

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 11 · SEITE 3453–3686

Dieses Heft wurde am 3. November 1982 ausgegeben.

Synthese von isomerenreinen (*E*)- und (*Z*)-1,3-disubstituierten 1,3-Dienen

*Johann Mulzer**, *Gisela Brüntrup*, *Uwe Kühn* und *Georg Hartz*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. Februar 1982

Die (*E*)-1,3-Diene **1a–p** wurden durch dehydratisierende Decarboxylierung der entsprechenden 4,5-ungesättigten 3-Hydroxycarbonsäuren **3** mit Dimethylformamid-dimethylacetal (**11**) zu >98% sterisch rein dargestellt. Die (*Z*)-Isomeren **6a–m** erhielt man durch stereounkontrollierte Wittig-Reaktion des Phosphorans **18** mit den Aldehyden **7** und nachfolgende Thermolyse des entstandenen (*E*)-/(*Z*)-Diengemisches. **1** ging dabei quantitativ ins Dimere **5** über, während **6** unverändert blieb und sich durch Vakuumdestillation oder Säulenchromatographie leicht von **5** abtrennen ließ.

Synthesis of Isomerically Pure (*E*)- and (*Z*)-1,3-Disubstituted 1,3-Dienes

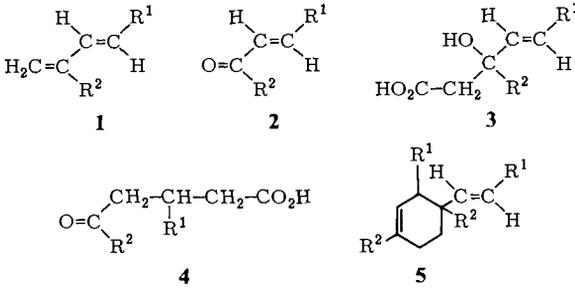
The (*E*)-dienes **1a–p** were prepared in >98% purity by dehydrative decarboxylation of the corresponding 4,5-unsaturated 3-hydroxycarboxylic acids **3** with dimethylformamide dimethylacetal (**11**). The (*Z*)-isomers **6a–m** were obtained by stereouncontrolled Wittig reaction of the phosphorane **18** with the aldehydes **7** and subsequent thermolysis of the resulting (*E*)-/(*Z*)-diene mixture. Under these conditions **1** was quantitatively converted into its dimer **5**, whereas **6** remained unchanged and was readily separated from **5** by vacuum distillation or column chromatography.

Trotz der Vielzahl an Synthesemethoden für 1,3-Diene¹⁾ sind Isomere des Typs **1/6** bislang nur in Einzelfällen rein dargestellt worden. Wir beschreiben hier ein neues Verfahren, **1** und **6** einfach und aus wohlfeilen Startmaterialien zu gewinnen. Über die thermischen Reaktionen von **1** und **6** werden wir getrennt berichten²⁾.

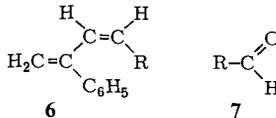
Chem. Ber. **115**, 3453–3469 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009–2940/82/1111–3453 \$ 02.50/0



1-5	R ¹	R ²	1-5	R ¹	R ²
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	i	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	j	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅
c	4-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	k	C ₆ H ₅	CH ₃
d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	l	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
e	2-Thienyl	C ₆ H ₅	m	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂
f	2-Furyl	C ₆ H ₅	n	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃
g	CH ₃	C ₆ H ₅	o	C ₆ H ₅	H
h	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	p	C ₆ H ₅	CH=CHC ₆ H ₅

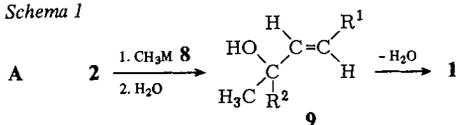


6,7	R	6,7	R	6,7	R
a	C ₆ H ₅	f	2-Furyl	k	C(CH ₃) ₃
b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	g	CH ₃	l	2,2-Diphenyl- cyclopropyl
c	4-ClC ₆ H ₄	h	C ₂ H ₅	m	CH=CHC ₆ H ₅
d	4-NO ₂ C ₆ H ₄	i	<i>n</i> -C ₄ H ₉		
e	2-Thienyl	j	CH(CH ₃) ₂		

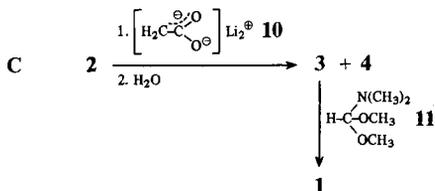
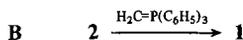
1. Darstellung von 1

Das Standardverfahren zur Synthese von Dienen wie **1** besteht in der Methylierung von (*E*)- α,β -Enonen **2**. Für diese Umsetzung sind vor allem zwei Varianten A und B gebräuchlich³⁾ (Schema 1). Bei Variante A addiert man in der ersten Stufe die metallorganische Verbindung **8** an **2**, wobei das Carbinol **9** entsteht. Aus diesem wird im zweiten Schritt unter saurer Katalyse Wasser eliminiert. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Methode liegt in der Konkurrenz des unerwünschten 1,4- mit dem erwünschten 1,2-Angriff bei der Vereinigung von **2** und **8**. Auch im Dehydratisierungsschritt ergeben sich mitunter Schwierigkeiten. Die erforderlichen Bedingungen sind für empfindliche Diene oft zu energisch. Es tritt dann Dimerisierung oder Polymerisation ein. So führte der Versuch, (*E*)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien (**1a**) nach Variante A aus Benzylidenacetophenon darzustellen, zu einem Fehlschlag⁴⁾. Eine weitere Schwäche der Methode liegt in der unkontrollierten Regiochemie der Wasserabspaltung aus **9**. Enthält R² α -H und ist R² \neq CH₃, so entstehen in der Regel die beiden möglichen Dien-Isomeren in vergleichbaren Anteilen⁵⁾.

Schema 1

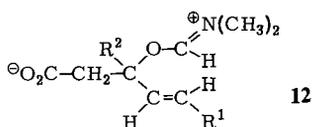


M = Li, MgBr, MgI, MgCl



Variante B bedient sich der Wittig-Reaktion. Die Regioprobleme sind damit zwar gelöst, doch verhalten sich Enone vom Typ **2** gegenüber Methyltriphenylphosphoran recht reaktionsträge. Man muß bis auf ca. 80 °C erhitzen, um Addition zu erzielen⁶⁾, Temperaturen, die empfindliche **1** oft nicht unzerstört überstehen. So ergab die Umsetzung von Benzylidenacetophenon mit Methyltriphenylphosphoran nicht das erhoffte **1a**, sondern dessen Dimere in niedriger Ausbeute^{7,8)}.

Wir entwickelten ein neues Verfahren (C) zur Methylierung von **2**. Wie schon früher berichtet⁹⁾, sind 4,5-ungesättigte 3-Hydroxycarbonsäuren **3** in guten Ausbeuten aus **2** und dem Essigsäure-Dianion **10** zugänglich. Die konkurrierende Bildung des 1,4-Produktes **4** läßt sich meist durch geeignete Wahl von Solvens und Gegenionen von **10** weitgehend unterdrücken⁹⁾. Als Reagens der Wahl bei der dehydratisierenden Decarboxylierung¹⁰⁾ von **3** erwies sich Dimethylformamid-dimethylacetal (**11**), das in 0,05 M Chlороformlösung **3** zu 60–80 % in **1** überführte. In Einklang mit dem früher¹¹⁾ postulierten Mechanismus hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Fragmentierungsneigung des primär aus **3** gebildeten Zwitterions **12** ab. Die diarylierten Systeme **3a–f** und **p** zerfielen erheblich rascher als die Arylalkylderivate **3g–o**. Infolge der milden Decarboxylierungsbedingungen verändern sich einmal entstandene Diene **1** nicht mehr¹²⁾. Auch die thermolabilen 1,3-Diarylbutadiene **1a–f** sind in reiner Form zugänglich. Alle Diene **1** entstehen zu >98 % als (*E*)-Isomere, da die Enone **2** infolge ihrer Darstellung¹³⁾ vollständig in der (*E*)-Konfiguration vorliegen und die Geometrie dieser Doppelbindung unverändert in das Dien **1** übernommen wird. Tab. 1 enthält einige Reaktionsbeispiele.



Tab. 1. Ausbeuten für die Darstellung von **1** aus **3**

1	Ausb. in %	1	Ausb. in %
a	65	j ^{a)}	85
b	70	k	70
c	68	l	80
d	73	m	75
e	86	n ^{a)}	77
f	62	o	70
g ^{a)}	68	p ^{b)}	75
i ^{a)}	59		

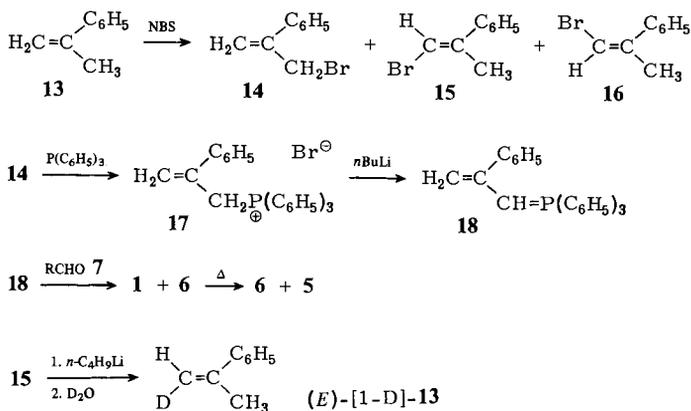
^{a)}Ausbeute bezogen auf im 3/4-Gemisch vorhandenes **3**. — ^{b)}**1p** ist so thermolabil, daß es selbst bei Raumtemp. spontan dimerisiert. Die Ausbeute bezieht sich auf das kristallisierte Dimere **5p**.

Bei den Systemen **g**, **i**, **j**, **n** läßt sich die Bildung von **4** im Additionsschritt nicht vermeiden⁹⁾; dies ist jedoch nicht weiter von Nachteil. Anhand der Systeme **a** und **n** stellten wir nämlich fest, daß **4** unter der Einwirkung von **11** in den Methylester übergeführt wird und sich dieser sehr leicht durch Säulenchromatographie oder im Falle der thermostabilen Diene auch durch Vakuumdestillation abtrennen läßt.

2. Darstellung von **6**

Der Gang der Synthese ist in Schema 2 dargelegt. Durch Wittig-Reaktion des Phosphorans **18** mit den Aldehyden **7** entstand ein 1/6-Gemisch, das selbst schichtchromatographisch nicht trennbar war. **1** und **6** unterscheiden sich erheblich in ihrer thermischen Stabilität: bei Temperaturen, die **6** unbeschadet überstand, ging **1** vollständig ins Dimere **5** über. Das so erhaltene 6/5-Gemisch ließ sich durch Destillation im Vakuum oder durch Säulenchromatographie leicht trennen. Einige Schritte in Schema 2 sollen genauer beschrieben werden.

Schema 2



2.2. Wittig-Reaktion von 18 mit 7

Wir versuchten, diese Reaktion möglichst einheitlich zum gewünschten (*Z*)-Dien **6** zu lenken. Bei Alkylidenphosphoranen lassen sich nach *Schlosser*¹⁷⁾ und *Bestmann*¹⁸⁾ durch Verwendung salzfreier Lösungen (*Z*)-Selektivitäten bis zu 98:2 erzielen. Aus **18** entstanden bei Anwendung beider Verfahren dunkle Zersetzungsprodukte. Nach diesem Fehlschlag blieb uns nur noch die konventionelle Durchführung der Wittig-Reaktion mit *n*-Butyllithium als Base in Ether als Solvens. Bei -30°C wurde **17** unter diesen Bedingungen glatt zum tiefroten Phosphoran **18** deprotoniert, das sich bei dieser Temperatur rasch mit **7** umsetzte. In den entstandenen 1/6-Gemischen überwog das (*Z*)-Dien **6** (Tab. 2).

Tab. 2. Ausbeuten und (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse der Wittig-Reaktion **18** + **7**, Thermolyse-Temperaturen bei der Trennung von **6**/**5**; Ausbeuten an reinem **6**

Wittig-Reaktion 18 +	Produkte Ausb. (%)	Verhältnis 1:6	Thermolyse- temp. ($^{\circ}\text{C}$)/- dauer (h)	Ausb. an reinem 6 (%)
7a	1a + 6a (65)	33:66	25/72 ^{d)}	93 ^{a)} /37 ^{b)}
7b	1b + 6b (64)	30:70	25/72 ^{d)}	86 ^{a)} /39 ^{b)}
7c	1c + 6c (75)	37:63	25/72 ^{d)}	80 ^{a)} /38 ^{b)}
7d	6d ^{c)}	—	25/72 ^{d)}	41 ^{b)}
7e	1e + 6e (72)	29:71	25/72 ^{d)}	85 ^{a)} /43 ^{b)}
7f	1f + 6f (73)	30:70	25/72 ^{d)}	78 ^{a)} /44 ^{b)}
7g	1g + 6g (73)	38:62	130/8 ^{e)}	60 ^{a)} /31 ^{b)}
7h	1h + 6h (49)	40:60	130/8 ^{e)}	75 ^{a)} /22 ^{b)}
7i	6i ^{c)}	—	130/10 ^{e)}	35 ^{b)}
7j	1i + 6j (53)	35:65	130/10 ^{e)}	71 ^{a)} /24 ^{b)}
7k	1j + 6k (61)	36:64	130/14 ^{e)}	95 ^{a)} /35 ^{b)}
7l	6l ^{c)}	—	25/72 ^{e)}	41 ^{b)}
7m	6m ^{c)}	—	25/48 ^{d)}	54 ^{b)}

^{a)} Bezogen auf im Wittig-Gemisch vorhandenes **6**. — ^{b)} Bezogen auf **18**. — ^{c)} Das Wittig-Gemisch wurde sofort zu **6** weiterverarbeitet. — ^{d)} Ohne Solvens. — ^{e)} Solvens Benzol (3 M Lösung) in abgeschmolzener Ampulle.

2.3. Reingewinnung von 6

Die zur vollständigen Dimerisierung von **1** nötige Temperatur richtete sich ganz nach dem Substituenten R. Für R = Aryl genügte mehrtägiges Stehenlassen bei Raumtemperatur. Nach Ausweis des ^1H -NMR-Spektrums war nach 3 Tagen alles **1** dimerisiert. Die Systeme mit R = Alkyl erforderten hingegen mehrstündiges Erhitzen auf 130°C ; auch hier wurde der Verbrauch von **1** ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Infolge der Dimerisierung von **1** sollte sich im Zuge der Reaktion das 1/6-Verhältnis stetig zugunsten von **6** verschieben. Wir überprüften dies anhand von System **1j**/**6k**, indem wir die thermische Reaktion in Intervallen unterbrachen und die Mischung gaschromatographisch analysierten. **1j** und **6k** besaßen ähnliche Retentionszeiten, wurden aber gut getrennt, während das Dimere auf der Säule blieb. Die sich aus der graphischen Auftragung des **1j**/**6k**-Verhältnisses gegen die Zeit ergebende Linearität rührt daher, daß **1j** nach 2.

Ordnung dimerisiert, **6k** dagegen unangetastet bleibt und damit als Standard für die Konzentrationsabnahme von **1j** dient.

Die Trennung von **5** und **6** gelang ohne Mühe durch Destillation im Vakuum (**6a, b, c, e, g – k**) oder Säulenchromatographie an Silicagel (**6d, f, l, m**). Die abgetrennten Dimeren **5** wurden verworfen; zur Kontrolle isolierte man **5a, b, f** und identifizierte sie durch Vergleich mit authentischen Proben. Die Isomerenreinheit von **6** überprüfte man entweder gaschromatographisch (**6g – k**: Fehlergrenze ca. 1%) oder ¹H-NMR-spektroskopisch (**6a – f, l, m**: Fehlergrenze ca. 3%). In Tab. 2 sind die experimentellen Einzelheiten zusammengestellt. Die auf **7** bezogenen Totalausbeuten an **6** liegen zwar nur zwischen 19 und 44%; trotzdem halten wir unser Verfahren für rationell, und zwar aus folgenden Gründen:

- Es führt zu sterisch reinem Produkt.
- Wir verwenden wohlfeile Chemikalien; legt man handelsübliche Preise¹⁹⁾ zugrunde, so kostet z. B. 1 g **6a** ca. 1 DM.
- Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung sind einfach und lassen sich auf größere Ansätze übertragen.

Ein zur Darstellung von **6** verwandtes Verfahren diene zur Synthese 1-substituierter (*Z*)-Diene wie (*Z*)-1,3,5-Hexatrien²⁰⁾ sowie (*Z*)-1-Chlor- und 1-Phenyl-1,3-butadien²¹⁾: Die Autoren erhitzten (*E*)/(*Z*)-Gemische dieser Diene mit Maleinsäureanhydrid; das (*E*)-Isomere reagierte rasch zum Diels-Alder-Addukt, während das (*Z*)-Dien unverändert blieb und aus dem Reaktionsgemisch isoliert wurde. Dabei ergab sich allerdings die Schwierigkeit, unverbrauchtes Maleinsäureanhydrid abzutrennen, während unser Verfahren ohne Fremdzusatz auskommt.

2.4. Charakterisierung, Spektren und Konfigurationszuordnung von **1** und **6**

Die bei Raumtemperatur stabilen Diene (**1g – n**) wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse oder den hochaufgelösten Molekül-Peak im Massenspektrum charakterisiert. Als Derivate wurden kristalline Diels-Alder-Addukte mit Tetracyanethylen, Maleinsäureanhydrid oder 4-Phenyl- Δ^1 -1,2,4-triazolin-3,5-dion hergestellt. **1b, d, e** charakterisierten wir über die Dimeren **5b, d, e**, bei **1c/5c** begnügten wir uns mit dem ¹H-NMR-Spektrum.

An sich war es schon aus dem Ablauf der Synthesen klar, daß **1** nur die (*E*)-, **6** dagegen nur die (*Z*)-Konfiguration besitzen kann. Spektroskopische Daten stützen diese Zuordnung. Die IR-Spektren von **1** zeigen die charakteristische intensive CH=CH-Deformationsschwingung bei ca. 970 cm⁻¹, während die Diene **6** in diesem Bereich nur schwache Banden aufweisen. In den ¹H-NMR-Spektren (vgl. Abb. 1) findet man als Kopplungskonstante der vicinalen Protonen $J = 14.5 - 16.5$ Hz für **1** und 10.5 – 12.5 Hz für **6**. Diese Werte liegen ganz im Normalbereich für (*E*)- bzw. (*Z*)-disubstituierte Olefine. Die =CH₂-Signale der 1-Alkyl-3-phenyl-diene **1g – j** können zur Konformationsanalyse herangezogen werden (Tab. 3). Während bei **1** H¹ und H² einen Verschiebungsunterschied von ca. 0.1 ppm aufweisen, beträgt dieser bei den entsprechenden (*Z*)-Analogen **6** bis zu 0.47 ppm. Auffallend ist ferner, daß beim Übergang von **1** nach **6** H¹ seine Signallage viel weniger ändert als H². Wir deuten diesen Befund mit der Annahme, daß **1**, ähnlich wie 1,3-Butadien selbst, vorwiegend in einer transoiden, **6** hingegen in einer vermutlich nicht planaren cisoiden Konformation vorliegt. Dadurch gerät bei **6**

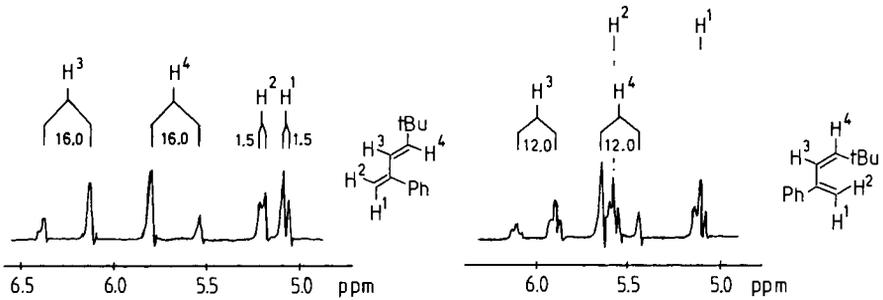
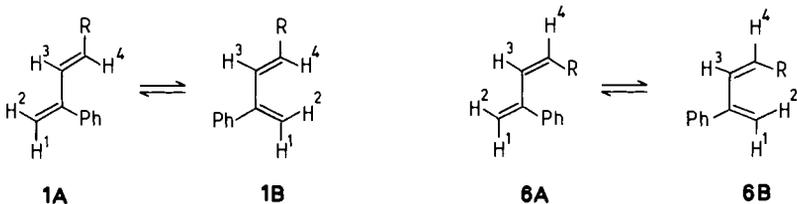


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren der Vinyl-H von **1j** (links) und **6k** (rechts) (CDCl_3 , 60 MHz)

H^2 in den entschirmenden²²⁾ Bereich der nachbarständigen Vinylereinheit. Ähnliches lässt sich aus der Betrachtung von Molekül-Modellen ableiten; in **1** dürfte die van-der-Waals-Abstoßung zwischen dem 2-Phenyl und H^4 in der transoiden Anordnung **1A** derjenigen zwischen dem 2-Phenyl und H^3 in der cisoiden Konformation **6B** entsprechen. Deshalb gibt wie bei 1,3-Butadien H^2 – H^4 -Abstoßung den Ausschlag zugunsten von **1A**. Dagegen ist die R/Phenylwechselwirkung in **6A** sicherlich ungleich größer als die R/ H^2 -Abstoßung in **6B**, weswegen hier die cisoiden Anordnung den Vorzug erhält. Auch die UV-Spektren stützen diese Annahme. So liegt z. B. das Absorptionsmaximum von **1j** bei 244 nm ($\epsilon = 12600$), das von **6k** bei 249 nm ($\epsilon = 10400$). Bei analog substituierten 1,3-Dienen kann man eine bathochrome Verschiebung unter Intensitätsverringern mit einer Zunahme an cisoiden Konformeren deuten²³⁾.



Tab. 3. Chemische Verschiebungen von H^1 und H^2 in einigen korrespondierenden 1/6-Paaren

R	Verbindungs- paar	$\delta(\text{H}^2)$	$\delta(\text{H}^1)$	$\Delta\delta$
CH ₃	1g	5.25	5.12	0.13
	6g	5.52	5.10	0.42
C ₂ H ₅	1h	5.08	4.98	0.10
	6h	5.48	5.12	0.36
CH(CH ₃) ₂	1i	5.13	5.02	0.11
	6j	5.42	5.13	0.29
	1j	5.19	5.07	0.12
C(CH ₃) ₃	6k	5.58	5.11	0.47

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A 60, Lösungsmittel CDCl₃ oder [D]₆Aceton, innerer Standard TMS. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 125. – UV-Spektren: PMQ II, Zeiss. – Schmelzpunkte (unkorr.): Büchi SMP-20.

Lösungsmittel: Chloroform wurde über bas. Al₂O₃ (Woelm, Akt.-Stufe I) filtriert. Tetrahydrofuran (THF) wurde gleichfalls über bas. Al₂O₃ filtriert, mehrere Tage über Na aufbewahrt, über Lithiumalanat destilliert und anschließend über Kalium/Benzophenon bis zur bleibenden Blaufärbung unter N₂ gekocht. – Säulenchromatographie (SC) an Silicagel (Woelm, Akt.-Stufe I, Eluens Petrolether 40–80°C). – Präparative Schichtchromatographie (PSC) auf selbstgefertigten Platten (20 × 20 cm, Silicagel Merck PF 254 + 366, Schichtdicke 2 mm). – Gaschromatographie (GC) am analyt. Gaschromatographen F 20, Perkin Elmer, Apiezon L. Metall-Kapillarsäule 50 m, Säulentemp. 140°C. – Verwendete Abkürzungen: TCNE = Tetracyanethylen, MA = Maleinsäureanhydrid, PTAD = 4-Phenyl-Δ¹-1,2,4-triazolin-3,5-dion.

1. Darstellung von 1

1.1. **Säuren 3**: Die Säuren **3a–g** und **i–o** sind bereits beschrieben⁹⁾. **3p** wurde in analoger Weise durch Addition von **10** an Dibenzylidenaceton dargestellt und wegen seiner Zersetzlichkeit nur ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert; zudem stellten wir mit etherischem Diazomethan den Methylester dar.

3-Hydroxy-5-phenyl-3-((E)-styryl)-(E)-4-pentensäure (3p): Gelbliches, rasch verharzendes Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.86 (s, 2H, 2-H), AB-System der Vinyl-H: δ_A = 6.28, δ_B = 6.75, J_{AB} = 16 Hz, 7.0–7.5 (m, 10 Phenyl-H + 2 OH).

Methylester von 3p: ¹H-NMR ([D]₆Aceton): δ = 2.80 (s, 2H, 2-H), 3.61 (s, 3H, OCH₃), AB-System der Vinyl-H: δ_A = 6.35, δ_B = 6.68, J_{AB} = 17 Hz, 7.0–7.5 (m, 10 Phenyl-H).

1.2. **Umsetzung von 3 mit 11**: Die Lösung von 10.0 mmol **3a–f**, **k–m**, **o** und **p** in 200 ml Chloroform wurde unter N₂ bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit 1.59 g (15.0 mmol) **11** versetzt. War R² ein Alkylrest, ließ man über Nacht rühren; im Falle eines Arylsubstituenten arbeitete man schon nach 5 h auf. Man zog alles Flüchtige bei 12 Torr/20°C ab, nahm den Rückstand mit Wasser/Ether auf, trennte die organische Phase ab, trocknete über MgSO₄, filtrierte die Lösung über eine kurze Säule mit Silicagel (Woelm, Akt.-Stufe III) und engte im Rotationsverdampfer i. Vak. ein. **1g** und **i–o** wurden i. Vak. destilliert, was bei den 1,3-Diarylderivaten **1a–f** wegen ihrer Dimerisationsneigung nicht möglich war. Diese Diene waren laut ¹H-NMR-Spektrum zu 90% rein; daneben enthielten sie ca. 10% **5**, Ausb. s. Tab. 1. **1p** war instabil und wurde als Dimeres **5p** isoliert. **1h** wurde nicht aus **3h**, sondern nur im Gemisch mit **6h** durch Wittig-Reaktion von **18** mit **7h** dargestellt und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert. **1k** und **o** waren bekannt²⁴⁾. **3g**, **i**, **j** und **n** wurden im Gemisch mit den entsprechenden 1,4-Addukten **4** eingesetzt. Zur Kontrolle, was mit **4** unter den Reaktionsbedingungen geschieht, wurden jeweils 10.0 mmol Gemisch **3a/4a** (Verhältnis 5:1) und **3n/4n** (3:1) mit 15.0 mmol **11** umgesetzt und das Rohprodukt durch PSC (Pentan/Ether 3:1) aufgetrennt. Ausbeuten: 90% Methylester von **4a** (bezogen auf eingesetztes **4a**) vom R_F-Wert 0.1 neben 65% **1a** (bezogen auf eingesetztes **3a**) vom R_F-Wert 0.9. Entsprechend 83% Methylester von **4n** (R_F = 0.2) neben 77% **1n** (R_F = 0.9).

Methylester von 4a: Farblose Nadeln vom Schmp. 90.5–91°C (Ether/Pentan). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.71 (d, J = 7 Hz, 2H, CH₂CO₂CH₃), 3.33 (d, J = 7 Hz, 2H, CH₂C), 3.55 (s, 3H, OCH₃), 3.86 (mc, 1H, CHPh), 7.0–8.0 (m, 10H, Phenyl-H).

C₁₈H₁₈O₃ (282.3) Ber. C 76.75 H 6.43 Gef. C 76.56 H 6.48

Methylester von 4n: Farbloses Öl vom Sdp. 120–140°C/0.1 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 1.00$ (s, 9H, *t*Bu), 2.63 (br. d, $J = 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 2.96 (br. d, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2C), 3.63 (s, 3H, OCH_3), 3.7 (br., 1H, CHPh), 7.2–7.5 (m, 5 Phenyl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (262.3) Ber. C 73.25 H 8.45 Gef. C 73.63 H 8.30

1.3. Herstellung einiger Derivate von 1

1.3.1. **Addukte mit TCNE (MA):** Eine Lösung von 1.50 mmol **1** in Chloroform wurde mit 1.50 mmol in Chloroform gelöstem TCNE (MA) versetzt. Nach 12 h bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen und aus Chloroform, Aceton oder Ethanol umkristallisiert.

1.3.2. **Addukte mit PTAD:** Eine Lösung von 263 mg (1.50 mmol) PTAD in THF wurde zu 1.50 mmol **1** getropft. Eine sofortige Entfärbung der tiefroten Lösung des Triazolindions zeigte die rasche Addition an. Man rührte noch etwas nach, entfernte dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisierte aus Ethanol um.

1.3.3. **Dimere 5:** 5.00 mmol **1a–g, p** wurden bei 25°C 24 h ohne Lösungsmittel stehengelassen. Die Viskosität der Probe hatte sich stark erhöht, im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren die für **1** charakteristischen $=\text{CH}_2$ -Signale verschwunden. Beim Anreiben mit Ethanol kristallisierten **5a, b, d, e, p**; die übrigen Dimeren blieben ölig.

1.4. Beschreibung der dargestellten (E)-Diene 1

(E)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien (1a): Farbloses, thermolabiles Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): AB-System von 4-H₂: $\delta_{\text{A}} = 5.13$, $\delta_{\text{B}} = 5.33$, $J_{\text{AB}} = 1.5$ Hz; AB-System von 1- und 2-H: $\delta_{\text{A}} = 6.42$, $\delta_{\text{B}} = 6.92$, $J_{\text{AB}} = 16.5$ Hz, 6.9–7.5 (m, 10H, Phenyl-H).

TCNE-Addukt: Schmp. 120–121°C (Ethanol). – IR (KBr): 3060, 3030, 2920, 2250 (CH), 1495, 1450, 1268, 867, 760, 710, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.98$ (mc, 2H, CH_2), 4.46 (q, $J = 2.0$ Hz, 1H, Benzyl-H), 6.31 (q, $J = 2.0$ Hz, 1H, Vinyl-H), 7.1–7.6 (m, 10H, Phenyl-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (334.4) Ber. C 79.02 H 4.22 N 16.77 Gef. C 78.85 H 4.62 N 16.53

PTAD-Addukt: Schmp. 167–168°C (Ethanol). – IR (KBr): 1775, 1715 (C–O), 1505, 1415, 765, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): AB-System von CH_2 : $\delta_{\text{A}} = 4.43$, $\delta_{\text{B}} = 4.85$, $J_{\text{AB}} = 16.0$ Hz, jede Linie ist zum t ($J = 2.5$ Hz) aufgespalten; 5.63 (mc, 1H, Benzyl-H), 6.26 (mc, 1H, Vinyl-H), 7.17–7.58 (m, 15H, Phenyl-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (381.4) Ber. C 75.57 H 5.02 N 11.02 Gef. C 75.73 H 5.11 N 10.86

MA-Addukt: Schmp. 152–154°C (Chloroform) – IR (KBr): 1840, 1780 (C=O), 1490, 1450, 1230, 1185, 1054, 985, 935, 758, 605 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.4$ –3.0 (m, 2H, Brückenkopf-H), 3.56 (mc, 2H, CH_2), 3.80 (mc, 1H, Benzyl-H), 6.38 (mc, 1H, Vinyl-H), 6.9–7.6 (m, 10H, Phenyl-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (304.3) Ber. C 78.93 H 5.30 Gef. C 78.52 H 5.44

Dimeres: 1,3,4-Triphenyl-4-((E)-styryl)-1-cyclohexen (5a): Farblose Prismen vom Schmp. 135–138°C (Ethanol) (Lit.⁴⁾ 136–138°C). – IR (KBr): 3010 (C–H), 1630 (C=C), 1595, 1440, 980, 750, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.1$ –2.8 (m, 4H, 5-H₂, 6-H₂), 4.20 (br. d, $J = 5$ Hz, 1H, 3-H), 6.01 (br. s, 2H, Styryl-H), 6.31 (br. d, $J = 5$ Hz, 1H, 2-H), 7.0–7.5 (m, 20H, Phenyl-H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}$ (412.5) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.33 H 6.99

(E)-1-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-1,3-butadien (1b): Farbloses thermolabiles Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.18$ (s, 3H, CH_3), 5.14 (d, $J = 2$ Hz, 1H, 4-H), 5.20 (br., 1H, 4-H), AB-System von 1- und 2-H: $\delta_{\text{A}} = 6.42$, $\delta_{\text{B}} = 6.90$, $J_{\text{AB}} = 16.5$ Hz; 6.9–7.5 (m, 9 Aromaten-H).

Dimeres: 3-(4-Methylphenyl)-4-[(*E*)-2-(4-methylphenyl)ethenyl]-1,4-diphenyl-1-cyclohexen (**5b**): Schmp. 130–131 °C. – IR (KBr): 1638, 1595, 1510, 1450, 1458, 1440, 1110, 1030, 975, 800, 760, 702, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.0–2.2 (m, 4H, 5-, 6-H₂), 2.16 (s, 6H, CH₃), 4.20 (br. d, *J* = 4 Hz, 1H, 3-H), 6.01 (br., 2H, Styryl-H), 6.30 (br. d, *J* = 4 Hz, 1H, 2-H), 7.0–7.5 (m, 18 arom. H).

C₃₄H₃₂ (440.6) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.36 H 7.29

(*E*)-1-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-1,3-butadien (**1c**): Farbloses thermolabiles Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.13 (d, *J* = 2 Hz, 1H, 4-H), 5.19 (br., 1H, 4-H), AB-System von 1- und 2-H: δ_A = 6.35, δ_B = 6.87, *J*_{AB} = 16.5 Hz, 6.9–7.5 (m, 9 Aromaten-H).

Dimeres: 3-(4-Chlorphenyl)-4-[(*E*)-2-(4-chlorphenyl)ethenyl]-1,4-diphenyl-1-cyclohexen (**5c**): Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.0–2.8 (m, 4H, 5-H₂, 6-H₂), 4.10 (br. d, *J* = 4 Hz, 1H, 3-H), 6.00 (s, 2H, Styryl-H), 6.17 (br. d, *J* = 4 Hz, 1H, 2-H), 7.0–7.5 (m, 18H, Aromaten-H).

(*E*)-1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-1,3-butadien (**1d**): Farbloses, thermolabiles Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.62 (s, OCH₃), 5.04 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, 4-H), 5.24 (d, *J* = 1.5 Hz, 4-H), AB-System von 1- und 2-H: nur der rechte Ast ist sichtbar: 6.14 und 6.40 (*J*_{AB} = 16.5 Hz), 6.5–7.5 (m, 9 Aromaten-H).

Dimeres: 3-(4-Methoxyphenyl)-4-[(*E*)-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]-1,4-diphenyl-1-cyclohexen (**5d**): Schmp. 141–142 °C. – IR (KBr): 1640, 1605, 1245, 1150, 1030, 970, 805, 765 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.0–2.8 (m, 4H, 5-, 6-H₂), 3.60 (s, 6H, OCH₃), 4.10 (br. d, *J* = 4 Hz, 1H, 3-H), 5.92 (s, 2H, Styryl-H), 6.20 (br. d, *J* = 4 Hz, 1H, 2-H), 6.5–7.5 (m, 18 arom. H).

C₃₄H₃₂O₂ (472.6) Ber. C 86.40 H 6.83 Gef. C 86.18 H 6.87

(*E*)-3-Phenyl-1-(2-thienyl)-1,3-butadien (**1e**): Farbloses thermolabiles Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System von 4-H₂: δ_A = 5.09, δ_B = 5.17, *J*_{AB} = 1.5 Hz, AB-System von 1- und 2-H: δ_A = 6.20, *J* = 16.0 Hz, der andere Ast verschwindet unter den Thienyl-H bei 6.7–7.1 (m, 3H); 7.1–7.5 (m, 6H, arom. H).

Dimeres: 1,4-Diphenyl-3-(2-thienyl)-4-[(*E*)-2-(2-thienyl)ethenyl]-1-cyclohexen (**5e**): Farblose Prismen vom Schmp. 146–147 °C (Ethanol). – IR (KBr): 1630 (br. C=C), 1595, 1490, 1440, 982, 925, 697 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.8–2.8 (m, 4H, 5-H₂, 6-H₂), 4.42 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, 3-H), 6.17 (s, 2H, Styryl-H), 6.38 (br. d, *J* = 4.5 Hz, 1H, 2-H), 6.6–7.6 (m, 16H, arom. H).

C₂₈H₂₄S₂ (424.5) Ber. C 79.22 H 5.70 S 15.08 Gef. C 79.38 H 5.72 S 15.20

(*E*)-1-(2-Furyl)-3-phenyl-1,3-butadien (**1f**): Farbloses thermolabiles Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System von 4-H₂: δ_A = 5.15 und δ_B = 5.33, *J*_{AB} = 2.0 Hz; 5.9–6.5 (m, 2H, Furyl-H), AB-System von 1- und 2-H: δ_A = 6.26, δ_B = 6.96, *J*_{AB} = 16.0 Hz; 7.27 (s, 6H, Furyl + Phenyl-H).

PTAD-Addukt: Farbloses Öl, gereinigt durch PSC (Ether/Pentan 3:1). – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System von CH₂: δ_A = 4.36, δ_B = 4.83, *J*_{AB} = 16.0 Hz, jede Linie ist in ein t (*J* = 2.5 Hz) aufgespalten; 5.75 (mc, 1H, CH-Furyl), 6.2–6.5 (m, 3H, Furyl-H + Vinyl-H), 7.0–7.5 (m, 11H, Aromaten-H).

C₂₂H₁₇N₃O₃ (371.4) Ber. C 71.15 H 4.61 N 11.32 Gef. C 71.60 H 4.79 N 11.05

Dimeres: 3-(2-Furyl)-1,4-diphenyl-4-[(*E*)-2-(2-furyl)ethenyl]-1-cyclohexen (**5f**): Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.7–2.8 (m, 4H, 5- und 6-H₂), 4.20 (br. d, *J* = 5 Hz, 1H, 3-H), 5.7–6.5 (m, 6H, Vinyl- und Furyl-H), 6.9–7.5 (m, 12H, Furyl- und Phenyl-H).

(*E*)-2-Phenyl-1,3-pentadien (**1g**): Farbloses Öl vom Sdp. 70–72 °C/18 Torr. – IR (Film): 2960 (CH), 1640 (C=C), 1595, 1495, 970 (CH=CH), 600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System

Chem. Ber. 115 (1982)

von 1-H₂: $\delta_A = 5.12$, $\delta_B = 5.25$, $J_{AB} = 1.5$ Hz; 5.73 (dt, $J = 15.5$ und 6.5 Hz, 1H, 4-H), 6.32 (d, $J = 15.5$ Hz, 3-H), 7.2 (s, 5H, Phenyl-H). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 243$ nm ($\epsilon = 27452$).

C₁₁H₁₂ Molmasse Ber. 144.094 Gef. 144.094 (MS)

(*E*)-2-Phenyl-1,3-hexadien (**1h**): ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.96$ (t, br., $J = 7$ Hz, CH₃), 2.13 (q, br., $J = 7$ Hz, 5-H₂), 4.98 (d, $J = 2$ Hz, 1-H), 5.08 (d, $J = 2$ Hz, 1-H), 5.60 (dt, $J = 16$ und 7 Hz, 4-H), 6.27 (d, $J = 16$ Hz, 3-H), 7.3 (s, br., 5 Phenyl-H).

(*E*)-5-Methyl-2-phenyl-1,3-hexadien (**1i**): Farbloses Öl vom Sdp. 80–85 °C/18 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.00$ (d, 6H, CH₃), 1.2 (mc, 1H, 5-H), 5.02 (d, $J = 2$ Hz, 1-H), 5.13 (d, $J = 2$ Hz, 1-H), 5.58 (dd, $J = 16$ und 6.5 Hz, 4-H), 6.27 (d, $J = 16$ Hz, 3-H), 7.3 (br., 5 Phenyl-H).

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.37 H 9.25

(*E*)-5,5-Dimethyl-2-phenyl-1,3-hexadien (**1j**): Farbloses Öl vom Sdp. 110–120 °C/0.1 Torr. – IR (Film): 2960 (CH), 1645 (C=C), 1595, 1495, 1470, 1365, 973 (CH=CH), 600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.04$ (s, 9H, *t*Bu), AB-System von 1-H₂: $\delta_A = 5.07$, $\delta_B = 5.19$, $J_{AB} = 1.5$ Hz; 5.67 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, 4-H), 6.25 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, 3-H), 7.3 (s, 5H, Phenyl-H). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 245$ nm ($\epsilon = 12596$).

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.22 H 9.71

PTAD-Addukt: Schmp. 149–151 °C.

(*E*)-3-Methyl-1-phenyl-1,3-butadien (**1k**): Farbloses Öl vom Sdp. 90–100 °C/12 Torr (Lit.²⁴) 122–123 °C/20 Torr). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.91$ (d, $J = 1$ Hz, 3H, CH₃), 5.08 (s, br., 2H, 4-H), AB-System von 1- und 2-H: $\delta_A = 6.48$, $\delta_B = 6.82$, $J_{AB} = 16.0$ Hz; 7.0–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

(*E*)-3-Ethyl-1-phenyl-1,3-butadien (**1l**): Farbloses Öl vom Sdp. 100–110 °C/15 Torr. – IR (Film): 2960 (CH), 1630 (C=C), 1595, 1490, 1446, 975 (CH=CH), 805, 743, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.10$ (t, br., $J = 7$ Hz, 3H, CH₃), 2.28 (q, br., 2H, Ethyl-CH₂), 5.05 (s, br., 2H, 4-H), AB-System von 1- und 2-H: $\delta_A = 6.46$, $\delta_B = 6.73$, $J_{AB} = 16.0$ Hz; 7.0–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

(*E*)-3-Isopropyl-1-phenyl-1,3-butadien (**1m**): Farbloses Öl vom Sdp. 100–110 °C/12 Torr. – IR (Film): 2960 (CH), 1625 (C=C), 1600, 1492, 1448, 959 (CH=CH), 885, 850, 750, 691 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.12$ (d, $J = 6$ Hz, 6H, CH₃), 2.69 (Septett, $J = 6$ Hz, 1H, Isopropyl-CH), 5.01 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, 4-H), 5.08 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, 4-H), AB-System von 1- und 2-H: $\delta_A = 6.51$, $\delta_B = 6.77$, $J_{AB} = 16.0$ Hz; 6.9–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 89.82 H 9.21

(*E*)-3-tert-Butyl-1-phenyl-1,3-butadien (**1n**): Farbloses Öl vom Sdp. 110–115 °C/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.13$ (s, 9H, *t*Bu), AB-System von 4-H₂: $\delta_A = 4.90$, $\delta_B = 5.23$, $J_{AB} = 1.5$ Hz; 6.78 (s, 2H, 1- und 2-H), 7.1–7.6 (m, 5H, Phenyl-H).

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.75 Gef. C 89.45 H 9.66

(*E*)-1-Phenyl-1,3-butadien (**1o**): ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.13$ (dd, $J = 1.5$ und 18.5 Hz, 1H, *trans*-4-H), 5.35 (dd, $J = 1.5$ und 12.5 Hz, 1H, *cis*-4-H), 6.1–6.9 (m, 3H, 1-, 2- u. 3-H), 7.1–7.6 (m, 5H, Phenyl-H).

1,1-Di-((*E*)-styryl)ethen (**1p**): Bei Raumtemp. nicht existenzfähig.

Dimeres: 3-Phenyl-1,4,4-tri-((*E*)-styryl)-1-cyclohexen (**5p**): Farblose Kristalle vom Schmp. 122–124 °C (Ethanol). – IR (KBr): 1620 (C=C), 1595, 1560, 1490, 1445, 1070, 965, 745, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.10$ (mc, 2H, 5-H₂), 2.47 (mc, 2H, 6-H₂), 3.75 (br. d, $J =$

4 Hz, 1H, 3-H), 5.99 (br. d, $J = 4$ Hz, 1H, 2-H), 6.20 (s, 2H, 4-Styryl-H), 6.47 (s, 2H, 4-Styryl-H), AB-System von 1-(*E*)-Styryl-H: $\delta_A = 6.53$, $\delta_B = 6.93$, $J_{AB} = 16.5$ Hz; 7.0–7.7 (m, 20H, Phenyl-H).

$C_{36}H_{32}$ (464.6) Ber. C 93.06 H 6.94

Gef. C 92.82 H 7.11 Molmasse 465 (osmometr. in Benzol)

2. Darstellung von 6

2.1. *NBS-Bromierung von 13*: Die Lösung von 944 g (519.5 ml, 4.00 mol) **13** im gleichen Volumen Tetrachlormethan wurde bei 95 °C portionsweise mit 1586 g (4.40 mol) NBS versetzt, dem als Starter Azobisisobutyronitril zugesetzt war. Nach Erkalten saugte man vom ausgefallenen Succinimid ab und wusch mit CCl_4 nach. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert. Bei der anschließenden Destillation i. Vak. erhielt man 1182 g (75 %) eines 77:16:1-Gemisches von **14**, **15** und **16** (1H -NMR-Analyse).

Die Lösung von 688 g dieses Gemisches in Benzol wurde mit 700 g (2.86 mol) Triphenylphosphan versetzt. Das Phosphoniumsalz **17** kristallisierte in 72 h aus, während die Vinylbromide unverändert blieben. Nach Umlösen aus Methylchlorid/Ether erhielt man 1082 g (89 %) farblose Kristalle von **17**. Vakuumdest. der Mutterlauge lieferte ein 16:1-Gemisch von **15** und **16** (1H -NMR-Analyse).

3-Brom-2-phenyl-1-propen (14): Farbloses Öl vom Sdp. 75–80 °C/0.1 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.23$ (s, 2H, CH_2Br), 5.35 (s, br., 1H, Vinyl-H), 5.46 (s, br., 1H, Vinyl-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

(E)-1-Brom-2-phenyl-1-propen (15): Farbloses Öl vom Sdp. 75–80 °C/0.1 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.13$ (d, $J = 1$ Hz, 3H, CH_3), 6.35 (q, $J = 1$ Hz, 1H, Vinyl-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

(Z)-1-Brom-2-phenyl-1-propen (16): Farbloses Öl vom Sdp. 75–80 °C/0.1 Torr. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.98$ (d, $J = 1$ Hz, 3H, CH_3), 6.10 (q, $J = 1$ Hz, 1H, Vinyl-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

CH-Analyse eines 16:1 Gemisches von **15** und **16**:

$C_{11}H_9Br$ (221.1) Ber. C 54.85 H 4.60 Gef. C 55.00 H 4.71

Triphenyl(2-phenyl-2-propenyl)phosphoniumbromid (17): Farbloses Kristallpulver vom Schmp. 232 °C (Methylchlorid/Ether). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.17$ (d, $J = 15$ Hz, 2H, CH_2P), 5.42 (s, br., 1H, Vinyl-H), 5.52 (s, br., 1H, Vinyl-H), 6.95–8.05 (m, 20H, Phenyl-H).

$C_{29}H_{24}BrP$ (483.4) Ber. C 70.59 H 5.27 Gef. C 69.82 H 5.31

2.2. *Darstellung und NBS-Bromierung von (E)-2-Phenyl-[1-D]-1-propen [(E)-[1-D]-13]*: Die Lösung von 10.0 g (45.0 mmol) **15** in 100 ml absol. THF wurde bei –78 °C mit 36 ml (50.5 mmol) 1.4 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und nach 10 min mit 15 ml D_2O (Deuterierungsgrad 99 %) hydrolysiert. Dann wurde mit H_2O verdünnt und mehrfach ausgeethert. Die Etherphase trocknete man über $MgSO_4$, entfernte das Solvens im Rotationsverdampfer i. Vak. und destillierte bei 12 Torr: 5.45 g (85 %) (*E*)-[1-D]-**13** vom Deuterierungsgrad 83 %, das mit ca. 10 % 1-Phenyl-1-propin verunreinigt war. Dieses Nebenprodukt entstand vermutlich durch eine Fritsch-Buttenberg-Umlagerung²⁵ aus 1-lithiiertem **15**. Konfiguration und Deuterierungsgrad (83 %) von (*E*)-[1-D]-**13** wurden 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Bei der Umsetzung von 20 mmol (*E*)-[1-D]-**13** mit NBS erhielt man **14**, **15** und **16** in derselben Gesamtausbeute und im gleichen Produktverhältnis wie mit undeutertem **13**. Die Deuterierungsgrade konnten nur für **14** und **15** bestimmt werden; der Anteil von **16** war hierfür zu gering. Die Analyse wurde im Rohgemisch mit Hilfe von 1H -NMR durchgeführt. **15**: Deuterierungsgrad

77%. Da das Ausgangsmaterial nur zu 83% deuteriert war, entspricht dies einem Isotopeneffekt von 9. **14**: Deuterierungsgrade: Vinyl-H jeweils 20%, CH₂-Protonen 40%. Wie Kontrollversuche ergaben, ist 1-Phenyl-1-propin gegenüber NBS unter den angewandten Bedingungen inert.

2.3. *Wittig-Reaktion von 18 mit 7 und Reingewinnung von 6*: Zu 15.0 g (31.8 mmol) **17** in absol. THF gab man unter Stickstoff bei -25 bis -50°C 31 ml *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan). Man rührte die dunkelrote Lösung 15 min weiter und fügte dann 31.8 mmol des Aldehyds **7** pur hinzu. In den meisten Fällen entfärbte sich die Lösung spontan. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde im Rotationsverdampfer eingeengt und zur Entfernung des gebildeten Triphenylphosphanoxyds mit Ether angerieben und abgesaugt. Nach Entfernen des Solvens von der Mutterlauge im Rotationsverdampfer wurde das im Diengemisch vorhandene **1** vollständig zu **5** dimerisiert. Dazu wurden die Ansätze **18** + **7a-f, l, m** ohne Lösungsmittel bei Raumtemp. die in Tab. 2 angegebene Zeit stehengelassen; in den restlichen Fällen löste man jeweils 2.00 g Rohsubstanz in 4 ml absol. Benzol, schmolz die Lösung unter N₂ in ein dickwandiges Glasrohr ein und erhitze im Thermostaten. Temp. und Reaktionsdauer siehe Tab. 2. In den Fällen **6a, b, c, e, g-k** wurde durch Destillation i. Vak. aufgearbeitet. Im Destillationsrückstand befand sich das Dimere **5**. **6d, f, l, m** wurden durch SC (Silicagel, Pentan/Ether 3:1) isoliert. Die Dimeren **5** blieben auf der Säule. Zur Kontrolle isolierten wir **5a** und **e** (durch Kristallisation des Destillationsrückstandes aus Ethanol) bzw. **5f** (durch Nacheluieren mit Ether und Einengen des Eluats im Rotationsverdampfer) aus den Dimerisierungsansätzen und wiesen ihre Identität mit den aus **1a, e** bzw. **f** erhaltenen Produkten durch Misch.-Schmp. (**5a, e**) bzw. ¹H-NMR-Spektrum (**5f**) nach. Die Derivatisierung von **6** mit TCNE oder PTAD erfolgte gemäß der für **1** in 1.3. gegebenen Vorschrift. Die Reinheitskontrolle von **6** wurde durch GC (**6g-k**, geschätzte Nachweisgrenze für **1** < 1%) und durch ¹H-NMR (**6a-f, l, m** anhand von Eichgemischen festgelegte Nachweisgrenze für **1** < 5%) durchgeführt. Ausb. s. Tab. 2.

2.4. Beschreibung der dargestellten (Z)-Diene **6**

(Z)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien (**6a**): Farbloses Öl vom Sdp. 140–150°C/0.01 Torr. – IR (Film): 3020 (CH), 1610 (C=C), 1580, 1510, 1495, 1030, 895, 721, 680, 595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System von 4-H₂: δ_A = 5.25, δ_B = 5.48, J_{AB} = 1.5 Hz; AB-System von 1- und 2-H: 6.31 (2-H, verbr. durch Allylkopplung), 6.60 (1-H), J_{1,2} = 12.0 Hz; 7.0–8.0 (m, 10H, Phenyl-H). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 250 nm (ε = 16200).

C₁₆H₁₄ (206.1) Ber. C 92.16 H 6.84 Gef. C 92.88 H 6.93
Molmasse Ber. 206.109 Gef. 206.108 (MS)

(Z)-1-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-1,3-butadien (**6b**): Farbloses Öl, nachgereinigt durch PSC an Silicagel (Fließmittel Petrolether). – IR (Film): 3020 (CH), 1609 (C=C), 1581, 1510, 1492, 1450, 1025, 895, 720, 680, 593 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.11 (s, 3H, CH₃), AB-System von 4-H₂: δ_A = 5.23, δ_B = 5.48, J_{AB} = 1.5 Hz; AB-System von 1- und 2-H: 6.20 (2-H, verbr. durch Allylkopplung), 6.52 (1-H), J_{1,2} = 11.1 Hz; 6.3–7.6 (m, 9H, arom-H).

PTAD-Addukt: Schmp. 165–166°C (Ethanol).

C₂₅H₂₁N₃O₂ (395.4) Ber. C 75.93 H 5.35 N 10.63 Gef. C 75.43 H 5.20 N 10.46

(Z)-1-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-1,3-butadien (**6c**): Farbloses Öl, nachgereinigt durch PSC an Silicagel (Fließmittel Petrolether). – IR (Film): 1490, 1445, 1090, 1015, 900, 780, 698 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System von 4-H₂: δ_A = 5.20, δ_B = 5.47, J_{AB} = 1.5 Hz; AB-System von 1- und 2-H: 6.28 (2-H, verbr. durch Allylkopplung), 6.54 (1-H), J_{1,2} = 12.0 Hz; 6.8–7.5 (m, 9H, arom. H).

PTAD-Addukt: Schmp. 200–201°C (Ethanol).

C₂₄H₁₈ClN₃O₂ (415.9) Ber. C 69.31 H 4.36 N 10.11 Gef. C 69.30 H 4.41 N 10.23
Molmasse Ber. 415.108 Gef. 415.107 (MS)

(*Z*)-1-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-1,3-butadien (**6d**): Farbloses Öl, nachgereinigt durch PSC an Silicagel (Fließmittel Pentan/Ether 9:1). – IR (Film): 1492, 1510, 1490, 1445, 1340 (NO₂), 1110, 900, 845, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System von 4-H₂: δ_A = 5.23, δ_B = 5.53, J_{AB} = 1.5 Hz; AB-System von 1- und 2-H: zum s bei 6.55 entartet; 7.1–8.1 (m, 9H, arom. H).

TCNE-Addukt: Schmp. 215–216 °C (Ethanol).

C₂₂H₁₃N₃O₂ (379.4) Ber. C 69.65 H 3.45 Gef. C 69.67 H 3.79

(*Z*)-3-Phenyl-1-(2-thienyl)-1,3-butadien (**6e**): Farbloses Öl, Sdp. 150–160 °C/0.01 Torr. – IR (Film): 3100, 3050, 3025 (CH), 1602, 1575, 1495, 1450, 1435, 1410, 1220, 1025, 950, 930, 905, 880, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System von 4-H₂: δ_A = 5.44, δ_B = 5.67, J_{AB} = 1.5 Hz; AB-System von 1- und 2-H: 6.14 (2-H, verbr. durch Allylkopplung), 6.65 (1-H), J_{1,2} = 11.0 Hz; 6.7–7.5 (m, 8H, arom. H).

C₁₄H₁₂S (212.2) Ber. C 79.22 H 5.70 Gef. C 78.55 H 6.10

(*Z*)-1-(2-Furyl)-3-phenyl-1,3-butadien (**6f**): Farbloses Öl, nachgereinigt durch PSC wie **6b**. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System von 4-H₂: δ_A = 5.47, δ_B = 5.62, J_{AB} = 1.5 Hz; 5.94–6.40 (m, 5H, Vinyl-H + 2 Furyl-H), 6.8–7.5 (1 Furyl-H + 5 Phenyl-H).

C₁₄H₁₂O (196.2) Ber. C 85.86 H 6.16 Gef. C 85.60 H 6.38

(*Z*)-2-Phenyl-1,3-pentadien (**6g**): Farbloses Öl vom Sdp. 70–80 °C/20 Torr. – IR (Film): 2930, 1610 (C=C), 1600, 1560, 1492, 1445, 1365, 1025, 900, 760, 697 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH₃), AB-System von 1-H₂: δ_A = 5.10, δ_B = 5.52, J_{AB} = 1.5 Hz; 5.85 (dq, J = 12.0 und 6.5 Hz, 4-H), 6.15 (d, J = 12.0 Hz; 1H, 3-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Phenyl-H). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 246 nm (ε = 6449).

C₁₁H₁₂ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 90.24 H 8.74

(*Z*)-2-Phenyl-1,3-hexadien (**6h**): Farbloses Öl vom Sdp. 90–95 °C/20 Torr. – IR (Film): 3030, 2960 (CH), 1600, 1490, 1450, 1380, 1245, 1030, 900, 760, 695 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.94 (t, J = 6 Hz, 3H, CH₃), 2.06 (q, br., J = 6 Hz, 2H, 5-H₂), AB-System von 1-H₂: δ_A = 5.12, δ_B = 5.48, J_{AB} = 1.5 Hz; 5.67 (dt, J = 11.5 und 6 Hz, 1H, 4-H), 6.08 (d, J = 11.5 Hz, 1H, 3-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

C₁₂H₁₄ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 90.20 H 9.18

Molmasse Ber. 158.1095 Gef. 158.109 (MS)

(*Z*)-2-Phenyl-1,3-octadien (**6i**): Farbloses Öl vom Sdp. 130–140 °C/20 Torr. – IR (Film): 2960, 2940 (CH), 1490, 1470, 1350, 1150, 1110, 1030, 900, 760, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.6–1.8 (m, 9H, 5- bis 8-H), AB-System von 1-H₂: δ_A = 5.13, δ_B = 5.49, J_{AB} = 1.5 Hz; 5.67 (dt, J = 11 und 7 Hz, 1H, 4-H), 6.13 (d, J = 11 Hz, 1H, 3-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

C₁₄H₁₈ Molmasse Ber. 186.141 Gef. 186.140 (MS)

(*Z*)-5-Methyl-2-phenyl-1,3-hexadien (**6j**): Farbloses Öl vom Sdp. 70–80 °C/0.1 Torr. – IR (Film): 2950 (CH), 1605, 1590, 1563, 1490, 1460, 1443, 1360, 1095, 1027, 895, 785, 600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.83 (d, J = 6.5 Hz, 6H, CH₃), 2.72 (mc, 1H, 5-H), AB-System von 1-H₂: δ_A = 5.13, δ_B = 5.42, J_{AB} = 1.5 Hz; 5.42 (dd, J = 11.5 und 6.5 Hz, 1H, 4-H), 5.98 (d, J = 11.5 Hz, 1H, 3-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Phenyl-H).

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 90.59 H 9.55

(*Z*)-5,5-Dimethyl-2-phenyl-1,3-hexadien (**6k**): Farbloses Öl vom Sdp. 100–105 °C/0.1 Torr. – IR (Film): 2960 (CH), 1600, 1590, 1563, 1040, 895, 780, 752, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.11 (s, 9H, *t*Bu), AB-System von 1-H₂: δ_A = 5.11, δ_B = 5.58, J_{AB} = 1.5 Hz; 5.54 (d, J =

12.0 Hz, 1H, 4-H), 6.00 (d, $J = 12.0$ Hz, 1H, 3-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Phenyl-H). – UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 250$ nm ($\epsilon = 10432$).

$C_{14}H_{18}$ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 89.26 H 9.83

PTAD-Addukt: Schmp. 151–152 °C (Ethanol).

(*Z*)-1-(2,2-Diphenylcyclopropyl)-3-phenyl-1,3-butadien (**6l**): Farblose Kristalle vom Schmp. 30–32 °C. – IR (KBr): 3060, 3020 (CH), 1600, 1490, 1450, 1030, 900, 750, 695 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.43$ (d, $J = 7$ Hz, 2H, Cyclopropyl-H), 2.38 (mc, 1H, Cyclopropyl-H), 4.68 (dd, $J = 10$ und 11.5 Hz, 1H, 1-H), AB-System von 4-H₂: $\delta_A = 5.12$, $\delta_B = 5.30$, $J_{AB} = 1.5$ Hz; 5.82 (d, br., $J = 11.5$ Hz, 2-H), 7.0–7.6 (m, 15 Phenyl-H).

$C_{25}H_{22}$ (322.4) Ber. C 93.12 H 6.88 Gef. C 92.88 H 6.70

(1-*E*,3-*Z*)-1,5-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (**6m**)

Um ein leicht interpretierbares 1H -NMR-Spektrum zu erhalten, wurde **6m** als [2-*D*]-Derivat dargestellt. 15.5 g (20 ml, 0.35 mol) Acetaldehyd wurden mit 120 ml D_2O (Deuterierungsgrad > 99.5%) 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 37.7 g (0.35 mol) frisch dest. Benzaldehyd zugesetzt. Das Gemisch wurde 24 h bei Raumtemp. geschüttelt. Aufarbeitung mit Ether und Vakuumdestillation lieferten 13.8 g (30%) [2-*D*]-Zimtaldehyd vom Sdp. 80 °C/0.1 Torr (Deuterierungsgrad 95%; 1H -NMR-Analyse), der wie in 2.3. beschrieben mit **7m** umgesetzt wurde.

(1-*E*,3-*Z*)-1,5-Diphenyl-[2-*D*]-1,3,5-hexatrien ([2-*D*]-**6m**): Farbloses Öl, nachgereinigt wie **6b**. – 1H -NMR ($CDCl_3$): AB-System von 6-H₂: $\delta_A = 5.27$, $\delta_B = 5.50$, $J_{AB} = 1.5$ Hz; AB-System von 3- und 4-H: 6.12 (3-H), 6.34 (4-H), $J_{3,4} = 10.5$ Hz; 6.43 (s, 1H, 1-H), 6.9–7.5 (m, 10H, Phenyl-H).

PTAD-Addukt: Schmp. 185–186 °C (Ethanol).

$C_{26}H_{20}DN_3O_2$ (408.5) Ber. C 76.37 H/D 5.18 N 10.29

$C_{26}H_{21}N_3O_2$ (407.5) Ber. C 76.64 H 5.20 N 10.31

Gef. C 76.74 H/D 5.06 N 10.13

- ¹⁾ H. von Brachel und U. Bahr in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/1c, S. 2 ff., Thieme, Stuttgart 1970.
- ²⁾ J. Mulzer, U. Kühn und G. Brüntrup, Manuskript in Vorbereitung.
- ³⁾ Lit. ¹⁾, S. 2–82.
- ⁴⁾ W. Herz und E. Lewis, J. Org. Chem. **23**, 1646 (1958); T. L. Jacobs und M. H. Goodrow, ebenda **23**, 1653 (1958).
- ⁵⁾ Lit. ¹⁾, S. 6, Tab. 1.
- ⁶⁾ Lit. ¹⁾, S. 575 ff.
- ⁷⁾ J. P. Freeman, J. Org. Chem. **31**, 538 (1966).
- ⁸⁾ Über die Darstellung von **1a** durch Meerwein-Arylierung berichtete A. V. Dombrowsky, Dokl. Akad. Nauk SSSR **111**, 827 (1956) [Chem. Abstr. **51**, 950f. (1957)].
- ⁹⁾ J. Mulzer, G. Brüntrup, G. Hartz, U. Kühn, U. Blaschek und G. Böhler, Chem. Ber. **114**, 3701 (1981).
- ¹⁰⁾ Vorläufige Mitteilung: J. Mulzer, U. Kühn und G. Brüntrup, Tetrahedron Lett. **1978**, 2953.
- ¹¹⁾ J. Mulzer und G. Brüntrup, Chem. Ber. **115**, 2057 (1982).
- ¹²⁾ Infolge der hohen Dimerisierungsneigung der (*E*)-1,3-Diarylbutadiene sind **1a**–**f** mit 5–10% **5a**–**f** verunreinigt. **1p** wird nur als **5p** gefaßt. Diese Dimerenbildung ist, wie aus den kinetischen Daten ²⁾ hervorgeht, rein thermischer Natur.
- ¹³⁾ Claisen-Schmitt-Kondensation und verwandte Verfahren, s. A. T. Nielsen und W. J. Houlihan, Org. React. **16**, 1 (1968).
- ¹⁴⁾ H. Pinnes, H. Alul und Kolobielski, J. Org. Chem. **22**, 1113 (1957).
- ¹⁵⁾ S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 1. Aufl., S. 178–181, Wiley, New York 1968.
- ¹⁶⁾ K. B. Wiberg und L. H. Slaugh, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3033 (1958).

- 17) *M. Schlosser* und *K. F. Christmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 1 (1967); *M. Schlosser*, *K. F. Christmann* und *A. Piskala*, *Chem. Ber.* **103**, 2814 (1970).
- 18) *H. J. Bestmann*, *I. Kantardijew*, *P. R. W. Stransky* und *O. Vostrowsky*, *Chem. Ber.* **111**, 148 (1978).
- 19) *Z. B.* Katalog der Firma EGA, Stein/Albuch 1981/82.
- 20) *R. L. Frank*, *R. D. Emmerik* und *R. S. Johnson*, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2313 (1947); *P. D. Bartlett*, *L. Montgomery* und *P. Seidel*, ebenda **86**, 616 (1964).
- 21) *R. C. Cookson*, *S. S. H. Gilani* und *I. D. R. Stevens*, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 615. Die Trennung von (*E*)- und (*Z*)-Dien-Isomeren gelang auch mit Hilfe des (*E*)-Dien-SO₂-Adduktes: *B. F. Nesbitt*, *P. S. Beewor*, *R. A. Cole*, *R. Lester* und *R. G. Poppi*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4669.
- 22) Siehe z. B. *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., S. 78/79, Thieme, Stuttgart 1973.
- 23) Siehe z. B. *D. H. Williams* und *I. Fleming*, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 108, Thieme, Stuttgart 1971.
- 24) *Handbuch der Organischen Chemie* (Beilstein), E III, Bd. 5, S. 1363, 1374.
- 25) Übersicht: *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967).

[51/82]