

FERDINAND BOHLMANN und JOACHIM POLITT

Polyacetylenverbindungen, XXI. Mitteil.¹⁾

VERBINDUNGEN MIT MITTELSTÄNDIGEN DOPPELBINDUNGEN

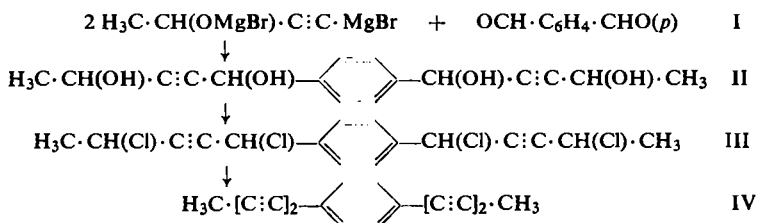
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig und dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich²⁾

(Eingegangen am 15. November 1956)

Es wird die Darstellung einiger Verbindungen beschrieben, die abwechselnd Doppel- und Dreifachbindungen enthalten. Die Spektren werden diskutiert.

Während bereits eine große Zahl von Polyinen mit einer oder mehreren endständigen Doppelbindungen bekannt ist, sind solche Systeme, die in der Mitte des Moleküls Doppelbindungen enthalten, noch nicht beschrieben. Da die spektralen Gesetzmäßigkeiten für die Konstitutionsaufklärung natürlich vorkommender Polyine sehr wichtig sind, schien es lohnend, einmal solche chromophoren Systeme zu untersuchen.

Für die Synthese von Polyinen mit nur einer mittelständigen Doppelbindung gibt es bisher keine Darstellungsmethode. Es wurde daher als erstes eine Verbindung mit einem Phenylkern synthetisiert. Ausgehend vom Terephthalaldehyd (I) wurde durch Umsetzung mit der Grignard-Verbindung aus Butin-(1)-ol-(3) das Tetrol II erhalten, das über das Tetrachlorid III in den Kohlenwasserstoff IV übergeführt werden konnte:



Die bei 180° schmelzenden Kristalle zeigen ein sehr ausgeprägtes UV-Spektrum (vgl. Abbild. 1). Während bei Polyenkettensystemen zwei Dreifachbindungen enthalten, eindeutig der Bandenabstand durch diese beiden Bindungen bestimmt wird (vgl. z. B. I. c.³⁾), ist in diesem Falle das Spektrum so kompliziert, daß definierte Bandenabstände nicht mehr anzugeben sind.

Ein System, das an Stelle des Phenylrestes zwei Doppelbindungen enthält, konnte mit Hilfe der Wittig-Reaktion⁴⁾ dargestellt werden.

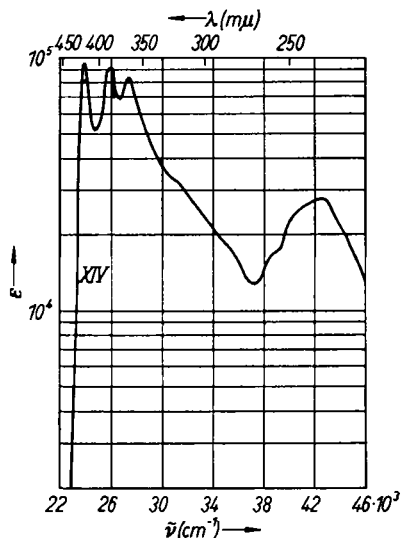
¹⁾ XX. Mitteil.: F. BOHLMANN, E. INHOFFEN und P. HERBST, Chem. Ber. **90**, 124 [1957]; zugl. XI. Mitteil. über Konstitution und Lichtabsorption.

²⁾ Für die mir erwiesene Gastfreundschaft danke ich Herrn Prof. Dr. V. PRELOG herzlichst. F. BOHLMANN.

³⁾ F. BOHLMANN und H.-J. MANNHARDT, Chem. Ber. **89**, 1307 [1956].

⁴⁾ G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. **87**, 1318 [1954].

Die nur in geringer Ausbeute erhaltenen gelben Kristalle zeigen ein UV-Spektrum, das deutlich verschieden ist von den beiden vorherigen (vgl. Abbild. 2). Der Abstand der beiden langwelligsten Banden ist hier wieder 2000 cm^{-1} , und das ganze Spektrum erscheint verwaschen. Die Gesamtstruktur ähnelt mehr der eines Polyens als der eines Polyins.



Abbild. 2. UV-Spektrum von XIV in Äther

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die UV-Spektren wurden im Unicam-Spektrophotometer gemessen. Die Analysen führte Herr Dr.-Ing. A.SCHOELLER, Kronach, aus.

1.4-Di-[pentadiin-(1.3)-yl]-benzol (IV): 0.08 Mol *Terephthalaldehyd* wurden in 100 ccm Benzol zu einer Grignard-Lösung aus 0.2 Mol *Butin-(1)-ol-(3)* in Benzol gegeben. Der entstandene dicke Brei wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Die wäßrige Phase extrahierte man mit Essigester und verteilte das so erhaltene Öl zwischen Methylenchlorid und 50-proz. Methanol. Das *Tetrol II* wurde durch Eindampfen der Methanol-Phase erhalten. Nach Trocknen i. Hochvak. setzte man das rohe Isomerengemisch (7g) mit 20ccm *Thionylchlorid* um und erwärmte noch 1 Stde. auf 50° . Das überschüssige Thionylchlorid wurde i. Vak. abdestilliert und das Chlorid in Benzol aufgenommen. Die neutral gewaschene Benzol-Lösung konzentrierte man i. Vak. und chromatographierte an Aluminiumoxyd. Das *Chlorid III* konnte als gelbes viscoses Öl mit Petroläther eluiert werden; Ausb. 4g.

Eine Lösung dieses Chlorids in 20ccm absol. Äther gab man unter Rühren zu einer Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak (aus 2g Natrium). Nach 30 Min. wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt, Ammoniak verdampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Die neutral gewaschene Lösung wurde getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand löste man in 20ccm Petroläther und chromatographierte an Aluminiumoxyd (Woelm, sauer,

Aktivitätsstufe II). Der Kohlenwasserstoff konnte mit Petroläther eluiert werden. Die nach dem Spektrum saubersten Fraktionen wurden vereinigt und der Eindampfrückstand aus Petroläther umkristallisiert: gelbliche Blättchen, Schmp. 180° (Zers.); UV-Spektrum s. Abbild. 1.

$C_{16}H_{10}$ (202.2) Ber. C 95.03 H 4.97 Gef. C 94.52 H 5.04

Phosphoniumsalz VIII: 3 g 8.8-Dimethyl-nona-diin-(4.6)-en-(2)-ol-(1) (VI) ⁶⁾ wurden in 200ccm absol. Äther unter Zusatz von 2 Tropfen Pyridin mit 0.5 Mol. *Phosphortribromid* unter Eiskühlung und Rühren versetzt. Anschließend rührte man noch 30 Min. bei Zimmertemperatur und neutralisierte nach Zersetzen mit Eis mit Natriumhydrogencarbonat. Die getrocknete Ätherlösung wurde mit einem Überschuß an *Triphenylphosphin* versetzt, wobei das *Phosphoniumsalz VIII* innerhalb von 24 Std. auskristallisierte; Ausb. 70% d. Th., Schmp. 194° (Zers.).

2.2.15.15-Tetramethyl-hexadeca-tetrain-(3.5.11.13)-dien-(7.9) (XI): 4.874 g *Phosphoniumsalz VIII*, in 200ccm absol. Äther suspendiert, wurden unter Rühren mit 10ccm einer 1.05 m äther. *Lithiumbutyl*-Lösung versetzt. Nach 15 Min. ließ man 1.467 g *Aldehyd X* ⁷⁾ in 20ccm Äther zutropfen. Nach 30 Min. langem Rühren filtrierte man über wenig Aluminiumoxyd und dampfte das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wurde in Petroläther aufgenommen und an Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Vom Petroläthereluat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei -70° je einmal aus Petroläther und absol. Alkohol, danach bei -15° aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 495 mg (19% d. Th.); weiße Blättchen, Schmp. 140–141°; UV-Spektrum s. Abbild. 1.

$C_{20}H_{22}$ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 91.88 H 8.07

2.2.23.23-Tetramethyl-tetrakosa-hexain-(3.5.11.13.19.21)-tetraen-(7.9.15.17) (XIV): 1.95 g des *Phosphoniumbromids VIII*, in 100ccm absol. Äther suspendiert, wurden unter Rühren mit 4ccm einer 1.05 m äther. *Lithiumbutyl*-Lösung versetzt. Nach 15 Min. wurden 238 mg *Propargylaldehyd XII* in 20ccm Äther zugegeben und nach 30 Min. Rühren über Aluminiumoxyd filtriert. Das gelbliche Filtrat wurde i. Vak. auf etwa 50ccm eingeeengt, das Konzentrat zweimal mit je 100ccm Methanol aufgenommen und i. Vak. jeweils wieder auf ca. 50ccm eingedampft. Von der erhaltenen methanol. Lösung wurde ein qualitatives UV-Spektrum aufgenommen, $\lambda_{\max} = 237, 247, 307, 325 \mu$. Eine Probe der methanol. Lösung von XIII ergab mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen Niederschlag.

Die erhaltene methanol. Lösung von XIII wurde mit 50ccm Kupfer(II)-acetat-Pyridin-Lösung (61 g Kupferacetat in 160ccm Pyridin und 180ccm Wasser) versetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen wurde mit 200ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde nacheinander mit verd. Salzsäure, Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers i. Vak. fiel der *Kohlenwasserstoff XIV* in gelben Flittern aus, die abgesaugt und aus Äther umkristallisiert wurden; Ausb. 40mg. Die Substanz explodiert auf der Kofler-Bank bei 250°; UV-Spektrum s. Abbild. 2.

$C_{28}H_{26}$ (362.5) Ber. C 92.77 H 7.23 Gef. C 92.08 H 7.11

⁶⁾ Dissertat. H. J. SINN, Braunschweig 1956.

⁷⁾ F. BOHLMANN, Chem. Ber. 86, 657 [1953].