

Gert Köbrich*), Albrecht Mannschreck**), Ram A. Misra, Gisela Rissmann, Manfred Rösner und Werner Zündorf

Chirale Butadiene, 1

¹H-NMR-Spektroskopischer Nachweis der behinderten Rotation bei hexasubstituierten Butadienen

Aus den Instituten für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover und der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 24. Juli 1972)

Nicht-planares Butadien besitzt die Punktgruppe C_2 und ist damit chiral. An vier Verbindungen, **7**, **8**, **9** und **11**, deren Darstellung beschrieben wird, ließ sich die Chiralität von Butadienen spektroskopisch erstmals nachweisen. Bei ihnen erschweren sperrige Substituenten die Rotation um die mittlere Kohlenstoff-Einfachbindung, durch die sich die Enantiomeren über ein achiral-coplanares Konformerer ineinander umwandeln. Die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Rotationsbarrieren ΔG_c^\ddagger betragen 17.6 ± 0.3 kcal/mol (bei 75°) für **11**, ~ 21 kcal/mol (bei $\sim 140^\circ$) für **7**, > 22 kcal/mol für **8** und > 24 kcal/mol für **9**.

Chiral Butadienes, 1

¹H-N.M.R. Spectroscopic Evidence for the Hindered Rotation of Hexasubstituted Butadienes

The skew conformation of butadiene has the point group C_2 and is therefore chiral. The chirality of butadienes has been demonstrated spectroscopically for the first time with four compounds, **7**, **8**, **9** and **11**, whose preparation is described. Their bulky substituents slow down the rotation around the central carbon single bond, by which the interconversion of the enantiomers is effected through an achiral coplanar conformation. The barriers to rotation ΔG_c^\ddagger , as determined by ¹H-n.m.r. spectroscopy, are 17.6 ± 0.3 kcal/mol (at 75°) for **11**, ~ 21 kcal/mol (at $\sim 140^\circ$) for **7**, > 22 kcal/mol for **8**, and > 24 kcal/mol for **9**.

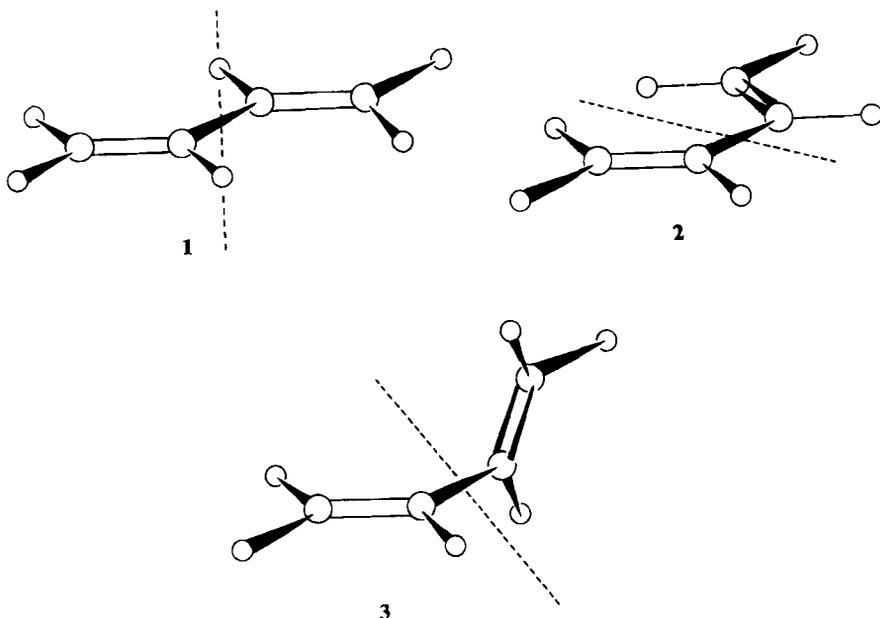
Von den drei Rotameren des Butadiens, der transoid-coplanaren (**1**), der cisoid-coplanaren (**2**) und der nicht-ebenen Konformation (**3**), sind die coplanaren Anordnungen aus Konjugationsgründen gegenüber **3** energetisch bevorzugt, und von ihnen ist **1** um mindestens 2.3 kcal/mol energieärmer als **2**; die Rotationsschwelle beträgt 4.9 kcal/mol^{1,2)}.

*) Korrespondenzadresse: D-3 Hannover, Schneiderberg 1 B.

**) Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität D-84 Regensburg.

1) E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 297, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1966.

2) A. Parczewski, Tetrahedron [London] **26**, 3539 (1970).



Mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Butadiengerüst wird das nicht-planare Konformere **3** zum energieärmsten. Es bedarf dann eines Energiehubes, um bei der Rotation um die zentrale Kohlenstoff-Einfachbindung die abstoßende Wechselwirkung der Substituenten in den coplanaren Konformationen zu überwinden. Die nicht-planare Anordnung ist bei zahlreichen Butadienen nachgewiesen worden³⁾, erstmals von *Kohlrausch* et al.⁴⁾ am Perchlorbutadien.

Eine wesentliche stereochemische Konsequenz wurde bislang nicht realisiert und anscheinend auch nicht bedacht: Im Gegensatz zu den coplanaren Butadien-Konformeren, welche der Punktgruppe C_{2h} (transoid) bzw. C_{2v} (cisoid) angehören und daher achiral sind, gehört die nicht-ebene Anordnung zur Punktgruppe C_2 ; sie ist damit chiral (die zweizähligen Symmetrieachsen sind in den Formeln **1** bis **3** eingezeichnet). Bei hinreichend hoher Rotationsbarriere geeigneter Substitutionsprodukte müßten sich die Enantiomeren NMR-spektroskopisch nachweisen und darüber hinaus, ähnlich wie bei atropisomeren Biphenylen, nach klassischen Racemat-Spaltmethoden trennen lassen.

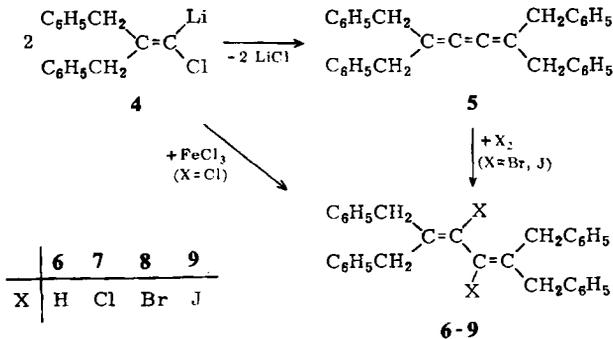
Als ein erstes Ergebnis von Untersuchungen mit dieser Zielsetzung beschreiben wir nachfolgend vier hexasubstituierte Butadiene mit hoher Rotationsbarriere, die bei zweien von ihnen NMR-spektroskopisch ermittelt wurde und bei den beiden übrigen so hoch ist, daß eine präparative Enantiomeren-Trennung möglich erscheint.

³⁾ *O. Bastiansen, H. M. Seip und J. E. Boggs* in J. D. Dunitz und J. A. Ibers (Herausgeber), *Perspectives in Structural Chemistry*, Bd. IV, J. Wiley and Sons, New York 1971.

⁴⁾ *K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **75**, 227 (1942).

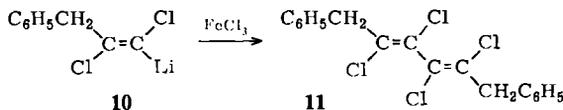
Darstellung

Die Darstellung von Tetrabenzylbutatrien (**5**)⁵ durch dimerisierende α -Eliminierung aus dem Carbenoid **4** wurde vor einigen Jahren mitgeteilt⁶). Die Umsetzung dieses Kumulens mit *N*-Bromsuccinimid ergibt statt der erwarteten Substitution in Benzylstellung das Dibromid **8** (Ausb. 27%), dessen Summenformel $C_{32}H_{28}Br_2$ das Massenspektrum belegt⁷). Die gleiche Verbindung entsteht in bescheidener Ausbeute ($\sim 4\%$) auch aus **5** mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Daß das Halogen tatsächlich an der *mittleren* Doppelbindung aufgenommen wird, entspricht der Erwartung^{6,8}) und wird durch die fehlende Allen-Streckschwingung im IR-Spektrum, vor allem aber durch das NMR-Spektrum (S. 3799) bewiesen.



Analog entsteht bei der Umsetzung des Kumulens **5** mit elementarem Jod in 41proz. Ausbeute das Dijodid **9**, das sich erst bei Temperaturen ab 150° zersetzt. Die spektroskopischen Eigenschaften ähneln denen des Dibromids **8** und werden in den folgenden Abschnitten im Zusammenhang besprochen.

Zur Darstellung des analogen Dichlorids **7**, Schmp. $168-169^\circ$, ist der Umweg über das Kumulen **5** entbehrlich; die Verbindung ist unmittelbar aus dem Carbenoid **4** durch oxidative Kupplung mit Eisen(III)-chlorid nach der von Köbrich und Büttner⁹) beschriebenen Methode zugänglich (Ausb. 59%). Das gleiche Verfahren liefert auch (*E,E*)-1,4-Dibenzyl-1,2,3,4-tetrachlorbutadien (**11**) aus dem früher beschriebenen Carbenoid **10**¹⁰).



⁵) Korrekt als 2,5-Dibenzyl-1,6-diphenyl-2,3,4-hexatrien zu bezeichnen; der Übersichtlichkeit halber werden die Benzylgruppen in dieser Arbeit stets als Substituent betrachtet und nicht in die Bezeichnung der Kohlenstoffkette einbezogen.

⁶) G. Köbrich und W. Drischel, Tetrahedron [London] **22**, 2621 (1966).

⁷) W. Zündorf, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968.

⁸) H. Fischer in S. Patai (Herausgeber), The Chemistry of Alkenes, S. 1104, Interscience Publishers, London-New York-Sydney, 1964.

⁹) G. Köbrich und H. Büttner, Tetrahedron [London] **25**, 883 (1969).

¹⁰) G. Köbrich und E. Wagner, Chem. Ber. **103**, 2515 (1970).

Man erhält in 58proz. Ausbeute eine einheitliche Verbindung richtiger Zusammensetzung vom Schmp. 59°. Ihre (*E,E*)-Konfiguration **11** folgt aus der eindeutig festliegenden Struktur des Carbenoids **10**¹⁰⁾ und der Tatsache, daß sich die oxidativen Kupplungen mit Eisen(III)-Salz stereospezifisch unter Konfigurationserhalt vollziehen⁹⁾.

Elektronenspektren

Abb. 1 verzeichnet die UV-Spektren (in Cyclohexan) der vorstehend beschriebenen Butadiene und enthält zum Vergleich auch den Kurvenzug des bekannten⁶⁾ Tetrabenzylbutadiens (**6**); numerische Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

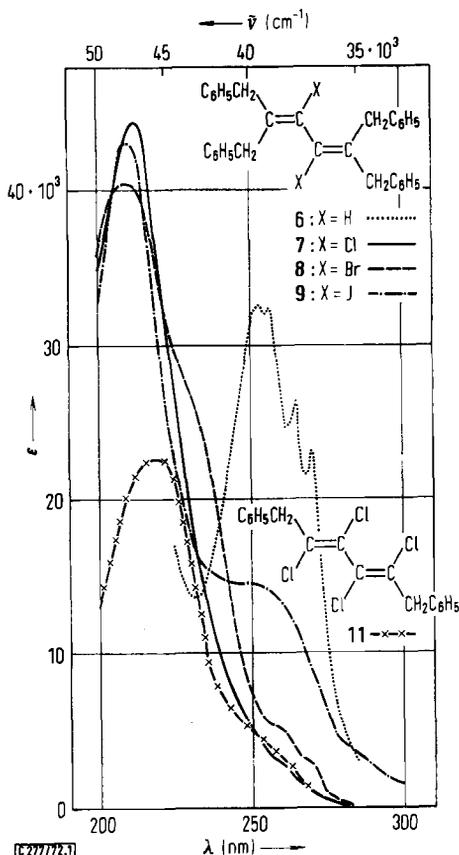


Abb. 1. UV-Spektren der Butadiene **6** (.....), **7** (—), **8** (---), **9** (·-·-·) und **11** (-x-x-) in Cyclohexan

Die in 2- und 3-Stellung halogenierten Tetrabenzyl-Verbindungen besitzen ein starkes Maximum bei etwa 210 nm und — als Folge der gegeneinander verdrehten Äthylenhälften — nur schwache Schultern im 260 nm-Bereich, in dem die Maxima des Kohlenwasserstoffs **6** mit ungestörtem Butadien-Chromophor erscheinen. Das

Tab. 1. Absorptionsmaxima der Butadiene 6–9 und 11 (in Cyclohexan)

Verbindung:	6	11	7	8	9
λ_{\max} [nm]	253	219	212	210	209–210
ϵ_{\max}	32 500	22 500	44 500	40 500	43 000

gleiche gilt für die Dibenzyl-Verbindung **11**, deren Elektronenspektrum dem anderer (*E,E*)-Tetrachlor-butadiene⁹⁾ ähnelt; ihr kurzwelliges Maximum ist gegenüber **7**, **8** und **9** geringfügig bathochrom und stark hypochrom verschoben. Offensichtlich liegt auch **11** in nicht-ebener Anordnung vor, wie dies bereits früher aus den UV-Spektren für analog strukturierte Verbindungen postuliert wurde⁹⁾.

Die Elektronenspektren zeigen klar die starke sterische Behinderung der Coplanarität der halogenierten Butadiene. Sie geben aber naturgemäß keine Antwort auf die Frage, ob und bejahendenfalls wie schnell sich die enantiomeren nicht-planaren Konformationen ineinander umwandeln. Eine Aussage hierüber gestatten die NMR-Spektren.

¹H-NMR-Spektren bei Normaltemperatur

In den ¹H-NMR-Spektren der halogenierten Butadiene **7**, **8**, **9** und **11** erscheinen aromatische (δ um 7.2) und Benzylprotonen (δ 3–4) im geforderten Verhältnis 5 : 2. Im Unterschied zum Tetrabenzylbutadien (**6**)⁶⁾ bilden die Methylengruppen dieser Verbindungen jeweils AB-Systeme mit Kopplungskonstanten $J_{AB} \approx 15$ Hz. Für die beiden aus Symmetriegründen äquivalenten Benzylgruppen der Verbindung **11** ist dies in Abb. 5 (S. 3802) dargestellt und wie folgt zu interpretieren: Wegen der sterischen Behinderung der coplanaren Anordnungen ist die Rotation um die mittlere Kohlenstoff-Einfachbindung ein in der NMR-Zeitskala langsamer Vorgang; das Molekül liegt also bei Energieaufnahme und -abgabe als nicht-ebenes Konformer **3**

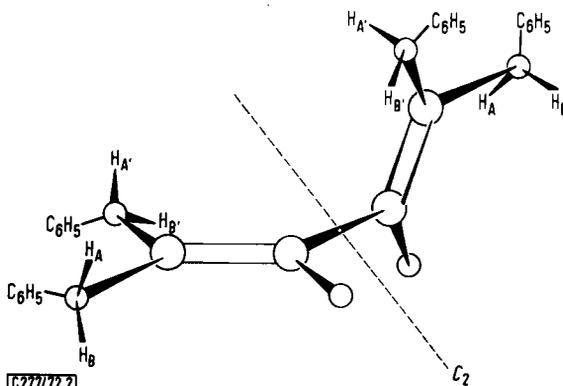


Abb. 2. Die vier Arten der wegen der zweizähligen Symmetrieachse paarweise äquivalenten Benzylprotonen der Verbindungen **7**, **8** und **9** (es ist willkürlich die Konformation mit transoid-coplanarer Anordnung der C–Phenyl-Bindung zu den benachbarten Doppelbindungen dargestellt)

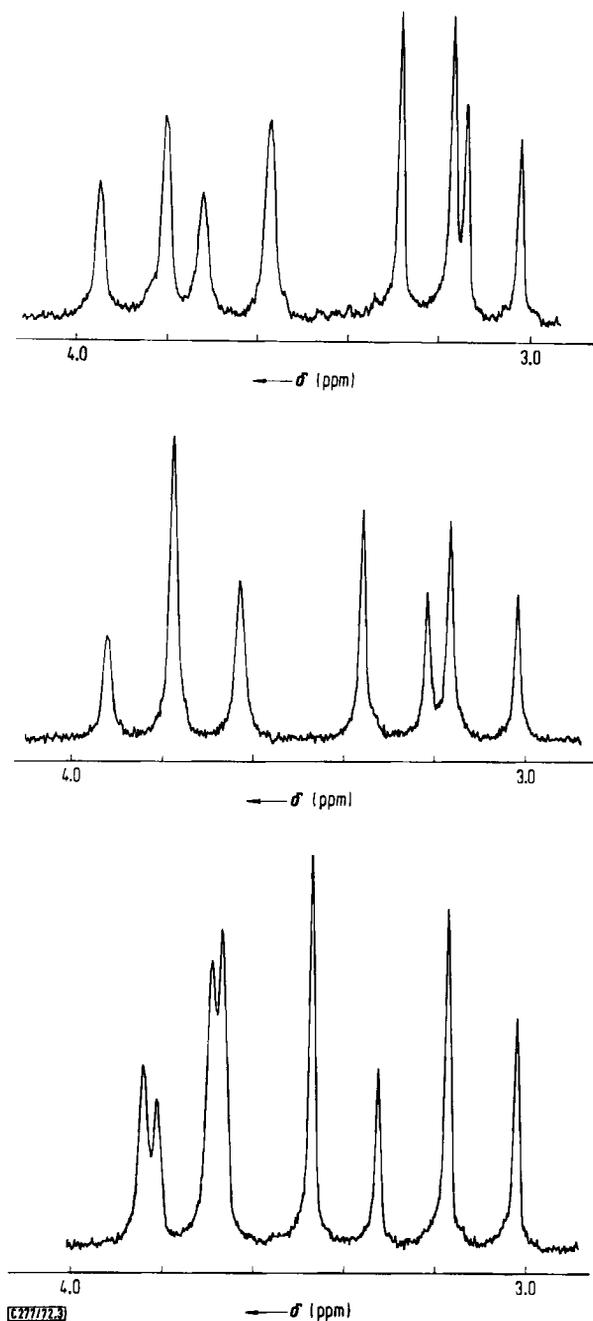


Abb. 3. 100 MHz-¹H-NMR-Spektren der Verbindungen 7 (oben), 8 (Mitte) und 9 (unten) im Bereich $\delta = 3-4$ (25°; gegen TMS in Deuteriochloroform, Sweep-Breite 250 Hz)

vor. Dieses ist nach der Eingangsbetrachtung chiral, die Benzylprotonen sind somit diastereotop¹¹⁾ und können sich folglich — so im betrachteten Falle — in ihrer chemischen Verschiebung unterscheiden. Gleiches gilt für die drei halogenierten Tetrabenzylverbindungen, nur besitzen diese *zwei* Paare äquivalenter Benzylgruppen (in (*E*)- und (*Z*)-Stellung zum Halogen der gleichen Doppelbindung; Abb. 2), die jeweils zwei verschiedene, sich überlagernde AB-Systeme hervorrufen. Sie sind in Abb. 3 dargestellt.

Es erheben sich zwei Fragen:

- Welche vier der insgesamt acht Linien jedes Spektrums gehören zusammen und
- Welche dieser Gruppen stellt nach Abb. 2 das AB-, welche das A'B'-System vor?

Die Zuordnung (Tab. 2) nach a) ist für die Dichlor- und Dijod-Verbindung (**7** und **9**) aufgrund der geringfügig verschiedenen Linienintensitäten (Abb. 3) möglich. Beim Dibrom-Derivat **8**, bei dem die Linien 2 und 3 (Numerierung von niederer zu höherer Feldstärke) im 100 MHz-Spektrum zusammenfallen und sich im 60 MHz-Spektrum nicht hinreichend genau auswerten lassen, entscheidet erst ein Spin-Tickling-Versuch¹²⁾: Beim Einstrahlen der Resonanzfrequenz der Linie 1 (Abb. 4) werden die Signale 5 und 6 in Dubletts aufgespalten (und umgekehrt) und gehören damit zu den Linien 1 und 2.

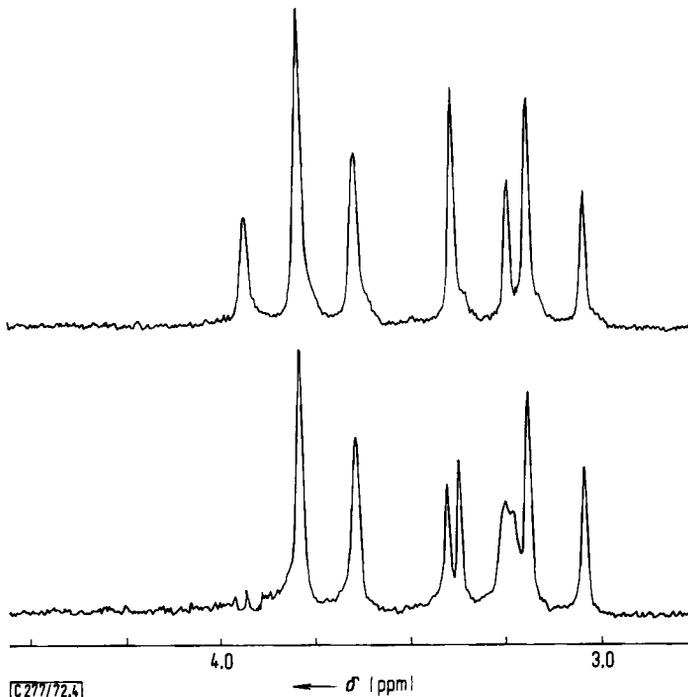


Abb. 4. Normales (oben) und Spin-Tickling-Spektrum (unten) der Verbindung **8** im Bereich δ 3–4 (in CDCl_3 ; 100 MHz)

¹¹⁾ K. Mislow und M. Raban, *Topics in Stereochem.* **1**, 19 (1967).

¹²⁾ Wir danken Herrn Dr. F. W. Wehrli, Fa. Varian, Zürich, vielfach für diese Spektren.

Tab. 2. Zuordnung der Linien (Numerierung in Richtung höherer Feldstärken) zum AB- bzw. A'B'-System und chemische Verschiebungen der Methylenprotonen bei den Verbindungen 7, 8 und 9 (in CDCl₃)

Verbindung	AB-Linien	A'B'-Linien	$\delta_A; \delta_B$	$\delta_{A'}; \delta_{B'}$
7	1 2 5 7	3 4 6 8	3.86; 3.22	3.64; 3.10
8	1 2 5 6	3 4 7 8	3.84; 3.29	3.69; 3.10
9	2 4 5 6	1 3 7 8	3.72; 3.41	3.76; 3.10

Nach dieser Festlegung errechnen sich aus den Linienfrequenzen ν_n gemäß¹³⁾

$$\nu_A - \nu_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1) \cdot (\nu_3 - \nu_2)}$$

die in Tab. 2 zusammengestellten chemischen Verschiebungen δ der verschiedenen Methylenprotonen. Man erkennt, daß die Unterschiede in den drei Spektren hauptsächlich auf die eine, in Tab. 2 als „AB“ bezeichnete Methylengruppe zurückgehen, deren Signale sich mit schwererem Halogen aufeinander zu bewegen. Die Kopplungskonstanten, die sich aus den Spektren (Abb. 3) sehr genau ermitteln lassen, betragen $J_{AB} = 14.2-14.5$ Hz und $J_{A'B'} = 15.0$ Hz für alle drei Verbindungen, was als Bestätigung für die getroffene Zuordnung zu werten ist.

Die Antwort auf Frage b), ob die in Tab. 2 als AB-System bezeichneten, dem Einfluß des Halogens stärker ausgesetzten Benzylgruppen nach Abb. 2 die (*E*)- oder die (*Z*)-Substituenten vorstellen, läßt sich nicht mit gleicher Sicherheit beantworten. Bei Chlorolefinen erscheint eine zum Halogen (*Z*)-ständige Methylgruppe bei niedrigerer Feldstärke als in (*E*)-Stellung¹⁴⁾, und es ist anzunehmen, daß ein Wechsel des Halogens sich stärker auf die (*Z*)-ständige Benzylgruppe an der gleichen Doppelbindung auswirkt. Demnach sind die AB-Methylengruppen von Tab. 2 mit den (*Z*)-Benzylgruppen zu korrelieren, wie in Abb. 2 geschehen. Dabei bleibt allerdings der schwierig abschätzbare Einfluß der „zweiten Hälfte“ des Butadiens, insbesondere der des Halogens in 3-Stellung, unberücksichtigt, so daß sich die umgekehrte Zuordnung vorerst nicht sicher ausschließen läßt.

Ermittlung von Rotationsbarrieren

Ist die auf S. 3798 gegebene Deutung für die Aufspaltung der Benzylabsorptionen richtig, so handelt es sich um ein dynamisches Phänomen: Im Falle nicht zu hoher Energiebarrieren müßten die Signale bei steigender Temperatur wegen der dann schnelleren Rotation um die mittlere Kohlenstoff-Bindung zunächst koaleszieren und schließlich in ein beiden Protonen einer Benzylgruppe gemeinsames Singulett übergehen¹⁵⁾. Für die Tetrachlorverbindung 11 ist dies in Abb. 5, für das Dichlorid 7 in

¹³⁾ R. M. Silverstein und G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 2. Aufl., S. 118, J. Wiley and Sons, New York-London-Sydney, 1968.

¹⁴⁾ G. Köbrich und F. Ansari, *Chem. Ber.* **100**, 2011 (1967).

¹⁵⁾ Übersichten: H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 219 (1970); F. A. L. Anet und R. Anet in F. C. Nachod und J. J. Zuckerman (Herausgeber), *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Bd. 3, S. 343, Academic Press, New York, 1971.

Abb. 6 dargestellt. **11** bildet bei 190° ein scharfes Singulett ($\bar{\delta}$ 3.92); aus der Koaleszenztemperatur $T_c = 75^\circ$ und dem Signalabstand bei 39° errechnet sich¹⁶⁾ für die Rotation die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_c^\ddagger = 17.6 \pm 0.3$ kcal/mol.

Das Spektrum des Dichlorids **7** in Decalin (Abb. 6) vereinfacht sich bei 180° zu zwei Singulets (je eins für die (*Z*)- und die (*E*)-ständigen Benzylgruppen) mit $\bar{\delta} = 3.63$ und 3.51. Die Koaleszenztemperatur beträgt etwa 140°; für die Rotation ergibt sich $\Delta G_c^\ddagger \approx 21$ kcal/mol.

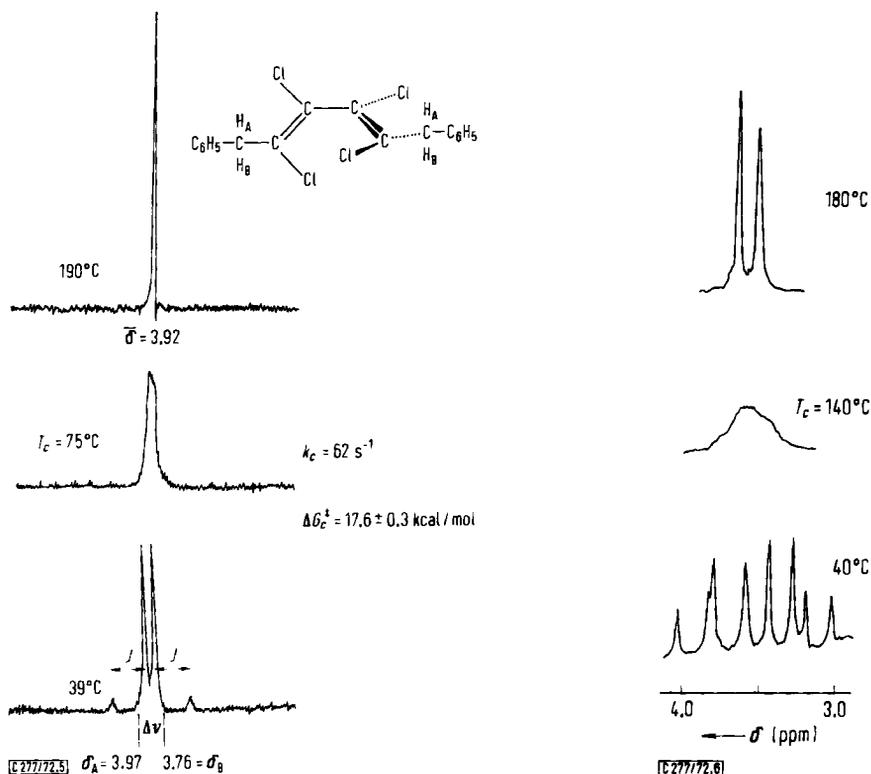


Abb. 5 und 6. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **11** (links) und **7** (rechts) in Decalin bei 60 MHz (chemische Verschiebungen δ bezogen auf TMS)

Im NMR-Spektrum des Dibromids **8** (in Decalin) finden sich bis 165°, in dem des Dijodids **9** (in Nitrobenzol- D_5) bis 195° keine Anzeichen für eine Koaleszenz; man beobachtet beim Dijodid **9** lediglich eine Verringerung der Linienintensitäten, die auf die bei 150° beginnende Zersetzung der Verbindung zurückgehen dürfte. Aus diesen Beobachtungen folgt für **8** $\Delta G_c^\ddagger > 22$ kcal/mol und für **9** $\Delta G_c^\ddagger > 24$ kcal/mol.

Die in der Reihenfolge **11** < **7** < **8**, **9** steigenden Rotationsbarrieren entsprechen der Erwartung, da zum einen die (*E*)-Benzylgruppen von **7** gegenüber den endständigen Chloratomen von **11**, zum anderen die schwereren Halogene in **8** und **9**

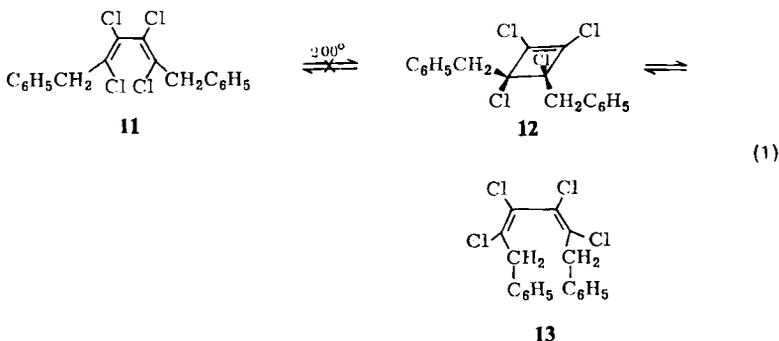
¹⁶⁾ A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).

gegenüber dem Dichlorid **7** als voluminösere Substituenten die coplanare Einstellung der Butadiene erschweren. Rotamere mit Umwandlungsbarrieren $\Delta G_c^{\ddagger} > 22$ kcal/mol lassen sich in der Regel bei Raumtemperatur trennen. Bei **8** und **9** sollte daher eine Racematspaltung grundsätzlich möglich sein.

Schlußfolgerungen und Diskussion

Aus den Hochtemperatur-NMR-Spektren von **7** und **11** bilden sich beim Abkühlen die ursprünglichen Spektren zurück. Diese Reversibilität belegt einen molekular-dynamischen Prozeß. Kann es sich um etwas anderes als um die Rotation um die mittlere Butadien-Bindung handeln? Einzige plausible Alternative wäre ein reversibler electrocyclicher Ringschluß zu Cyclobutenen, wie er kürzlich bei anderen sterisch gehinderten Butadienen^{17,18)}, so bei den drei 1,2,3,4-Tetraphenyl-2,4-hexadien-Isomeren¹⁷⁾, beobachtet wurde und für **11** sinngemäß in Gl. (1) formuliert ist. Dieser bei den genannten Verbindungen streng conrotatorische Prozeß erfordert aber mit $\Delta G^{\ddagger} \geq 31$ kcal/mol¹⁷⁾ sehr hohe Freie Aktivierungsenthalpien. Auch bliebe unverständlich, warum die bei **7** festgestellte Koaleszenz bei den Verbindungen **8** und **9** ausbleibt (während nach l. c.¹⁷⁾ eine stärkere sterische Hinderung den Ringschluß eher begünstigen sollte). Eine experimentelle Überprüfung gestattet die Verbindung **11**, aus deren reversibler Cyclisierung zum Cyclobuten **12** bei conrotatorischem Ablauf außer **11** auch das (*Z,Z*)-Isomere **13** (und bei einer Diradikal-Zwischenstufe überdies das zugehörige (*E,Z*)-Isomere) hervorgehen müßte.

Indessen bildet sich bei 12stdg. Erhitzen von **11** in siedendem Decalin (ca. 200°) nach gaschromatographischer Kontrolle kein neues Isomeres, und das rückgewonnene Produkt enthält, außer undefinierten Zersetzungsprodukten, lediglich das eingesetzte **11**. Mit diesen Überlegungen und Befunden scheidet die diskutierte Alternative als Deutung für das Koaleszenzphänomen aus.



In der cisoid-coplanaren Konformation **2** von Butadienen nähern sich die Substituenten in 2- und 3-Stellung einander so weit, daß schon beim Grundkörper die nicht-planare Anordnung **3** als die energiegünstigere diskutiert wird^{1,19)}; doch

¹⁷⁾ G. A. Doorakian und H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3582, 5310, 6896 (1968).

¹⁸⁾ H. A. Brune und W. Schwab, Tetrahedron [London] **25**, 4375 (1969).

¹⁹⁾ A. L. Segre, L. Zetta und A. di Corato, Abstr. of the NATO Summer School on NMR Spectroscopy, Coimbra, Portugal, 1968.

tuenten abhängt, sondern zudem infolge eines Stützeffektes auch von der Raumerfüllung der Gruppen in den zwei verbleibenden, in Abb. 7 mit Wasserstoff besetzten Positionen bestimmt wird.

Wir danken Herrn Prof. *H. Uffmann*, Hannover, und Herrn Dipl.-Chem. *B. Kolb*, Regensburg, für wertvolle Hinweise, Herrn Dr. *E. Hofer* und Herrn *H.-G. Günther*, Hannover, für die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Bayer AG* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchung. R. A. M. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Humboldt-Stipendium.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Schmp. sind korrigiert. Versuche mit metallorganischen Verbindungen folgten früheren, detaillierten Angaben^{6,9,10}. Massenspektren wurden mit einem Modell CH 5 (Atlas), Elektronenspektren mit Geräten Opton (Zeiss) und 137 UV (Perkin-Elmer), ^1H -NMR-Spektren mit Geräten A 60, A 60A, HA 100 und XL 100 (Varian) registriert. Einzelheiten über die Messung temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektren sind anderenorts beschrieben¹⁶.

2. *2,3-Dibrom-1,1,4,4-tetrabenzyl-1,3-butadien* (8): Man kochte 0.84 g (2.0 mmol) Tetrabenzylbutatrien (5) und 1.08 g (6.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid unter Zusatz von wenig Azoisobuttersäurenitril unter N_2 -Schutzgas im 50 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff 90 min lang unter Rückfluß, filtrierte nach dem Abkühlen von Ungelöstem und erhielt aus dem Filtrat nach Abdampfen des Lösungsmittels als Rückstand 1.87 g braunes Öl, das man an Al_2O_3 (Akt.-St. I, 25×2 cm) chromatographierte. Mit Benzol eluierte man 0.50 g farbloses Öl, das beim Digerieren mit Methanol 0.31 g (27%) 8 vom Schmp. $150-152^\circ$ (roh) bzw. 156 bis 157° (aus Essigester/Methanol) abschied. MS: Molpeak bei *m/e* 570, 572 und 574 (im Verhältnis $\sim 1:2:1$).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ (572.4) Ber. C 67.16 H 4.92 Br 27.92 Gef. C 67.15 H 4.92 Br 27.64

3. *2,3-Dijod-1,1,4,4-tetrabenzyl-1,3-butadien* (9): 2.06 g (5.0 mmol) 5 in 50 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff wurden unter N_2 -Schutzgas und Magnetührung zum Sieden erhitzt. Man ließ soviel einer aus 1.27 g (5.0 mmol) Jod und 50 ml absol. Benzol bereiteten Lösung zügig eintropfen, bis eine schwache Violettfärbung bestehen blieb (ca. $\frac{2}{3}$ der ber. Menge) und kochte weitere 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, das man nach 2. weiterbehandelte. Man erhielt 1.35 g (41%, bez. auf 5) 9 in farblosen Kristallen vom Schmp. $116-118^\circ$ (aus Essigester/Methanol).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{J}_2$ (666.4) Ber. C 57.68 H 4.23

Gef. C 57.72 H 4.19 Mol.-Masse 666 (MS)

4. *2,3-Dichlor-1,1,4,4-tetrabenzyl-1,3-butadien* (7): Nach der Vorschrift von *Köbrich* und *Dischel*⁶ metallierte man 12.13 g (50.0 mmol) 4 (H statt Li) in 450 ml Trapp-Mischung bei -110° mit 50 mmol petrolätherischem *n*-Butyllithium (1 h Zutropfen, 75 min Nachrühren) und versetzte die Mischung anschließend bei gleicher Temperatur im Verlauf von 90 min mit einer Lösung von 16.2 g (0.1 mol) Eisen(III)-chlorid (frisch sublimiert) in 75 ml absol. Äther⁹. Man rührte die dunkelrote Mischung über Nacht bei -110° weiter und ließ sie anschließend durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur kommen. Nach der Hydrolyse mit 40 ml verd. Salzsäure extrahierte man mit Äther und wusch den Ätherauszug

zunächst mit verd. NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser. Nach dem Trocknen (MgSO_4) und Abdampfen der Lösungsmittel (zuletzt im Wasserstrahlvak.) hinterblieb ein Feststoff (12.88 g), aus dem man mit heißem Petroläther (60–70°) unumgesetztes Chlorolefin (4, H statt Li) herauslöste. Der farblose Rückstand (7) schmolz nach Umkristallisieren aus Essigester/Methanol bei 168–169°; Ausb. 7.0 g (59%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2$ (483.5) Ber. C 79.49 H 5.83 Cl 14.66

Gef. C 79.98 H 5.98 Cl 14.60

Mol.-Masse 478 und 491 (osmometr. in Benzol)

5. (*E,E*)-1,4-Dibenzyl-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-butadien (11): 4.67 g (25.0 mmol) Benzyl-*trans*-dichloräthylen²¹⁾ wurden in 210 ml Trapp-Mischung bei -110° mit 25.0 mmol petrolätherischem *n*-Butyllithium metalliert¹⁰⁾ (1 h Zutropfen, 2 h Nachrühren) und anschließend im Verlauf von 1 h tropfenweise mit einer Lösung von 8.1 g (50 mmol) frisch sublimiertem Eisen(III)-chlorid in 50 ml absol. Äther versetzt. Man rührte die tiefrote Mischung weitere 4 h bei -110° nach und erwärmte sie danach im Kühlbad langsam (über Nacht) auf Raumtemperatur. Die Weiterbehandlung nach 4. ergab als organischen Rückstand ein farbloses Öl (4.8 g). Das nach mehrstündigem Stehenlassen abgeschiedene 11 schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 59° und war gaschromatographisch einheitlich. MS: Molpeak bei *m/e* 370, 372, 374 und 376 (im geforderten²²⁾ Verhältnis $\sim 100:131:64:14$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$ (372.1) Ber. C 58.09 H 3.79 Cl 38.11 Gef. C 58.09 H 3.87 Cl 37.85

²¹⁾ G. Köbrich und H. Büttner, J. organomet. Chem. **18**, 117 (1969).

²²⁾ l. c.¹³⁾, S. 28.