

Chirale Butadiene, 3¹⁾

Darstellung und Konfiguration der drei isomeren Dibenzylidenbernsteinsäuren (α,δ -Diphenylfulgensäuren)

Hans-Ludwig Elbe und Gert Köbrich*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover,
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

Eingegangen am 24. Dezember 1973

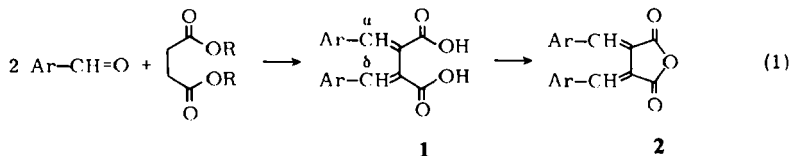
Die beiden noch unbekanntenen Stereoisomeren der Dibenzylidenbernsteinsäure (**5**) wurden in hoher Ausbeute durch oxidative Kupplung von *trans*-2-Chlormercurio-3-phenylpropensäure (**3**) mit $\text{Li}_2\text{PdCl}_4/\text{CuCl}_2$ dargestellt. Einen unabhängigen Weg zu allen drei Isomeren eröffnete die oxidative Dimerisierung von α -lithiiertem Lithiumcinnamat mit Eisen(III)-chlorid. Die Fulgensäuren **5** wurden in die zugehörigen Dimethyl- (**8**) und Dibenzylester (**9**), Diole **10** und Fulgide **11** übergeführt, deren Konfiguration sich spektroskopisch zweifelsfrei zuordnen ließ. Die Fulgensäure aus der *Stobbe*-Kondensation ist *E,E*-konfiguriert.

Chiral Butadienes, 3¹⁾

Preparation and Configuration of the Three Isomeric Dibenzylidenesuccinic Acids (α,δ -Diphenylfulgenic Acids)

The two hitherto unknown stereoisomers of dibenzylidenesuccinic acid (**5**) were prepared in high yield by an oxidative coupling of *trans*-2-chloromercurio-3-phenylpropenoic acid (**3**) with $\text{Li}_2\text{PdCl}_4/\text{CuCl}_2$. An independent synthesis yielding all three isomers was found in the oxidative dimerization of α -lithiated lithium cinnamate with iron(III) chloride. The fulgenic acids **5** were converted into the corresponding dimethyl (**8**) and dibenzyl esters (**9**), the diols **10** and the fulgides **11**, the configuration of which was unequivocally established by spectroscopic methods. The fulgenic acid from the *Stobbe* condensation has the *E,E*-configuration.

Die zweifache *Stobbe*-Kondensation von Bernsteinsäurediestern mit aromatischen Aldehyden (Gleichung (1)) ergibt stereoselektiv jeweils nur ein Stereoisomeres von drei an sich möglichen Diarylidenbernsteinsäuren (Fulgensäuren) **1** bzw. Diarylidenbernsteinsäureanhydriden (Fulgiden) **2**^{2,3)}. Erstaunlicherweise ist **1** die **2** Struktur-



1) 2. Mitteil.: G. Köbrich, H. Kolb, A. Mannschreck und R. A. Misra, Chem. Ber. 106, 1601 (1973).

2) H. Stobbe und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 380, 1 und anschließende Arbeiten bis S. 120 (1911).

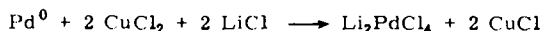
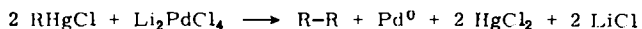
3) W. S. Johnson und G. H. Daub, Org. Reactions 6, 1 (1951).

zuordnung noch nicht gesichert, da es den chemischen und spektroskopischen Argumenten, die in den verflossenen Jahrzehnten von verschiedenen Forschergruppen zugunsten jeder der drei möglichen Strukturen **5** vorgebracht wurden, durchweg an Beweiskraft mangelt. Eine erste Klärung gelang jedoch kürzlich durch die photochemische Umlagerung des nach *Stobbe* aus Anisaldehyd bereiteten Fulgids und die Röntgenstrukturanalyse der drei Stereoisomeren⁴⁾. Hiernach kommt dem „*Stobbe*-Produkt“ die *E,E*-Struktur zu. Leider ist die Photoisomerisierung nach eigenen Versuchen nicht auf den methoxyfreien Grundkörper übertragbar, für den wir uns im Zusammenhang mit Untersuchungen über rotationsbehinderte Butadiene^{1,5,6)} interessierten. Wir haben nunmehr die noch unbekanntenen Stereoisomeren auf unabhängigen Wegen darstellen und spektroskopisch zweifelsfrei zuordnen können. Als ein Ergebnis sei vorweggenommen, daß auch das *Stobbe*-Produkt **1** aus Benzaldehyd *E,E*-konfiguriert ist.

Zur Nomenklatur: Die Kennzeichnung der Konfiguration von Diarylidenbernsteinsäuren (Arylfulgensäuren) mit „*cis*“ und „*trans*“ ist mißverständlich, da sie von manchen Autoren auf das Butadiengerüst, von anderen — mit umgekehrtem Ergebnis — auf die Zimtsäure-Partialstrukturen bezogen wird. Abhilfe bietet die an die *Cahn-Ingold-Prelog*-Sequenzregeln anschließende, eindeutige *E,Z*-Nomenklatur^{7,8)}. Die Position der Substituenten von Fulgensäure (= Dimethylenbernsteinsäure) (R¹ bis R⁴ in Formel **8**) bezeichnete *Stobbe*⁹⁾ mit α und δ .

Unabhängige Synthesewege

Die beiden bislang unbekanntenen stereoisomeren α,δ -Diphenylfulgensäuren sind in 92proz. Ausbeute durch Umsetzung von 2-Chlormercurio-3-phenylpropensäure (**3**) mit Li₂PdCl₄ in Methanol bei 20°C erhältlich (Schema). Die Reaktion ist eine Anwendung der kürzlich von *Döbler*, *Kreuzfeld* und *Krause*¹⁰⁾ an zwei Beispielen beschriebenen oxidativen Dimerisierung olefinischer Quecksilberchloride durch Pd^{II}-Salze, die damit, entgegen Lit.¹⁰⁾, auch auf Olefine mit β -H anwendbar ist. Wie wir fanden, genügen katalytische Mengen Pd-Salz, wenn man in stöchiometrischem Verhältnis Kupfer(II)-chlorid zusetzt, das (formal) gemäß



die Reoxidation von intermediärem Pd⁰ besorgt¹¹⁾. Vermutlich tritt eine σ -Pd-Verbindung vom Typ **4** als Zwischenprodukt auf. Statt **3** ist auch α,α' -Mercuriodizimtsäure verwendbar, sofern man (wegen dessen Schwerlöslichkeit in Methanol) Tetrahydrofuran als Solvens benutzt.

4) *M. D. Cohen, H. W. Kaufman, D. Sinnreich und G. M. J. Schmidt*, J. Chem. Soc. **B** 1970 1035.

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

6) *St. Goldschmidt, R. Riedle und A. Reichardt*, Liebigs Ann. Chem. **604**, 121 (1957).

7) *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 509 (1968).

8) *R. J. Hart und H. G. Heller*, J. C. S. Perkin I **1972**, 1321.

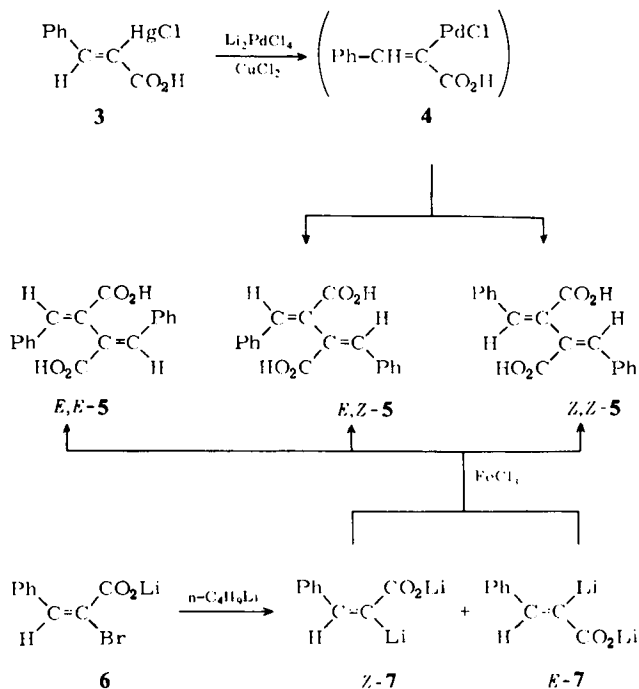
9) *H. Stobbe*, Ber. Deut. Chem. Ges. **38**, 3673 (1905).

10) *C. Döbler, H.-J. Kreuzfeld und H. Krause*, Z. Chem. **11**, 147 (1971).

11) Übersichten über Synthesen mit Pd-Salzen: *R. Hüttel*, Synthesis **1970**, 225; *P. M. Maitlis*, The Organic Chemistry of Palladium, Bd. II, S. 60ff., Academic Press, New York 1971.

Interessant ist der Konfigurationsvergleich zwischen Substrat **3** und Produkten: Man erhält im Verhältnis 6:1 das sterisch am wenigsten gehinderte *Z,Z*-**5** und das *E,Z*-Isomere, nicht jedoch die stärkstgehinderte „Stobbe-Fulgensäure“ *E,E*-**5**, obschon gerade sie die Konfiguration der Ausgangsverbindung **3** besitzt. Hierfür gibt es zwei mögliche Ursachen: Entweder durchläuft die Reaktion eine Folge stereoselektiver Einzelschritte, die im Endergebnis eine überwiegende Konfigurationsumkehrung bewirkt; oder die gefundene Produktzusammensetzung spiegelt lediglich die relative thermodynamische Stabilität der Isomeren **5** wider. Eine Klärung wäre zu erhoffen, wenn das bislang unbekannte Stereoisomere von **3** als Substrat zur Verfügung stünde.

Schema



Einen zweiten unabhängigen Weg zu den Fulgensäuren **5** eröffnet die Kombination zweier in unserer Arbeitsgruppe entdeckter Reaktionen: Das Li-Salz der α -Brom-*cis*-zimmtsäure (**6**) bildet mit *n*-Butyllithium im Brom/Lithium-Austausch das zugehörige α -Li-Derivat **7**¹²⁾, aus dessen oxidativer Kupplung mit FeCl_3 ¹³⁾ in 27proz. Ausbeute die Fulgensäuren *E,E*-**5**, *E,Z*-**5** und *Z,Z*-**5** im Verhältnis 44:42:14 hervorgehen. Wegen des ganz anderen stereochemischen Resultates ergänzt diese Reaktion die zuvor besprochene. Die Bildung aller drei Stereoisomeren ist qualitativ verständlich: Zwar verläuft die FeCl_3 -Kupplung bei anderen Vinylolithium-Verbindungen, deshalb

¹²⁾ G. Köbrich, H. Trapp und A. Akhtar, Chem. Ber. **101**, 2651 (1968).

vermutlich auch bei **7**, streng stereoselektiv unter Konfigurationserhaltung¹³⁾, doch ist das Zwischenprodukt **7**¹⁴⁾ konfiguratv instabil, so daß bei der oxidativen Dimerisierung beide Stereoisomeren vorliegen. Da *E*-**7** überwiegt, sollten, wie beobachtet, bevorzugt *E,E*- und *E,Z*-**5** entstehen. Außer diesen statistischen spielen freilich auch kinetische und sterische Faktoren eine Rolle, deren quantitative Auswirkung vorerst schwer übersehbar ist.

Strukturzuordnung

Die *E,Z*-Fulgensäure **5** erkennt man sehr sicher an den zwei Olefinprotonensignalen ihres ¹H-NMR-Spektrums bei $\delta = 6.64$ und 7.79 ppm (Tabelle). Beim Dimethylester *E,Z*-**8** erscheinen außerdem zwei Singuletts bei 3.64 und 3.79 ppm für die beiden ungleichen Methoxygruppen (Abb. 1). Beim *Z,Z*- und *E,E*-Isomeren **8** sind die

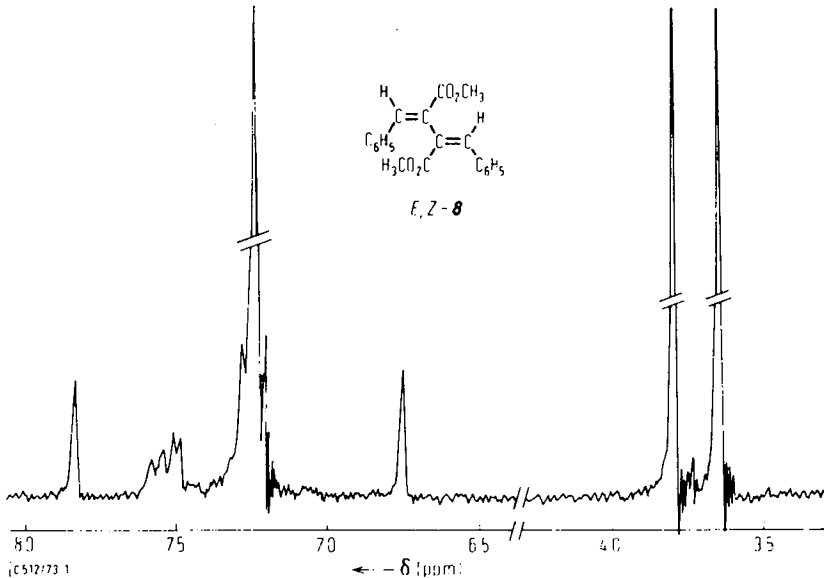


Abb. 1. 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum von (*E,Z*)- α,δ -Diphenylfulgensäure-dimethylester (*E,Z*-**8**) in CDCl_3 gegen TMS

Methoxygruppen und die Olefinprotonen aus Symmetriegründen äquivalent und ergeben daher jeweils nur ein Signal. Bei den Fulgensäuren **5**, aber auch deren Estern **8** und **9**, sind die Olefinprotonen der *Z,Z*-Form gegenüber dem *E,E*-Isomeren um mehr als 1 ppm zu höherem Feld verschoben (Tabelle). Demnach ist von den entsprechenden Signalen im Spektrum der zugehörigen *E,Z*-Isomeren dasjenige bei höherem Feld dem Proton an der *Z*-konfigurierten Doppelbindung zuzuordnen.

¹³⁾ G. Köbrich und H. Büttner, Tetrahedron **25**, 883 (1969); J. Organomet. Chem. **18**, 117 (1969).

¹⁴⁾ H.-L. Elbe und G. Köbrich, in Vorbereitung.

Tabelle. Physikalische Eigenschaften der Dibenzylidenbernstein-

Verbindung		Schmp. (°C) (n_D^{20})	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysenwerte		UV-Max. (nm) (log ϵ) ^{a)}
				Ber.	Gef.	
5 (R = R' = CO ₂ H)	<i>E,E</i>	210–212 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₄ O ₄ (294.3)	C 73.46 H 4.79	C 73.63 H 4.82	271 (4.44)
	<i>E,Z</i>	181–183 (Zers.)			C 73.64 H 4.81	260 (4.39)
	<i>Z,Z</i>	187–189 (Zers.)			C 73.17 H 4.72	315 (4.55)
8 (R = R' = CO ₂ CH ₃)	<i>E,E</i>	114–115	C ₂₀ H ₁₈ O ₄ (322.3)	C 74.52 H 5.63	C 74.75 H 5.44	
	<i>E,Z</i>	(1.6075)			C 74.40 H 5.65	
	<i>Z,Z</i>	119–120			C 74.57 H 5.57	
9 (R = R' = CO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅)	<i>E,E</i>	54–55 (1.6362)	C ₃₂ H ₂₆ O ₄ (474.5)	C 80.99 H 5.52	C 80.69 H 5.55	
	<i>E,Z</i>	(1.6281)			C 81.00 H 5.74	
	<i>Z,Z</i>	135–136			C 80.81 H 5.57	
10 (R = R' = CH ₂ OH)	<i>E,E</i>	111–112	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ (266.3)	C 81.17 H 6.92	C 81.30 H 6.92	253 (4.31) 265 (Sch) (4.26)
	<i>E,Z</i>	78			C 80.93 H 7.01	244 (4.25) 265 (Sch) (4.08)
	<i>Z,Z</i>	138–139			C 81.12 H 6.98	291.5 (4.39)
11 (R,R' = CO–O–CO)	<i>E,E</i>	204–205 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₂ O ₃ (276.3)	C 78.25 H 4.28	C 78.06 H 4.21	365 (3.92)
	<i>E,Z</i>	124–125 (Zers.)			C 78.14 H 4.26	378.5 (4.07)
	<i>Z,Z</i>	192–193 (Zers.)			C 78.27 H 4.38	384.5 (4.27)

^{a)} Solvens bei den Verbindungen 11 Benzol, bei den übrigen Methanol.

^{b)} Bei Normaltemperatur: 4.0–4.3 (m, 6H).

^{c)} Gemeinsame Signale der Vinyl- und aromatischen Protonen.

säuren (α,δ -Diphenylfulgensäuren) (5) und einiger Folgeprodukte

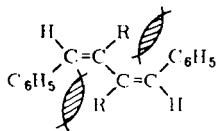
1H-NMR-Daten (δ in ppm gegen TMS, 100 MHz)				weitere Signale	Solvens
α -H	δ -H	α' -H	δ -H		
	7.89 (s)	—	—	7.2–7.6 (m)	[D ₄]Methanol
—	7.79 (s)	6.64 (s)	—	7.1–7.65 (m)	
—	—	6.70 (s)	—	7.2–7.5 (m)	
	7.83 (s)	—	—	7.1–7.42 (m)	OCH ₃ 3.65 (s) CDCl ₃
—	7.84 (s)	6.75 (s)	—	7.2–7.65 (m)	OCH ₃ 3.64 (s) (<i>E</i>) 3.79 (s) (<i>Z</i>)
—	—	6.86 (s)	—	7.28 (s)	OCH ₃ 3.70 (s)
	7.87 (s)	—	—	7.0–7.4 (m)	CH ₂ 5.05 (s) CDCl ₃
—	7.90 (s)	6.78 (s)	—	6.9–7.6 (m)	CH ₂ 4.96 (s) 5.16 (s)
—	—	6.76 (s)	—	7.0–7.3 (m)	CH ₂ 5.10 (s)
	6.73 (t) (<i>J</i> = 1.5 Hz)	—	—	7.1–7.6 (m)	CH ₂ 4.07 (q) (<i>J</i> = 5.6 u. 1.5 Hz) OH 4.35 (t) (<i>J</i> = 5.6 Hz) } bei 20°C ^{b)}
	6.60 (t unscharf)	6.48 (s)	—	7.0–7.55 (m)	CH ₂ OH 4.0–4.4 (m)
—	—	6.99 (s)	—	7.1–7.55 (m)	CH ₂ 4.47 (d) (<i>J</i> = 5.0 Hz) OH 4.11 (t) (<i>J</i> = 5.0 Hz)
	7.79 (s)	—	—	6.7–7.5 (m)	[D ₆]DMSO
	[7.3–7.55 (m, 6H); 7.6–7.8 (m, 6H)] ^{c)}				
—	—	7.89 (s)	—	7.3–7.55 (m, 6H) 7.95–8.10 (m, 4H)	

weise — die sterisch stärkstgehinderte *E,E*-Verbindung etwas längerwellig als ihr *E,Z*-Isomeres. Dies ist möglicherweise das Ergebnis zweier gegenläufiger Effekte: Beim *E,E*-Isomeren ist das Butadiensystem am weitesten aus der koplanaren Anordnung herausgedreht (hypsochromer Effekt), doch stellen die beiden Molekülhälften *trans*-Zimtsäure(bzw. Zimtalkohol)-Reste dar, für die eine längerwellige Absorption zu erwarten ist¹⁷⁾ als für das *cis*-Analoge, wie es im *E,Z*-Isomeren vorkommt. Eine Unterscheidung zwischen *E,Z*- und *E,E*-Konfiguration wäre aber allein aufgrund der UV-Spektren sicher nicht möglich. Die Zuordnung von *Freudenberg* und *Kempermann*¹⁶⁾, die anhand des UV-Spektrums ihres aus „*Stobbe-Fulgensäure*“ (*E,E*-5) gewonnenen Diols **10** die *Z,Z*-Konfiguration ausschlossen und von den verbleibenden *E,Z*- und *E,E*-Strukturen letzterer den Vorzug gaben, ist daher intuitiv getroffen, erweist sich aber nunmehr als richtig.

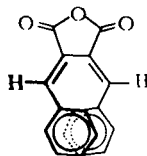
Die drei Diole **10** bieten durch Fernkopplungen im ¹H-NMR-Spektrum zwischen dem Vinylproton und der allylständigen Methylengruppe ein unabhängiges Konfigurationskriterium. So zeigt *E,E*-**10** eine Allylkopplung mit $J = 1.5$ Hz, die bei *Z,Z*-**10** fehlt. Dies ist, da $J_{cis} > J_{trans}$ gilt¹⁸⁾, mit der Erwartung im Einklang. Von den beiden Vinylprotonen des *E,Z*-Isomeren erscheint das bei $\delta = 6.48$ ppm (folglich an der *Z*-konfigurierten Doppelbindung haftende) unaufgespalten, während die Absorption des anderen bei 6.60 ppm infolge der *cis*-Allylkopplung, $J \approx 1$ Hz, eine deutliche Linienverbreiterung aufweist.

Sterische Rotationsbehinderung

Bekanntlich können sperrige Substituenten an den vier „inneren“¹⁾ Positionen eines Butadiens dessen Einebnung so weit erschweren, daß sich die (Teil)-Rotation um die mittlere CC-Einfachbindung zu einem ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtbaren Vorgang verlangsamt. Man erkennt dies an der Anisochronie der Protonen eines prochiralen Substituenten^{1,5)}. Dieser Effekt sollte bei den hier interessierenden Verbindungen vor allem in der *E,E*-Reihe auftreten, bei der keine der inneren Positionen mit Wasserstoff besetzt ist (Formel **14**). Als prochiraler Substituent kam zunächst die CH₂OH-Gruppe der Diole **10** in Betracht; jedoch ließ sich bei keinem der drei Isomeren bis zu -60°C hinab eine Signalverbreiterung beobachten.



14



15

Wir haben daher aus den Silbersalzen der Fulgensäuren **5** die Dibenzylester **9** bereitet. Die Methylengruppen des unsymmetrischen *E,Z*-Isomeren zeigen, wie erwartet, im ¹H-NMR-Spektrum bei Normaltemperatur zwei Singulets, die des *Z,Z*- und

¹⁷⁾ B. Arends, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 1936, 1943 (1931).

¹⁸⁾ T. Clerc und E. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie, S. 81 ff., Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1970.

E,E-Isomeren ergeben nur jeweils ein scharfes Signal (Tabelle). Beim Kühlen auf -60°C verändern sich die Signale von *Z,Z*- und *E,Z*-9 nicht; hingegen bilden die beiden Methylengruppen von *E,E*-9 ein gemeinsames AB-System mit $\delta_{\text{A}} = 5.09$ und $\delta_{\text{B}} = 5.01$ ppm, $J_{\text{AB}} = 13$ Hz (Abb. 4). Die Signale koaleszieren bei $-10 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Wir gedenken diese Beobachtung später in größerem Zusammenhang zu diskutieren; hier genügt die Feststellung, daß die Signalaufspaltung bei *E,E*-9 und ihr Ausbleiben bei den zwei anderen Isomeren unsere Strukturzuordnung bestätigen.

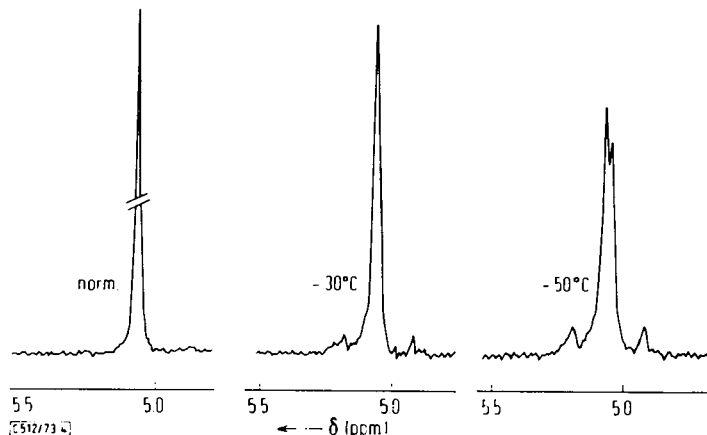


Abb. 4. ^1H -NMR-Absorptionen der Methylenprotonen von (*E,E*)- α,δ -Diphenylfulgensäuredibenzylester (*E,E*-9) bei verschiedenen Temperaturen (100 MHz, CDCl_3 , TMS)

Zur Bildung der Fulgide 11

Alle drei Fulgensäuren **5** bilden mit Acetylchlorid²⁾ glatt und praktisch quantitativ die zugehörigen, gelben Fulgide **11** (Tabelle). Von ihnen ist das *E,E*-Isomere sterisch stark behindert, weil die Phenylgruppen die vom Fünfring angestrebte *cisoid*-koplanare Anordnung der beiden Doppelbindungen nicht zulassen, sondern eine helikale Struktur erzwingen (Formel **15**). Das Ausmaß an sterischer Behinderung wurde in der Vergangenheit häufig überschätzt. Es ist sogar argumentiert worden, die „*Stobbe*-Fulgensäuren“ **1** könnten wegen ihrer leichten Anhydridbildung nicht *E,E*-konfiguriert sein und besäßen, da symmetrisch, folglich *Z,Z*-Struktur¹⁹⁾. Dieser Irrtum wird nicht erst durch die Befunde dieser Arbeit aufgedeckt, sondern durch die bereits seit *Stobbe*²⁾ bekannte Tatsache, daß auch Tetraarylfulgensäuren ohne Schwierigkeiten die zugehörigen Fulgide bilden^{8, 20)}. Trotzdem wurde in der neueren Literatur an der *Z,Z*-Struktur festgehalten^{21, 22)}, daneben ohne nähere Begründung auch die *E,Z*-Konfiguration angenommen^{23, 24)}. Da nunmehr für die Fulgensäuren **1** und Fulgide **2** mit

19) D. P. Chakraborty, T. Sleight, R. Stevenson, G. A. Swoboda und B. Weinstein, J. Org. Chem. **31**, 3342 (1966).

20) H. G. Heller und B. Swinney, J. Chem. Soc. C **1967**, 2452.

21) G. Brunow und H. Tylli, Acta Chem. Scand. **22**, 590 (1968).

22) S. H. Harper, A. D. Kemp und J. Tannock, J. Chem. Soc. C **1970**, 626.

23) A. Santiago und R. S. Becker, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3654 (1968).

24) S. M. Abdel-Wahhab und N. R. El-Rayyes, J. Chem. Soc. C **1971**, 3171; **1968**, 867, und dort zitierte Lit.

Ar = C₆H₅ und *p*-CH₃OC₆H₄ die *E,E*-Konfiguration feststeht, darf angenommen werden, daß den nach Gleichung (1) gebildeten *Stobbe*-Kondensationsprodukten mit anderen Aldehyden ebenfalls diese Struktur zukommt.

Herrn Dr. E. Hofer und Herrn H.-G. Günther (Hannover) verdanken wir die sorgfältige Aufnahme zahlreicher ¹H-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG, der BASF und der Schering AG (Bergkamen) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel und Chemikalienspenden. H.-L. E. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*: Schmp. sind korrigiert. NMR-Spektren wurden mit Varian-Geräten A60A bzw. AH 100, UV-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät 137 UV registriert.

2. (*E,E*)-, (*Z,Z*)- und (*E,Z*)-Dibenzylidenbernsteinsäure ((*E,E*)-, (*Z,Z*)- und (*E,Z*)- α,δ -Diphenylfulgensäure) (5)

a) Durch Umsetzung von 3 mit Li₂PdCl₄: 30.0 g (78.3 mmol) *trans*-2-Chlormercurio-3-phenylpropensäure (3)²⁵, 600 mg PdCl₂, 3.20 g LiCl und 32.0 g CuCl₂·2H₂O in 200 ml Methanol rührte man 12 h bei Raumtemp. Die anfangs hellgrüne, breiige Mischung wurde allmählich dünnflüssiger und färbte sich tief dunkelbraun bis dunkelgrün. Man engte im Rotationsabdampfer bei 14 Torr auf das halbe Volumen ein und versetzte mit verd. Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Dieser wurde abgesaugt und mehrfach mit verd. Schwefelsäure, anschließend mit viel Wasser gewaschen. Sehr fein ausgefallenes Kupfer(I)-chlorid wurde dabei oxidiert und ging in Lösung. Zur Entfernung von wenig PdCl₂ löste man die Rohsäure in 0.5 M NaOH und fällte sie nach Filtrieren mit verd. Schwefelsäure wieder aus. Nach Auskochen mit Petroläther (bis Sdp. 60°C)/Benzol (1:1) hinterblieben 10.60 g (92%) farblose Kristalle, die laut ¹H-NMR-Analyse aus *Z,Z*- und *E,Z*-5 im Verhältnis 86:14 bestanden. Die getrocknete, rohe Säure wurde in warmem Aceton gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung und der eingeengten Mutterlauge schied sich reines *Z,Z*-5 ab. Diese Operation wurde wiederholt, bis laut Dünnschichtchromatogramm auch *E,Z*-5 auskristallisierte. Das verbliebene Isomerengemisch wurde sodann säulenchromatographisch getrennt (an Kieselgel, Woelm). Mit Benzol/Eisessig (4:1) trat zuerst reines *E,Z*-5 aus.

Als Nebenprodukt isolierte man wenig α -Chlor-*trans*-zimtsäure, laut Kontrollversuch aus 3 und Kupfer(I)-chlorid entstanden²⁶.

b) Durch oxidative Kupplung von 7 mit FeCl₃: 23.30 g (100 mmol) Lithium- α -brom-*cis*-cinnamat (6) löste man unter N₂ in 350 ml *Trapp*-Mischung (THF/Äther/Petroläther 4:1:1), versetzte bei -115°C in 30 min mit 100 mmol *n*-Butyllithium (1.68 M in Pentan) und fügte nach weiteren 30 min der nunmehr gelben Mischung in schneller Tropfenfolge eine Lösung von 32.4 g (200 mmol) frisch sublimiertem FeCl₃ in 150 ml absol. Äther hinzu (das Solvens wurde vor dem Auflösen des Eisensalzes bis nahe an den Erstarrungspunkt abgekühlt), worauf sich das Gemisch braunschwarz färbte und auf -90°C erwärmte. Man ließ innerhalb einiger h auf Raumtemp. kommen und extrahierte die organische Phase bis zur Eisenfreiheit mit verd. Schwefelsäure. Es resultierte ein in beiden Phasen unlöslicher Rückstand (3.18 g, ein Gemisch von Fe^{III}-Salzen organ. Säuren), aus dem man durch Behandeln mit wäbr. NaHS-Lösung und Ansäuern der vom FeS-Niederschlag abgetrennten alkalischen Lösung

²⁵) W. R. R. Park und G. F. Wright, J. Org. Chem. **19**, 1325 (1954).

²⁶) V. A. Nefedov, Zh. Obshch. Kim. **39**, 665 (1969) [C. A. **71**, 50159v (1969)].

2.08 g organische Säuren als hochviskoses Öl gewann, die man mit der Lösung der Hauptmenge vereinigte. Diese trennte man mittels 0.5 M NaOH-Lösung in einen Säuren- (14.71 g viskoses, bräunliches Öl) und einen Neutralteil (0.630 g hellgelbes Öl). Den wie üblich aufgearbeiteten Säureteil (und ebenso den nach der Operation aus der Mutterlauge gewonnenen Rückstand) nahm man in heißem Benzol/Cyclohexan auf (zunächst 1:1, bei der Wiederholung mit mehr Cyclohexan). Aus den Extrakten fielen beim Stehenlassen zusammen 3.92 g (27%) **5** vom Roh-Schmp. 162–165°C aus, das laut ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse aus *E,E*-, *E,Z*- und *Z,Z*-Isomeren im Verhältnis 44:42:14 bestand. Die Trennung der Isomeren gelang über die in Vers. 6 beschriebenen Anhydride **11**: Aus der Lösung der Fulgide in Benzol kristallisierte das *E,E*-Isomere in derben Täfelchen, das *Z,Z*-Isomere in langen Nadeln; das *E,Z*-Isomere reicherte sich in der Lösung an. Die Fulgensäuren **5** wurden aus Aceton umkristallisiert (s. Tab.). Mischungen der Isomeren ergaben starke Schmp.-Depressionen.

3. *Dibenzylidenbernsteinsäure-dimethylester* (α,δ -Diphenylfulgensäure-dimethylester) (**8**): Darstellung auf übliche Weise mit äther. Diazomethan. Die Ausbb. waren fast quantitativ; physikal. Daten in der Tab.

4. *Dibenzylidenbernsteinsäure-dibenzylester* (α,δ -Diphenylfulgensäure-dibenzylester) (**9**): Die Lösung von 0.626 g (2.13 mmol) *E,Z-5* in 5 ml wäbr. 2 N Ammoniak stellte man mit verd. wäbr. Salpetersäure auf pH 6 ein und versetzte sie heiß mit einer Lösung von 1.0 g AgNO₃ in 5 ml Wasser. Das ausgefallene Silbersalz wurde nacheinander gründlich mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und lichtgeschützt i. Vak. über P₂O₅ getrocknet²⁷⁾; Ausb. 0.954 g (88%). Anschließend suspendierte man es in 50 ml trockenem Dioxan und rührte nach Zugabe von 0.643 g (3.76 mmol) Benzylbromid bei 50–60°C weiter, bis der Geruch von Benzylbromid verschwunden war (ca. 2 h). Nach Filtration von Silberbromid wurde das Solvens bei 14 Torr an Rotationsabdampfer entfernt und der Rückstand, 0.790 g (89%) zartgelbgrünes Öl, an Kieselgel chromatographiert. Mit Dichlormethan/Methanol (9:1) eluierte man 0.303 g (34%) *E,Z-9* als zartgelbes, hochviskoses Öl, physikal. Daten in der Tab.

Die weniger empfindlichen *E,E*- und *Z,Z*-Isomeren wurden analog vorbereitet, jedoch erwärmte man am Ende der Umsetzung mit Benzylbromid auf 100°C. *E,E-9* wurde chromatographisch (Silicagel mit Chloroform), *Z,Z-9* durch Umkristallisieren aus Dioxan gereinigt; Reinausbb. 85 bzw. 80%.

5. *2,3-Dibenzyliden-1,4-butandiole* (**10**): *E,E-10* wurde nach Lit.¹⁶⁾ vorbereitet. Zur Gewinnung der anderen Isomeren löste man 2.24 g (6.95 mmol) des zugehörigen Fulgensäure-dimethylesters **8** unter Reinststickstoff in 100 ml absol. Äther und versetzte bei –20°C unter Rühren in 30 min mit 28 mmol Diisobutylaluminiumhydrid (1 M in Hexan, Schering, Bergkamen). Nach weiteren 90 min Rühren ließ man vorsichtig 1 ml Methanol eintropfen, versetzte sodann mit 150 ml Wasser und stumpfte freies Alkali durch Zugabe von kleinen Stücken Trockeneis ab. Die wie üblich aufbereitete organ. Phase hinterließ 1.924 g zähcs, hellgelbes Öl, das man in möglichst wenig Benzol aufnahm. Beim Stehenlassen (ca. 24 h) fielen 0.365 g (20%) reines **10** in farblosen Kristallen aus; physikal. Daten in der Tab.

6. *Dibenzylidenbernsteinsäureanhydride* (α,δ -Diphenylfulgide) (**11**): 1 g **5** übergieß man mit ca. 10 ml Acetylchlorid²⁾. Nach Stehenlassen über Nacht destillierte man überschüss. Acetylchlorid bei 14 Torr ab und kristallisierte das quantitativ gebildete Fulgid **11** aus Petroläther (Sdp. bis 60°C)/Benzol 1:2 (*E,E*- und *Z,Z-11*) bzw. 1:1 (*E,Z-11*) um. Physikal. Eigenschaften in der Tab.

²⁷⁾ G. Köbrich, Chem. Ber. **92**, 2988 (1959).

7. *Versuche zur Cyclisierung von E,E- und Z,Z-11*: 1.00 g gepulvertes **11** erwärmte man mit 10 ml konz. Schwefelsäure 5 min auf 50°C und goß nach Abkühlen auf zerstoßenes Eis. **Z,Z-11** wurde fast quantitativ zurückgewonnen. Der aus dem *E,E*-Isomeren gebildete rote Niederschlag ergab nach Umkristallisieren aus Äthanol 0.62 g **13**¹⁵⁾ vom Schmp. 296 bis 297°C (in verschmolzener Kapillare); aus der eingeengten Mutterlauge erhielt man 0.265 g 3-Benzyliden-4-oxo-3,4-dihydro-2-naphthoesäure (**12**) in maisfarbenen Kristallen vom Schmp. 272–273°C (Zers., aus Äthanol).

NMR (60 MHz, [D₆]DMSO): δ = 6.37 (s, 1 Vinyl-H), 6.89 (s, 5 aromat. H), 7.1–7.3 und 7.6–8.0 (m, je 2 aromat. H), 7.72 ppm (s, 1 Vinyl-H). — IR (KBr): 1730 (breit) und 1640 cm⁻¹ (C=O).

C₁₈H₁₂O₃ (276.3) Ber. C 78.25 H 4.28

Gef. C 78.11 H 4.19 Mol.-Masse 276 (MS)

[512/73]