

ADDITIONSREAKTIONEN DER NITROSOGRUPPE—XVI¹

UNTERSCHIEDE IN DER REGIOSPEZIFITÄT VON E/Z-ISOMEREN: PRODUKTE UND KINETIK DER DIELS-ALDER- REAKTIONEN VON 1,2-DIARYLBUTADIENEN UND NITROSOBENZOLEN

P. HÄUSSINGER und G. KRESZE*

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität, D-8-München 2, Arcisstr. 21, Germany

(Received in Germany 9 May 1977; Received in the UK for publication 23 July 1977)

Abstract—Z- as well as E-isomers of 1,2-diarylbutadienes undergo Diels-Alder reactions with nitrosobenzenes regiospecifically, but the adducts have different structures (3 or 4, respectively) in both cases. From kinetic results it is concluded that the somewhat anomalous cycloaddition of the E-isomers is facilitated and directed by the intermediate formation of a CT-complex.

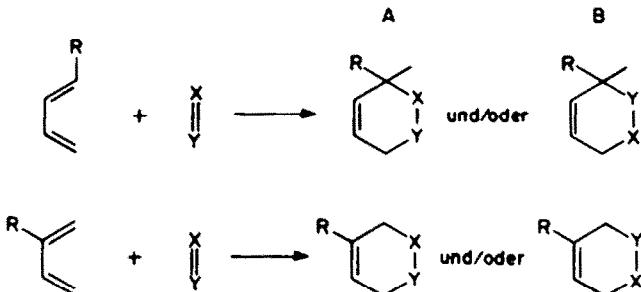
Zusammenfassung—Sowohl die Z- als auch die E-Isomeren der 1,2-Diarylbutadiene gehen mit Nitrosobenzolen regiospezifisch Diels-Alder-Reaktionen ein, jedoch ist die Orientierung für die beiden Isomeren unterschiedlich. Aus kinetischen Daten wird geschlossen, dass die etwas anomale Cycloaddition der E-Isomeren durch CT-Komplexbildung erleichtert und in ihrer Orientierung bestimmt wird.

Die Regioselektivität von Cycloadditionen, speziell von Diels-Alder-Reaktionen, ist in der letzten Zeit mehrmals Gegenstand theoretischer Untersuchungen gewesen.²

Wir haben seit längerem versucht, bei Dienensynthesen mit Heterodienophilen experimentell Material zur Klärung dieses Phänomens beizubringen, und hatten die dabei beobachtete Bevorzugung eines der möglichen Addukte A bzw. B auf folgende Prinzipien zurückgeführt:³

Das Ausmass des Unterschieds in der Bindungsstärke der CX-bzw. CY-Bindung im Übergangszustand hängt dabei von der speziellen Struktur der Addenden ab; es kann in einer Reihe ähnlich strukturierter Verbindungen merkbar variieren,⁷ in einigen Fällen, wie bei der Cycloaddition von Nitrosobenzol am 4-Aryl-butadien-1-carbonsäureester,⁸ kann anscheinend sogar die "Rolle" des Dienophils vom Acceptor zum Donator wechseln.

Wir haben jetzt die verwirklichte Regiospezifität und



1. Bei inhärent dissymmetrischen Addenden ist die Bindungsbildung an den beiden neu entstehenden σ -Bindungen im Übergangszustand grundsätzlich verschieden weit fortgeschritten.

2. Bei Cycloadditionen, die dem 2+4-AM-Typ⁴ entsprechen, und bei denen das Dienophil X = Y als Acceptor fungiert, ist im Übergangszustand diejenige Bindung im allgemeinen stärker ausgebildet, die einer elektrophilen Addition des positivierten Zentrums von XY an das Dienystem entspricht.

3. Die Differenz der Stabilisierungsenergie der beiden isomeren Übergangszustände, die A bzw. B entsprechen, ist unter den in 1 und 2 genannten Voraussetzungen abschätzbar. Mit Hilfe dieser Betrachtungen konnten wir unsere Ergebnisse bei den Diels-Alder-Reaktionen von Nitrosoaromaticen,⁵ N-Sulfonylsulfonamiden⁶ und N-Sulfonyliminen⁷ einheitlich erklären.

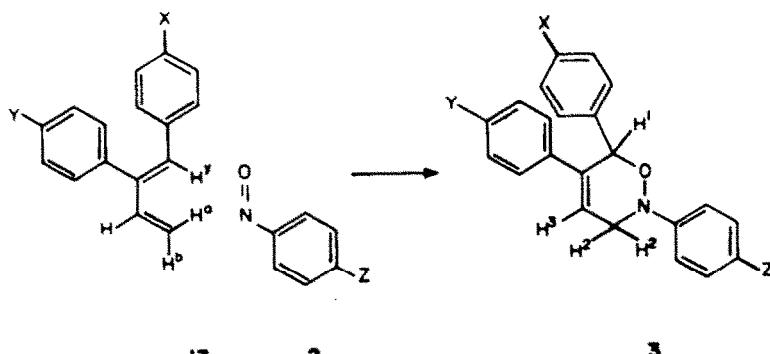
die Kinetik bei der Diels-Alder-Reaktion von 1,2-Diarylbutadienen (1) mit Nitrosobenzolen (2) untersucht und dabei überraschende Unterschiede im Verhalten der E- bzw. Z-Isomeren 1 gefunden.

Darstellung der Diene 1

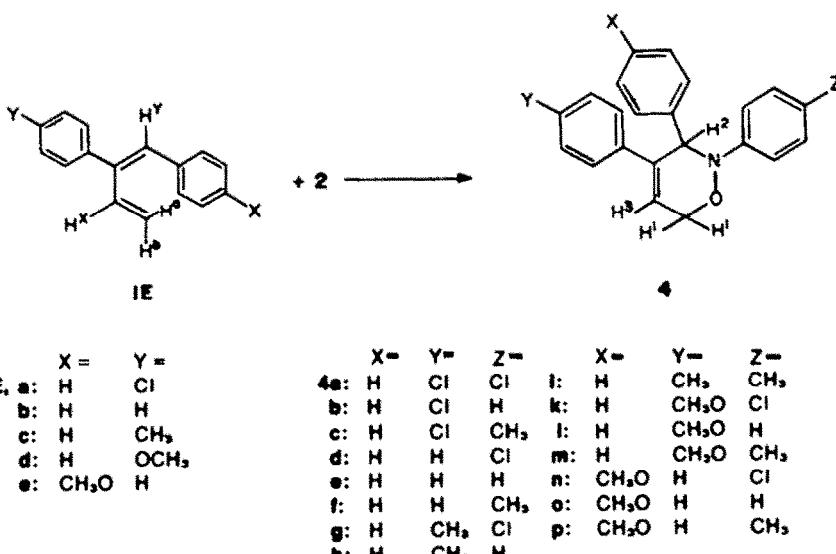
Für die Synthese der stereoisomeren 1 wurden zwei Verfahren benutzt:

I. In Analogie zur Vorschrift von Alder⁸ wurde Phenylacetaldhyd mit substituierten Benzaldehyden zu α -Phenyl-p-X-zimtaldehyden kondensiert. Die Umsetzung dieser Aldehyde mit CH_3MgJ zu Methyl-[β -phenyl-p-X-styryl]-carbinolen und deren Dehydratation ergab die 1 durch Destillation i. Vak. Auf diese Weise wurden 1Za, 1Zb und 1Ze rein erhalten.

II. Reaktion der Desoxybenzozime mit $\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$ führte zu p-X-Benzyl-p-Y-phenyl-vinyl-



1Z, a:	X =	Y =	Z =	2a:	X =	Y =	Z =	3a:	X =	Y =	Z =
b: H	H	H	b: H	c: Cl	H	Cl	I: CH ₃	l: CH ₃	H	CH ₃	
c: CH ₃	H		c: CH ₃	b: Cl	H	H	m: CH ₃	m: CH ₃	H	CH ₃ O	
d: CH ₃ O	H		d: CH ₃ O	c: Cl	H	CH ₃	n: CH ₃ O	n: CH ₃ O	H	Cl	
e: H	CH ₃			d: Cl	H	CH ₃ O	o: CH ₃ O	o: CH ₃ O	H	H	
				e: H	H	Cl	p: CH ₃ O	p: CH ₃ O	H	CH ₃	
				f: H	H	H	q: CH ₃ O	q: CH ₃ O	H	CH ₃ O	
				g: H	H	CH ₃	r: H	r: H	CH ₃	Cl	
				h: H	H	CH ₃ O	s: H	s: H	CH ₃	H	
				i: CH ₃	H	Cl	t: H	t: H	CH ₃	CH ₃	
				k: CH ₃	H	H	u: H	u: H	CH ₃	CH ₃ O	



1E, a:	X =	Y =	4a:	X =	Y =	Z =	4a:	X =	Y =	Z =
b: H	H	Cl	b: H	H	Cl	I: H	l: H	CH ₃	CH ₃	
c: H	CH ₃		c: H	Cl	H	k: H	m: H	CH ₃ O	Cl	
d: H	OCH ₃		d: H	H	CH ₃	l: H	n: H	CH ₃ O	H	
e: CH ₃ O	H		e: H	H	Cl	m: H	o: H	CH ₃ O	CH ₃	
			f: H	H	H	n: H	p: H	CH ₃ O	Cl	
			g: H	CH ₃	CH ₃	o: H	CH ₃ O	H	H	
			h: H	CH ₃	Cl	p: H	CH ₃ O	H	CH ₃	

carbinolen, die durch Destillation i. Vak. bei Gegenwart von KHSO_4 dehydratisiert wurden. Dabei entstanden 1E/1Z-Isomerengemische, aus denen durch fraktionierte Kristallisation rein 1Ea, 1Eb, 1Ed und 1Ee sowie 1Ec isoliert werden konnten. Aus den Mutterlaugen wurde stark angereichertes 1Zd und 1Ec gewonnen.

Eigenschaften und Stereochemie der 1

Dem bei Verfahren I benutzten α -Phenylzimtaldehyd kommt nach Zimmerman¹⁰ E-Konfiguration zu, das heisst, dass die beiden Phenylkerne in (Z)-Stellung zueinander stehen. Unter der Annahme, dass bei den weiteren Umsetzungen diese Anordnung nicht geändert wird, sollte dann das nach Verfahren I gewonnene 1b das Z-Isomere sein. Die nachstehend beschriebenen Eigenschaften, die sich von denen des bei Verfahren II isolierten 1b (1Eb) deutlich unterscheiden, sprechen für die

angenommene Stereochemie. Die nach Verfahren I gewonnenen Derivate 1Za und 1Zc sowie auch 1Zd und 1Ze zeigen analoge Eigenschaften wie 1Zb, sie unterschieden sich von den nach Verfahren II dargestellten 1Ea, 1Ec-1Ee, die 1Eb-analoge Spektren zeigen. Diese Ähnlichkeiten wurden zur Zuordnung der Stereochemie benutzt.

Charakteristische Unterschiede zwischen den Stereoisomeren treten vor allem bei den ¹H-NMR-Spektren auf. Tabelle 1 zeigt dies für die 1b. Bei der Auswertung wurde die Abschätzung benutzt, dass wie bei den Stilbenen Coplanarität des gesamten π -Elektronensystems und speziell der beiden Aryreste in den Z-Isomeren stärker gestört ist als in den E-Isomeren. Dadurch wird erklärt, dass die chemische Verschiebung der H-Atome H^a, H^b und H^c der Vinylgruppe in der E-Verbindung grösser ist als in den Z-Isomeren und

Tabelle I. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1b-Stereoisomeren

δ -Werte	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H _{ar}
1Zb	4,85	5,15	6,75	6,63	7,2 Multiplett
1Eb	5,27	5,40	7,12	6,67	7,39 "Singulett"

* in ppm, bezogen auf TMS als inneren Standard, Lösungsmittel CDCl_3

dass der Schwerpunkt der Signale der Aromatenprotonen in 1Eb um ca. 0.2 ppm tiefer liegt als in 1Zb, wie bei den stereoisomeren Stilbenen. Auch der Befund, dass die Resonanz der H-Atome der 1-p-CH₃-Gruppe (1Ec 2.34 ppm; 1Ee 2.19 ppm) und der p-Methoxy-gruppen (1Ec 3.78 ppm; 1Zd 3.66 ppm) bei den E-Isomeren stärker verschoben ist als bei den Z-Isomeren, kann als Folge einer stärkeren Beteiligung des 1-Arylrestes an der Konjugation und damit einer grösseren Coplanarität im ersten Fall angesehen werden.

Bei den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren macht sich die stärkere Konjugation im π -Elektronensystem besonders in der grösseren chemischen Verschiebung des endständigen (C^4 -) Atoms des Butadiensystems im E-Isomeren bemerkbar: 1Eb 119.7 [ppm], 1Zb 116.4; für o- und m-C-Atome der Benzolkerne treten bei 1Zb jeweils 2 Resonanzen auf (128.7 und 127.9 bzw. 129.6 und 129.3), bei 1Eb wird eine geringe Verschiebungsdifferenz (129.6 und 129.2) nur für die o-C-Atome beobachtet; dies spricht für eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Benzolkernen im Z-Isomeren.

Die längstwellige UV-Absorptionsmaxima von 1Eb (287.1 nm, log ϵ 4.28) und 1Zb (282 nm, log ϵ 4.41) zeigen, wenn auch in geringem Masse, die hypsochrome Verschiebung der ET-Bande beim Übergang vom E- zum Z-Isomeren wie die entsprechenden Stilbene. Das UV-Spektrum von 1Zb entspricht weitgehend dem von 1,1-Diphenylbutadien.¹¹

Diels-Alder-Reaktionen der 1: Produkte und Regiospezifität

Sowohl die 1Z-als auch die 1E-Verbindungen reagierten mit den Nitrosobenzolen 2 in 0.2 m Lösung in Aceton bei Zimmertemp. zu Diels-Alder-Addukten, die Reaktionszeit bis zur vollständigen Umsetzung betrug je nach der Art der Edukte zwischen einem Tag und drei Wochen. Bei den Ansätzen mit den 1Z kristallisierten oft die schwerlöslichen Addukte 3 aus, bei der langsamen Umsetzung der 1E färbte sich die Lösung allmählich rotbraun, nennenswerte Mengen an Nebenprodukten wurden jedoch in keinem Fall beobachtet. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Produktgemisches wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der eingegangenen Reaktionslösungen (und gegebenenfalls der auskristallisierten Addukte) gemessen, in allen Fällen konnte die Bildung nur einer Adduktart (3 aus 1Z; 4 aus 1E) nachgewiesen werden.

Die Diels-Alder-Reaktion der 1,2-Diarylbutadiene 1 mit Nitrosobenzolen verläuft (zu >95%) regiospezifisch.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erlaubten auch eine Bestimmung der Struktur der Addukte. Die Isomeren 3 und 4 unterscheiden sich charakteristisch in der chemischen Verschiebung δ der H-Atome an C³ und C⁴ des Dihydrooxazinringes:

	2-Phenyl- 3,6-dihydro- 3 1,2-oxazin	2,6-Diphenyl- 3,6-dihydro- 1,2-oxazin
(H ¹)	5.82–6.00 (1H)	4.63–4.74 (2H)
(H ²)	3.92–4.08 (2H)	5.32–5.44 (1H)
(H ³)	6.40–6.48 (1H)	6.29–6.43 (1H)

Das Signal der Methylengruppe (H² in 3, H¹ in 4) zeigt etwa den gleichen δ -Wert wie bei der Stammverbindung, das des Methinprotons ist im Vergleich zur Stammverbindung zu tieferem Feld verschoben, bei den 3 etwas stärker als bei dem 1-Phenylbutadien-Nitrosobenzol-Addukt.³ Daraus folgt die in den Formeln 3 bzw. 4 angegebene Konstitution der Addukte. Dies bedeutet aber:

Die E- und Z-Isomeren 1,2-Diarylbutadiene zeigen bei der Diels-Alder-Reaktion mit Nitrosobenzolen umgekehrte Regiospezifität.

Kinetik und Substituentenabhängigkeit der Diels-Alder-Reaktionen der 1

Die Reaktionen wurden allgemein bei 20°C in Acetonlösung bei einem Konzentrationsverhältnis 2:1 = 1:10 (Konzentration an 2 0.02 mol) in Doppelansätzen untersucht, bestimmt wurde die Abnahme der Konzentration an 2 bis zu etwa 60% Umsatz. Abweichungen vom Geschwindigkeitsgesetz pseudo-1. Ordnung traten nicht auf, die Korrelationskoeffizienten für die Geschwindigkeitskonstanten k lagen mindestens bei 0.99, meist bei 0.999. Bei Einsatz von E/Z-Gemischen der 1 (in den Tableau durch gekennzeichnet) wurden die k-Werte bei Anfangskonzentrationen c_0 (1E) = c_0 (1Z) nach

$$\ln c'(2) = \frac{c_0(1E) + c_0(1Z)}{r} (k_E + rk_Z) \times t + \text{const.}$$

mit $r = c_0(1E)/c_0(1Z)$ berechnet, bei dem angereicherten 1Ec/1Ze-Gemisch ($r = 5.34$) aus dem differenziellen Zeitgesetz

$$k_E = \frac{1}{c_0(1Ec)} \left\{ \frac{V_R}{[c_0(2) - c'(2)]} - k_Z[c_0(1Ze) - c'(2)] \right\},$$

worin V_R die punktuell bestimmte Abnahme der 2-Konzentration bedeutet. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Die Hammett-Gleichung ist bei Verwendung von σ^* -Werten für die Substituentenkonstanten der Gruppen Z in den 2 ausgezeichnet erfüllt ($r = 0.99$), wie Tabelle 2 zeigt.

Die ρ (Z)-Werte der 1Z-Verbindungen stimmen gut mit den früher⁷ für die Diels-Alderreaktion von 1-Aryl-

Tabelle 2. Reaktionskonstanten ρ (Z) für die Reaktion der 1 mit substituierten Nitrosobenzolen 2

Diensubstituenten								
X	Cl	H	CH ₃	CH ₃ O	H	H	H	H
Y	H	H	H	H	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O
Dien								
<u>1Z</u>	+1.60	+1.60	+1.66	+1.72	--	+1.61	--	--
1-Arylbutadiene (7)	+1.2	+1.6	+1.5	+1.8	--	--	--	--
<u>1E</u>	--	+1.73	--	+1.8	+1.68	+1.98	+2.04	

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Reaktionen der 1Z mit 2 ($k_2 \times 10^3$ l/Mol × sec, 20°C)

Dien		<u>1Za</u>	<u>1Zb</u>	<u>1Zc</u>	<u>1Zd</u>	<u>1Zg</u>
Nitrosoverbindung		X	Cl	H	CH ₃	CH ₃ O
		Y	H	H	H	H
		Z				
<u>2a</u>	Cl		1.53	1.79 ₅	2.04	2.26 ⁺
<u>2b</u>	H		0.765	0.810	0.938	1.12 ⁺
<u>2c</u>	CH ₃		0.285	0.298 ₅	0.328	0.368 ⁺
<u>2d</u>	CH ₃ O		0.051	0.058	0.0594	0.061 ⁺
						--

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der 1E mit 2 ($k_2 \times 10^3$ l/Mol × sec, 20°C)

Dien		<u>1Ea</u>	<u>1Ed</u>	<u>1Ec</u>	<u>1Ed</u>	<u>1Ec</u>
Nitrosoverbindung		X	H	H	H	CH ₃ O
		Y	Cl	H	CH ₃	CH ₃ O
		Z				
<u>2a</u>	Cl		0.254	0.274	0.34 ⁺	0.388
<u>2b</u>	H		0.109	0.113	0.120 ⁺	0.125
<u>2c</u>	CH ₃		0.0439	0.045	0.0436 ⁺	0.0464
						0.049

butadienen mit den 2 bestimmten Daten überein, die ρ (Z)-Werte der 1E-Derivate liegen höher.

Die ρ -Werte bei konstanten Nitrosobenzolsubstituenten Z und Variation des Diensubstituenten X (für 1Za-1Zd) bzw. Y (für 1Ec-1Ed) sind sämtlich negativ, jedoch sehr klein; hier geben die Substituentenkonstanten σ die besten Korrelationskoeffizienten. Auch dies wurde früher bei den entsprechenden Umsetzungen der 1-Arylbutadiene beobachtet.⁷

DISKUSSION

Bei den Z-Isomeren der 1,2-Diarylbutadiene 1Z stimmen Regiospezifität bei der Umsetzung mit den 2 und Substituenteneinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit quantitativ mit den Ergebnissen bei der Cycloaddition von 1-Arylbutadienen an Nitrosobenzole⁷ überein. Dies gilt auch in der Größenordnung für die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten (Reaktion von 1-Phenylbutadien mit 2a: $k = 2.33 \times 10^{-3}$ [l/mol sec], 1Zb $k = 1.79 \times 10^{-3}$), der etwas geringere k-Wert bei 1Zb kann vielleicht mit der sicherlich gestörten Coplanarität in der cisoiden Form der 1Z erklärt werden. Die Diels-Alder-Reaktionen der 1Z mit Nitrosobenzolen folgen danach dem "normalen" Mechanismus der Diensynthese mit Heterodienophilen, wie er anfangs geschildert wurde. Demgegenüber treten bei der Umsetzung der 1E-1,2-Diarylbutadiene 1E mit 2 charakteristische Abweichungen auf:

Z =	Cl	H	CH ₃	CH ₃ O
ρ (X)	-0.33	-0.31	-0.20	-0.14
ρ (Y)	-0.36	-0.12	-0.04	—
1-Arylbutadiene ⁷	-0.27	-0.17	-0.06	—

—die Orientierung der Reaktionspartner bei der Adduktbildung ist umgekehrt wie bei der Cycloaddition der 1Z und der 1-monosubstituierten Diene, die Reaktion ist jedoch im Rahmen der NMR-Genaugkeit regiospezifisch.

—der Einfluss von Diensubstituenten (im 2-Arylrest) ist fast Null, der Einfluss von Dienophilsubstituenten stärker als bei den 1Z-Verbindungen, der ρ (Z)-Wert nähert sich dem für die Cycloaddition von Cyclohexadien mit den 2, ρ (Z) = +2.57.¹²

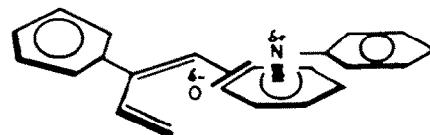
—Allgemein ist die Reaktivität der *cis*-Form von 1-substituierten Dienen (die den E-Isomeren der 1 entspricht) um Größenordnungen geringer als die der *trans*-Form. Quantitative Messungen liegen unseres Wissens nur von Sauer und Rücker¹³ vor, die für die 2+4-Cycloaddition mit Tetracyanäthylen in CH_2Cl_2 bei 20°C z.B. folgende $k_{\text{trans}}/k_{\text{cis}}$ -Verhältnisse fanden:

1-Methoxy-1,3-butadien	45.3
2,4-Pentadien	45 700
1-Phenylbutadien	45 500

Sie erklären diese Reaktivitätsdifferenzen mit der Erschwerung der ebenen Anordnung des Diensystems in der *cisoiden* Form der *cis*-1-substituierten Butadiene und der daraus folgenden minimalen Konzentration dieser für die Cycloaddition notwendigen Konformeren. In unserem Fall beträgt das Reaktionsgeschwindigkeitskonstantenverhältnis k_2/k_E bei den Isomerenpaaren 1Zb/1Eb, 1Zd/1Ed und 1Ze/1Ee im Mittel etwa 7, es liegt also viel niedriger als "normal". Da wir nun oben feststellten, dass sich die Diels-Alder-Reaktion der 1Z mit 2 "normal" verhält, sollte der Grund für die kleinen k_2/k_E -Verhältnisse in einer stark gesteigerten Reaktivität der 1E-Isomeren liegen, trotz der Wirkung der oben geschilderten sterischen Faktoren. Die Erklärung für diese

gesteigerte Reaktivität muss auch für die Umkehrung der Regiospezifität beim Übergang 1Z → 1E gelten.

Folgende Arbeitshypothese scheint zur Zeit möglich: Charge-transfer-Komplexe zwischen den Edukten einer Diels-Alder-Reaktion können prinzipiell in vielen Fällen auftreten, im 1+2-System können nur bei den 1E-Isomeren diese Komplexe eine solche Orientierung der Reaktanten besitzen, dass sie als energiebegünstigte



Vorstufe zur Cycloaddition dienen können. Dadurch wird diese auch bei nichtebenem Diensystem erleichtert, gleichzeitig bestimmt die Orientierung der Reaktanten im Komplex zwangsläufig die Regiospezifität bei der Adduktbildung—sie führt in unserem Fall zu der beobachteten Bildung von 4. Weitere Versuche sollte die Berechtigung dieser Arbeitshypothese prüfen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit Geräten T 60 und A 60 der Firma Vianian, die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren mit dem Gerät HX 90 der Firma Brucker; die δ -Werte sind auf Tetramethylsilan als inneren Standard bezogen. Für die Aufnahme der UV-Spektren sowie die kinetischen Messungen wurde das Photometer PMQ II der Firma Zeiss verwendet.

Darstellung der (Z)-Diene 1a–1c

Die Kondensationen von Phenylacetaldehyd mit Benzaldehyd, p -Toluualdehyd und p -Chlorbenzaldehyd wurden gemäß der in Lit.¹ gegebenen Vorschrift durchgeführt: α -Phenylzimtaldehyd, Schmp. 94°C (Methanol); α -Phenyl- p -methylzimtaldehyd,

Tabelle 5. Daten der 1,2-Diarylbutadiene

Dien	X	Y	Ausbeute ^a	Sdp. ^{**} /Schmp.	Summenformel Molekulargewicht	SC	ber. gef.	SH ber. gef.
1 Z a	CH_3O	H	27.8%***	151°C 0.08 Torr	---	---	---	---
1 Z e	H	CH_3	12.5%	138°C 0.07 Torr 78.5°C 0.05 Torr	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}$ 220.3	92.68 92.79	7.33 7.27	
1 E a	H	Cl	26.3%	145°C 0.05 Torr 76°C 0.07 Torr	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Cl}$ 240.7	79.84 79.91	5.44 5.33	
1 E b	H	H	29.4%	142°C 0.07 Torr 36°C 0.07 Torr	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ 206.1	93.15 92.85	6.84 6.51	
1 E c	H	CH_3	36 % ***	138°C 0.07 Torr	---	---	---	---
1 E d	H	OCH_3	16.8%	158°C 0.1 Torr 67°C(EE/PA)	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ 236.1	86.28 86.06	6.82 6.94	
1 E e	CH_3O	H	18 %	151°C 0.08 Torr 81°C	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ 236.1	86.28 86.20	6.82 6.23	

^a Ausbeute bezogen auf eingesetztes Desoxybenzoin nach Umkristallisieren

^{**} Sdp. des Isomerengemisches

^{***} flüssiges Isomerengemisch, Ausbeute betrifft Anteil 1 Z d bzw. 1 E c

Tabelle 6. Daten der 3

Substituent	Ausbeute	Schmp.	Summenformel Molgewicht	C		H		N	
				X	Y	Z	ber. gef.	ber. gef.	ber. gef.
<u>3a</u> Cl H Cl	44%	134.5°C	C ₂₂ H ₁₇ Cl ₂ NO 382.1	69.10	4.48	3.67	68.77	4.41	3.55
<u>3b</u> Cl H H	50%	165°C	C ₂₂ H ₁₈ ClNO 347.6	75.95	5.22	4.03	75.53	5.29	3.88
<u>3c</u> Cl H CH ₃	75%	188°C	C ₂₃ H ₂₀ ClNO 361.2	76.32	5.57	3.87	76.90	5.53	3.87
<u>3d</u> Cl H OCH ₃	73%	193°C	C ₂₂ H ₂₀ ClNO ₂ 377.6	73.10	5.34	3.71	73.05	5.47	3.69
<u>3e</u> H H Cl	65%	164°C	C ₂₂ H ₁₈ ClNO 347.6	75.95	5.22	4.13	75.91	5.58	4.04
<u>3f</u> H H H	83%	196°C	C ₂₂ H ₁₃ NO 313.3	84.30	6.12	4.47	84.68	6.26	4.40
<u>3g</u> H H CH ₃	61%	192°C	C ₂₃ H ₂₁ NO 327.3	84.36	6.47	4.28	84.68	6.57	4.26
<u>3h</u> H H OCH ₃	55%	198°C	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ 343.3	80.43	6.17	4.08	80.37	6.26	4.02
<u>3i</u> CH ₃ H Cl	66%	164°C	C ₂₃ H ₂₀ ClNO 361.2	76.32	5.57	3.87	76.47	5.66	3.87
<u>3k</u> Cl ₂ H H	96%	172°C	C ₂₃ H ₂₁ NO 327.2	84.36	6.47	4.28	84.22	6.58	4.34
<u>3l</u> Cl ₂ H CH ₃	82%	176°C	C ₂₄ H ₂₃ NO 341.2	84.42	6.79	4.11	84.12	6.65	4.05
<u>3m</u> CH ₃ H OCH ₃	92%	183.5°C	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂ 357.2	80.63	6.50	3.92	80.99	6.74	3.81
<u>3n</u> OCH ₃ H Cl	92%	168°C	C ₂₃ H ₂₀ ClNO ₂ 377.6	73.10	5.34	3.71	73.41	5.23	3.62
<u>3o</u> OCH ₃ H H	79%	158°C	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ 343.2	80.43	6.17	4.09	80.37	5.91	3.93
<u>3p</u> OCH ₃ H CH ₃	83%	163°C	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂ 357.2	80.63	6.50	3.92	80.57	6.27	3.96
<u>3r</u> H CH ₃ Cl	86%	128°C	C ₂₃ H ₂₀ ClNO 361.0	76.32	5.57	3.87	76.34	5.79	3.88
<u>3s</u> H CH ₃ H	68%	163°C	C ₂₃ H ₂₁ NO 327.1	84.36	6.47	4.28	84.00	6.57	4.27
<u>3t</u> H CH ₃ ClH ₃	74%	138°C	C ₂₄ H ₂₃ NO 341.1	84.42	6.80	4.11	84.32	7.04	4.01
<u>3u</u> H CH ₃ OCH ₃	63%	169.5°C	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂ 357.2	80.63	6.50	3.92	81.03	6.54	3.90

Schmp. 126.5°C (Methanol); α -Phenyl-p-chlorzimaldehyd, Schmp. 153.5°C (Methanol). Die nachfolgende Grignard-Reaktion mit Methylmagnesiumjodid, durchgeführt ebenfalls nach Lit.⁹ lieferte die Methyl-(β -phenyl-p-X-styryl)-carbinole. Der Aldehyd mit X = CH₃ wurde dabei in abs. Tetrahydrofuran, der mit X = Cl in abs. Dimethoxyäthan bzw. als feine Suspension in

abs. Äther zur Grignard-Lösung zugetropft. Die meist als zähe gelbe Öle anfallenden Carbinole wurden ohne weitere Reinigung zu den Dienen weiterverarbeitet. Die Dehydratisierung wurde durch Destillation i. Vak. (0.08–0.1 Torr) bei einer Badtemperatur von 180–190°C nach Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon durchgeführt. Die Produkte kristallisierten in der Vorlage und

wurden aus Methanol umkristallisiert (Ausb. bezogen auf eingesetzten *o*-Phenylizimtaldehyd):

Z-1,2-Diphenylbutadien (1Zb). Ausb. 55%, Schmp. 57°C; C₁₄H₁₂ (206.1) Ber.: C, 93.15; H, 6.84. Gef.: C, 93.11; H, 6.58%.

Z-1-p-Chlorphenyl-2-phenylbutadien (1Za). Ausb. 40%. Schmp. 62°C; C₁₄H₁₁Cl (240.7) Ber.: C, 79.84; H, 5.44. Gef.: C, 79.93; H, 5.43%.

Z-1-p-Tolyl-2-phenylbutadien (1Zc). Ausb. 57%, Schmp. 52°C; C₁₅H₁₆ (220.3) Ber.: C, 92.68; H, 7.33. Gef.: C, 92.64; H, 7.21%.

p-X-Benzyl-Y-phenyl-vinyl-carbinole

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler (gespeist mit Kohlensäure von -20°C) werden 1 mol Magnesiumspäne mit ca. 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Reaktion wird durch Zugabe von etwas Vinylbromid zum Anspringen gebracht. Dann wird 1 mol Vinylbromid, gelöst in 400 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, so zugetropft, dass die Reaktionsmischung gelinde am Sieden bleibt.

Gegen Ende des Zutropfens wird unter weiterem Rühren auf dem Wasserbad erhitzt, bis fast alles Magnesium verbraucht ist.

In die Vinylmagnesiumbromid-Lösung wird nun 0.5 mol des betr. Desoxybenzoins, gelöst in 400 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, so zugetropft, dass die Reaktionsmischung gelinde am Sieden bleibt; nach beendeter Zugabe erhitzt man unter Röhren noch etwa 2 h auf dem Wasserbad.

Die Hydrolyse des Alkohols erfolgt nach gründlicher Abkühlung mit gesättigter eingekühlter Ammoniumchlorid-Lösung, die man vorsichtig durch den Tropftrichter eintropfen lässt (etwa 400 ml). Ausgefallenes Hydroxid bringt man mit wenig halbkonzentrierter Salzsäure in Lösung. Die beiden Schichten werden getrennt, die wässrige Phase mehrmals mit Äther extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach gründlichem Trocknen über Natriumulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Von dem Rohprodukt wird ein NMR-Spektrum angefertigt; die Rohausbeute berechnet sich zu 80-95%, bezogen auf eingesetztes Keton.

Tabelle 7. Daten der 4

	Substituent			Ausbeute	Schmp.	Summenformel Molgewicht	ber. gef.		ber. gef.		ber. gef.	
	X	Y	Z				%	SH	%	SH	%	
<u>4a</u>	H	Cl	Cl	35%	96°C	C ₂₂ H ₁₇ Cl ₂ NO 382.1	49.10 69.30	4.48 4.29	3.67 3.79			
<u>4c</u>	H	Cl	H	33%	122°C	C ₂₂ H ₁₈ ClNO 347.6	75.95 75.61	5.22 4.92	4.03 3.88			
<u>4c</u>	H	Cl	CH ₃	35%	106°C	C ₂₃ H ₂₀ ClNO 361.6	76.32 76.00	5.57 5.03	3.87 4.10			
<u>4d</u>	H	H	Cl	48%	116°C	C ₂₂ H ₁₆ ClNO 347.0	75.95 75.43	5.22 5.33	4.03 4.27			
<u>4e</u>	H	H	H	42%	87.5°C	C ₂₂ H ₁₉ NO 313.3	84.29 83.97	6.12 6.02	4.47 4.38			
<u>4f</u>	H	H	CH ₃	33%	72°C	C ₂₃ H ₂₁ NO 327.3	84.30 84.23	6.47 6.03	4.28 4.30			
<u>4g</u>	H	CH ₃	Cl	37%	119.5°C	C ₂₃ H ₂₀ ClNO 361.6	76.35 76.18	5.75 5.61	3.87 3.72			
<u>4h</u>	H	CH ₃	H	30%	126°C	C ₂₃ H ₂₁ NO 327.2	84.36 84.47	6.47 6.40	4.28 4.15			
<u>4i</u>	H	CH ₃	CH ₃	34%	138°C	C ₂₄ H ₂₃ NO 343.2	80.63 80.88	6.50 6.45	3.92 3.94			
<u>4k</u>	H	OCH ₃	Cl	43%	104°C	C ₂₃ H ₂₀ ClNO ₂ 377.9	73.10 72.76	5.34 5.21	3.71 3.96			
<u>4l</u>	H	OCH ₃	H	55%	126°C	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ 343.2	80.43 80.41	6.17 6.20	4.08 3.94			
<u>4m</u>	H	OCH ₃	CH ₃	46%	114°C	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂ 357.2	80.63 80.48	6.50 6.47	3.92 3.84			
<u>4n</u>	OCH ₃	H	Cl	52%	119°C	C ₂₃ H ₂₀ ClNO ₂ 377.9	73.10 73.06	5.34 5.21	3.71 3.63			
<u>4o</u>	OCH ₃	H	H	43%	116°C	C ₂₃ H ₂₁ NO ₂ 343.2	80.43 80.21	6.17 6.04	4.08 4.04			
<u>4q</u>	OCH ₃	H	CH ₃	46%	127.5°C	C ₂₄ H ₂₃ NO ₂ 357.2	80.63 80.98	6.50 6.42	3.92 3.90			

Dehydrierung der Carbinole zu (E)-bzw. (Z)-Dienen

Das Carbinol (je ca. 15 g) wird in 100 ml Kolben mit Siedesteinchen, einer Spatelspitze KHSO_4 und etwas Hydrochinon für die Destillation vorbereitet und ein Öl- oder Metallbad auf ca. 180°C erhitzt. Die Destillation erfolgt in einer Destillationsapparatur mit kurzem Destillationsweg, ohne Kühlmantel und zweizärmiger Spinne, so dass der Verlauf abgefangen werden kann. Eine teilweise Polymerisation des Dienes lässt sich dabei nicht vermeiden. Das Produkt erwies sich in allen Fällen als Gemisch der E-, Z-Isomeren.

Die Trennung der Isomeren wird durch Kristallisation bei -20°C in Systemen Essigester/n-Hexan, Essigester/n-Hexan/Methanol oder Methylchlorid/Petroäther durchgeführt. Ist ein Isomeres schon weitgehend rein isoliert, werden (Z)-Isomere aus Äthanol, (E)-Isomere aus n-Hexan rekristallisiert. Die Daten der Diene sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Darstellung der Addukte 3 bzw. 4

Die jeweils 0,2 molaren Lösungen aus 10 mmol des Butadiens und des Nitrosobenzols in abs. Aceton werden bei Raumtemp. vereinigt und bis Reaktionsbeendigung stehen gelassen (Verschwinden der grünen Färbung der 2). Die Reaktionsdauer beträgt 1-2 Tage bei den 1Z (hier oftmals Auskristallisation der 3) und mehrere Tage bis ca. drei Wochen bei den 1E.

Isolierung der 2-p-Z-Phenyl-5-p-Y-phenyl-6-p-X-phenyl-3,6-dihydro-1,2-oxazine (3)

Das Lösungsmittel wird abgezogen, es verbleibt ein festes Reaktionsprodukt, das aus Äthanol/Essigester umkristallisiert wird. In den Fällen, bei denen das Addukt wegen der durchweg feststellbaren schweren Löslichkeit schon während der Reaktion auskristallisiert, wird abfiltriert und das Filtrat wie oben weiterverarbeitet. Die Daten der 3 sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Isolierung der 2-p-Z-Phenyl-3-p-X-phenyl-4-p-Y-phenyl-3,6-dihydro-1,2-oxazine (4). Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man ein rotbraunes Öl. Dieses Rohprodukt wird in heißem Äthanol aufgenommen und zur Auskristallisation bei 6°C im Kühlschrank aufbewahrt. Die Daten der 4 sind in Tabelle 7 zusammengestellt, die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das kristalline Addukt.

Bei der Darstellung der 3 bzw. 4 aus 1Z/1E-Gemisch wird das Rohprodukt in Äthanol aufgenommen, etwas erwärmt und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisieren nach etwas Einengen und Aufbewahren bei +6°C die Isomeren 4; der Filterrückstand wird in der Hitze in Äthanol/Essigester (1:1) gelöst, die 3 fallen beim Abkühlen in feinen Nadeln an. Die Ausbeuten in Tabelle 6 bzw. 7 sind angegeben in % der Theorie bezogen auf das jeweilige Dien, dessen Anteil im Gemisch bekannt war.

Danksagungen—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹XV. Mitteil: G. Kresze und H. Bathelt, *Tetrahedron* **29**, 2219 (1973).
- ²N. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5624 (1973); dort auch Zusammenstellung der früheren Literatur; ³R. V. Alston, R. M. Ottenbrite und D. D. Shillady, *J. Org. Chem.* **38**, 4075 (1973); P. V. Alston und D. D. Shillady, *Ibid.* **39**, 3402 (1974); ⁴D. Eisenstein und Nguyen Trong Anh, *Bull. Soc. Chim. France* **2721**, 2723 (1973); ⁵K. N. Nouk, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4092 (1973); *Acc. Chem. Res.* **8**, 361 (1975).
- ⁶G. Kresze und U. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **762**, 106 (1972).
- ⁷N. D. Epiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1924 (1972).
- ⁸G. Kresze und J. Firl, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 245 (1969).
- ⁹G. Kresze und U. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **762**, 93 (1972).
- ¹⁰G. Kresze und W. Kosbahn, *Tetrahedron* **27**, 1931 (1971).
- ¹¹G. Kresze, H. Saitner, J. Firl und W. Kosbahn, *Ibid.* **27**, 1941 (1971).
- ¹²K. Alder et al., *Liebigs Ann. Chem.* **506**, 110 (1954).
- ¹³H. E. Zimmermann, L. Singer und B. S. Thyagarajan, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 108 (1959).
- ¹⁴DMS-Atlas, Nr. D 10/63, Verlag Chemie, Weinheim (1966).
- ¹⁵G. Kresze, H. Zimmer und U. Wollnick, *Tetrahedron* **20**, 1605 (1964).
- ¹⁶Dissertation Ch. Rücker, Univ. München (1969).