

Synthese substituierter 1,4-Divinylbenzole durch doppelte Heck-Reaktion mit Ethen unter Druck

Heiner Detert* und Erli Sugiono

Mainz, Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität

Eingegangen am 1. Dezember 1998 bzw. 9. Februar 1999

Keywords: C–C coupling, Palladium, Synthetic methods, Divinylbenzene, Heck reaction

Synthesis of Substituted 1,4-Divinylbenzenes by Heck Reactions with Compressed Ethene

Abstract. Substituted 1,4-divinylbenzenes **3a–i** were synthesized by twofold Heck coupling from the corresponding 1,4-dibromo- (electron withdrawing substituents) or 1,4-diiododialkoxybenzenes **1a–i** and ethene. Oligomerizations

could be suppressed by increasing the pressure of ethene to 30 bar, simultaneously improving the yields of the title compounds.

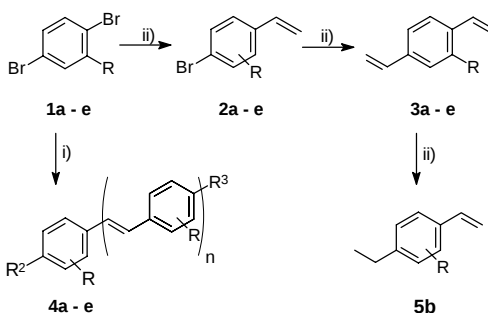
Divinylbenzole werden großtechnisch durch katalytische Dehydrierung der Diethylbenzole hergestellt und das Gemisch der Isomeren z.B. als Vernetzer, insbesondere für Styrol-Polymere, eingesetzt. Im Gegensatz zur breiten Verwendung des Grundkörpers sind kernsubstituierte *p*-Divinylbenzole nur wenig bekannt, die Synthese erfolgte meist durch Eliminierung [1] oder doppelte Wittig-Olefinierung [2], in neuerer Zeit hat die Palladium-katalysierte Kupplung von Dibrombenzolen mit Vinylstannanen [3] nach Stille stark an Bedeutung gewonnen.

Die Synthese von Styrolen durch Heck-Reaktion bromierter Aromaten mit Ethen ist ausführlich dokumentiert [4], Divinylbenzole hingegen wurden auf diesem Wege noch nicht synthetisiert. Heitz und Greiner nutzten die Heck-Reaktion mit Ethen zum Aufbau löslicher Polymere vom Poly(*p*-phenylenvinyl)-typ [5], während Swager Poly(pyridinylenvinyl)en sowohl durch Polyreaktion von Dibrompyridin mit Bis-tributylstannylethen nach Stille als auch mit Divinylpyridin nach Heck erhielt [6].

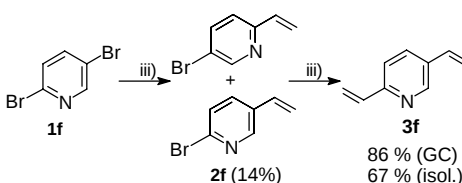
Die selektive Synthese von 1,4-Divinylbenzol gelingt am einfachsten durch zweifache Wittig-Olefinierung mit Terephthaldialdehyd [7], substituierte Terephthaldialdehyde hingegen stehen nur beschränkt zur Verfügung. Ziel dieser Arbeit war, die Heck-Reaktion von 1,4-Dibromaromaten mit Ethen bei erhöhtem Druck zur Synthese von 1,4-Divinylverbindungen zu untersuchen.

Die Palladium-katalysierte Kupplung von 1,4-Dibrombenzol und substituierten Derivaten mit Ethen kann zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)en genutzt werden [5]. Bei der Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol (**1a**) mit Ethen bei Normaldruck werden schnell stark fluoreszierende, aber unlösliche Oligomere **4a** gebildet. Ein erhöhter Ethen-Druck (5 bar) drängt die Bildung der Oligomeren zurück, neben 1,4-Divinylbenzol (**3a**)

als Hauptprodukt (50%) werden laut GC-MS-Analyse 4-Bromstyrol (**2a**) (30%) als Zwischenstufe sowie die Folgeprodukte **4a** (I, II) 4-Brom-4'-vinylstilben (I, $n = 1$, $R^2 = \text{Br}$, $R^3 = \text{CH=CH}_2$) und 4,4'-Divinylstilben (II, $n = 1$, $R^2 = R^3 = \text{CH=CH}_2$) [1c], gebildet, längere Reaktionszeiten begünstigen den Aufbau der Oligomeren (Die Massenspektren der Zwischen- und Folgeprodukte **2**, **4**, und **5** sind in Tab. 1 zusammengefasst, chroma-



R	Ausbeute 3 (GC) (%)	3 (isol.) (%)
a H	98	74
b CN	100	97
c NO ₂	100	93
d SO ₂ C ₁₀ H ₂₁	100	78
e 5-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)- 1,3,4-oxadiazol-2-yl	100	45



Schema 1 Synthese der Divinylbenzole i) DMF, NEt₃, Pd(OAc)₂, P(C₇H₇)₃, Ethen (1–5 bar); ii) DMF, NEt₃, Pd(OAc)₂, P(C₇H₇)₃, Ethen (30 bar), 45–97%; iii) CH₃CN, NEt₃, Pd(OAc)₂, Aliquat 336, Ethen (30 bar), 67%.

tographisch getrennte Isomere und Oligomere mit römischer Zählung). Eine Vervollständigung der Reaktion bei gleichzeitiger Unterdrückung der Folgereaktionen gelingt durch Erhöhung des Ethen-Druckes auf 30 bar.

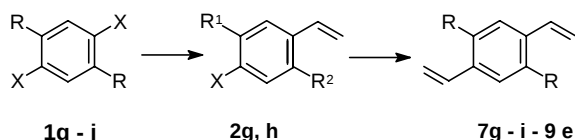
Funktionalisierte 1,4-Dibrombenzole sind sehr gut zugängliche Ausgangsverbindungen für die Synthese der 1,4-Divinylbenzole. Insbesondere Substituenten "zweiter Ordnung" wirken sich günstig auf die zweifache Heck-Reaktion aus, gegenüber dem Grundkörper wird die Reaktivität des Halogens erhöht und die der Vinylverbindungen gesenkt, so daß bei genügend hoher Ethen-Konzentration die Bildung von Oligomeren nur in untergeordnetem Maße auftritt oder ganz ausbleibt. In 0,04 molarer Lösung in DMF werden 1,4-Dibrombenzole mit Cyano-, Nitro-, Alkylsulfonyl- oder 5-Aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl-Gruppen (**1b–e**) bei 30 bar Ethen/120 °C glatt in die entsprechenden Divinylbenzole (**3b–e**) überführt, Zwischen- und Folgeprodukte treten nur in Spuren (< 2%) auf.

Der Einfluß des Ethendruckes wird am Beispiel des 2,5-Dibrombenzonitrils (**1b**) deutlich: Bei Normaldruck werden bevorzugt unlösliche Oligomere (ca 60%) gebildet, die flüchtigen Komponenten sind nach GC-MS-Analyse (Tab. 1) zu etwa gleichen Anteilen (29%) Divinylbenzonitril (**3b**), die isomeren Bromvinylbenzonitrile **2b** (25%/2%) und, durch reduktive Debromierung, Brombenzonitrile (25%/3%) sowie Vinylbenzonitrile **4b** (I, II, $n = 0$, $R^2 = H$, $R^3 = CH=CH_2$) (4%/14%). Aus dem Rückstand konnten mit siedendem 1,2-Dichlorbenzol Oligomere **4b** extrahiert werden, die im FD-Massenspektrum als Tetramere mit Brom- und Vinyl-Endgruppen (III–VI, $n = 3$) identifiziert wurden. Bei erhöhtem Ethen-Druck (5 bar) ist nach 24 h das Edukt **1b** vollständig in Divinylbenzonitril (**3b**) umgewandelt, bei 30 bar Ethen gelingt dieses auch in 0,33 molarer Lösung schon in 6 h. Wird die Reaktionszeit verlängert, werden steigende Mengen der isomeren Ethylvinylbenzonitrile **5b** (I, II, je ca 15% nach 24 h) gebildet. Die Synthese von 2,5-Divinylpyridin (**3f**) wird in der Literatur durch Dehydrierung von Diethylpyridin oder durch Hydroxymethylierung und Dehydratisierung von 2-Methyl-5-vinylpyridin in nur mäßigen Ausbeuten geschildert [8]. Ausgehend vom 2,5-Dibrompyridin (**1f**) läßt sich Divinylpyridin (**3f**) nach obiger Vorschrift darstellen, weitaus günstiger ist jedoch die Verwendung von Acetonitril als Lösemittel unter Zusatz quartärer Ammoniumsalze [9], auf Triarylphosphine kann hierbei verzichtet werden. Divinylpyridin (**3f**) wird in ca. 90% Ausbeute gebildet, daneben ist noch eine geringe Menge eines Bromvinylpyridins **2f** nachweisbar (GC-MS).

In 1,4-Dibrombenzolen mit Substituenten "erster Ordnung" ist die Reaktivität des Halogens in der Heck-Reaktion deutlich herabgesetzt, wie das Beispiel des 1,4-Dibrom-2,5-dihexyloxybenzols (**1g**) zeigt. Unter sonst

Tab. 1 Massenspektroskopische Charakterisierung der Zwischen- und Folgeprodukte bei der Kupplung von Dibromaromaten mit Ethen

R	m/z (%)
2a R = H	184/182 (66/65) [M^+], 158/156 (2/2) [$M^+ - C_2H_2$], 103 (100) [$M^+ - Br$], 77 (70) (FD) 284/286 (100/98)
4a R = H, $R^2 = Br$, I $R^3 = \text{vinyl}$, $n = 1$	(FD) 232 (100) [M^+], 116 (2) [M^{2+}]
4a R = H, $R^2 = R^3 = \text{vinyl}$, $n = 1$ II	
2b R = CN	209/209 (36/36) [M^+], 182/180 (6/7) [$M^+ - C_2H_3$], 128 (82) [$M^+ - Br$], 101 (100)
2b R = CN II	209/207(43/47) [M^+], 183/182 (5/5) [$M^+ - C_2H_2$], 128 (55) [$M^+ - Br$], 101 (100)
4b R = CN, $R^2 = H$, I $R^3 = \text{vinyl}$, $n = 0$	129 (100), 128 (96), 103 (52), 102 (97)
4b R = CN, $R^2 = H$, II $R^3 = \text{vinyl}$, $n = 0$	129 (100), 128 (90), 103 (66), 102 (69)
4b R = CN, $R^2 = H$, III $R^3 = \text{vinyl}$, $n = 3$	(FD) 510
4b R = CN, $R^2 = R^3 = \text{vinyl}$, $n = 3$ IV	(FD) 536
4b R = CN, $R^2 = Br$, V $R^3 = H$, $n = 3$	(FD) 562/564 (Br-Muster)
4b R = CN, $R^2 = Br$, VI $R^3 = \text{vinyl}$, $n = 3$	(FD) 588/590 (Br-Muster)
5b R = CN I	157 (24) [M^+], 142 (100) [$M^+ - CH_3$], 130 (7) [$M^+ - C_2H_3$], 128 (8) [$M^+ - C_2H_5$], 115 (51)
5b R = CN 7	157 (29) [M^+], 142 (100) [$M^+ - CH_3$], 130 (7) [$M^+ - C_2H_3$], 128 (6) [$M^+ - C_2H_5$], 115 (57)
2f	185/183 (98/100), 158/156 (13/12), 78 (63)
3g R = OC_6H_{13}	330 (73) [M^+], 246 (17) [$M^+ - C_6H_{12}$], 162 (100) [$M^+ - 2C_6H_{12}$]
2h $R^1 = R^2 = I$ $OCOCH_3$	300/298 (7%/7%), [M^+], 258/256 (9%/9%) [$M^+ - C_2H_2O$], 216/214 (61/60) [$M^+ - 2C_2H_2O$], 42 (100) [$C_2H_2O^+$]
2h $R^1, R^2 = OH$, II $OCOCH_3$	258/256 (5/4) [M^+], 216/214 (51/54) [$M^+ - C_2H_2O$], 190/188 (9/12) [$M^+ - C_2H_2O - C_2H_2$], 134 (31), 107 (100)
2h $R^{1,2} = OH$ III	216/214 (5/4), 162/160 (83/63), 145 (5), 131 (80%), 119 (9%), 104 (25%), 91 (100%), 78 (43%)



	X	R	2 (GC) (%)	Ausbeute 3 (GC) (%)	3 (isol.) (%)
g	Br	OC_6H_{13}	60	7	
h	Br	$OCOCH_3$	28	63	42
i	I	OC_3H_7		100	96

Schema 2 Vinylierung von Hydrochinonderivaten

gleichen Bedingungen (30 bar Ethen, 24 h) bestehen die flüchtigen Anteile nach GC-MS-Untersuchung (Tab.

1) zu 33% aus unverändertem Edukt **1g**, 60% 4-Brom-2,5-dihexyloxytyrol (**2g**) und nur 7% der Divinylverbindung **3g**, mit der Reaktionszeit steigt nur der Anteil der Oligomeren **4g** an.

1,4-Dibrom-2,5-diacetoxybenzol (**1h**) ist deutlich reaktiver, in 24 h werden 35% zu Diacetoxydivinylbenzol (**3h**) umgesetzt. Laut GC-MS tritt kein Zwischenprodukt **2h** (I, $R^1 = R^2 = \text{OAc}$) auf, aber parallel ablaufende Acetylgruppenabspaltungen verhindern vollständigen Umsatz durch Bildung von 45% Bromvinylhydrochinon **2h** (II, $R^1 = R^2 = \text{OH}$) und 10% eines Acetoxibromvinylphenols **2h** (III, $R^1, R^2 = \text{OH}, \text{OAc}$). Bei Zusatz von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zum Reaktionsgemisch kann neben geringen Mengen Bromdiacetoxytyrol (**2h**) das Diacetoxydivinylbenzol (**3h**) in 42% Ausbeute isoliert werden.

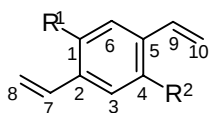
Effiziente Synthesen von Dialkoxy-1,4-divinylbenzolen können, wie bei der Stille-Reaktion [3c], mit den reaktiveren Diiodderivaten durchgeführt werden. So wird 1,4-Diod-2,5-dipropoxybenzol **1i** in sehr guter Ausbeute zum Divinylbenzol **3i** umgesetzt, Zwischen- oder Folgeprodukte treten nicht auf.

Zweifache Vinylierungen von *p*-Dibrom- oder *p*-Diiodaromaten mit Ethen führen in guten bis sehr guten Ausbeuten zu Divinylaromaten, ohne daß toxische und schwer abtrennbare Organozinnverbindungen eingesetzt werden müssen, die Bildung von Oligomeren wird bei 30 bar Ethen unterdrückt. Die so einfach zugänglichen, substituierten 1,4-Divinylbenzole sind wertvolle Zwischenprodukte für die organische Synthese, z.B. zu alternierenden Copolymeren vom Poly(phenylenvinyl)-typ [3c, 10], für Cyclophane [3b] oder substituierte Terephthaldialdehyde durch Ozonolyse.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Prof. Dr. H. Meier sei für die großzügige Förderung dieser Arbeit herzlich gedankt.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren: als kapillarer Film zwischen NaCl-Platten oder in KBr, NMR-Spektren: In CDCl_3 oder $\text{DMSO}-[D_6]$, Bruker AC 200 und AM 400, Massenspektren: Varian MAT 711 (70 eV), Finnigan MAT 95 (FD), GC-MS: Carlo Erba Strumentation SP 4240 mit Finnigan MAT 700 Ion Trap, Schmelzpunkte: nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie bestimmt. Lösemittelgemische: (v/v). Die Zuordnung der NMR-Daten erfolgte teilweise über NOE-, INDOR- und Doppelresonanz-Experimente, die Numerierung nach folgendem Schema:



Die Synthese der Dihalogenbenzole **1b**, **g–i** erfolgte nach Literaturvorschriften [11–14], **1a**, **c**, **f** wurden von Merck bzw. Aldrich bezogen, **1d**, **e** wurden wie folgt synthetisiert:

2-(3,7-Dimethyloctylsulfonyl)-1,4-dibrombenzol (**1d**)

26,8 g (0,1 mol) 2,5-Dibromthiophenol [15] werden in 50 ml Aceton gelöst, 25,2 g (0,12 mol) 1-Brom-3,7-dimethyloctan [16], 1 g NaI und 13,8 g (0,1 mol) K_2CO_3 zugegeben und die Mischung 6 Tage unter Argon gerührt. Die Mischung wird filtriert und destilliert (*Kp.* 150 °C/0,02 Torr), Ausb. 35,1 g (86%). 8,1 g (0,02 mol) Thioether werden in 80 ml Eisessig gelöst und unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, 9 ml Wasserstoffperoxid (30%, 0,08 mol) werden in 15 min zuge tropft und noch 1 h gekocht. Die Lösung wird auf 200 ml Wasser gegossen, 3 mal mit je 30 ml Ethylacetat extrahiert und die vereinigten Extrakte zweimal mit Wasser und 5 mal mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösemittel abdestilliert. Ausbeute: 8,8 g (98%), farbloses Öl. – IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3080, 2940, 2860, 1540, 1430, 1360, 1315, 1145, 1080, 1020, 900, 817, 790, 735, 662$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.88$ (m, 9H, CH_3), 1.00–1.30 (m, 6H (CH_2), 1.38–1.70 (m, 4H, CH, CH_2), 3.41 (m, 2H, SO_2CH_2), 7.59 (m, 2H, 5-H, 6-H), 8.26 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 19.1, 22.5, 22.6$ (CH_3), 24.4, 27.8, 28.7, 31.7, 36.4, 39.0 (CH, CH_2), 51.9 (SO_2CH_2), 119.3, 122.0 (C–Br), 134.6, 136.7, 137.4 (C–3, C–5, C–6), 140.1 (C–2). – MS: m/z (%) = 300 (10) Br_2 -Muster [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{20}$], 140 (63) [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}^+$], 43 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$ Ber.: C 43,65 H 5,49 S 7,28
(440,2) Gef.: C 43,65 H 5,45 S 7,18.

2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(2,5-dibromphenyl)-1,3,4-oxadiazol (**1e**)

13,1 g (0,05 mol) **1b**, 3,9 g (0,06 mol) Natriumazid, 3,18 g (0,06 mol) Ammoniumchlorid und 50 ml DMF werden zusammengegeben und über Nacht unter Rückfluß gerührt. Nach dem Erkalten wird auf 200 ml Wasser gegossen und mit konz. Salzsäure auf pH = 1 gebracht. Nach 3 h wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 11,9 g (78%), fast farbloses Pulver. 6,08 g (0,02 mol) des Tetrazols und 3,96 g (0,02 mol) 4-tert-Butylbenzoylchlorid werden in 20 ml abs. Pyridin gelöst und 3 h auf 100 °C erhitzt. Die Mischung wird auf 100 ml Wasser gegeben und der ausgefallene Festkörper aus 2-Propanol/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 4,5 g (52%) farbloser Feststoff. *Fp.* 88 °C. – IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3030, 2960, 1600, 1540, 1485, 1260, 1100, 1030, 970, 850, 730$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.35$ (s, 9H, CH_3), 7.46 (dd, $J = 8.4$ Hz, $J' = 2.4$ Hz, 1H, 5-H), 7.55 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.62 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, 6-H), 8.05 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, 2'-H, 6'-H), 8.18 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta/\text{ppm} = 31.1$ (CH_3), 35.1 (C_q), 120.0, 120.6, 121.5, 155.8 (C_q), 126.1, 127.0, 134.1, 135.3, 136.0 (CH), 162.0, 165.4 (C–1, C–5 Oxadiazol). – MS: m/z (%): 436 (63) Br_2 -Muster [M^+], 421 (100) Br_2 -Muster [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OBr}_2$ Ber.: C 49,57 H 3,70 N 6,42
(436,2) Gef.: C 49,37 H 3,76 N 6,33.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Divinylbenzole

0,01 mol 1,4-Dihalogenbenzol **1a–i** wird in 30 ml DMF ge-

löst, 9,1 g (0.09 mol) Triethylamin, 22 mg (0.1 mmol) Palladium-(II)-acetat und 60 mg (0,2 mmol) Tri-*o*-tolylphosphin zugegeben und die Lösung durch 10-minütiges Durchleiten von Argon von Sauerstoff befreit. In einem Autoklaven (100 ml) wird Ethen (30 bar) aufgepreßt und die Mischung unter Rühren auf 100–120 °C erhitzt. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wird abgekühlt, entspannt und die Lösung auf 100 ml Wasser gegeben. Es wird dreimal mit Ethylacetat (je 20 ml) extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, zweimal mit je 20 ml Wasser und 20 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester.

1,4-Divinylbenzol (3a)

Ausb. 960 mg (74%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 5.30 (d, *J* = 11.6 Hz, 2H), 5.81 (d, *J* = 17.5 Hz, 2H), 6.72 (dd, *J* = 11.6 Hz, *J'* = 17.5 Hz, 2H), 7.41 (s, 4 H). – ¹³C-NMR: δ/ppm = 113.8 (CH₂), 126.4 (CH), 136.5 (CH), 137.1 (C_q). – MS: *m/z* = 130 (100 %) [M⁺], 115 (45%).

1,4-Divinyl-2-cyanobenzol (3b)

Ausb. 1,50 g (97%), farbloses Öl. – IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3070, 3030, 2220, 1616, 1480, 980, 916, 839. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 5.36 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H, 10-H), 5.49 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H, 8-H), 5.78 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.92 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H) (8-H, 10-H), 6.64 (dd, *J* = 17.6 Hz, *J'* = 11.2 Hz, 1H, 9-H), 7.03 (dd, *J* = 17.6 Hz, *J'* = 11.2 Hz, 1H, 7-H), 7.57 (m, 3H, 3-H, 4-H, 6-H). – ¹³C-NMR: δ/ppm = 111.5 (C-1), 117.7 (CN), 116.4, 118.7 (C-8, C-10), 125.6 (C-3), 130.2, 130.5 (C-4, C-6), 132.5, 134.5 (C-7, C-9), 137.6 (C-5), 139.6 (C-2). – MS: *m/z* = 155 (100%) [M⁺], 127 (46%) C₁₁H₉N Ber.: C 85,13 H 5,85 N 9,02 (155,2) Gef.: C 85,02 H 6,14 N 8,65.

1,4-Divinyl-2-nitrobenzol (3c)

Ausb. 1,62 g (93%), gelbliches Öl. – IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3090, 3070, 1622, 1525, 1445, 988, 922, 848, 811. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 5.38 (d, *J* = 11 Hz, 1H, 10-H), 5.43 (d, *J* = 11 Hz, 8-H), 5.73 (d, *J* = 17.2 Hz, 8-H), 5.82 (d, *J* = 17.2 Hz, 1H, 10-H), 6.68 (dd, *J* = 11 Hz, *J'* = 17.2 Hz, 1H, 9-H), 7.10 (dd, *J* = 11 Hz, *J'* = 17.2 Hz, 1H, 7-H), 7.54 (m, 2H, 4-H, 5-H), 7.87 (s, 1H, 2-H). – ¹³C-NMR: δ/ppm = 116.7 (dd, *J* = 166 Hz, *J'* = 155 Hz), 118.7 (dd, *J* = 165 Hz, *J'* = 155 Hz), (C-8, C-10), 121.8 (d, *J* = 166 Hz, C-6), 128.4 (dd, *J* = 165 Hz, *J'* = 5 Hz, C-4), 130.2 (ddd, *J* = 164 Hz, *J'* = *J''* = 6 Hz) (C-3), 132.0 (d, *J* = 160 Hz), 134.4 (d, *J* = 158 Hz) (C-7, C-9), 132.0 (m, C-2), 138.2 (m, C-5), 148.1 (m, C-1). – MS: *m/z* = 175 (9%) [M⁺], 158 (39%), 146 (46%), 128 (35%), 115 (91), 102 (31%), 91 (100%). C₁₀H₉NO₂ Ber.: C 68,56 H 5,18 N 7,99 (175,182) Gef.: C 68,19 H 5,43 N 7,73.

2-(3,8-Dimethyloctylsulfonyl)-1,4-divinylbenzol (3d)

Ausb. 2,61 g (78%), farbloses Öl. – IR (NaCl): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3080, 2960, 2920, 2860, 1620, 1455, 1312, 1130, 970, 915, 846. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0.82 (m, 9H, CH₃), 0.96–1.33 (m, 6H, CH₂), 1.35–1.78 (m, 4H, CH, β-CH₂), 3.10 (m, 2H, α-CH₂), 5.36 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H, 10-H), 5.46 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H, 8-H), 5.72 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, 10-H), 5.85 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H, 8-H), 6.72 (dd, *J* = 17.6 Hz, *J'* = 11.2 Hz, 9-H), 7.62 (m, 1H, 7-H), 7.58 (m, 2H, 3-H, 4-H), 8.02 (s, 1H, 6-H). – ¹³C-NMR: δ/ppm = 19.2, 22.6, 22.7 (CH₃), 24.4, 28.8, 36.5

(CH₂), 27.9, 31.8 (CH), 39.7 (CH₂), 53.7 (α-CH₂), 116.4, 119.4 (C-8, C-10), 127.6, 128.4, 130.9, 133.2, 134.9 (C-3, C-5, C-6, C-7, C-9), 136.2, 137.0, 137.7 (C-1, C-2, C-5). – MS: *m/z* = 334 (22%) [M⁺], 195 (100%), [M⁺ – C₁₀H₁₉].

C₂₀H₃₀O₂S Ber.: C 71,81 H 9,04 S 9,59 (334,5) Gef.: C 71,70 H 9,06 S 9,43.

2-[(4-*tert*-Butyl)phenyl]-5-(2,5-divinylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (3e)

Ausb. 1,48 g (45%) *Fp.* 118 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3040, 2960, 2920, 1605, 1484, 1108, 960, 895, 836. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1.33 (s, 9H, CH₃), 5.31 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H, 10-H), 5.46 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H, 8-H), 5.77 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H), 5.80 (d, *J* = 17.6 Hz, 1H) (8-H, 10-H), 6.72 (dd, *J* = 17.6 Hz, *J'* = 11.2 Hz, 9-H), 7.21 (m, 1H, 7-H), 7.50 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.62 (m, 2H, 3-H, 4-H), 7.95 (s, 1H, 6-H), 8.04 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 2'-H, 6'-H). – ¹³C-NMR: δ/ppm = 31.2 (3C, CH₃), 35.1 (C_q), 115.3, 117.2 (C-8, C-10), 121.1, 121.9 (C-1, C-1') 126.0, 126.8 (C-2', C-3', C-5', C-6'), 128.6, 129.2 (C-3, C-4), 131.3 (C-6), 133.8, 135.4 (C-7, C-9), 137.3, 137.9 (C-2, C-5), 155.3 (C-4'), 164.1, 164.6 (C-2, C-5, Oxadiazol). – MS (FD): *m/z* = 330 [M⁺]; GC-MS: *m/z* = 304 (37%) [M⁺ – C₂H₂], 303 (20%) [M⁺ – C₂H₃], 289 (100%) [M – C₂H₂ – CH₃].

C₂₂H₂₂N₂O Ber.: C 79,97 H 6,71 N 8,47 (330,418): Gef.: C 79,68 H 6,60 N 8,29.

2,5-Divinylpyridin (3f)

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wird Acetonitril als Lösungsmittel verwendet und statt Tri-*o*-tolylphosphin werden 806 mg (2 mmol) Aliquat 336 zugesetzt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Toluol/Ethylacetat (1/1) über Kieselgel filtriert. Ausb. 0,88 g (67%), farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 5.33 (dd, *J* = 11.2 Hz, *J'* = 0.6 Hz, 1H, 10-H), 5.45 (dd, *J* = 10.8 Hz, *J'* = 1.2 Hz, 1H, 8-H), 5.79 (dd, *J* = 17.0 Hz, *J'* = 0.6 Hz, 1H, 10-H), 6.17 (dd, *J* = 17.3 Hz, *J'* = 1.2 Hz, 1H, 8-H), 6.67 (dd, *J* = 17.4 Hz, *J'* = 10.8 Hz, 1H, 9-H), 6.79 (dd, *J* = 17.4 Hz, *J'* = 10.8 Hz, 1H, 7-H), 7.29 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, 3-H), 7.67 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J'* = 2.4 Hz, 1H, 4-H), 8.54 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, 6-H). – ¹³C-NMR: δ/ppm = 115.8, 118.1 (C-8, C-10), 120.9 (C-3), 131.9 (C-5), 133.1, 133.4 (C-7, C-9), 136.7 (C-4), 148.1 (C-6), 155.1 (C-2). – MS: *m/z* = 131 (100%) [M⁺], 104 (92 %), 78 (62%).

1-Brom-4-vinyl-2,5-dihexyloxybenzol (2g)

Ausb. 1,07 g (28%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3040, 2955, 2930, 1610, 1490, 1450, 1425, 1210, 1040, 905, 860. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0.9 (t, 6H, CH₃), 1.25–1.6 (m, 12H), 1.80 (m, β-CH₂), 3.94 (m, 4H, OCH₂), 5.25 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H, 8-H), 5.74 (d, *J* = 17.8 Hz, 1H, 8-H), 7.0 (m, 3H, 3-H, 6-H, 7-H). – MS: *m/z* = 384/382 (49%/48%), [M⁺], 300/298 (31%/31%) [M⁺ – C₆H₁₂], 216/214 (100%/99%) [M⁺ – 2C₆H₁₂].

C₂₀H₃₁O₂Br Ber.: C 62,65 H 8,15 (383,41) Gef.: C 62,87 H 7,79.

4-Acetoxy-2,5-divinylphenylacetat (3h)

Eine Lösung von 1,4 g (4 mmol) der Verbindung **1h** in 40 ml Acetonitril wird mit 1,01 g (0.01 mol) Triethylamin, 0,82 g (0,01 mol) Natriumacetat, 60 mg (0,26 mmol) Pd(OAc)₂, 180 mg (0,6 mmol) Tris-*o*-tolylphosphin und 1,02 g

(0,01 mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Anschließend wird der Autoklav mit Argon gespült, 30 bar Ethen aufgepreßt und 23 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen und Entspannen wird über Kieselgel filtriert, mit Acetonitril nachgewaschen, das Lösemittel abdestilliert und der Rückstand mit Toluol/Essigester (7/3) an Kieselgel chromatographiert und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 422 mg (42%), fast farblose Nadeln, *Fp.* 97 °C. – IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3010, 1705, 1600, 1405, 1363, 1212, 1150. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 2.36 (s, 6H, CH₃), 5.48 (d, *J* = 11 Hz, 2H, 8-H, 10-H), 5.73 (d, *J* = 18 Hz, 2 H, 8-H', 10-H'), 6.63 (dd, *J* = 18 Hz, *J'* = 11 Hz, 2H, 7-H, 9-H), 7.25 (s, 2H, 3-H, 6-H). – ¹³C-NMR: δ /ppm = 20.9 (CH₃), 117.1 (C-8, 10), 120.2 (C-3, 6), 129.4 (C-7, 9), 130.7 (C-2, 5), 145.7 (C-1, 4), 169.1 (C=O). – MS: *m/z* = 246 (3%) [M⁺], 205 (8%) [M⁺ – C₂H₂O], 162 (100) [M⁺ – 2C₂H₂O], 134 (8%) [M⁺ – 2C₂H₂O – CO], 132 (8%) [M⁺ – 2C₂H₂O – HCO], 91 (14%) [C₇H₇⁺].

C₁₄H₁₄O₄ Ber.: C 58,53 H 5,73
(246,27) Gef.: C 58,86 H 5,91.

1,4-Dipropoxy-2,5-divinylbenzol (3i)

Fp. 65 °C, farblose Kristalle, Ausb. 2,36 g (96%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3040, 2950, 2925, 2865, 1610, 1492, 1460, 1425, 1205, 1040, 1022, 910, 863. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 1.06 (t, *J* = 8 Hz, 6H, CH₃), 1.84 (sex, *J* = 8 Hz, 4H, β-CH₂), 3.94 (t, *J* = 8 Hz, 4H, OCH₂), 5.26 (dd, *J* = 11.2 Hz, *J'* = 1.5 Hz, 2H, 8-H, 10-H), 5.75 (dd, *J* = 17.8 Hz, *J'* = 1.5 Hz, 2H, 8-H', 10-H'), 7.01 (s, 2H, 3-H, 6-H), 7.07 (dd, *J* = 17.8 Hz, *J'* = 11.2 Hz, 2H, 7-H, 9-H). – ¹³C-NMR: δ /ppm = 10.8 (CH₃), 22.9 (β-CH₂), 70.9 (OCH₂), 110.6, 114.0 (C-8, C-10, C-3, C-5), 134.6 (C-2, C-5), 150.7 (C-1, C-4). – MS: *m/z* = 246 (63%) [M⁺], 204 (13%) [M⁺ – C₃H₆], 162 (100%) [M⁺ – 2C₃H₆], 136 (6%) [M⁺ – 2C₃H₆ – C₂H₂], 133 (15%), [M⁺ – 2C₃H₆ – CHO].

C₁₆H₂₂O₂ Ber.: C 78,01 H 9,00
(246,35) Gef.: C 78,35 H 8,77.

Literatur

- [1] a) S. D. Ross, M. Markarian, H. H. Young, jr., M. Nazzewski, J. Am. Chem. Soc. **1950**, 72, 1133; b) M. Lukin, B. B. Carson, J. Org. Chem. **1958**, 23, 1007; c) G. Drefahl, G. Plötner, F. Rudolph, Chem. Ber. **1960**, 93, 998
- [2] a) T. Schrievers, U. H. Brinker, Synthesis **1988**, 330, b) C. F. Wilcox, E. N. Farley, J. Am. Chem. Soc. **1983**, 105, 7191; c) K. L. Platt, F. Setiabuti, J. Chem. Soc., Perkin Trans I **1992**, 2005
- [3] a) M. E. Krolski, A. F. Renaldo, D. E. Rudisill, J. K. Stille, J. Org. Chem. **1988**, 53, 1170; b) M. Takeuchi, T. Tuhiji, J. Nishimura, J. Org. Chem. **1993**, 58, 7388; c) Z. Peng, M. E. Galvin, Chem. Mater. **1998**, 10, 1785
- [4] a) R. F. Heck in Org. Reactions (W. G. Dauben Ed.) **1982**, 27, 345; b) W. Heitz, W. Brüggling, L. Freund, M. Gailberger, A. Greiner, H. Jung, U. Kampschulte, N. Nießner, F. Osan, H.-W. Schmidt, M. Wicker, Makromol. Chem. **1988**, 189, 119
- [5] a) H. Martelock, A. Greiner, W. Heitz, Makromol. Chem. **1991**, 192, 967; b) A. Greiner, B. Bolle, P. Hesemann, J. M. Oberski, R. Sander, Macromol. Chem. Phys. **1996**, 197, 113
- [6] a) M. J. Marsella, D.-K. Fu, T. M. Swager, Adv. Mater. **1995**, 7, 145; b) J. Tian, C.-V. Wu, M. E. Thompson, J. C. Sturm, R. A. Register, M. J. Marsella, T. M. Swager, Adv. Mater. **1995**, 7, 395
- [7] D. Schwöppe, H. Meier, unveröffentlicht
- [8] B. M. Kuindzhi, M. A. Zepalova-Parinskaya, L. A. Matyushenko-Ugoltseva, I. D. Pavlova-Kravtsova, A. K. Va'lkova, I. V. Zaitseva, L. N. Nikolenko, A. B. Pashkov, Sci. Res. Inst. of Plastics, FR 1525475, **1967**, Chem. Abstr. **1969**, 71, 101715h
- [9] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, Synlett **1996**, 1091
- [10] a) A. J. Swager, Y. Wang, D. D. Gebler, T. M. Swager, USP 96–23071, Chem. Abstr. **1998**, 128, 167848; b) Z. Peng, A. Gharavi, L. Yu, Polymer Prepr. **1996**, 37 (2), 380; c) Z. Peng, Z. Bao, M. E. Galvin, Adv. Mater. **1998**, 10, 680
- [11] D. E. Pearson, W. E. Stamper, B. R. Suthers, J. Org. Chem. **1963**, 28, 3147
- [12] R. O'Dell, Tetrahedron Lett. **1995**, 36, 5723
- [13] Ch. Weder, M. S. Wrighton, Macromolecules **1996**, 29, 5163
- [14] H. Schulz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1882**, 15, 665
- [15] S. Smiles, D. T. Gibson, J. Chem. Soc. **1924**, 125, 179
- [16] N. Ishizaka, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1914**, 47, 2454

Korrespondenzanschrift:

Dr. Heiner Detert
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität
Duisbergweg 10–14
D-55099 Mainz
Fax: Internat. code (0) 6131–39–5396
e-mail: deted000@mail.uni-mainz.de