

Chirale Butadiene, 2¹⁾**Stützeffekte bei der behinderten Rotation in penta- und hexasubstituierten Butadienen**

Gert Köbrich*, Bernd Kolb, Albrecht Mannschreck und Ram A. Misra

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover*,
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1B, und Fachbereich Chemie
der Universität Regensburg

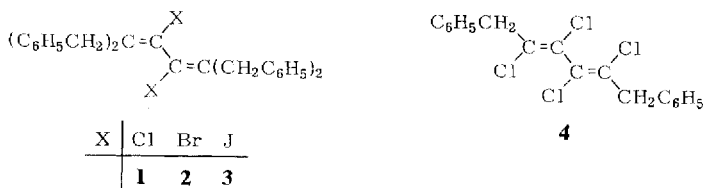
Eingegangen am 31. Januar 1973

Aus (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien (**8**) wurde durch Ersatz eines oder beider endständigen H-Atome eine Reihe von penta- und hexasubstituierten Butadienen des Typs A dargestellt. An Substituenten mit prochiralem Zentrum ließen sich ¹H-NMR-spektroskopisch Energieschwellen für die Drehung um die mittlere C—C-Einfachbindung der Butadiene A ermitteln. Der markante Einfluß der „äußeren“ Substituenten auf die Höhe dieser Energiebarrieren ($\Delta G_c^\ddagger = 12.2 - 17.6 (\pm 0.3)$ kcal/mol) wird als Stützeffekt dieser Gruppen interpretiert.

Chiral Butadienes, 2¹⁾**Buttressing Effects upon the Hindered Rotation in Penta- and Hexasubstituted Butadienes**

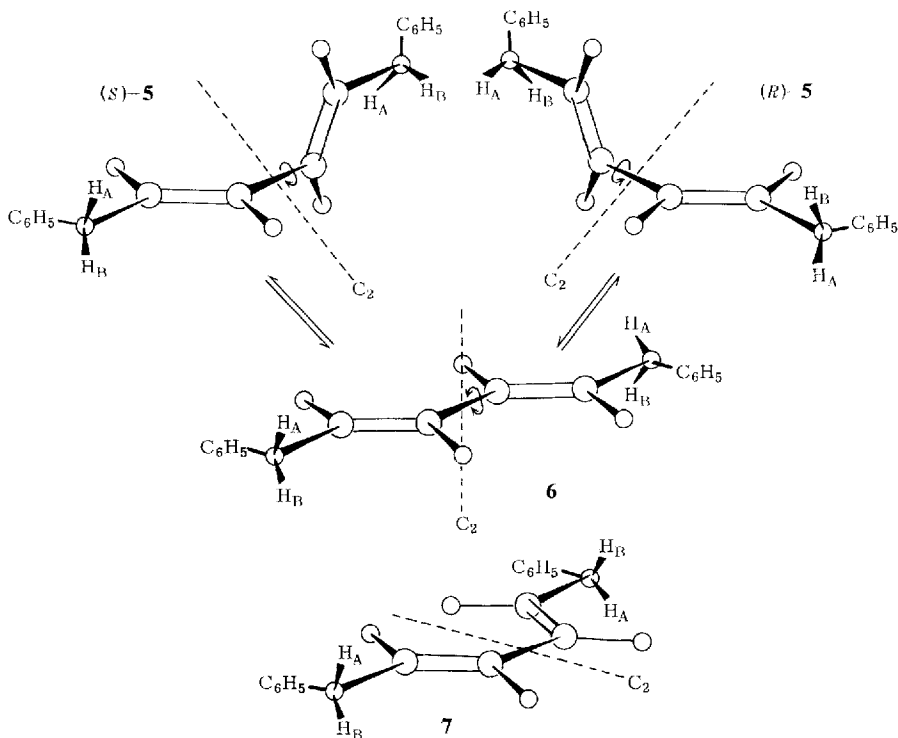
A number of penta- and hexasubstituted butadienes of type A was prepared from (*E,E*)-1,2,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**8**) by the substitution of one or both hydrogen atoms. Barriers to rotation around the central C—C single bond of butadienes A having prochiral substituents were determined by ¹H-n.m.r. spectroscopy. The marked influence of the „outer“ substituents upon the height of these barriers ($\Delta G_c^\ddagger = 12.2 - 17.6 (\pm 0.3)$ kcal/mol) is interpreted as a buttressing effect of these groups.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe wurde die Chiralität sterisch behinderter Butadiene als Konzept vorgestellt und am Beispiel der Verbindungen **1–4** experimentell nachgewiesen¹⁾. Sie gibt sich ¹H-NMR-spektroskopisch durch die Anisochronie der diastereotopen Methylenprotonen (AB-Systeme) zu erkennen.



¹⁾ I. Mittell.: G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, A. Rissmann, M. Rösner und W. Zündorf, Chem. Ber. **105**, 3794 (1972).

Die Energiebarriere für die Drehung um die zentrale C—C-Einfachbindung liegt bei den Verbindungen **2** und **3** so hoch, daß sie sich NMR-spektroskopisch bislang nicht bestimmen ließ; bei den sterisch weniger stark behinderten Vertretern **1** und **4** folgt sie aus den Koaleszenzmessungen an den AB-Signalen. Diese Energieschwellen entsprechen keiner vollen Drehung um die C—C-Einfachbindung, sondern einer Teilrotation über die transoid-planare Konformation **6**, wodurch sich die Enantiomeren (*R*)-**5** und (*S*)-**5** wechselseitig ineinander umlagern¹⁾.



Die planaren Konformationen **6** und **7** weisen wegen der paarweisen Wechselwirkungen zwischen den vier in den Formeln **6** und **7** als Kreise symbolisierten Substituenten höhere Energieinhalte als die nicht-planaren Konformere (*R*)-**5** und (*S*)-**5** auf. In der cisoiden Konformation **7** rührt dies hauptsächlich von einer abstoßenden nicht-bindenden Wechselwirkung zwischen Substituenten in 1- und 4-Stellung her, in der transoiden Konformation **6** vorwiegend von einer Abstoßung zwischen 1- und 3-ständigen (bzw. 2- und 4-ständigen) Resten^{1,2)}. Es wäre aber falsch anzunehmen, die beiden eingezeichneten Benzylgruppen leisteten als „Außenseiter“ sterisch keinen Beitrag, sondern fungierten lediglich als „Chiralitäts-Indikatoren“: Die gegenüber **4** deutlich kleinere Rotationsbarriere des Monobenzyl-Derivats **10** weist auf einen

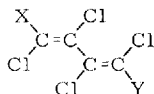
²⁾ Vgl. C. H. Chang, A. L. Andreassen und S. H. Bauer, J. Org. Chem. **36**, 920 (1971); V. Ramamurthy, T. T. Bopp und R. S. H. Liu, Tetrahedron Lett. **1972**, 3915, sowie dort zitierte Literatur.

Stützeffekt der Benzylgruppen hin, wie er von *m*-Substituenten atropisomerer Diphenylsysteme bekannt ist³⁾ und sich für die nachfolgend beschriebenen chiralen Butadiene **A** bestätigte.

Darstellung von Derivaten des (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadiens

Für die vergleichende Untersuchung des Stützeffektes verschiedener Substituenten schienen Verbindungen mit der (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlorbutadien-Grundstruktur **A** sehr geeignet zu sein, da sich die interessierenden intramolekularen Vorgänge beim 1,4-Dibenzyl-Derivat **4** als NMR-spektroskopisch gut erfaßbar erwiesen hatten¹⁾.

In den Grundkörper **8**, der durch oxidative Kupplung aus (*E*)-1,2-Dichlorvinyl-lithium sterisch einheitlich und in guter Ausbeute zugänglich⁴⁾ ist, läßt sich über das bei tiefer Temperatur stabile 1-Lithium- (**9**) und 1,4-Dilithium-Derivat (**14**) eine Vielzahl von Substituenten einführen. Bei diesen elektrophilen Bildungs- und Folge-reaktionen des olefinischen Carbenoid-Kohlenstoffs ist keine Konfigurationsänderung zu befürchten⁵⁾.



A

A	X (Y = H)	A	X	Y
8	H	4	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
9	Li	14	Li	Li
10	CH ₂ C ₆ H ₅	15	CH ₂ C ₆ H ₅	Br
11	CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	16	CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅
12	Si(CH ₃) ₃	17	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
13	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	18	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅
		19	CH ₂ C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅

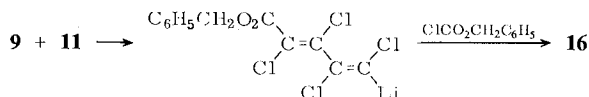
Die Kupplung der Li-Verbindung **9** mit Benzylbromid, die relativ langsam verläuft, führt in 30proz. Ausbeute zum Benzyl-Derivat **10**. Aus diesem entsteht durch Tieftemperaturmetallierung und nachfolgende Umsetzung mit Bromcyan das Bromid **15**. Interessant ist der ¹H-NMR-spektroskopische Vergleich beider Verbindungen: Die Methylengruppe des unbromierten Butadiens **10** erscheint bei normaler Spektrometertemperatur (in CCl₄) als Singulett, die des Bromids **15** dagegen als AB-System mit *J* = 15 Hz. Dies ist eine Folge der erschwerten Rotation (s. unten) in der Verbindung **15**.

³⁾ S. L. Chien und R. Adams, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1787 (1934); E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 188 ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.

⁴⁾ G. Köbrich und H. Büttner, Tetrahedron **25**, 883, 2223 (1969); J. Organomet. Chem. **18**, 117 (1969).

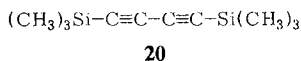
⁵⁾ G. Köbrich und K. Flory, Chem. Ber. **99**, 1773 (1966); Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. **84**, 557 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 473 (1972).

Die Kupplung der Li-Verbindung **9** mit Chlorameisensäure-benzylester ergibt außer dem erwarteten Ester **11** auch den zugehörigen Diester **16**. Eine zweifache Substitution wurde schon bei der Chlorierung von **9** beobachtet⁴⁾, sie ist hier sinngemäß zu interpretieren: Die Umsetzung zwischen **9** und dem Säurechlorid läuft wegen der tiefen Reaktionstemperatur nicht momentan ab, daher wird bereits gebildetes **11** – gefördert vom zusätzlichen elektronenziehenden Substituenten – von noch vorhandenem **9** metalliert und nachfolgend mit weiterem Säurechlorid in den Diester **16** übergeführt:



Die Methylengruppen beider Ester zeigen im NMR-Spektrum (in CCl_4) lediglich ein Singulett bei $\delta = 5.25$.

Zum Studium sterischer Effekte eignen sich ferner sperrige Silylgruppen. Mit Substituenten vom Typ $\text{R}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{R} \neq \text{CH}_3$) sollte sich die Chiralität der Butadiene auch an einer Anisochronie der beiden Methylgruppen erkennen lassen. In Vorversuchen zeigte sich, daß das Carbenoid **9** mit Trimethylchlorsilan in guter Ausbeute das Silan **12** bildete. Aus der 1,4-Dilithium-Verbindung **14** entstand aber mit 2 Mol-äquiv. Trimethylchlorsilan das erwünschte Disilan **17** in nur 10proz. Ausbeute; als weitere Produkte der offensichtlich komplexen Reaktion isolierte man das Substrat **8**, das Silan **12** und das bekannte⁶⁾ 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin (**20**).



Zur Darstellung des Disilans **17** empfiehlt sich daher der Umweg über das Monosilan **12**, welches durch Metallierung mit *n*-Butyllithium und nachfolgende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan glatt in **17** übergeht.

Ganz entsprechend haben wir aus der Li-Verbindung **9** mit Dimethylphenylchlorsilan das Silan **13** und aus diesem das Disilan **18** bereitet. Zur Gewinnung eines Butadiens mit zwei verschiedenen prochiralen Zentren wurde ferner die Benzylverbindung **10** über ihr Carbenoid ins Dimethylphenylsilyl-Derivat **19** übergeführt. Sein NMR-Spektrum zeigt für die Methylengruppe (wie bei **4** und **15**) ein AB-System, während die Methylsubstituenten der gleichfalls prochiralen Silylgruppe (wie auch bei **13** und **18**) bei 34°C keine Aufspaltung zeigen.

Die gemeinsame (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlorbutadien-Grundstruktur der neu dargestellten Verbindungen wird durch die Tatsache gestützt, daß gleiche Endgruppen etwa gleiche chemische Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum aufweisen; insbesondere erscheint das Vinylprotonen-Signal der pentasubstituierten Vertreter **10–13** an etwa gleicher Stelle wie bei der Stammverbindung **8** ($\delta = 6.47^4)$). Hexasubstituierte Verbindungen mit beidseits gleichen Endgruppen (**16**, **17**, **18**) ergeben gemeinsame NMR-Signale für beide neueingetretenen Substituenten.

⁶⁾ D. H. Ballard und H. Gilman, J. Organomet. Chem. **15**, 321 (1968).

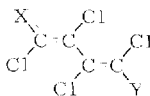
Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren

Zuverlässige Auskünfte über den Einfluß der Substituenten auf die Höhe der Rotationsbarriere von Verbindungen des Typs A vermitteln die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1). Die bei 34°C als AB-Systeme erscheinenden Methylen-gruppen der Verbindungen **15** und **19** vereinfachen sich bei erhöhter Temperatur zu Singulett; umgekehrt wandelt sich das Methylen-Singulett von **10** unterhalb von -7°C zum AB-System mit $J = 15$ Hz. Auch die diastereotopen Methylgruppen der Silylreste von **13**, **18** und **19** zeigen bei hinreichend tiefer Temperatur die erwartete Aufspaltung. Nur die Methylenprotonen der beiden Ester **11** und **16** erscheinen noch bei -98°C als Singulett; vermutlich ist ihre Anisochronie infolge des größeren Abstandes vom Chiralitätszentrum bereits unmeßbar gering.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ von Verbindungen A

Verbindung	Lösungsmittel	Temp. (C°)	C-C ₆ H ₅	Si-C ₆ H ₅	=C-H	-CH ₂ -	J _{AB} [Hz]	Si-CH ₃
10	[D ₆]Aceton	34	7.36	—	6.87	4.06	—	—
		~-45	7.41	—	7.10	4.02/4.18	15 ± 1	—
13	[D ₆]Aceton	34	—	7.3-7.8	6.81	—	—	0.68
		~-75	—	7.4-7.8	7.14	—	—	0.65/0.68
15	Decalin	34	7.17	—	—	3.76/3.94	15 ± 1	—
16	[D ₆]Aceton	34	7.2-7.6	—	—	5.39 (s)	—	—
		~-98	7.3-7.8	—	—	5.39 (s)	—	—
18	[D ₆]Aceton	34	—	7.2-7.7	—	—	—	0.64
		~-80	—	7.3-7.8	—	—	—	0.65/0.67
19	Decalin	34	7.21	7.0-7.7	—	3.75/4.00	15 ± 1	verdeckt
		~-120	7.19	7.0-7.7	—	3.86	—	—
	[D ₆]Aceton	34	7.32	7.2-7.7	—	3.90/4.06	15 ± 1	0.63
		~-70	7.39	7.1-7.8	—	3.95/4.15	15 ± 1	0.63/0.66

Tab. 2. Rotationsschwellen ΔG_c^\ddagger von (E,E)-1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien A bei 100 MHz



A

Verbindung	X (untersuchte Protonen kursiv)	Y	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ [Hz]	T _c [°C]	ΔG_c^\ddagger [kcal/mol]
13	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	H	[D ₆]Aceton	2.6 ± 0.3	-50 ± 4	12.2 ± 0.3
10	CH ₂ C ₆ H ₅	H	[D ₆]Aceton	16.0 ± 1.0	-7 ± 4	13.2 ± 0.3
18	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	[D ₆]Aceton	2.6 ± 0.3	12 ± 4	15.7 ± 0.3
15	CH ₂ C ₆ H ₅	Br	Decalin	17.5 ± 1.0	58 ± 4	16.6 ± 0.3
19	CH ₂ C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	[D ₆]Aceton	2.8 ± 0.3	30 ± 4	16.7 ± 0.3
	CH ₂ C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	Decalin	25.5 ± 1.0	72 ± 5	17.2 ± 0.3
4	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	Decalin	20.3 ± 0.5	79 ± 4	17.6 ± 0.3

Die Koaleszenzerscheinung ist am Beispiel des Butadiens **19** in Abb. 1 veranschaulicht; relevante Meßdaten und die aus ihnen ermittelten^{7,8)} Rotationsschwellen

⁷⁾ A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).

⁸⁾ Die ΔG_c^\ddagger -Werte wurden nach H. Friebolin, W. Faißt, S. Kabuß und H. D. Schmid, Org. Magn. Resonance **1**, 147 (1969), unter Berücksichtigung der Eigenbreiten und der Kopplungskonstanten $J_{AB} = 15$ Hz ermittelt.

ΔG_c^\ddagger sind in der Reihenfolge steigender Werte in Tab. 2 zusammengestellt. Der ΔG_c^\ddagger -Wert des Dibenzylderivates **4** bei 100 MHz stimmt mit dem zuvor¹⁾ bei 60 MHz ermittelten überein.

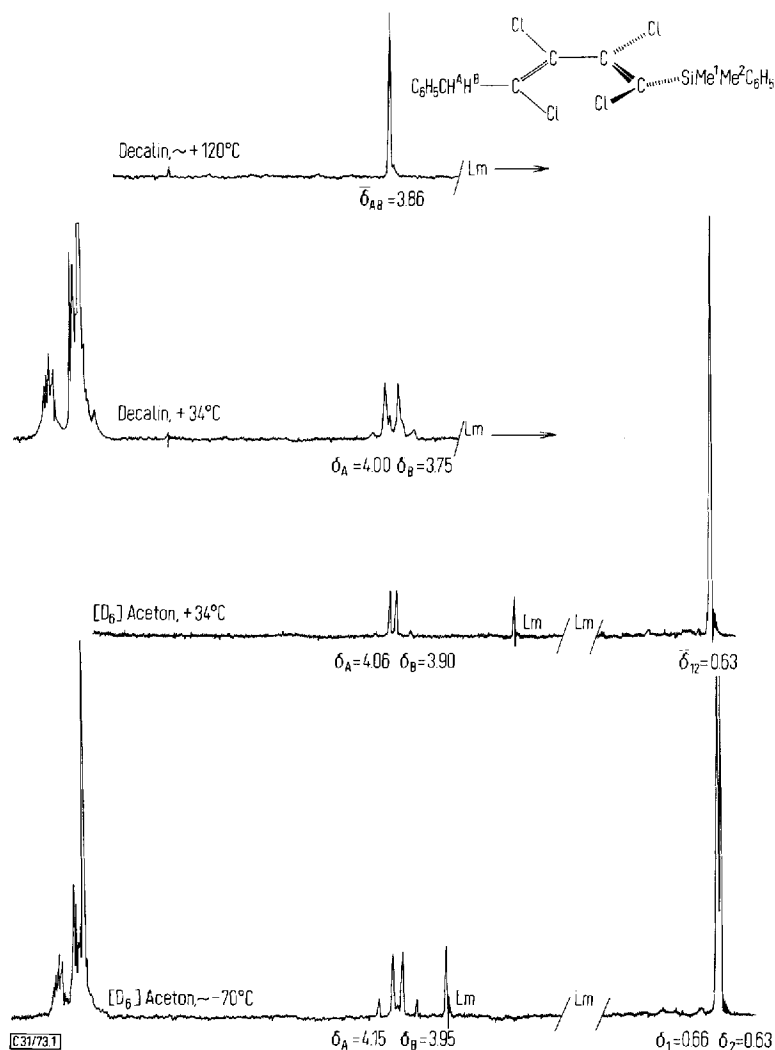


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Butadiens **19** bei 100 MHz.

Lm: Absorptionen der Lösungsmittel. Im Bereich der CH_2 -Resonanz ist die Absorption einer kleinen Menge von **10** erkennbar.

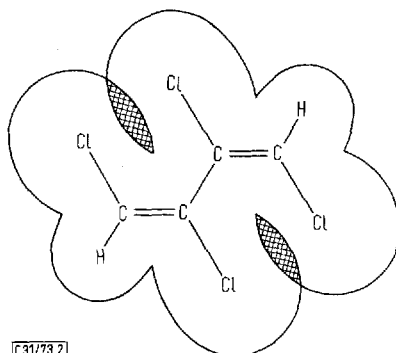
Die Zusammenstellung zeigt klar den unterschiedlichen sterischen Einfluß der „äußeren“ Substituenten auf die Höhe der Rotationsbarriere und ferner die ungefähre Additivität ihrer sterischen Effekte. Die Energieschwelle erhöht sich bei Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Benzylgruppe um 4,5–5,0 kcal/mol (vgl. **4** mit **10** und **19** mit **13**) und durch Einführung eines Bromatoms (vgl. **15** mit **10**) oder einer

Dimethylphenylsilyl-Gruppe (vgl. **18** mit **13** und **19** mit **10**) um jeweils etwa 3.5 kcal/mol. Durch Extrapolation errechnet sich für die Stammverbindung **8** eine Rotationschwelle um 8.6 kcal/mol. Die gute innere Übereinstimmung der Ergebnisse, die sich auch in den innerhalb der Fehlergrenzen gleichen ΔG_c^\ddagger -Werten für **19** aus unabhängigen Messungen an den zwei verschiedenen prochiralen Zentren widerspiegelt, fordert zur Untersuchung einer breiteren Palette von Verbindungen des Typs **A** heraus, aus der man zuverlässige Inkremente für eine größere Zahl von Substituenten **X** und **Y** erhoffen darf. Hiermit sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Es erscheint zunächst befremdlich, daß eine Benzylgruppe die Rotationschwelle der Butadiene **A** um etwa 1 kcal/mol stärker erhöht als der zweifellos voluminösere Dimethylphenylsilylrest (vgl. **10** mit **13**, **19** mit **18** und **4** mit **18**). Die Ursache liegt in dem gegenüber der C—C-Bindungslänge größeren Si—C-Bindungsabstand (1.94 Å⁹⁾. Infolgedessen sind die sperrigen Substituenten am Si-Atom „weiter außen“ placiert und treten, wie Kalottenmodelle bestätigen, weniger stark mit den benachbarten Chloratomen in Wechselwirkung als die kleinere, aber räumlich nähere Benzylgruppe.

Diskussion des Stützeffektes

Zur qualitativen Deutung dieses Substituenteneffektes betrachten wir die transoid-planare Konformation **6**, die — wie eingangs dargelegt — als energiereicher Übergangszustand der Enantiomerisierung (*R*)-**5** \rightleftharpoons (*S*)-**5** der Verbindungen **A** anzusehen ist. Die nicht-bindende Wechselwirkung zwischen je zwei der vier Chloratome (allgemein: zwischen den vier „inneren“ Substituenten) ist in Abb. 2 unter Beibehaltung der „normalen“ Valenzwinkel und Bindungslängen maßstabgetreu dargestellt. Die Koplplanarität des Gesamtmoleküls ist nur realisierbar, wenn diese inneren Substituenten aus ihrer Normallage ausweichen.



C31/73 2

Abb. 2. Schematische Darstellung des transoid-planaren Übergangszustandes des Butadiens **8** unter Verwendung der van der Waals-Radien und normaler Bindungslängen, unter Beibehaltung der normalen Valenzwinkel

Die Winkeldeformationen lassen sich jeweils in eine Komponente *in* der Molekülebene und eine *senkrecht* dazu zerlegen; die hier vornehmlich beeinflusste ebene Auslenkung ist im rechten Teil der Abb. 3 skizziert. Wird sie durch einen „äußeren“

⁹⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 233, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

Substituenten nach Maßgabe seiner Raumerfüllung erschwert, wie im linken Teil von Abb. 3 am Beispiel einer Benzylgruppe dargestellt, so führt dies zu einer Versteifung der beiden benachbarten inneren Gruppen, welche die Energie der planaren Konformation und damit die Rotationsschwelle erhöht. Tritt in die zweite äußere Position (rechter Teil von Abb. 3) anstelle von Wasserstoff ebenfalls eine Stützgruppe ein, so hat dies die Versteifung auch der beiden anderen inneren Substituenten zur Folge. Die experimentell ermittelte ungefähre Additivität der Substituenteneffekte ist damit verständlich.

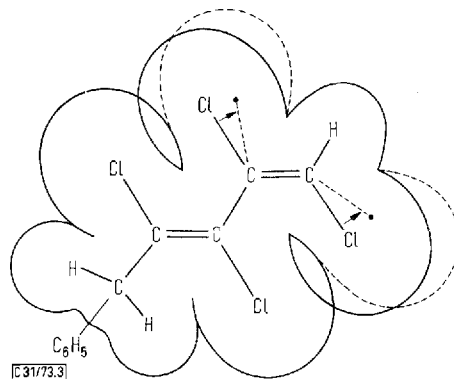


Abb. 3. Schematische Darstellung des transoid-planaren Übergangszustands des Butadiens **10** unter Verwendung der van der Waals-Radien und normaler Bindungslängen. Linker Molekülteil: Ungefähre Beibehaltung der normalen Valenzwinkel durch Anwesenheit der Stützgruppe $C_6H_5CH_2$. Rechter Molekülteil (ausgezogen): Beibehaltung der normalen Valenzwinkel. Rechter Molekülteil (gestrichelt): Schematische Änderung der Valenzwinkel wegen Abwesenheit einer Stützgruppe

Herrn *W. Drischel* danken wir für geschickte experimentelle Hilfe, Herrn *H.-G. Günther* und Frau *D. Götz* für die Aufnahme zahlreicher Spektren. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* verdanken wir die großzügige Bereitstellung von Sachmitteln. R. A. M. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Humboldt-Stipendium. Das vom *Fachbereich Biologie* (Herrn Dr. *H.-D. Lüdemann*) der *Universität Regensburg* betreute XL 100-NMR-Spektrometer stand uns dankenswerterweise zur Verfügung.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Die Durchführung von Tieftemperaturversuchen mit lithiumorganischen Verbindungen und die Vorbehandlung von Apparaturen und Lösungsmitteln geschahen nach früheren detaillierten Angaben^{4, 10}. Das verwendete *n*-Butyllithium war aus *n*-Butylchlorid in olefinfreiem Petroläther (50–70°C) bereit und meist etwa 1,8 m. Zur gaschromatographischen Analyse diente ein Modell 1520 B (Varian-Aerograph) mit 0,5 m-Säulen 5% SE 30 (FID, N_2 als Trägergas). Massenspektren wurden mit einem Gerät CH 5 (Atlas) registriert. Die nachfolgend angegebenen NMR-Daten wurden bei 34°C an einem A 60-Gerät (Varian) in CCl_4 mit TMS als innerem Standard gewonnen. Die temperaturabhängigen Spektren registrierte man im jeweils angegebenen Lösungsmittel (Tab. 1) mit einem XL 100-Gerät (Varian); Einzelheiten über die Messung und Auswertung wurden bereits früher bekanntgegeben⁷.

¹⁰ G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).

2. (*E,E*)-1-Benzyl-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-butadien (**10**): Man setzte 7.60 g (40 mmol) (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien (**8**) in 150 ml Trapp-Mischung bei -110°C mit 40 mmol *n*-Butyllithium um⁴⁾ (1 h Zutropfen, 1.5 h Nachrühren), versetzte anschließend mit 10.26 g (60 mmol) Benzylbromid in Äther und rührte die Mischung weitere 8 h bei -110°C , bevor man sie im Kältebad langsam (in ca. 36 h) auf Raumtemp. kommen ließ (Schwärzung). Man versetzte mit verd. Salzsäure und extrahierte den organ. Anteil mit Äther. Diesen Auszug wusch man mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, danach mit Wasser bis zur Neutralität. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verblieb ein braunes viskoses Öl, das man über neutrales Al_2O_3 (Merck, Darmstadt) mit Petroläther (bis 40°C) filtrierte. Aus dem zartbraunen Eluat erhielt man nach dem Abdestillieren von Solvens und verbliebenem Benzylbromid 3.2 g (30%) **10** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $84-85^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr, n_D^{20} 1.5765, die sich als gaschromatographisch einheitlich erwies.

MS: Molekülion $m/e = 279, 281, 283$ und 285 (Verh. 77 : 100 : 47 : 11). — NMR: $\delta = 7.18$ (s, 5H, C_6H_5), 6.30 (s, 1H, =CH) und 3.90 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_4$ (282.0) Ber. C 46.85 H 2.86 Gef. C 46.83 H 2.77

3. 4-Benzyl-1-brom-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-butadien (**15**): 1.83 g (6.5 mmol) **10** in 150 ml Trapp-Mischung versetzte man bei -110°C mit 6.5 mmol *n*-Butyllithium und rührte 1 h bei gleicher Temp. weiter, bevor man 12 mmol Bromcyan in 10 ml Äther innerhalb von 2 min eintropfen ließ. Nach weiteren 2 h bei -110°C erwärmte man diese Mischung auf Raumtemp. und verteilte zwischen Äther und Wasser. Den organ. Auszug wusch man mit verd. Schwefelsäure, dann mit verd. Natronlauge, schließlich mit Wasser bis zur Neutralreaktion und entfernte nach dem Trocknen (MgSO_4) das Solvens am Rotationsabdampfer. Da sich der zartbraune Rückstand bei versuchter Chromatographie an Al_2O_3 zersetzte, wurde er fraktioniert destilliert und ergab farbloses **15** vom Sdp. $92^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr, n_D^{20} 1.5960, das sich beim Stehenlassen bräunte und laut gaschromatographischer Analyse noch ca. 5% Ausgangsmaterial **10** enthielt; Ausb. 60–65%.

MS: Molekülion $m/e = 358, 360, 362$ und 364 (Verh. 50 : 100 : 98 : 54). — NMR: $\delta = 7.22$ (s, 5H, C_6H_5) sowie 3.79 und 3.96 (AB-System, $J = 15$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrCl}_4$ (360.9) Ber. C 36.60 H 1.95 Gef. C 37.20 H 2.00

4. 1-Benzoyloxycarbonyl- und 1,4-Bis(benzoyloxycarbonyl)-(*E,E*)-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-butadien (**11** und **16**) (ausgeführt von W. Drischel): 3.84 g (20 mmol) **8** in 60 ml Trapp-Mischung metallierte man nach 2. mit 20 mmol *n*-Butyllithium und versetzte danach in einem Guß mit 19 ml einer 50proz. Lösung von Chloramcisensäure-benzylester in Toluol (Merck, Darmstadt). Die sich dabei auf -90°C erwärmende Mischung ließ man im Laufe einiger h auf Raumtemp. kommen und rührte sie mit 100 ml 10proz. wäbr. Ammoniak durch. Die abgetrennte organische Phase extrahierte man noch 3 mal mit je 70 ml wäbr. Ammoniak, sodann mit Wasser bis zur Neutralreaktion und entfernte nach dem Trocknen (CaCl_2) das Solvens am Rotationsabdampfer. Den verbleibenden hellbraunen Kristallbrei digerierte man mehrfach mit Cyclohexan, verwarf den Rückstand und chromatographierte den Extrakt (der im GC 3 Peaks von Substrat **8** und den Estern **11** und **16** aufwies) an Kieselgel (Woelm, neutral, Akt.-St. I). Mit Cyclohexan eluierte man einen öligen Vorlauf, danach mit Cyclohexan/Benzol (9 : 1) 1.06 g (17%) **11** als farblose, gaschromatographisch reine Flüssigkeit, Sdp. $122^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, n_D^{20} 1.5661; schließlich mit Cyclohexan/Benzol (1 : 1) 1.6 g (17%) **16**, farblose Kristalle vom Schmp. $65-69^{\circ}\text{C}$ (roh) bzw. $72-73^{\circ}\text{C}$ (3 mal aus Cyclohexan).

11: IR (Kapillarfilm): 1735 cm^{-1} (C=O). NMR: $\delta = 7.33$ (s, 5H, C_6H_5), 6.40 (s, 1H =CH) und 5.25 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_2$ (326.0) Ber. C 44.21 H 2.47 Gef. C 44.34 H 2.33

16: IR (KBr): 1728 cm^{-1} (C=O). — NMR: $\delta = 7.35$ (s, 10H, C_6H_5) und 5.28 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (460.1) Ber. C 52.20 H 3.07 Cl 30.82 Gef. C 51.80 H 3.06 Cl 30.89

5. (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1-trimethylsilyl-1,3-butadien (**12**): Man metallierte 12.8 g (67 mmol) **8** in 150 ml Trapp-Mischung nach 2. mit 67 mmol n-Butyllithium, versetzt die Mischung anschließend bei -110°C in 1 h mit 7.28 g (67 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml Äther und ließ sie danach langsam auf Raumtemp. kommen. Man verteilte zwischen Wasser und Äther, wusch die organische Phase zunächst mit verd. wäßr. Na_2CO_3 -Lösung, danach mit Wasser bis zur Neutralität und zog die Lösungsmittel nach dem Trocknen (MgSO_4) am Rotationsverdampfer ab. Es hinterblieben 18.0 g Rohprodukt, aus dem man durch fraktionierte Destillation 13.4 g (76%) gaschromatographisch reines **12** vom Sdp. $100^\circ\text{C}/12$ Torr gewann; n_D^{20} 1.5099.

MS: Molekülion $m/e = 261, 263, 265$ und 267 (Verh. 75:100:49:8). — NMR: $\delta = 6.33$ (s, 1H, =CH) und 0.35 (s, 9H, Si- CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Si}$ (264.0) Ber. C 31.83 H 3.81 Cl 53.70 Gef. C 31.99 H 4.04 Cl 53.80

6. Umsetzung von **14** mit Trimethylchlorsilan: 10.75 g (56 mmol) **8** in 180 ml Trapp-Mischung setzte man bei -110°C mit 112 mmol n-Butyllithium um⁴⁾ (1 h Zutropfen, 1.25 h Nachrühren), ließ in die Mischung anschließend in 1 h 18.0 g Trimethylchlorsilan eintropfen und rührte über Nacht bei -110°C weiter, bevor man auf Raumtemp. erwärmte. Der Zersetzung mit 100 ml verd. Salzsäure schloß sich die gewohnte Aufarbeitung an. Das dunkelbraune organ. Rohprodukt lieferte nach dem Rektifizieren ($80-100^\circ\text{C}/12$ Torr) 12.0 g farblose Flüssigkeit, die laut Gaschromatogramm aus mindestens 5 Komponenten bestand. Vier davon wurden präparativ-gaschromatographisch abgetrennt (Autoprep A 700, 1 m-Säule 5% SE 30) und anhand ihrer Spektren als Substrat **8** (1.5 g), **20** (1.0 g, 9%; Schmp. 108°C , Lit.-Schmp. $106-107^\circ\text{C}^6$), Monosilan **12** (s. Vers. 5.; 3.3 g, 22%) und Disilan **17** (s. Vers. 7.; 1.5 g, 8%) identifiziert.

7. (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien (**17**): 13.2 g (50 mmol) nach 5. bereitetes **12** metallierte man in 150 ml Trapp-Mischung bei -110°C mit 50 mmol n-Butyllithium (2.84 M) (ca. 1 h Zutropfen, 1 h Nachrühren) und ließ danach in 30 min 5.40 g (50 mmol) Trimethylchlorsilan in 15 ml Petroläther (bis 40°C) eintropfen. Man rührte 1.5 h bei -110°C nach, erwärmte die Mischung in weiteren 5 h auf Raumtemp. und schloß nach der Hydrolyse (60 ml) die gewohnte Aufarbeitung an. Die fraktionierte Destillation des organ. Rohproduktes (16.0 g) ergab 14.0 g (86%) gaschromatographisch reines **17** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $80^\circ\text{C}/0.3$ Torr, n_D^{20} 1.5044.

MS: Molekülion $m/e = 334, 336, 338$ und 340 (Verh. 76:100:53:13). — NMR: $\delta = 0.35$ (s, Si- CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Si}_2$ (336.2) Ber. C 35.72 H 5.39 Cl 42.17 Gef. C 36.27 H 5.84 Cl 41.90

8. (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1-(dimethylphenylsilyl)-1,3-butadien (**13**): 7.67 g (40 mmol) nach 2. in 150 ml Trapp-Mischung mit 40 mmol n-Butyllithium metalliertes **8** versetzte man bei -110°C tropfenweise mit einer Lösung von 7.68 g (45 mmol) Dimethylphenylchlorsilan¹¹⁾ in 20 ml Äther, rührte 2 h nach und erwärmte anschließend im Kältebad langsam auf Raumtemp., wonach man die übliche Aufarbeitung anschloß. Die Destillation des organ. Rohproduktes ergab 10.0 g (77%) **13** als farblose, gaschromatographisch einheitliche Flüssigkeit vom Sdp. $96-98^\circ\text{C}/0.05$ Torr; n_D^{20} 1.5635.

¹¹⁾ K. A. Andrianov und N. N. Delazari, Dokl. Akad. Nauk SSSR **122**, 393 (1959) [C. A. **53**, 2133 (1959)].

NMR: $\delta = 7.2-7.65$ (m, 5H, C₆H₅), 6.22 (s, 1H, =CH) und 0.58 (s, 6H, Si-CH₃).

C₁₂H₁₂Cl₄Si (326.1) Ber. C 44.20 H 3.71 Cl 43.48

Gef. C 44.31 H 3.68 Cl 43.68 Mol.-Masse 326 (MS)

9. (*E,E*)-1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-bis(dimethylphenylsilyl)-1,3-butadien (**18**): 3.26 g (10 mmol) nach 8. bereitetes **13** setzte man bei -110°C in 150 ml Trapp-Mischung mit 10.0 mmol *n*-Butyllithium um und ließ 1.5 h nachrühren, bevor man 1.88 g (11 mmol) Dimethylphenylchlorosilan in 10 ml Äther zutropfte. Die Mischung wurde weitere 3 h bei -110°C gerührt, dann langsam auf Raumtemp. erwärmt und wie gewohnt weiterverarbeitet. Die fraktionierte Vak.-Destillation des organ. Rohproduktes (4.6 g) ergab nach Abtrennung eines Vorlaufs 2.31 g (50%) gaschromatographisch reines **18** als farbloses Öl vom Sdp. $160^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr, das beim Stehenlassen zu Kristallen vom Schmp. 79°C erstarrte.

NMR: $\delta = 7.2-7.65$ (m, 10H, C₆H₅) und 0.59 (s, 12H, Si-CH₃).

C₂₀H₂₂Cl₄Si₂ (460.4) Ber. C 52.17 H 4.76 Cl 30.80

Gef. C 52.21 H 4.88 Cl 30.77 Mol.-Masse 460 (MS)

10. (*E,E*)-1-Benzyl-1,2,3,4-tetrachlor-4-(dimethylphenylsilyl)-1,3-butadien (**19**): 1.54 g (5.5 mmol) nach 2. gewonnenes **10** versetzte man in Trapp-Mischung bei -110°C mit 5.5 mmol *n*-Butyllithium, rührte 2 h nach und ließ anschließend in die Mischung 1.2 g (7.0 mmol) Dimethylphenylchlorosilan in 10 ml Äther eintropfen. Man rührte 3 h bei -110°C weiter, erwärmte dann im Kältebad langsam auf Raumtemp. und arbeitete nach der Hydrolyse mit verd. Salzsäure wie gewohnt weiter. Die fraktionierte Vak.-Destillation des organ. Rohproduktes (2.3 g) erbrachte nach Vorläufen von eingesetztem Chlorosilan und Substrat **10** 1.0 g (44%) des erwarteten Silans **19**; farblose Flüssigkeit vom Sdp. $160^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. n_D^{20} 1.5820; Reinheit 97%; im GC waren **10** und eine nicht identifizierte weitere Verbindung (je $\sim 1.5\%$) als Verunreinigungen erkennbar.

MS: Wegen der geringen Intensität des Molekülions $m/e = 414$ und der zugehörigen Isotopenpeaks wurde der (M - HCl)⁺-Peak ausgewertet: $m/e = 378, 380, 382$ und 384 im Verhältnis 100 : 100 : 28 : 4 (ber. 100 : 99.8 : 32 : 3.5). — NMR: $\delta = 7.23$ (s, 5H, C-C₆H₅), 7.2-7.65 (m, 5H, Si-C₆H₅), 3.73 und 3.93 (AB-System, $J = 15$ Hz, 2H, -CH₂-) sowie 0.58 (s, 6H, Si-CH₃).

[31/73]