

RICHARD KUHN und BERNHARD SCHULZ

Über Kumulene, XXI¹⁾

Über *cis-trans*-isomere Butatrien-Kohlenwasserstoffe

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 9. April 1965)

Die *cis*- und *trans*-Form des 1,4-Di-tert.-butyl-1,4-diphenyl-butatriens ließen sich durch Säulenchromatographie in reiner Form gewinnen. Die *cis*-Verbindung schmilzt höher als die *trans*-Verbindung und zeigt einen *cis*-peak. Bei UV-Belichtung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen *cis*-Form (1) und *trans*-Form (2) ein. Die Quantenausbeute der Lichtreaktion entspricht derjenigen beim System *cis*-Stilben \rightleftharpoons *trans*-Stilben. Die Hydrierung der Triene mit Raney-Nickel oder Palladium verläuft bei Raumtemperatur unter Aufnahme von etwa 2 Moläquiv. H₂ uneinheitlich, während 1 Moläquiv. Brom glatt addiert wird. Natrium (1 Atom) wird unter Bildung eines paramagnetischen, tief violetten Radikal-Anions angelagert.

Die theoretische Voraussage von *J. H. van't Hoff* über die Existenz *cis-trans*-isomerer Butatriene ist bisher erst an zwei Beispielen verwirklicht worden. Es handelte sich um farbige Dinitroverbindungen²⁾, die so lichtempfindlich waren, daß die chromatographische Reindarstellung der Isomeren nur in der Dunkelkammer gelang. Man durfte erwarten, daß durch sterisch wirksame Substituenten eine so weitgehende Stabilisierung erreichbar sein würde, daß auch farblose, lichtbeständige *cis-trans*-isomere Butatrien-Kohlenwasserstoffe erhältlich wären.

In letzter Zeit konnten verschiedene Verbindungs-Typen dadurch erstmals präparativ dargestellt werden, daß man eine tert.-Butylgruppe an Stelle von Methyl oder n-Alkyl einführt. Beispiele hierfür sind die Thionurethane und Dithiourethan-S-oxide³⁾, die Cyansäureester sterisch gehinderter Phenole⁴⁾, die Valenzisomeren des mit tert.-Butylgruppen substituierten Benzols (Dewar- und Ladenburg-Formel)⁵⁾, die Octa- und Deca-acetylene mit tert.-Butyl-Endgruppen⁶⁾ sowie stabile Primärozonide mit tert.-Butylgruppen⁷⁾.

1) XX. Mitteil.: *R. Kuhn* und *D. Rewicki*, Chem. Ber. **98**, 2611 (1965).

2) *cis*- und *trans*-Bis-(2-nitro-biphenylen)-butatrien: *R. Kuhn* und *K. L. Scholler*, Chem. Ber. **87**, 598 (1954); *cis*- und *trans*-1,4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,4-diphenyl-butatrien: *R. Kuhn* und *D. Blum*, Chem. Ber. **92**, 1483 (1959).

3) *W. Walter* und *K.-D. Bode*, Liebigs Ann. Chem. **681**, 64 (1965).

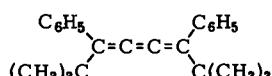
4) *R. Stroh* und *H. Gerber*, Angew. Chem. **72**, 1000 (1960); s. auch *E. Grigat* und *P. Pütter*, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).

5) *E. E. van Tamelen* und *S. P. Pappas*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3789 (1962); *H. G. Viehe*, *R. Merényi*, *J. F. M. Oth*, *J. R. Senders* und *P. Valange*, Angew. Chem. **76**, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 755 (1964); *E. M. Arnett* und *J. M. Bollinger*, Tetrahedron Letters [London] Nr. **50**, 3803 (1964).

6) *E. R. H. Jones*, *H. Lee* und *M. C. Whiting*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3483.

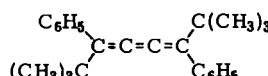
7) *R. Criegee* und *G. Schröder*, Chem. Ber. **93**, 689 (1960); *G. Schröder*, ebenda **95**, 733 (1962); *R. Kuhn* und *B. Schulz*, ebenda **96**, 3204 (1963).

Uns schien das von *Bohlmann* und *Kieslich*⁸⁾ erstmals dargestellte 1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butatrien (Schmp. 105°; Gemisch von 1 und 2) für eine Auftrennung in die reine *cis*- und *trans*-Form geeignet zu sein. Das als Vorstufe dienende 1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butindiol-(1.4) fiel in zwei stereoisomeren Formen (3 und 4; *meso*- und *racem*-Form; Zuordnung ungewiß) bei der Reaktion von tert.-Butyl-phenyl-keton mit Acetylen-bis-magnesiumbromid an. Bereits *Jasiobedzki*^{9,10)} hatte beide Formen (Schmp. 140 und 177°) isoliert und aus jedem der Diole zwei stereoisomere 1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butatriene vom Schmp. 105° bzw. 124.5–125° erhalten. *Jasiobedzki* versuchte, die beiden Isomeren durch fraktionierte Kristallisation zu trennen⁹⁾. Er erzielte aber auf diese Weise nur eine starke Anreicherung der *trans*-Form. Wir gingen zur Säulenchromatographie über, die schon bei früheren *cis-trans*-Trennungen²⁾ erfolgreich gewesen war. Dadurch konnten wir das *cis*- und *trans*-Butatrien (1 und 2) erstmals in reiner Form gewinnen. Auffallenderweise schmilzt das *cis*-Isomere (Schmp. 142–143°) höher als das *trans*-Isomere (Schmp. 127–128°). (Ge-wöhnlich schmelzen *cis*-Isomere niedriger als die *trans*-Isomeren¹¹⁾.) Offensichtlich



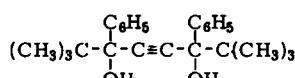
1

Schmp. 142-143°

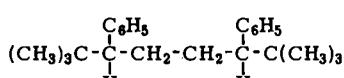
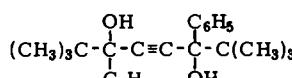


5

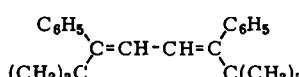
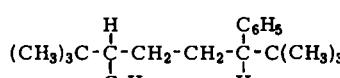
Schmp. 127-128°



1



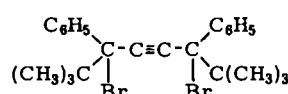
1



1



82



8b

⁸⁾ F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem. Ber. 88, 1211 (1955).

9) W. Jasiobedzki, Roczniki Chem. 33, 321 (1959).

10) W. Jasiobedzki, Roczniki Chem. 33, 337 (1959).

11) E. L. Eliel, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill Book Company, Inc., Chapter 12, New York 1962.

wird dies bedingt durch die raumerfüllenden tert.-Buylreste. Eine Mischung von 40% 1 und 60% 2 schmilzt wie das Ausgangsmaterial bei 105°.

Das von *Jasiobedzki*^{9,10)} beschriebene *trans*-Butatrien (Schmp. 124.5–125°) ist nicht ganz reines 2, das bei 105° schmelzende Isomere, dem er — wegen des niedrigeren Schmelzpunktes — die *cis*-Konfiguration zuschrieb, ist eine Mischung von 1 und 2.

Ein Gemisch aus 39.5% *cis*- (1) und 60.5% *trans*-Butatrien (2) steht im photochemischen Gleichgewicht und fällt in dieser Zusammensetzung auch bei der Synthese an. Man ersieht dies aus einem Vergleich der von *Jasiobedzki* angegebenen mit den hier erhaltenen IR- und UV-Spektren. Die Unterschiede der IR-Spektren liegen bei 750, 900–960, 1100 und 1572/cm. Das bei der Synthese anfallende Trien zeigt, genau wie *Jasiobedzkis* „*cis*“-Butatrien, eine Überlagerung der IR-Spektren von 1 und 2.

Tab. 1. Unterschiede in den IR-Spektren
der isomeren 1,4-Di-tert.-butyl-1,4-diphenyl-butatriene (1 und 2)

Banden (cm ⁻¹)	1 (Schmp. 142–143°)	2 (Schmp. 127–128°)	1 + 2 (Schmp. 105°)
750	sehr stark	—	stark
905	stark	—	Schulter
910	—	sehr stark	stark
913	stark	—	Schulter
934	sehr stark	sehr schwach	stark
955	—	sehr stark	stark
1100	stark	—	schwach
1572	stark	sehr schwach	schwach

Aus den NMR-Spektren folgt, daß 1 und 2 sterisch rein waren, denn die aliphatischen Protonen zeigen nur ein scharfes Signal, das für 1 bei 1.32 δ (ppm) und für 2 bei 1.20 δ (ppm) liegt. Auch aufgrund der IR- und UV-Spektren liegen die Butatriene 1 und 2 in sterisch reiner Form vor. In keinem der IR-Spektren von 1 und 2 (weder in KBr noch in CCl₄-Lösung) ist die charakteristische „Butatrienbande“ bei 2032/cm zu erkennen. Bei symmetrischen Butatrienen, die kein Dipolmoment besitzen, ist diese Bande allerdings auch nicht zu erwarten; sie könnte aber beim *cis*-Butatrien 1 in Erscheinung treten, denn dieses sollte ein kleines Dipolmoment haben¹²⁾. Dipolmessungen, die Herr Prof. Dr. C. J. F. Böttcher durchführte, zeigten keinen meßbaren Unterschied zwischen 1 und 2. Damit schied eine Zuordnung durch Dipolmessungen, wie sie bei den *cis-trans*-isomeren 1,4-Bis-[*m*-nitro-phenyl]-1,4-diphenyl-butatrienen von R. Kuhn und D. Blum möglich war¹³⁾, aus.

STERISCHE ZUORDNUNG DER BUTATRIENE

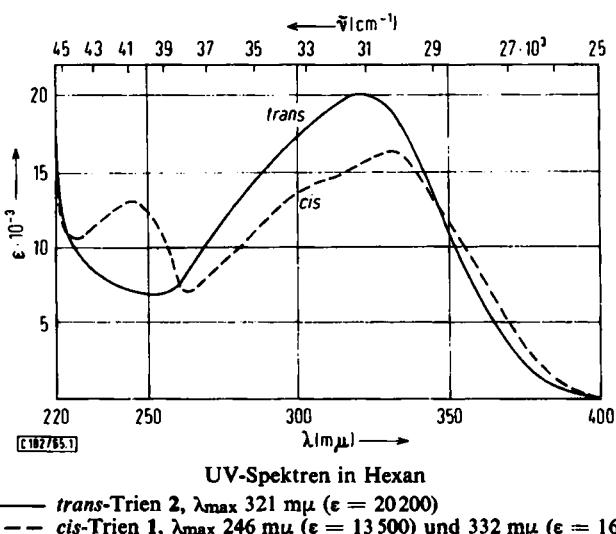
Die fünf folgenden Argumente führen zu übereinstimmenden Schlußfolgerungen:

1. Das *cis*-Butatrien 1 zeigt bei 246 mμ einen *cis*-peak (Abbild.). Bisher war bei *cis-trans*-isomeren Butatrienen kein *cis*-peak und in den UV-Spektren überhaupt kein

¹²⁾ Vgl. W. Otting, Chem. Ber. 87, 611 (1954); R. Kuhn und H. Fischer, Chem. Ber. 92, 1849 (1959).

¹³⁾ C. J. F. Böttcher, C. Altona und H. F. van Woerden, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 5 (1961).

Unterschied gefunden worden²⁾. Nach Zechmeister¹⁴⁾ entspricht der *cis-peak* in einem Polyensystem einer Ladungsverschiebung (Polarisation) von den Enden zur Mitte des konjuguierten Systems, die nur in der *cis*-Verbindung ein endliches resultierendes Dipolmoment (senkrecht zur Polyenkette) hervorbringt. Der *cis-peak* ist demnach als erster Oberton (λ_2) der Grundschwingung (λ_1) auffassbar. Dale¹⁵⁾ hat nun gezeigt, daß bei einem symmetrischen konjuguierten Polyensystem die Lage des ersten Overtone (λ_2) mit der Lage der Grundschwingung (λ_1) des entsprechenden *halbierten* Polyensystems angenähert übereinstimmt. Einem 1,4-Diaryl-butatrien liegt ein konjuguiertes 1,4-Diaryl-butadiensystem mit verkürzter zentraler Bindung und zwei sp-hybridisierten zentralen C-Atomen zugrunde¹⁶⁾. (Das π -Elektronensystem der zentralen Doppelbindung des Triens steht senkrecht auf dem durchkonjuguierten π -Elektronensystem der anderen Doppelbindungen und nimmt an der Konjugation direkt nicht teil.) Bei der Halbierung eines *derartigen* 1,4-Diaryl-butadiensystems entsteht ein Aryläthylensystem mit einem sp-hybridisierten C-Atom am Ende. Nach der HMO-Theorie¹⁷⁾ ist ein *solches* Aryläthylensystem angenähert äquivalent mit einem 1,4-Diaryl-butadien. Das von uns gemessene Absorptionsmaximum ($\lambda_{\max,1}$) des 1,4-Diterti.-butyl-1,4-diphenyl-butadiens (7) liegt bei ca. 250 m μ und stimmt mit $\lambda_{\max,2}$ (*cis-peak*) des Triens 1 bei 246 m μ gut überein.



Bei den bisher bekannten *cis-trans*-isomeren Butatrienen²⁾ war das Konjugationsystem der *cis*- und der *trans*-Verbindung weitgehend identisch und unterschied sich auch nicht wesentlich von dem der unsubstituierten Tetraaryl-butatriene, denn die

¹⁴⁾ L. Zechmeister, *Cis-trans-Isomeric Carotenoids, Vitamins A, and Arylpolyenes*, S. 25ff., Springer-Verlag, Wien 1962.

¹⁵⁾ J. Dale, *Acta chem. scand.* 8, 1235 (1954); 11, 265 (1957).

¹⁶⁾ „The Chemistry of alkenes“ edited by Saul Patai, S. 1131, Interscience Publishers a division of John Wiley and Sons, London - New York - Sydney 1964.

¹⁷⁾ Vgl. A. Streitwieser, „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists“, S. 103, 110, 119, John Wiley and Sons, New York 1961.

m-ständigen Nitrogruppen haben nur einen geringen Einfluß auf die UV-Absorption (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Einfluß von *m*-Nitro-Substituenten auf die Lage der Absorptionsmaxima bei Tetraaryl-butatrienen¹⁸⁾

-butatrien	λ_{max}
Tetraphenyl-	420 m μ
1.4.4-Triphenyl-1-[<i>m</i> -nitro-phenyl]-	420 m μ
1.4-Diphenyl-1.4-bis-[<i>m</i> -nitro-phenyl]-	426 m μ
Bis-[biphenylen]-	483 m μ
Bis-[2-nitro-biphenylen]-	491 m μ

Bei den Butatrienen **1** und **2** können nur die beiden Phenylreste über die Kumulenketten in Resonanz treten (die tert.-Butylgruppen liefern keinen Beitrag). Da bei *cis*-Stellung der Phenylreste das Übergangsmoment senkrecht zur Kette einen endlichen Wert besitzt (wie bei *cis*-Polyenen), bei *trans*-Stellung aber Null ist, tritt bei der *cis*-Form **1** ein *cis*-peak auf.

Diese Vorstellungen können das Auftreten des *cis-peaks* bei dem Butatrien **1** erklären.

2. Der Extinktionskoeffizient des längstwelligen Absorptionsmaximums des *cis*-Butatriens **1** ($\epsilon_{332} = 16\,300$) ist kleiner als der des *trans*-Butatriens **2** ($\epsilon = 20\,200$). Bei allen *cis-trans*-Paaren des Äthylen- und Polyentyps, auch beim Azobenzol, zeigt das *cis*-Isomere den kleineren Extinktionskoeffizienten^{11,19)}. Dies stützt die vorgenommene Zuordnung.

3. Die von *D. Schulte-Frohlinde* gemessene Quantenausbeute (0.32 für die *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung in n-Hexan) ist ein weiteres wichtiges Indiz. Denn die *cis* \rightarrow *trans*-Quantenausbeute für Stilben in n-Hexan beträgt ebenfalls 0.32²⁰⁾, und sie liegt für die meisten untersuchten *cis-trans*-Isomeren nahe bei 0.3. Die Quantenausbeute der *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung (**2** \rightarrow **1**) beträgt 0.20 (alle Werte für 313 m μ in n-Hexan).

4. Das *cis*-Butatrien **1** absorbiert längerwellig als das *trans*-Butatrien **2** (Abbildung S. 3221). Im allgemeinen liegt aber bei *cis-trans*-isomeren Kohlenwasserstoffen das Absorptionsmaximum der *cis*-Form kürzerwellig. Das wird dadurch erklärt, daß in der *trans*-Form ein längeres Chromophorsystem vorliegt. Um die Größe des Effektes (10–15 m μ) zu erklären, nimmt man überdies an, daß auch die sterische Hinderung, die in der *cis*-Form im allgemeinen größer ist, eine koplanare Einstellung der resonanzfähigen Substituenten erschwert und dadurch die Maxima nach kürzeren Wellen verschiebt^{11,19)}. An Stuart-Briegleb-Modellen der Butatriene **1** und **2** sieht man jedoch, daß hier die koplanare Einstellung der resonanzfähigen Phenylringe in der *trans*-Form eher stärker behindert ist als in der *cis*-Form. In der *trans*-Form ist nämlich jeder der zwei Phenylringe von beiden raumerfüllenden tert.-Butylresten umgeben (die Wirkung der tert.-Butylgruppe an C-1 reicht bis zum Phenylrest an C-4 und umgekehrt). In der

18) I. c.¹⁶⁾, S. 1090 und 1091.

19) E. A. Braude und F. C. Nachod, Determination of Organic Structures by Physical Methods, S. 170, Academic Press Inc., New York 1955.

20) H. Stegemayer, J. physic. Chem. **66**, 2555 (1962).

cis-Form liegen die Phenylreste auf einer Seite und behindern sich gegenseitig weniger. Sind diese Annahmen richtig, so erklären sie die anomale Lage der Absorptionsmaxima.

5. Das Adsorptionsverhalten der Isomeren an Aluminiumoxid (die *trans*-Form **2** läuft schneller als die *cis*-Form **1**) stimmt mit dem der sterisch eindeutig (auf Grund der Dipolmomente) zugeordneten nitro-substituierten Butatriene^{2,13)} überein. Auch bei den letzteren und beim Azobenzol wandert die *trans*-Form schneller und läuft der *cis*-Form bei der Säulenchromatographie voraus.

ISOMERISIERUNG

Die *thermische Stabilität* der Butatriene **1** und **2** ist unerwartet groß. KBr-Preßlinge von **1** und **2** wurden 2 Tage bei 110° aufbewahrt und zeigten danach keinerlei Veränderung in den IR-Spektren. (Bei den Dinitro-tetraphenyl-butatrienen wurde rasche thermische *cis* → *trans*-Umlagerung beobachtet²⁾.)

Je 100 ccm $4 \cdot 10^{-5}$ m ätherische Lösungen von **1** und **2** waren nach Zugabe von ca. 1 mg *Jod* auch bei strengem Ausschluß von Tageslicht nach 1–2 Stdn. zum Gleichgewicht (40% *cis*-, 60% *trans*-Form) isomerisiert. Im Tageslicht bei zusätzlicher Belichtung mit einer 75-Watt-Lampe (Entfernung ca. 30 cm) war das Gleichgewicht nach 4½ Stdn. erreicht. Nach 1 Stde. war die Einstellung des Gleichgewichts noch nicht vollständig.

Bei UV-Belichtung (313 mμ) in n-Hexan war das Gleichgewicht unter den bei Messung der Quantenausbeuten eingehaltenen Bedingungen nach 7–8 Minuten erreicht.

UMSETZUNGEN

Bei oxydativen Abbauversuchen wurden aus **1 + 2** nur Benzoesäure und tert.-Butylphenyl-keton in geringen Ausbeuten gefaßt. Das Butatriengemisch (**1 + 2**) addiert Brom überraschend glatt^{9,10)}. Das entstehende Dibromid (**8a** oder **8b**) reagiert schon bei Raumtemperatur mit Silbernitrat in Methanol unter quantitativer AgBr-Abscheidung und bildet mit Methanol bzw. Äthanol die Dimethoxy- bzw. Diäthoxyverbindungen, die sich von **3** und **4** ableiten. (Weitere Reaktionen s. Versuchsteil.) Das aus Tetraphenyl-butatrien und Brom nur schwierig (mit Benzoylperoxyd-Zusatz) zu erhaltende 2,3-Dibrom-1,1,4,4-tetraphenyl-butadien²¹⁾ setzt sich mit Silbernitrat erst beim Kochen sehr langsam um und kann aus Methanol ohne Veränderung umkristallisiert werden. *Jasiobedzki*¹⁰⁾ sprach dem Dibromid aufgrund des UV-Spektrums (Endabsorption etwa ab 310 mμ) die 2,3-Struktur **8a** zu und erklärte die Reaktivität der Bromatome mit Einflüssen der raumerfüllenden Substituenten. Man kann aber die 1,4-Struktur **8b** vorläufig nicht ausschließen. Es wurde auch von uns nur *ein* Dibromid¹⁰⁾ gefunden. Im Falle **8a** wäre theoretisch mit 3 Stereoisomeren und im Falle **8b** mit 2 Stereoisomeren (*meso* und *racem*) zu rechnen. Die *meso*- und *racem*-Formen der Butindiole **3** und **4** sowie die entsprechenden Methyl- und Äthyläther sind bekannt^{9,10)}. Das Dibromid läßt sich auch aus den Diolen **3** und **4** mit Phosphor-

²¹⁾ J. Wolinski, Roczniki Chem. **31**, 1189 (1957).

tribromid in Benzol^{9,10)} oder in Eisessig/Tetrachlorkohlenstoff (1:1)²²⁾ mit schlechten Ausbeuten gewinnen.

Die Hydrierung von 1 + 2 verläuft bei Raumtemperatur nicht einheitlich; es wurden nur ca. 2 Moläquiv. H₂ aufgenommen, und man erhielt in sehr geringen Mengen das höherschmelzende 1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butadien (7). Erst eine Hydrierung bei 75°, wobei die Lösung des Butatriens (1 + 2) langsam zu viel Pd/BaSO₄-Katalysator²³⁾ zugetropft wurde, führte glatt zu den beiden stereoisomeren 2.2.7.7-Tetramethyl-3.6-diphenyl-octanen (5 und 6; sterische Zuordnung ungewiß).

Viel besser als durch Partialhydrierung der Butatriene (1 + 2) läßt sich das höherschmelzende 1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butadien (7) (Schmp. 198°) aus den beiden Diolen 3 und 4 durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure in Aceton gewinnen. Eine niedriger schmelzende Form des Butadiens 7 (Schmp. 125 – 130°) wurde aus dem tiefer schmelzenden Diol (Schmp. 140°) mit Lithiumalanat in Dioxan erhalten; das höherschmelzende Diol blieb unter denselben Bedingungen unverändert. Offensichtlich stellen die isolierten Butadiene *cis-trans*-isomere Formen von 7 dar.

Bemerkenswert erscheint, daß der große Unterschied der Absorptionsbanden, den man beim Vergleich von Tetraphenyl- mit Di-tert.-butyl-diphenyl-Verbindungen feststellt, nahezu unabhängig davon ist, ob es sich um Butatriene oder um Butadiene handelt:

	Tetraphenyl-	1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-			Δ
	Schmp.	λ_{\max}	Schmp.	λ_{\max}	
-butatriene	237°	420 m μ	142 – 143° 127 – 128°	332 m μ 321 m μ	88 m μ 99 m μ
-butadiene	196°	345 m μ	125 – 130° 198°	253 m μ 247 m μ	92 m μ 98 m μ

Aufrichtigen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. C. J. F. Böttcher, Leiden (Holland), für die Dipolmessungen, Herrn Dr. D. Schulte-Frohlinde und Herrn Dr. H. Güsten, Karlsruhe, für die Bestimmung der Quantenausbeuten, Herrn Dr. A. Mannschreck für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. W. Otting für die IR-Messungen und Herrn Doz. Dr. Herbert Fischer für viele Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden im Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi bestimmt. Die UV-Spektren wurden mit einem Cary 14 Recording-Spektralphotometer, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer IR-Spektralphotometer Modell 21 und die NMR-Spektren mit einem Varian A 60-Gerät mit Tetramethylsilan als internem Standard gemessen.

1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butatrien (*cis-trans*-Gemisch, 1 und 2): Der Kohlenwasserstoff wurde aus beiden Diolen, 3 und 4, mit PBr₃ in Pyridin⁸⁾ dargestellt. Schmp. 105°. Ausb. ca. 30%.

C₂₄H₂₈ (316.5) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 91.05 H 8.61

²²⁾ Vgl. Hisaya Tani und Fumio Toda, Bull. chem. Soc. Japan 37, 470 (1964).

²³⁾ R. Kuhn und H. J. Haas, Angew. Chem. 67, 785 (1955).

Gef. Mol.-Gew. 310 (in Benzol, Osmometer Mechrolab). Mikrohydrierung mit PtO₂ in Eisessig: Aufnahme von 9 Moläquivv. H₂.

1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butatrien aus dem Dibromid 8¹⁰

a) mit NaJ: 200 mg *Dibromid 8* werden in 100 ccm Acetonitril gelöst und mit zwei Spatelspitzen trockenem NaJ versetzt (Jodausscheidung). Nach 48 Stdn. wird mit Wasser und etwas schwefliger Säure versetzt, abgesaugt, gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. 80 mg, Schmp. 105°. λ_{max} 323 m μ (Äther).

Gef. C 90.86 H 8.78

b) mit Zinkstaub: 285 mg *Dibromid 8* werden in Äther gelöst und unter Rühren mit durch verd. Schwefelsäure aktiviertem Zinkstaub unter Rückfluß gekocht. Ausb. 110 mg, Schmp. 105–107° (entspr. *cis-trans*-Gleichgewicht).

c) mit LiAlH₄: 500 mg *Dibromid 8* werden in 50 ccm absol. Äther gelöst und mit zwei Spatelspitzen LiAlH₄ versetzt. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Schmp. 106° (auch im IR-Spektrum dem *cis-trans*-Gleichgewicht entsprechend).

d) mit Aluminiumamalgam: 500 mg *Dibromid 8* werden in ca. 60 ccm THF gelöst und mit zwei Spatelspitzen Aluminiumamalgam versetzt. Man röhrt 2 Stdn. bei Raumtemperatur unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser. Aus Methanol Nadeln vom Schmp. 105–106°. λ_{max} 243, 323 m μ (ϵ = 9300, 17500), in Äther.

Gef. C 91.44 H 8.88

Trennung von cis- und trans-1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butatrien: In ein Glasrohr (Durchmesser 4 cm) mit Glasschliffhahn (unten) und NS 45 (oben) wurde *Aluminiumoxid* (E. Merck, standardisiert nach Brockmann) mit Benzin (50–60°) eingeschlämmt, bis eine Säule von ca. 110 cm Länge entstand. Dann wurden 10 g *Trien vom Schmp. 105° (1 + 2)* in Benzin (50–60°) gelöst und auf die Säule aufgetragen. Es wurde mit Benzin (50–60°) entwickelt. Folgende Fraktionen (je ca. 1 l) wurden aufgefangen, eingedampft und aus Methanol umkristallisiert. Sie schmolzen: Nr. 1 bei 126–128°, Nr. 2–5 bei 128–129°, Nr. 6 bei 106–107°, Nr. 7 bei 140–142°, Nr. 8–11 bei 143°. Die Fraktionen 1–5 wurden vereinigt und dreimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.7 g *trans-Triens 2* vom Schmp. 127–128°. Die Fraktionen 7–11 wurden vereinigt und dreimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.25 g *cis-Triens 1* vom Schmp. 142–143°.

C₂₄H₂₈ (316.5) Ber. C 91.08 H 8.92

trans-Triens 2: Gef. C 91.15 H 8.70, *cis-Triens 1:* Gef. C 91.03 H 8.65

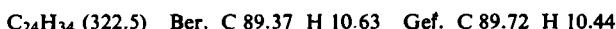
NMR-Spektrum	Zahl der Protonen	
	Ber.	Gef.
1: Singulett bei δ = 1.32 (ppm)	18	17.5
Multiplett bei δ = 7.2 (ppm)	10	10
2: Singulett bei δ = 1.20 (ppm)	18	17.5
Multiplett bei δ = 7.3 (ppm)	10	10

1.4-Di-tert.-butyl-1.4-diphenyl-butane (5 und 6): 2.4 g *Butatrien 1 + 2* (Schmp. 105°) wurden in ca. 30 ccm absol. Dioxan gelöst und bei 75° in 265 Min. zu einer mit Wasserstoff geschüttelten Aufschämmung von 7 g Pd/BaSO₄²³) in ca. 20 ccm absol. Dioxan getropft. Aufnahme 3 Moläquivv. H₂. Schmp. 96–104°. Mol.-Gew. 307 (in Benzol, Osmometer Mechrolab). Nochmals aus viel Äthanol: 350 mg vom Schmp. 105–106°.

C₂₄H₃₄ (322.5) Ber. C 89.37 H 10.63 Gef. C 89.18 H 10.29

NMR-Spektrum	Zahl der Protonen Ber.	Zahl der Protonen Gef.
Singulett bei $\delta = 0.4$ (ppm)	18	18.9
Dublett bei $\delta = 1.5$ (ppm)	4	4.0
Triplet bei $\delta = 2.15$ (ppm)	2	1.8
Multiplett bei $\delta = 7.1$ (ppm)	10	10.0

Die Mutterlaugen von beiden Kristallisationen wurden gemeinsam eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. 900 mg mit Schmp. 65–95°. Aus der Mutterlauge dieser Kristallisation wurden durch Eindunstenlassen 250 mg Nadeln vom Schmp. 63–65° gewonnen.



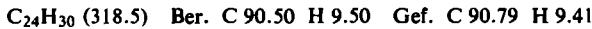
NMR-Spektrum	Zahl der Protonen Ber.	Zahl der Protonen Gef.
Singulett bei $\delta = 0.7$ (ppm)	18	18.9
Triplet bei $\delta = 1.4$ (ppm)	4	4.0
Triplet bei $\delta = 2.2$ (ppm)	2	1.9
Multiplett bei $\delta = 7.1$ (ppm)	10	10.0

2.2.7.7-Tetramethyl-3,6-dicyclohexyl-octan: 340 mg **Butatrien 1 + 2** (Schmp. 105°) wurden in 25 ccm Eisessig mit PtO_2 hydriert. Aufnahme von 9 Moläquiv. H_2 . Aus Äthanol ca. 90 mg vom Schmp. 107–109°

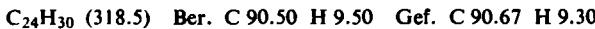


1,4-Di-tert.-butyl-1,4-diphenyl-butadiene (7)

a) 2.3 g **Butatrien 1 + 2** wurden in ca. 100 ccm absol. Tetrahydrofuran bei ca. 20° mit 0.6 g vorhydriertem PdO hydriert, wobei etwa 2 Moläquiv. H_2 aufgenommen wurden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol 76 mg Nadeln 7 vom Schmp. 198° (Mischprobe).



b) 1.1 g **Diol 3** oder **4** (Schmp. 140 oder 178°) wurden in Aceton gelöst und mit konz. *Jodwasserstoffsäure* ($d = 2.0$) 30 Min. gekocht. Es wurde mit verd. NaHSO_3 -Lösung versetzt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Benzin (50–60°) ca. 200 mg Nadeln 7 vom Schmp. 198°. $\lambda_{\max} 247 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 24900$), in Äther.



Mol.-Gew. 335 (in Benzol, Osmometer Mechrolab)

NMR-Spektrum	Zahl der Protonen Ber.	Zahl der Protonen Gef.
Singulett bei $\delta = 0.9$ (ppm)	10	10
Singulett bei $\delta = 5.6$ (ppm)	2	1.9
Multiplett bei $\delta = 7.1$ (ppm)	18	18.9

c) 2 g **Diol vom Schmp. 140°** wurden in trockenem Dioxan gelöst und zu einer Aufschämmung von ca. 1 g LiAlH_4 in siedendem Dioxan unter Röhren zugetropft²⁴⁾. Es wurde bei Siedetemperatur 3–4 Stdn. gerührt. Nach Zersetzen mit Essigester, dann mit 2*n* H_2SO_4 ,

24) Vgl. P. Nayler und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1954, 4006; E. B. Bates, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, ebenda 1954, 1854.

wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde gewaschen und i. Vak. eingedampft. Aus Methanol 1.25 g 7 vom Schmp. 125–130°. λ_{\max} 253 m μ ($\epsilon = 23\,100$), in Äther.

$C_{24}H_{30}$ (318.5) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 90.20 H 9.22

Mol.-Gew. 324 (in Benzol, Mechrolab)

Das Diol vom Schmp. 178° lieferte auffallenderweise unter den gleichen Bedingungen mit LiAlH₄/Dioxan kein Butadien. Aus 2 g Diol wurden 1.2 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen.

*Addition von Natrium*²⁵⁾: Eine absolut ätherische Lösung von 1 + 2 (1.6 g), die man unter reinstem Stickstoff mit Natrium (0.25 g) versetzt und röhrt, wird rasch tief violett. Unter strengem Ausschluß von O₂ ist eine solche Lösung tagelang haltbar und zeigt ein ESR-Spektrum mit vielen Linien²⁶⁾. Bei Zutritt von Luft erfolgt sehr rasch Entfärbung.

1.1.4.4-Tetraphenyl-butadien: Durch Kochen mit LiAlH₄ in Dioxan (Methode c, S. 3226) konnte aus 1.9 g *1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4)* 1 g *Tetraphenyl-butadien* gewonnen werden. Nadeln aus Chloroform/Methanol, Schmp. 196°. λ_{\max} 345, 250 m μ (Äther).

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.78 H 6.42

Tetraphenyl-butatrien aus 2.3-Dibrom-1.1.4.4-tetraphenyl-butadien: 1.2 g *Dibromid* wurden in Äther gelöst und zu einer Aufschämmung von LiAlH₄ in Äther getropft. Nach 4 stdg. Sieden wurde aufgearbeitet. Aus Chloroform/Methanol 500 mg gelbe Nadeln. Schmp. 233–234° (Mischprobe).

²⁵⁾ Vgl. die Addition von Alkalimetallen an Tetraphenyl-butatrien bei A. Zweig und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3278 (1962).

²⁶⁾ Nach Messungen von K. H. Hausser und M. Rawitscher.

[182/65]