾ in 20 ml absol. Tetrahydrofuran hinzu und rührt 48 h bei 5°C unter Argon. Nach ca. 1 h hat sich eine klare gelbliche Lösung gebildet, deren Farbe nach 6 h nach Grün und später wieder nach Gelb umschlägt. Bei 0°C werden 10 ml Ether und tropfenweise 10 ml wäßrige Na₂CO₃-Lösung zugegeben. Es wird mit 70 ml Ether und 50 ml Na₂CO₃-Lösung verdünnt, die organische Phase abgetrennt, dreimal mit je 30 ml NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und bei 22°C i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 20 ml Ether und 20 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von weiteren 40 ml Methanol engt man bei 22°C auf etwa 50 ml ein. Dabei beginnt **4** zu kristallisieren. Nach 24 h bei –25°C erhält man 0.82 g (33%) farblose Prismen von $[\alpha]_D^{22} = -17.0^\circ$ ($c = 1.0$; Decalin). Das ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem des racemischen Tetraens **4**.

2,2,8,8-Tetramethyl-3,7-diphenyl-3-nonen-5-in (7a): Die methanolische Mutterlauge der partiellen Hydroborierung von **4** wird eingedampft und das resultierende gelbe Öl über Kieselgel (15 cm \times 2.7 cm) mit Pentan als Laufmittel filtriert. Das Eluat wird i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand bei –80°C aus 8 ml Pentan kristallisiert. Man erhält 0.68 g (41%) farblose Nadeln vom Schmp. 81°C.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ $\delta = 1.00$ (s; 9 H) und 1.28 (s; 9 H), 7-H 3.56 (d; $J = 3$ Hz), Vinyl-H 5.46 (d; $J = 3$ Hz). Zersetzt man nach partieller Hydroborierung von **4** mit Na₂CO₃ in D₂O, so erscheint das Signal bei $\delta = 5.46$ als Singulett, und das Signal bei $\delta = 3.56$ fehlt. — IR: Acetylenbande bei 2200 cm⁻¹.

C₂₃H₃₀ (330.5) Ber. C 90.85 H 9.15

Gef. C 90.66 H 9.13 Molmasse 330 (MS)

2,2,8,8-Tetramethyl-3,7-diphenyl-3,4,6-nonatrien (8a): Die Mutterlaugen der Kristallisation von **7a** werden i. Vak. eingedampft. Man erhält 0.31 g farbloses Öl, welches nach dem ¹H-NMR-Spektrum zu ca. 65% aus **7a** und zu 35% aus einer Substanz der vermuteten Konstitution **8a** besteht.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ $\delta = 1.12$ (s; 9 H) und 1.20 (s; 9 H), Vinyl-H 5.65 (d; $J = 12$ Hz), Allen-H 6.48 (d; $J = 12$ Hz). Zersetzt man nach partieller Hydroborierung von **4** mit Na₂CO₃ in D₂O,

so erscheint das Signal bei $\delta = 5.65$ als Singulett, während die Resonanz bei $\delta = 6.48$ fehlt. – IR (Film): Allenbande bei 1940 cm^{-1} .

(*R*)-(–)- und (*S*)-(+)-2,2,8,8-Tetramethyl-3,7-diphenyl-3,4,5,6-nonatetraen: 140 g gesiebte mikrokristalline Peracetylcellulose^{24, 35)} (bereitet aus Cellulose Avicel, E. Merck) der Korngröße 56–90 μm werden in 230 ml Ethanol aufgeschlämmt und 15 min unter Rühren gekocht. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abpipettiert und der Rückstand in 200 ml absol. Ether aufgeschlämmt. Nach 15 min wird der Vorgang wiederholt. Das Lösungsmittel wird abgegossen, der Rückstand in ca. 50 ml Ether aufgeschlämmt, die Suspension bei 15 Torr 1 min lang entgast und in eine Doppelwandsäule (100 cm \times 2 cm) gefüllt. Nach Durchlauf von ca. 500 ml Ether bei einem Überdruck am Säulenanfang von ca. 0.5 Torr läßt man die Säule 3 d stehen. Dann wird der Ether durch Pentan verdrängt. Nach weiteren 2 d beträgt die Füllhöhe etwa 85 cm. Auf die auf 15°C gekühlte Säule werden 150 mg (0.46 mmol) des Tetraens 4 in 5 ml absol. Ether aufgetragen. Es wird mit 2 ml Ether nachgespült und bei geringem Überdruck mit Pentan eluiert. Das Eluat wird UV-spektroskopisch und polarimetrisch analysiert. Nach ca. 5 h erscheint das positiv drehende Enantiomere am Säulenausgang. Nachdem die optische Drehung auf Null zurückgegangen ist¹⁶⁾, wird das negativ drehende Enantiomere mit Ether von der Säule gewaschen. Eine mittlere Fraktion mit sehr wenig Substanz wird verworfen. Die Lösungen der Antipoden werden rasch und unter Lichtausschluß bei 0°C i. Vak. auf je 30 ml eingengt, filtriert, mit 25 ml Methanol versetzt und auf 15 bis 20 ml eingengt. Bei –80°C kristallisieren 46 mg (61%) farblose Prismen vom Schmp. 112–113°C und $[\alpha]_D^{22} = +336.6^\circ$ ($c = 0.89$; CHCl_3), bzw. 52 mg (69%) vom Schmp. 112–113°C (Schmp. des Racemats 130°C) und $[\alpha]_D^{22} = -336.0^\circ$ ($c = 0.75$; CHCl_3). Die IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren der Antipoden stimmen mit denen des racemischen Pentatetraens 4³⁾ überein.

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}$ (328.5) Ber. C 91.41 H 8.59 (+)-4: Gef. C 91.21 H 8.70

1-(4-Bromphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon³⁶⁾: Zu 942 g (6.0 mol) frisch destilliertem Brombenzol werden bei 0°C 240 g (1.8 mol) Aluminiumchlorid und unter Rühren tropfenweise 163 g (1.5 mol) 2-Methylpropionsäurechlorid gegeben. Es wird ca. 1 h auf 14°C erwärmt, bis die Entwicklung von HCl begonnen hat. Dann wird ca. 6 h bei 10–12°C gerührt, bis die HCl-Entwicklung deutlich abnimmt. Es wird auf Eis gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert, die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Schicht zweimal mit je 300 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Schichten werden mit verd. Natronlauge und Wasser neutral gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird fraktionierend destilliert. Die Fraktion Sdp. 125–139°C/14 Torr wird noch einmal fraktioniert. Man erhält 202 g (58%) 1-(4-Bromphenyl)-2-methyl-1-propanon vom Sdp. 128–138°C/13 Torr.

¹H-NMR (CCl_4): CH_3 $\delta = 1.16$ (d; $J = 7\text{ Hz}$), CH 3.42 (m; $J = 7\text{ Hz}$), arom. H um 7.67 (AA'BB'-Spektrum).

91 g (0.4 mol) 1-(4-Bromphenyl)-2-methyl-1-propanon werden mit 19 g (0.5 mol) NaNH_2 in 350 ml absol. Toluol 45 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden 85 g (0.6 mol) Methyljodid in 70 ml Toluol hinzugegeben. Es wird 2½ h unter Rückfluß gekocht, bis die Lösung farblos geworden ist. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit Wasser zersetzt und dreimal mit je 300 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wäßrigen Extrakte werden mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Schichten werden über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird i. Vak. destilliert und die Fraktion Sdp. 135–150°C/13 Torr noch einmal fraktioniert. Man erhält 78 g (81%) eines farblosen Öls vom Sdp. 132–137°C/13 Torr³⁷⁾.

¹H-NMR (CCl_4): CH_3 $\delta = 1.30$.

1-(4-Bromphenyl)2,2-dimethyl-1-propanon-2,4-dinitrophenylhydrazon: Zu der filtrierten Lösung von 3.0 g (15 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 12 ml konz. Schwefelsäure, 24 ml Wasser und 75 ml Ethanol wird eine Lösung von 2.4 g (10 mmol) 1-(4-Bromphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon in 12 ml Ethanol gegeben. Nach 30 min wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und

aus 40 ml Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 3.8 g (90%) orange Kristalle vom Schmp. 186–187°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 1.27.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BrN}_4\text{O}_4$ (421.2) Ber. C 48.47 H 4.07 N 13.30 Gef. C 48.72 H 3.95 N 13.13

3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,2,7,7-tetramethyl-4-octin-3,6-diol: Zu 66.3 g (275 mmol) 1-(4-Bromphenyl)-2,2-dimethyl-1-propanon in 200 ml destilliertem Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) werden 21.5 g (550 mmol) Natriumamid gegeben. Unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser gibt man 23.5 g (125 mmol) 1,2-Dibromethan in 100 ml destilliertem HMPT hinzu, rührt 24 h bei 22°C, zersetzt mit ca. 100 ml Wasser unter Kühlen und gibt langsam und unter kräftigem Rühren in eiskalte 2 M HCl. Die saure Suspension wird nach 3 h filtriert, der Rückstand in ca. 300 ml Chloroform gelöst und die Lösung mit 1 M HCl ausgeschüttelt. Die organische Schicht wird über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen. Dabei scheidet sich ein farbloser Festkörper ab, von dem abfiltriert wird*. Umkristallisation aus Methanol ergibt 7.7 g (12%) farblose Kristalle des Diols. Die etherische Schicht des Filtrats (s. o.**) wird abgetrennt und 10 mal mit Wasser ausgeschüttelt, um restliches HMPT abzutrennen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen i. Vak. hinterbleiben 50.0 g (79%) Diol als Öl, welches NMR-spektroskopisch rein ist und aus Methanol kristallisiert werden kann. Farblose Kristalle vom Schmp. 212–213°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 1.02, OH 2.35.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_2$ (508.3) Ber. C 56.71 H 5.55 Br 31.44 Gef. C 56.83 H 5.47 Br 31.65

(E)- und (Z)-3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien: Zu einer Lösung von 50.8 g (100 mmol) des vorstehend beschriebenen Diols in 500 ml trockenem Pyridin wird unter Rühren eine Lösung von 30 ml PBr_3 in 300 ml trockenem Pyridin getropft. Es wird 2 h bei 22°C gerührt und anschließend 5 h unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen in 2.5 l Wasser gegeben und filtriert. Der mit Wasser gewaschene und getrocknete Rückstand wird in Benzol gelöst und über eine Kieselgel-Säule (40 cm \times 2.5 cm) mit Benzol als Laufmittel filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. verdampft und der Rückstand in 400 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 80 ml Methanol kristallisieren bei –25°C 14.2 g (30%) der fast reinen (E)-Form und aus den eingeeengten und wieder mit Methanol versetzten Mutterlaugen weitere 15.7 g (33%) der nahezu reinen (Z)-Form.

1.0 g der (E)-Form werden aus CHCl_3 /Benzin umkristallisiert. Man erhält 0.8 g schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 195–197°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 1.20. – IR: Schwache Kumulenbande bei 1910 cm^{-1} , starke Banden bei 960 und 730 cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 332 nm (ϵ = 23950).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Br}_2$ (474.3) Ber. C 60.78 H 5.52 Br 83.70 Gef. C 60.56 H 5.50 Br 83.67

1.0 g der rohen (Z)-Form werden in 10 ml Methanol bei 5°C 2 min gerührt. Von der schwerlöslichen (E)-Form wird abfiltriert. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisieren bei –25°C 0.5 g gelbliches Pulver vom Schmp. 141°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 1.32. – IR: Kumulenbande bei 1900 cm^{-1} , Bande bei 715 cm^{-1} . – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 340 (ϵ = 18660) und 262 nm (*cis*-Peak¹¹⁾) (19850).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Br}_2$ (474.3) Ber. C 60.78 H 5.52 Gef. C 60.99 H 5.55

(Z)-1-(4-Bromphenyl)-3-[2-(4-bromphenyl)-3,3-dimethyl-1-butenyliden]-1-tert-butyl-2,2-dichlorocyclopropan: Eine Lösung von 14.23 g (30 mmol) nicht umkristallisiertem (Z)-3,6-Bis(4-bromphenyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien in 65 ml trockenem Chloroform***) wird vorsichtig über eine frisch bereitete Lösung von 9.0 g Natriumhydroxid in 9 ml Wasser geschichtet. Nach Zugabe

**) Die (E)-Form läßt sich wegen Schwerlöslichkeit in Chloroform unter den angegebenen Bedingungen nicht umsetzen.

von 5.0 g trockenem Benzyltriethylammoniumchlorid wird 3 h bei 15°C und weitere 24 h bei 30°C vorsichtig gerührt. Es wird mit 240 ml Chloroform versetzt, mit Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das hinterbleibende gelbe Öl zeigt im ¹H-NMR-Spektrum noch etwa 40% Ausgangsmaterial. Die Umsetzung wird deshalb wiederholt. Man erhält 16.17 g (97%) eines Öls, welches ohne weitere Reinigung zum Pentatetraen **9** umgesetzt werden kann. Eine Probe wird in wenig Ether gelöst. Nach Zugabe des gleichen Volumens Methanol kristallisieren feine Nadeln vom Schmp. 132°C.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.17 und 1.30. — IR: Allenbande bei 1990 cm⁻¹.

C₂₅H₂₆Br₂Cl₂ (557.2) Ber. C 53.89 H 4.70 Gef. C 54.12 H 4.80

3,7-Bis(4-bromphenyl)-2,2,8,8-tetramethyl-3,4,5,6-nonatetraen (9): 16.0 g (29 mmol) des vorstehend beschriebenen ungereinigten Cyclopropanes werden in 170 ml absol. Ether gelöst. Bei -60°C gibt man unter Argon 160 ml einer 1.6 M etherischen Lösung von CH₃Li hinzu. Es wird 10 h bei -60°C und weitere 10 h bei 22°C gerührt, mit 270 ml feuchtem Ether zersetzt und viermal mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Schicht wird über Na₂SO₄ getrocknet, mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Ether gelöst und nach Zugabe von 100 ml Methanol bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingeengt. Nach Zugabe von 25 ml Methanol kristallisieren zunächst bei 22°C und später bei -25°C 10.2 g (73%) und aus den eingeengten Mutterlaugen weitere 1.5 g (11%), die aus 30 ml Chloroform nach Zugabe von 80 ml Methanol bei -25°C umkristallisiert werden. Man erhält 10.6 g eines gelblichen Pulvers vom Schmp. 149°C.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ δ = 1.24, arom. H um 7.32 (q). — IR: Kumulenbande bei 2060 cm⁻¹. — UV (Cyclohexan): λ_{max} = 355 (ε = 2700), 295 (25000) (Schulter), 264 (46810), 252 nm (38300) (Schulter).

C₂₅H₂₆Br₂ (486.3) Ber. C 61.75 H 5.39

Gef. C 61.95 H 5.42 Molmasse 487 (MS)

Beim Versuch einer chromatographischen Racematspaltung von 100 mg dieses Tetraens unter den für Verbindung **4** beschriebenen Bedingungen beginnt das Kumulen nach ca. 6 h am Säulenende auszutreten. Nach 11 h haben beide Enantiomeren die Säule verlassen (Pentan als Laufmittel). Die zuerst eluierten 50 mg zeigten eine Drehung von $[\alpha]_D^{22} = +32^\circ$ (c = 0.82; CHCl₃).

Literatur

- ¹) H. van't Hoff, La Chimie dans L'espace, Bazendijk, Rotterdam 1875.
- ²) J. C. Jochims und G. Karich, Tetrahedron Lett. **1976**, 1395.
- ³) G. Karich und J. C. Jochims, Chem. Ber. **110**, 2680 (1977).
- ⁴) M. von Herrath und D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 582.
- ⁵) P. Maitland und W. H. Mills, Nature (London) **135**, 994 (1935).
- ⁶) P. Maitland und W. H. Mills, J. Chem. Soc. **1936**, 987.
- ⁷) E. Ruch, Angew. Chem. **89**, 67 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 65 (1977).
- ⁸) R. Rossi und P. Diversi, Synthesis **1973**, 25.
- ⁹) M. Nakagawa, K. Shingu und K. Naemura, Tetrahedron Lett. **1961**, 802.
- ¹⁰) R. Kuhn und B. Schulz, Chem. Ber. **96**, 3200 (1963).
- ¹¹) K. Bertsch, G. Karich und J. C. Jochims, Chem. Ber. **110**, 3304 (1977), und darin zitierte Literatur.
- ¹²) R. Kuhn und K. L. Scholler, Chem. Ber. **87**, 598 (1954).
- ¹³) R. Kuhn, B. Schulz und J. C. Jochims, Angew. Chem. **78**, 449 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 420 (1966).
- ¹⁴) W. R. Roth und H.-D. Exner, Chem. Ber. **109**, 1158 (1976).
- ¹⁵) R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1294 (1975).
- ¹⁶) K. Bertsch und J. C. Jochims, Tetrahedron Lett. **1977**, 4379.
- ¹⁷) H. C. Brown, Organic Syntheses Via Boranes, S. 43ff., J. Wiley & Sons, Inc., New York 1975.
- ¹⁸) G. M. L. Cragg, Organoboranes in Organic Synthesis, S. 97ff., Marcel Dekker, Inc., New York 1973.

- ¹⁹⁾ W. L. Waters, W. S. Linn und M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6741 (1968).
²⁰⁾ W. R. Moore, H. W. Anderson und S. D. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 835 (1973).
²¹⁾ Lit.¹⁹⁾, S. 357 ff.
²²⁾ G. Hesse und R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996.
²³⁾ G. Hesse und R. Hagel, *Chromatographia* **6**, 277 (1973).
²⁴⁾ G. Hesse und R. Hagel, *Chromatographia* **9**, 62 (1976).
²⁵⁾ H. Häkli und A. Mannschreck, *Angew. Chem.* **89**, 419 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 405 (1977).
²⁶⁾ W. Runge und G. Kresze, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5597 (1977).
²⁷⁾ E. Ruch, W. Runge und G. Kresze, *Angew. Chem.* **85**, 10 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 20 (1973).
²⁸⁾ P. Crabbé, E. Velarde, H. W. Anderson, S. D. Clark und W. R. Moore, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1261.
²⁹⁾ S. F. Mason und G. W. Vane, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1593.
³⁰⁾ G. Snatzke, Privatmitteilung.
³¹⁾ W. Runge, W. Kosbahn und J. Kroner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 371 (1975).
³²⁾ J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch und F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* **23**, 315 (1954).
³³⁾ W. R. Roth, G. Ruf und P. W. Ford, *Chem. Ber.* **107**, 48 (1974).
³⁴⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron* **22**, 521 (1966).
³⁵⁾ E. Husemann und R. Werner, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 14/2, S. 875, Thieme, Stuttgart 1963.
³⁶⁾ Vgl. F. G. Baddar, M. F. El-Newehy und R. O. Loutfy, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 620.
³⁷⁾ Vgl. L. Legrand und N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1686.

[164/78]