

Stereochemie und Nebenprodukte der reduktiven Kupplung von Alkylarylketonen zu 1,2-Dialkyl-1,2-diarylethylenen

Jürgen Leimner und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 8. März 1982

Bei der reduktiven Kupplung der Alkylarylketone 1–3 und 7–9 durch niedervalente Ti-Salze werden überwiegend die (*Z*)-Isomeren von 11–13 und 17–19 gebildet, was durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bewiesen wird. Dieser Befund kann durch π -Komplexbildung der Phenylkerne mit Ti^0 erklärt werden. Starke sterische Hinderung (\rightarrow 14 und 15) begünstigt dagegen die (*E*)-Isomeren. Besonders durch Donatorgruppen in *p*-Stellung wird der Anteil der Pinacole 23–27 erhöht, wobei auch Umlagerung zu den Ketonen 28 und 29 beobachtet wird.

Stereochemistry and Side Products in Reductive Coupling of Alkyl Aryl Ketones to 1,2-Dialkyl-1,2-diarylethylenes

The reductive coupling of alkyl aryl ketones 1–3 and 7–9 by low valent titanium salts yields predominantly the (*Z*)-isomers of 11–13 and 17–19. Evidence is given by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy. This behavior can be explained by π -complex formation of phenyl rings with Ti^0 . Severe steric hindrance, however, favors the (*E*)-isomers (\rightarrow 14 and 15). Donor groups in *p*-position, particularly, give increasing amounts of pinacols, 23–27, which undergo rearrangement to the ketones 28 and 29.

Die reduktive Kupplung von Aldehyden bzw. Ketonen mit niedervalenten Titansalzen zu 1,2-di- bzw. -tetrasubstituierten Olefinen hat sich rasch als leistungsfähige Methode von hohem präparativem Interesse erwiesen¹⁾, zumal sowohl methodisch²⁾ als auch von der Struktur der Edukte her³⁾ eine große Anwendungsbreite nachgewiesen wurde. Wenngleich besonders hochgespannte Olefine vom Typ des immer noch unbekanntes Tetra-*tert*-butylethylens so nicht darstellbar sind⁴⁾, so ließen sich andere, auch schon recht gespannte Olefine auf diese Weise sehr einfach herstellen^{2a, 3a, 4, 5)}.

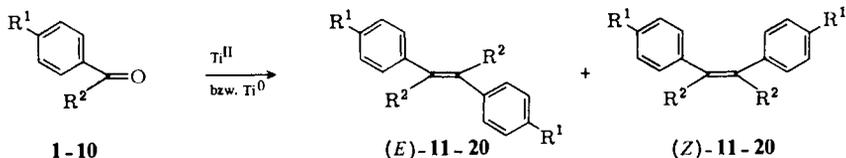
Von besonderer Bedeutung ist das Problem, inwieweit die Reaktion beim Einsatz von Aldehyden bzw. unsymmetrischen Ketonen stereoselektiv verläuft. Während sich in der älteren Literatur¹⁾ dazu unklare Aussagen finden, hat *Lenoir*^{5c)} durch gaschromatographische Bestimmungen an einer Reihe, meist aliphatischer, Ketone nachgewiesen, daß die Differenz der Enthalpien der (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren der Olefine maßgebend für das *E/Z*-Verhältnis ist. So ergeben sehr kleine Differenzen (z. B. bei der Reaktion von Ethylmethylketon) ein *E/Z*-Verhältnis von wenig größer als 1, während ein ΔE von 7.1 kcal/mol bei der Umsetzung von *tert*-Butylmethylketon auf Grund der sterischen Hinderung zur alleinigen Bildung des (*E*)-Isomeren führt. In allen dort unter-

suchten Fällen wird das (*E*)-Isomere zumindest vorwiegend gebildet, ein Befund, der fälschlicherweise von *McMurry*^{3a)} auch für das Dimethylstilben (**11**) aus Acetophenon (**1**) im Widerspruch zu Lit.⁶⁾ angenommen wurde. Wir hatten nach Trennung der beiden Isomeren **11a** und **b** chemisch und spektroskopisch nachgewiesen^{7a)}, daß nicht (*E*)- sondern (*Z*)-**11** das Hauptprodukt ist. In der folgenden Untersuchung sollen die Widersprüche aufgeklärt und eine Deutung des anomalen Verhaltens von **1** gegeben werden^{7b)}.

Sterische Verhältnisse bei der Kupplung der Ketone **1** – **9** zu den Olefinen **11** – **15** und **17** – **19**

Zur reduktiven Kupplung der Ketone **1** – **10** haben wir die *Lenoir*-Variante^{2a)} mit TiCl_4 /Zink/Pyridin angewandt, die, wie wir fanden, in einigen Fällen zwar etwas niedrigere Ausbeuten als das von *McMurry*^{3a)} empfohlene System TiCl_3 /Lithium ergibt, jedoch experimentell einfacher und wesentlich billiger ist.

Schema 1



	R ¹	R ²
1, 11	H	Me
2, 12	H	Et
3, 13	H	Pr
4, 14, 21, 23, 28	H	<i>i</i> Pr
5, 15, 22	H	<i>t</i> Bu
6, 16, 29	OH	Me
7, 17, 24	OH	Et
8, 18, 25	OMe	Me
9, 19, 26	OMe	Et
10, 20, 27	OMe	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄

Ein Vergleich der Ausbeuten der Olefine **11** – **15** (Tab. 1) zeigt, daß zunehmende sterische Hinderung sich, wie erwartet und zum Teil auch schon gefunden^{5c)}, ungünstig auswirkt. Die Olefin-Gemische **11** – **14** konnten durch eine Kombination von wiederholter Säulenchromatographie und fraktionierender Kristallisation vollständig getrennt und als (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomere spektroskopisch vermessen werden.

Bei der Betrachtung der ¹H-NMR-Spektren von **11** – **15** fällt die gute Übereinstimmung vergleichbarer Signale innerhalb der (*E*)- bzw. (*Z*)-Reihe auf, bei gleichzeitiger großer Differenz zwischen den jeweiligen (*E*)- und (*Z*)-Signalen, die bis zu 0.87 ppm für das α -Proton von **14** erreicht. Der bekannte Abschirmungseffekt einer *cis*-ständigen Phenylgruppe wird in der Reihe (*E*)-**11** – **14** besonders deutlich durch die steigende

Tab. 1. Ausbeuten, (*E,Z*)-Verhältnis, ¹H-NMR- und UV-Daten der Olefine **11–15** und **17–20** sowie Anteile der Nebenprodukte bei der reduktiven Kupplung der Ketone **1–10**

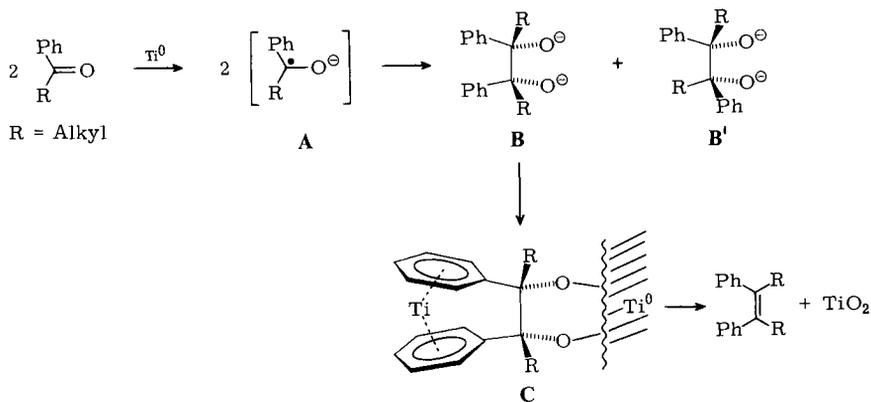
Keton Nr.	Olefin Nr.	Olefin		Anteile (<i>E</i>) [%]	Anteile (<i>Z</i>) [%]	Neben- prod.	Phenyl (m)		¹ H-NMR, δ-Werte Alkyl ^{b)}		UV-Daten, λ-Werte ^{c)}	
		Ausb. ^{a)} [%]	Nr.				(<i>E</i>) (m)	(<i>Z</i>) (m)	(<i>E</i>) (<i>Z</i>)	(<i>E</i>) (<i>Z</i>)	(<i>E</i>) nm (ε)	(<i>Z</i>) nm (ε)
1	11^{d)}	81	26	74	0	0	7.2–7.4	6.9–7.2	1.89	2.16 (s; Me)	241.5 (11440)	251 (8740)
2	12^{e)}	59	27	73	0	0	7.2–7.4	6.9–7.1	0.79	1.00 (t; Me)	235.5 (9590)	235 (7220), 255 (5670)
3	13^{e)}	55	11	89	0	0	7.2–7.4	6.9–7.1	2.14	2.56 (q; CH ₂)	236.5 (10420)	246 (8590)
4	14^{e)}	25	88	12	14	14	7.1–7.4	6.8–7.1	0.71	0.93 (t; Me)		
5	15^{d)}	3	100	0	36	36	7.2–7.3	–	1.19	1.37 (quint; CH ₂)		
6	16	[28	–	–	45	45	[Lit. ^{5e)} 7.3	–	2.13	2.56 (t; CH ₂)		
7	17^{g)}	35	22	78	27	27	6.78, 6.99	6.51, 6.71	0.77	1.00 (d; Me)	225 (7120), 258 (550),	237 (6350)
8	18^{d)}	50	16	84	9	9	6.90, 7.19	6.63, 6.91 ^{h)}	2.43	3.30 (sept; CH)	264 (410), 302 (100)	–
9	19^{d)}	44	25	75	26	26	6.91, 7.15	6.63, 6.87 ⁱ⁾	0.70	– (s; Me)	216 (15880), 255 (460),	–
10	20^{d)}	45	–	–	18	18	6.65, 6.95 ^{j)}	–	0.71	–	261 (455), 266 (320)	–
									0.78	1.00 (t; Me)	–	–
									2.13	2.53 (q; CH ₂)	–	–
									1.86	2.12 (s; Me)	–	–
									0.80	0.96 (t; Me)	232.5 (18320)	233 (16250)
									2.15	2.53 (q; CH ₂)	–	–

a) Unter Standardbedingungen (20 h Rückfluß, s. exp. Teil). – b) In dieser Spalte: alle Kopplungskonstanten $J = 7$ Hz. – c) Längstwellige Absorptionsbanden. – d) ¹H-NMR: in CDCl₃, 90 MHz. – e) ¹H-NMR: in CDCl₃, 270 MHz. – f) Werte in Klammern: 4 d unter Rückfluß. – g) ¹H-NMR: in CD₃OD, 90 MHz. – h) 3.83 (s; *E*-OMe), 3.72 (s; *Z*-OMe). – i) 3.83 (s; *E*-OMe), 3.70 (s; *Z*-OMe). – j) 3.73 (s; OMe).

Hochfeldverschiebung der Alkylprotonen mit zunehmender sterischer Hinderung, d. h. mit zunehmendem Herausdrehen der Phenylkerne aus der Ebene der Doppelbindung. Die Abschirmung durch die Phenylkerne wirkt auch gegenseitig, wie die Hochfeldverschiebung der Phenylprotonen der (*Z*)-Isomeren zeigt. Die spektroskopische Auswertung ergibt nun, daß bei **11** – **13** überwiegend (*Z*)-Isomeres, bei **14** jedoch bevorzugt und bei **15** ausschließlich (*E*)-Isomeres gebildet wird. Trotz sorgfältiger Rechromatographie der unpolaren Mutterlaugen von (*E*)-**15** konnte keine Spur (*Z*)-**15** gefunden werden. Die UV-Spektren von **11** – **15** zeigen durch die hypsochrome Verschiebung von **11** nach **15**, insbesondere bei den (*E*)-Isomeren, die zunehmende Beeinträchtigung der Konjugation durch die sperrigen Gruppen an.

Auch die zum Vergleich herangezogenen Olefine **17** – **19**, über deren geringere Ausbeute, bei relativ hohem Nebenprodukt-Anteil, noch Näheres ausgeführt wird, fügen sich glatt in das Bild ein. Die bevorzugt gebildeten (*Z*)-Isomeren ergeben ganz analoge Lagen für die Alkylprotonen wie bei **11** und **12**, die Phenylprotonen liefern AA'BB'-Systeme mit etwa 0.3 ppm Differenz zwischen (*E*)- und (*Z*)-Isomeren, und sogar die *p*-ständigen Methoxygruppen von **18** und **19** werden im Falle der (*Z*)-Isomeren abgeschirmt. Aus all dem ergibt sich, daß bei der reduktiven Kupplung von Alkylarylketonen immer dann die (*Z*)-Isomeren begünstigt sind, wenn keine besondere sterische Hinderung vorliegt. Diese Bevorzugung der *cis*-Stellung der Arylkerne wird erst durch die ungünstige sterische Situation *cis*-ständiger Isopropylgruppen zum großen Teil, durch *tert*-Butylgruppen vollständig aufgehoben. Daß bei der Bildung der Olefine **11** – **13** und **17** – **19** eine so deutliche (*Z*)-Begünstigung stattfindet, läßt sich aus dem Mechanismus der Kupplungsreaktion erklären (dargestellt für ein Alkylphenylketon).

Schema 2



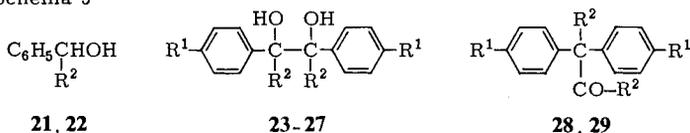
Wie schon früher vermutet^{1a)} und von McMurry^{3a)} bewiesen, verläuft die Reaktion über die Ketyle **A** und deren Dimerisierung zum Pinacol-Dianion, das *meso*- (**B**) oder *d,l*-konfiguriert (**B'**) sein kann. Fixierung an der Ti-Oberfläche ergibt **C** (bzw. das nicht abgebildete **C'** mit *d,l*-Anordnung), das dann zum Olefin zerfällt oder zum Pinacol hydrolysiert wird. Da die Konfiguration der Dianionen die der Olefine determiniert [**B** → (*Z*)-, **B'** → (*E*)-Olefin], bedeutet also eine Begünstigung der (*Z*)-Isomeren, daß

schon die Dimerisierung der Ketyle kinetisch gesteuert zum *meso*-Dianion **B** führen muß. Diese Lenkung sollte im Falle der Alkylarylketone durch π -Komplexbildung der aromatischen Systeme mit dem Ti^0 geschehen⁸⁾, wobei eine *cis*-Fixierung zur Ausbildung des Titan-Komplexes **C** führt.

Nebenprodukte bei der Reaktion der Ketone 4–10

Es ist bekannt, daß bei der Reaktion sterisch stark gehinderter Ketone nach der Ti^0 -Methode die Ausbeuten an Olefin zurückgehen und eine konkurrierende Bildung von sekundärem Alkohol beobachtet wird^{2a)}. Somit bietet die Isolierung von 4% **21** aus **4** bzw. 36% **22** aus **5** nichts Überraschendes.

Schema 3



R-Schlüssel s. Schema 1

Die Bildung der Pinacole, die schon von *Mukaiyama*^{1a)} als häufig vorhandene Nebenprodukte beschrieben wurden, muß jedoch etwas eingehender betrachtet werden. Abgesehen von dem in geringer Menge isolierten **23**, fällt der relativ hohe Anteil der aus den Ketonen **7–10** gebildeten Pinacole **24–27** auf. Offenbar wird hier die Zwischenstufe des cyclischen Titan-Komplexes **C** durch die Donatorgruppen in *p*-Stellung so begünstigt, daß dieser nicht vollständig zum Olefin zerfällt, sondern zum Teil erst durch Hydrolyse gespalten wird.

Bei der Reaktion von **4** wurde nun neben **14**, **21** und **23** noch 8% des Ketons **28** isoliert, das durch Pinacol-Umlagerung aus **23** entstanden sein muß. Diese Folgereaktion ist unseres Wissens bisher bei Ti^0 -induzierten Kupplungsreaktionen von Carbonylverbindungen noch nicht beschrieben worden. Die Rotation der Isopropylgruppen von **28** ist durch die jeweils drei anderen voluminösen Substituenten eingeschränkt, wie die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums zeigt. Die besonders gehinderte Isopropylgruppe am quartären C-Atom ergibt bei 52°C nur ein Dublett für beide Methylgruppen bei $\delta = 0.65$. Bei etwa 20°C tritt Koaleszenz ein, und bei –40°C erscheinen zwei scharfe Dubletts bei $\delta = 0.19$ und 1.03. Dieser große Unterschied wird am Dreiding-Modell sichtbar, wo eine Methylgruppe oberhalb der Phenylringe abgeschirmt und eine in räumlicher Nähe zur Carbonylgruppe entschirmt wird. Auch die an der Carbonylgruppe befindliche Isopropylgruppe spaltet trotz geringerer Behinderung bei –40°C in zwei Dubletts bei $\delta = 0.60$ und 0.70 auf, während bei 52°C nur ein Dublett bei $\delta = 0.71$ sichtbar wird.

Das umgelagerte Keton **29** ist schließlich in 45% Ausbeute alleiniges Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von **6**. Hier, wie auch bei der Reaktion von **7**, wird viel polymeres Material erhalten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Technischen Universität Berlin* (Forschungsprojektschwerpunkt 5/6) für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren (TMS als innerer Standard): Varian EM 390, Bruker WH 270 und WH 400, in CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben. – ^{13}C -NMR-Spektren (off resonance, TMS als innerer Standard): Varian CFT-20, in CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 und 257, in KBr oder CHCl_3 . – UV-Spektren: Beckman DK-2A, in *n*-Heptan. – Massenspektren: Varian MAT-711, 70 eV. – Schmelzpunkte: Büchi SMP-20. – Siedepunkte: Luftbadtemp. bei Kugelrohrdestillation (KRD). – SC: Kieselgel, mit 3% Wasser desaktiviert. – DC: Alufolie, Merck Kieselgel 60 F₂₅₄. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts unter Leitung von Herrn Dr. R. Zeisberg. – THF und Pyridin wurden über Molekularsieb, Toluol über Natrium getrocknet. Das verwendete Benzin siedete im Bereich von 30–60°C. TiCl_4 ist käuflich. – Bei allen Aufarbeitungen wurde die organische Phase mit MgSO_4 getrocknet. – Die (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse der Olefine werden über die Integrale charakteristischer ^1H -NMR-Signale der Isomerenmische bestimmt und nach präparativer Trennung überprüft.

Allgemeine Vorschrift für die Kupplungsreaktion der Ketone 1–10: In Anlehnung an Lit.^{2a)} werden zu 250 ml THF im N_2 -Strom unter Rühren und Eiskühlung 20.5 g (0.108 mol) TiCl_4 getropft. Danach werden 13.1 g (0.20 mol) Zn-Staub in kleinen Portionen und dann 8 ml Pyridin zugegeben. Dazu werden 0.10 mol Carbonylverbindung, je nach Löslichkeit in 30–100 ml THF gelöst, getropft. Unter Rühren wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 400 ml 5proz. Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Die entstehende Suspension wird abgesaugt und der Filterkuchen mit Ether gewaschen. Der wäßrige Anteil des Filtrats wird 5mal mit je 50 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen werden mit 0.1 N HCl, dann mit Wasser neutralgewaschen. Nach dem Trocknen und Einengen wird wie im einzelnen beschrieben aufgetrennt.

Reaktion von Acetophenon (1): Aus 12.0 g **1** werden 8.4 g (*E*)- und (*Z*)-2,3-Diphenyl-2-buten (**11**) erhalten. 0.30 g werden an 150 g Kieselgel mit Benzin chromatographiert. 1. Fraktion (*E*)-**11**, Schmp. 104°C (Lit.^{7a)} 105°C). – ^{13}C -NMR: $\delta = 22.5$ (Me), 144.6 (C-2, -3), 126.3, 128.2, 133.1 (Phenyl). – 2. Fraktion: (*Z*)-**11**, Schmp. 65°C (Lit.^{7a)} 67°C). – ^{13}C -NMR: $\delta = 21.5$ (Me), 144.7 (C-2, -3), 125.6, 127.6, 129.2, 132.9 (Phenyl).

Reaktion von Propiophenon (2): Aus 13.4 g **2** werden nach Filtration über Kieselgel mit Benzin/20% Ether 6.9 g (*E*)- und (*Z*)-3,4-Diphenyl-3-hexen (**12**) erhalten. 0.65 g werden an 180 g Kieselgel mit Benzin chromatographiert. 1. Fraktion: (*E*)-**12**, Schmp. 67–69°C (Lit.⁹⁾ 89–90°C). – ^{13}C -NMR: $\delta = 13.3$ (Me), 28.6 (CH_2), 142.8 (C-3, -4), 126.3, 128.1, 128.8, 139.3 (Phenyl). – MS: $m/e = 236$ (M^+ , 15%), 207 (M – Et, 11), 129 (92), 119 (15), 91 (100). – 2. Fraktion: (*Z*)-**12**, ölig. – ^{13}C -NMR: $\delta = 13.3$ (Me), 27.3 (CH_2), 143.3 (C-3, -4), 125.5, 127.4, 129.8, 139.3 (Phenyl). – MS: $m/e = 236$ (M^+ , 100%), 221 (M – Me, 4), 207 (M – Et, 54), 91 (71).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.33 H 8.44

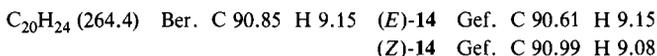
Reaktion von Butyrophenon (3): Aus 14.8 g **3** werden 7.26 g (*E*)- und (*Z*)-4,5-Diphenyl-4-octen (**13**) erhalten. Aus Benzin kristallisieren in der Kälte 4.46 g (*Z*)-**13**. Durch SC der Mutterlauge an 500 g Kieselgel mit Benzin wird als 1. Fraktion (*E*)-**13** erhalten. Schmp. 86–87°C. – ^{13}C -NMR: $\delta = 13.9$ (Me), 21.5 (CH_2), 37.5 (CH_2), 143.0 (C-4, -5), 126.2, 127.9, 128.8, 138.4 (Phenyl). – MS: $m/e = 264$ (M^+ , 4%), 235 (M – Et, 3), 221 (M – Pr, 4), 115 (27), 91 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}$ (264.4) Ber. C 90.85 H 9.15 (*E*)-**13** Gef. C 91.12 H 9.13

(*Z*)-**13** Gef. C 91.14 H 9.24

(*Z*)-**13** wird als 2. Fraktion isoliert. Schmp. 42–43°C. – ^{13}C -NMR: $\delta = 13.9$ (Me), 21.6 (CH_2), 36.3 (CH_2), 143.5 (C-4, -5), 125.4, 127.3, 129.8, 138.4 (Phenyl). – MS: $m/e = 264$ (M^+ , 22%), 235 (M – Et, 9), 221 (M – Pr, 9), 115 (27), 91 (100).

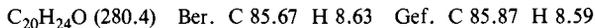
Reaktion von Isobutyrophenon (4): Aus 14.8 g **4** wird eine etherische Lösung erhalten, aus der in der Kälte 1.67 g (*E*)-2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-3-hexen (*E*-**14**) auskristallisieren. Schmp. 146–148 °C (aus Benzin). – ¹³C-NMR: $\delta = 21.4$ (Me), 31.4 (CH), 142.7 (C-3, -4), 126.1, 127.6, 129.9, 139.7 (Phenyl). – MS: *m/e* = 264 (M^+ , 10%), 221 ($M - Pr$, 44), 143 (100), 91 (98).



Die Mutterlauge wird an 200 g Kieselgel mit Benzin/30% Ether, dann mit 100% Ether chromatographiert. Die 1. Fraktion (3.05 g) enthält 3 Verbindungen, die 2. Fraktion 0.24 g (2%) 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-3,4-hexandiol (**23**), Schmp. 116–117 °C (Lit.¹⁰ 96 °C). – IR: 3600 (OH), 3550 cm^{-1} (br., OH). – ¹H-NMR (90 MHz): $\delta = 0.36$ (d, *J* = 6.5 Hz; Me), 1.23 (d, *J* = 6.5 Hz; Me), 1.80 (sept, *J* = 6.5 Hz; CH), 2.86 (s; OH), 7.25–7.5 (m; Phenyl). – ¹³C-NMR: $\delta = 18.3$, 19.8 (Me), 35.1 (CH), 84.2 (C–OH), 126.7, 127.0, 128.2, 143.1 (Phenyl). – MS: *m/e* = kein M^+ , 281 ($M - OH$, 8%), 149 ($M/2$, 100), 105 (84), 91 (61).

Als 3. Fraktion werden 0.62 g (4%) 2-Methyl-1-phenyl-1-propanol (**21**) isoliert. Sdp. 116 °C/14 Torr (KRD) (Lit.¹¹ 110–111 °C/13 Torr). – ¹H-NMR (90 MHz): $\delta = 0.82$ (d, *J* = 7 Hz; Me), 1.02 (d, *J* = 7 Hz; Me), 1.76 (s, br.; OH), 1.93 (sept, *J* = 7 Hz; CH), 4.36 (d, *J* = 7 Hz; CHOH), 7.3–7.4 (m, Phenyl).

Rechromatographie der 1. Fraktion an 70 g Kieselgel mit Benzin ergibt 2.0 g (*E,Z*)-**14** und 1.06 g (8%) 2,5-Dimethyl-4,4-diphenyl-3-hexanon (**28**), Schmp. 62–63 °C. – IR: 1700 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (400 MHz, 52 °C): $\delta = 0.65$ (d, *J* = 7 Hz; Me), 0.71 (d, *J* = 7 Hz; Me), 2.91 (sept, *J* = 7 Hz; CH), 3.35 (sept, *J* = 7 Hz; CH), 7.28–7.35 (m; Phenyl). – ¹³C-NMR: $\delta = 18.9$, 21.9 (2 Me), 30.0 (C-5), 37.3 (C-2), 72.1 (C-4), 127.0, 127.7, 131.0, 138.7 (Phenyl), 215.0 (CO).



Erneute Rechromatographie von (*E,Z*)-**14** an 300 g Kieselgel mit Benzin ergibt, neben (*E*)-**14** in der 1. Fraktion, in den letzten Fraktionen (*Z*)-**14**, Schmp. 85–87 °C. – ¹³C-NMR: $\delta = 22.1$ (Me), 29.2 (CH), 143.1 (C-3, -4), 125.1, 126.6, 130.6, 140.4 (Phenyl). – MS: *m/e* = 264 (M^+ , 32%), 221 ($M - Pr$, 71), 143 (100), 91 (88).

Reaktion von tert-Butylphenylketon (5): Aus 4.5 g (28 mmol) **5**, 5.7 g (30 mmol) TiCl₄ und 3.6 g (55 mmol) Zn werden 3.5 g Rohprodukt erhalten, die an 100 g Kieselgel mit Benzin/steigende Mengen Ether chromatographiert werden. 0.33 g einer unpolaren Fraktion werden erhalten, aus der durch Rechromatographie an 50 g Kieselgel mit Benzin 104 mg (3%) (*E*)-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenyl-3-hexen (*E*-**15**) und 0.20 g eines Substanzgemisches isoliert werden, das auch durch erneute Rechromatographie an 50 g Kieselgel mit Pentan nicht trennbar ist. – (*E*)-**15**: Schmp. 151–152 °C (Lit.^{5c} 154–155 °C). – IR: 1675 cm^{-1} (C=C). – ¹³C-NMR: $\delta = 32.8$ (Me), 37.7 (C-2, -5), 145.5 (C-3, -4), 125.9, 126.5, 130.9, 143.9 (Phenyl).

Aus den polaren Fraktionen werden neben 0.94 g (21%) unumgesetztem **5** noch 1.62 g (36%) 2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanol (**22**) erhalten, Schmp. 39–41 °C (Lit.¹² 45 °C). – ¹H-NMR (90 MHz): $\delta = 0.93$ (s; Me), 1.86 (s; OH), 4.40 (s; CHOH), 7.2–7.4 (m; Phenyl).

Verlängerung der Reaktionszeit auf 4 d ergibt 1.14 g (28%) (*E*)-**15**, 1.20 g (26%) **22** und 0.73 g (16%) unumgesetztes **5**.

Reaktion von 4-Hydroxyacetophenon (6): Aus 13.6 g **6** wird ein hochviskoses, braunes Rohprodukt erhalten, aus dem durch SC mit Benzin/steigende Mengen Ether eine Fraktion gewonnen wird, die durch Rechromatographie an Kieselgel mit Benzin/60% Ether 5.81 g (45%) 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-butanon (**29**) ergibt, Schmp. 126–128 °C. – IR (KBr): 3360 (br., OH), 1680 cm^{-1} (CO). – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 1.70$ (s; Me), 2.00 (s; MeCO), 6.75, 6.95 (AA'BB'-Spektrum, *J* = 9 Hz; Ar–H), 9.33 (s; Ar–OH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 26.1$,

27.1 (Me), 60.1 (C-3), 114.9, 128.9, 134.1, 155.8 (Phenyl), 209.0 (CO). – MS: m/e = kein M^+ , 213 ($M - MeCO$, 100%), 119 (54), 91 (27).

$C_{16}H_{16}O_3$ (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29 Gef. C 74.88 H 6.22

Reaktion von 4-Hydroxypropiophenon (7): Aus 15.0 g 7 werden 13.7 g farbloses Öl als Rohprodukt erhalten. SC an 400 g Kieselgel mit Benzin/steigende Mengen Ether ergibt 4.72 g (*E,Z*)-3,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-3-hexen (*E,Z*-17) und 4.03 g (27%) 3,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,4-hexandiol (24), Schmp. 176–178°C (Lit.¹³) 216–217°C für *meso*-24). – IR (KBr): 3480 (br., OH), 3300 cm^{-1} (OH). – 1H -NMR (270 MHz, $[D_6]DMSO$): δ = 0.50 (t, J = 7 Hz; Me), 1.64, 1.89 (qAB-Spektrum, J = 7, J_{AB} = 14 Hz; CH_2), 4.28 (s; OH), 6.50, 6.76 (AA'BB'-Spektrum, J = 9 Hz; Ar-H), 9.03 (s; Ar-OH). – ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): δ = 7.9 (Me), 27.0 (CH_2), 81.0 (C-3, -4), 113.2, 129.1, 132.2, 155.2 (Phenyl).

$C_{18}H_{22}O_4$ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.89 H 7.43

Aus (*E,Z*)-17 konnte durch wiederholte Chromatographie eine geringe Menge reines (*E*)-17 gewonnen werden.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.72 H 7.44

Reaktion von 4-Methoxypropiophenon (8): Aus 15.0 g 8 werden als Rohprodukt 10.2 g gelbes Öl erhalten. SC an 300 g Kieselgel mit Benzin/30% Ether ergibt 6.7 g (*E,Z*)-2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2-buten (18) und 1.32 g (9%) 2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-2,3-butandiol (25), Schmp. 120–122°C (Lit.¹⁴) 159–160°C für *meso*-25). – IR (KBr): 3580, 3460 cm^{-1} (OH). – 1H -NMR (90 MHz): δ = 1.50 (s; Me), 2.53 (s; OH), 3.83 (s; OMe), 6.78, 7.12 (AA'BB'-Spektrum, J = 9 Hz; Ar-H). – ^{13}C -NMR: δ = 24.9 (Me), 55.1 (OMe), 78.7 (C-2, -3), 112.4, 128.6, 135.9, 158.5 (Phenyl).

$C_{18}H_{22}O_4$ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.59 H 7.50

Für die 1H -NMR-Spektren wurde (*E,Z*)-18 durch Rechromatographie an Kieselgel mit Benzin/10% Ether weitgehend getrennt.

Reaktion von 4-Methoxypropiophenon (9): Aus 16.4 g 9 werden als Rohprodukt 11.4 g gelbes Öl erhalten. SC an 250 g Kieselgel mit Benzin/steigende Mengen Ether ergibt als 1. Fraktion 0.28 g (*E*)-3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-3-hexen (*E*-19), Schmp. 118–120°C (Lit.¹⁴) 123–124°C). – ^{13}C -NMR: δ = 13.4 (Me), 28.6 (CH_2), 55.2 (OMe), 138.8 (C-3, -4), 113.5, 129.8, 135.1, 158.1 (Phenyl).

Als 2. Fraktion werden 6.2 g (*E,Z*)-19 erhalten. – Die 3. Fraktion ergibt 4.25 g (26%) 3,4-Bis(4-methoxyphenyl)-3,4-hexandiol (26), ölig (Lit.¹⁴) Schmp. 192–194°C). – IR: 3620, 3560 cm^{-1} (OH). – 1H -NMR (400 MHz): δ = 0.58 (t, J = 7 Hz; Me), 1.64, 2.03 (qAB-Spektrum, J = 7, J_{AB} = 14 Hz; CH_2), 2.49 (s; OH), 3.81 (s; OMe), 6.85, 7.05 (AA'BB'-Spektrum, J = 9 Hz; Ar-H). – ^{13}C -NMR: δ = 7.5 (Me), 27.7 (CH_2), 55.2 (OMe), 81.8 (C-3, -4), 112.5, 129.5, 132.6, 158.5 (Phenyl).

Rechromatographie der 2. Fraktion mit Benzin/10% Ether ergibt als letzte Fraktion (*Z*)-19, ölig. – ^{13}C -NMR: δ = 13.3 (Me), 27.4 (CH_2), 55.0 (OMe), 138.3 (C-3, -4), 113.0, 130.8, 135.8, 157.4 (Phenyl).

Reaktion von 4,4'-Dimethoxybenzophenon (10): Das feste Rohprodukt aus 9.7 g (40 mmol) 10, 8.2 g (43 mmol) $TiCl_4$ und 5.2 g (80 mmol) Zn wird aus $CHCl_3$ umkristallisiert und ergibt 5.85 g farblose Kristalle, die nach DC und 1H -NMR ein Gemisch zweier Substanzen sind. 0.10 g werden an 40 g Kieselgel mit Benzin/30% Ether chromatographiert. 1. Fraktion: 0.07 g Tetrakis(4-methoxyphenyl)ethen (20), Schmp. 175°C (Lit.¹⁵) 183°C). – ^{13}C -NMR: δ = 55.1 (OMe), 138.5 (C=C), 113.1, 132.6, 136.9, 157.9 (Phenyl).

2. Fraktion: 0.03 g (18%) 1,1,2,2-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol (27), Schmp. 178–180°C (Lit.¹⁶) 183°C). – IR (KBr): 3480 cm^{-1} (br., OH). – 1H -NMR (90 MHz): δ = 3.66

(s; OMe), 4.60 (s; OH), 6.65, 7.05 (AA'BB'-Spektrum, $J = 9$ Hz; Ar-H). - $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 55.1$ (OMe), 78.6 (C-1, -2), 113.6, 129.4, 136.4, 157.5 (Phenyl).

- 1) ^{1a)} T. Mukaiyama, T. Sato und J. Hanna, Chem. Lett. **1973**, 1041. - ^{1b)} S. Tyrlik und I. Wolochowitz, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2147. - ^{1c)} J. E. McMurry und M. P. Fleming, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4708 (1974).
- 2) ^{2a)} D. Lenoir, Synthesis **1977**, 553. - ^{2b)} J. Drabowicz und M. Mikolajczyk, Synthesis **1978**, 138. - ^{2c)} S. C. Welch und M. Walters, J. Org. Chem. **43**, 4797 (1978).
- 3) ^{3a)} J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees und L. R. Krepski, J. Org. Chem. **43**, 3255 (1978), und dort zitierte Lit. - ^{3b)} L. Castedo, J. M. Saá, R. Suau und G. Tojo, J. Org. Chem. **46**, 4292 (1981).
- 4) D. Lenoir, Chem. Ber. **111**, 411 (1978).
- 5) ^{5a)} D. Lenoir, R. M. Frank, F. Cordt, A. Gieren und V. Lamm, Chem. Ber. **113**, 739 (1980). - ^{5b)} D. Lenoir und P. Lemmen, Chem. Ber. **113**, 3112 (1980). - ^{5c)} D. Lenoir und H. Burgward, J. Chem. Res. (S) **1980**, 396; J. Chem. Res. (M) **1980**, 4715.
- 6) J. R. C. Light und H. H. Zeiss, J. Organomet. Chem. **21**, 517 (1970).
- 7) ^{7a)} L. Anke, D. Reinhard und P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 591. - ^{7b)} Anm. bei der Korrektur (10. 08. 82): Inzwischen konnten unsere Ergebnisse bei der Reaktion von Acetophenon (1) bestätigt werden (F. A. Bottino, P. Finocchiaro, E. Libertini, A. Reale und A. Recca, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1982**, 77). Die Autoren erhielten weiterhin aus zwei kernsubstituierten Acetophenonen ebenfalls einen höheren (Z)-Anteil des jeweiligen Olefins.
- 8) P. J. Wheatley, π -Complexes of Transition Metals with Aromatic Systems, in Perspectives in Structural Chemistry, Vol. 1 (J. D. Dunitz und J. A. Ibers), S. 1, J. Wiley and Sons, New York 1967.
- 9) M. M. Rising und T.-W. Zee, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1699 (1928).
- 10) A. Claus, J. Prakt. Chem. **46**, 474 (1892).
- 11) A. Faworski und M. Mandryka, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**, 1339 (1912) [Chem. Zentralbl. **1913** I, 1010].
- 12) A. Lepin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**, 1165 (1912) [Chem. Zentralbl. **1912** II, 2080].
- 13) R. Devis und P. Depovere, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 3185.
- 14) K. Sisido und H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. **70**, 776 (1948).
- 15) A. Schönberg, O. Schütz und S. Nickel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 1375 (1928).
- 16) P. Depovere und R. Devis, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2470.

[68/82]