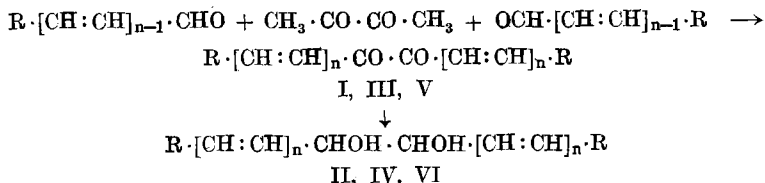


65. Ferdinand Bohlmann: Reaktionen mit Lithiumaluminiumhydrid: Reduktion von Polyen-1.2-diketonen, zugleich eine Methode zur Darstellung von Polyenen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 11. Januar 1952)

Polyendiketone werden von Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Glykolen reduziert, die sich in Polyene überführen lassen.

Vor einiger Zeit haben P. Karrer und Ch. Cochand¹⁾ einige Polyendiketone nach folgendem Reaktionsschema dargestellt:



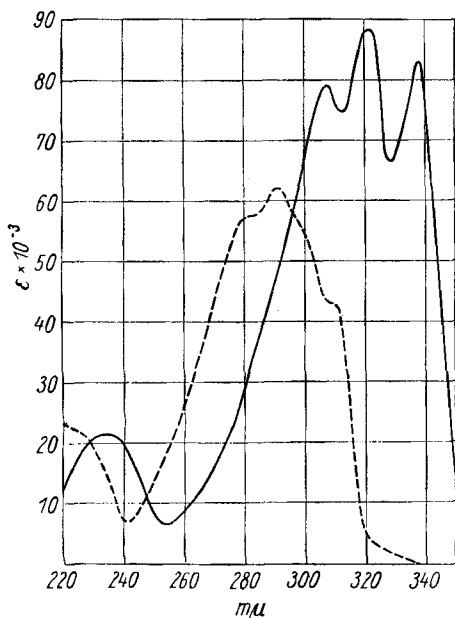
I und II: R = C₆H₅; n = 2 III, IV: R = C₆H₅; n = 3 V, VI: R = CH₃; n = 4

Diese Verbindungen entstehen durch Kondensation von Polyenaldehyden mit Diacetyl. Die genannten Autoren hatten bereits versucht, diese Diketone zu reduzieren. Doch führten die Versuche zu keinen definierten Produkten. Durch Anwendung von Lithiumaluminiumhydrid gelingt die Reduktion.

Gesättigte Diketone geben bei der Reduktion glatt die entsprechenden Glykole^{2,3)}. Unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen lassen sich auch Polyen-1.2-diketone zu den Diolen reduzieren, ohne daß die C=C-Bindungen angegriffen werden. So gibt z. B. das Bis-[ω-phenyl-butadienyl]-diketon (I) glatt das Diol II vom Schmp. 175–177°.

Auf die gleiche Weise wurde aus dem Bis-[ω-phenyl-hexatrienyl]-diketon (III) das Diol IV erhalten (vergl. die Abbild. 1).

Das Bis-[nonatetraenyl]-diketon (V) liefert das Diol VI (λ_{max} = 291, 304, 319 mμ).



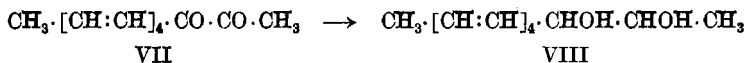
Abbild. 1. Lichtabsorption von 1.2-Bis-[ω-phenyl-hexatrienyl]-glykol (IV) ——— und 1.2-Bis-[ω-phenyl-butadienyl]-glykol (II) - - - in Methanol

¹⁾ Helv. chim. Acta 28, 1181 [1946].

²⁾ F. A. Hochstein, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 305 [1949].

³⁾ L. Trevo y u. W. G. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 675 [1949].

Naturgemäß lassen sich auch Diketone vom Typ VII reduzieren:



Das Diol VIII hat den Schmp. 125⁰; über die Lichtabsorption; vergl. die Abbild. 2. Bei allen diesen Reduktionen ist es wichtig, daß man die Reduktion zur rechten Zeit abbricht, da in jedem Falle auch eine Reduktion der Doppelbindungen möglich ist. Man erkennt das Ende der Reaktion an der Aufhellung der zuerst auftretenden dunkelroten Färbung.

Der Versuch, nur eine CO-Gruppe zu reduzieren, gelang nicht. Man erhält nebeneinander Diol und nichtumgesetztes Diketon; nebenbei entsteht allerdings in kleiner Menge eine rote Verbindung noch ungeklärter Struktur. Beim Cyclohexandion-(1.2)³) ist der Ketoalkohol das alleinige Reaktionsprodukt; offenbar entzieht sich der Ketoalkohol durch Enolisierung und Salzbildung der weiteren Reduktion.

Alle untersuchten Polyenglykole sind kristalline, farblose Verbindungen. Die Lichtabsorption entspricht der Doppelbindungszahl (vergl. die Abbild. 1 und 2). Die Verbindungen verdienen insofern ein gewisses Interesse, als sie sich verhältnismäßig leicht in die entsprechenden hydroxylfreien Polyene überführen lassen. Wenn man die Dirole nach der Methode von R. Kuhn und K. Wallenfels⁴) mit P₂J₄ umsetzt, so erhält man über die instabilen Jodide in guter Ausbeute und fast reiner Form die entsprechenden Polyene:

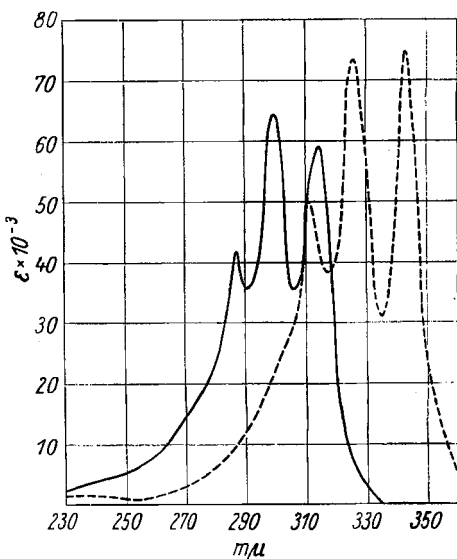


Das Diol II liefert so das schon bekannte Diphenyl-decapentaen (IX) vom Schmp. 253⁰ 5).



Aus dem Diol IV wurde das Diphenyl-tetradecaheptaen (X) sofort in prächtigen, orangeroten Blättchen vom Schmp. 277⁰ erhalten⁵).

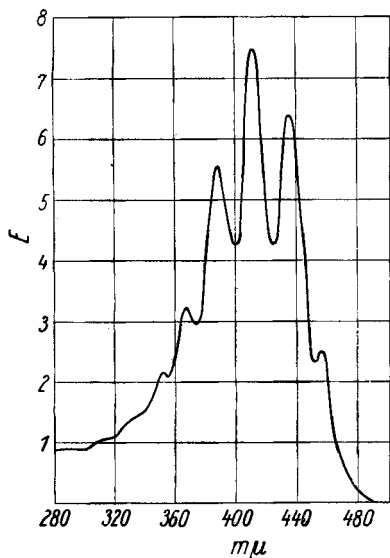
Aus dem Diol VI wurde erstmalig ein rein aliphatisches Polyen mit neun konjugierten C=C-Bindungen erhalten. Die bisher üblichen Methoden hatten



Abbild. 2. Lichtabsorption von 2.3-Dioxy-dodecatetraen-(4.6.8.10) (VIII) ——— u. 1.10-Dimethyl-decapentaen (XII) ——— in Äthanol

4) B. 71, 1889 [1938]. 5) R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* 11, 87 [1928].

nur zu einem Hexaen geführt⁶⁾. Das 1.18-Dimethyl-oktadecanonaen (XI) kristallisiert in orangegelben Kristallen. Gegen Luftsauerstoff ist die Verbindung ungemein empfindlich, in kürzester Zeit ist sie völlig oxydiert; es konnte daher keine Analyse ausgeführt werden. Das Absorptionsspektrum ist in der



Abbild. 3. Lichtabsorption von 1.18-Dimethyl-oktadecanonaen (XI) in Benzol

Abbild. 3 wiedergegeben. Die Schwingungsfeinstruktur ist im Vergleich zum Dimethyl-dodecahexaen noch mehr verstärkt worden; dies steht im Einklang mit der Theorie. Durch die Verlängerung der Polyenkette wird die Lage der einzelnen C=C-Bindung immer mehr verwischt und jede Bindung nimmt praktisch den Charakter einer $1\frac{1}{2}$ -fachen Bindung an. Dadurch entsteht ein völlig starres System; ähnlich wie bei den polycyclischen aromatischen Verbindungen macht sich dieses durch eine weitgehend ungestörte Schwingungsfeinstruktur der Banden bemerkbar⁷⁾.

Das Diol VIII lieferte, wenn auch in wesentlich schlechterer Ausbeute, bei der Umsetzung mit P_2J_4 das Dodecapentaen XII vom Schmp 155° . Auch dieses Polyen ist außerordentlich sauerstoffempfindlich, wie alle Polyene ohne die bei den Carotinoiden vorhandenen seitenständigen

Methylgruppen, die die Oxydationsempfindlichkeit stark herabsetzen. Das Spektrum ist in der Abbild. 2 wiedergegeben.

{ Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden unter reinem Stickstoff ausgeführt. Die Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer gemessen.

1.2-Bis- $[\omega$ -phenyl-butadienyl]-glykol (II): 200 mg Bis- $[\omega$ -phenyl-butadienyl]-diketon¹⁾ (I) wurden in 100 ccm Benzol gelöst und mit 45 mg Lithiumaluminiumhydrid in 2 ccm Äther versetzt. Die zunächst rot gewordene Lösung hellt sich wieder auf. Es wurde mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Die zurückbleibenden Kristalle wurden aus Benzol umkristallisiert. Schmp. $175-177^\circ$; $\lambda_{max} = 291.309 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 61500, 43000$) in Methanol.

$C_{22}H_{22}O_2$ (318.4) Ber. C 82.98 H 6.96 Gef. C 82.72 H 6.97

1.10-Diphenyl-decapentaen (IX): 360 mg Diol II werden in 50 ccm Benzol suspendiert und mit einer Lösung von P_2J_4 in Schwefelkohlenstoff (0.6 Mol) versetzt. Das Diol geht in Lösung und sofort scheiden sich goldgelbe Blättchen ab. Diese werden abgesaugt und mit Benzol und Methanol gewaschen. Ausb. 75% d.Th.; Schmp. 251° , nach Umkristallisieren aus Chloroform 253° ⁵⁾. $\lambda_{max} = 364, 384, 403, 427 \text{ m}\mu$ in Benzol.

⁶⁾ R. Kuhn u. C. Grundmann, B. 71, 442 [1938]; Angew. Chem. 50, 703 [1937].

⁷⁾ G. Kortüm u. G. Dreesen, B. 84, 182 [1951].

1.2-Bis-[ω -phenyl-hexatrienyl]-glykol (IV): 200 mg Bis-[ω -phenyl-hexatrienyl]-diketon¹⁾ werden in 150 ccm Benzol gelöst und mit 40 mg Lithiumaluminiumhydrid in 2 ccm Äther versetzt. Die zuerst auftretende tiefe Rotfärbung ist nach wenigen Min. abgeblaßt. Es wird mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, neutralgewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mehrfach aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 183–187°; Ausb. 50 mg. $\lambda_{\max} = 308, 322, 328 \mu$ ($\epsilon = 79000, 88000, 83000$) in Methanol; Carr-Price-Reaktion blau.

$C_{26}H_{26}O_2$ (370.5) Ber. C 84.29 H 7.08 Gef. C 83.82 H 7.01

1.14-Diphenyl-tetradecaheptaen (X): 50 mg IV wurden in 10 ccm Benzol suspendiert und mit einem kleinen Überschuß an P_2J_4 in Schwefelkohlenstoff versetzt. Sofort schieden sich rote Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt und mit Benzol und Methanol gewaschen. Ausb. an praktisch reinem Rohprodukt 80%. Umkristallisiert wurde aus Chloroform durch Extraktion aus einer kleinen Hülse. Schmp. 277°⁵⁾; $\lambda_{\max} = 394, 414, 438, 468 \mu$ in Benzol.

1.2-Bis-[nonatetraenyl]-glykol (VI): 100 mg Bis-[nonatetraenyl]-diketon in 500 ccm Benzol wurden tropfenweise mit einer Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in absol. Äther versetzt bis die zunächst auftretende Rotfärbung verschwunden war; dann wurde mit Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und wie bei IV beschrieben aufgearbeitet. Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. oberhalb 250° (Zers.); $\lambda_{\max} = 291, 304, 319 \mu$.

1.18-Dimethyl-oktadecanonaen (XI): 30 mg Diol VI in 100 ccm Benzol wurden mit einem Überschuß an P_2J_4 in Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach 3 Min. wurde mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt und die getrocknete Benzol-Lösung durch Aluminiumoxyd filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzol + Methanol umkristallisiert; orangegelbe Kristalle. λ_{\max} (Spektrum sofort aufgenommen) = 330, 351, 368, 388, 412, 436, 456 μ in Benzol; Carr-Price-Reaktion blaugrün.

2.3-Dioxy-dodecatetraen-(4.6.8.10) (VIII): 1.9 g 2.3-Dioxy-dodecatetraen-(4.6.8.10) (VII) (0.01 Mol) wurden in 250 ccm Benzol mit 380 mg Lithiumaluminiumhydrid in 12 ccm Äther versetzt. Die zunächst auftretende Dunkelrotfärbung hellte sich rasch auf; nach 2 Min. wurde mit 2 ccm Methanol versetzt und mit verd. Schwefelsäure neutralgewaschen. Die hellgelbe Benzol-Lösung wurde getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde mit Benzol + Petroläther digeriert; Ausb. 1.5 g. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 125° (ab 110° Sintern)⁶⁾; $\lambda_{\max} = 287, 299, 314 \mu$ ($\epsilon = 41800, 64000, 58900$) in Methanol.

$C_{12}H_{18}O_2$ (194.3) Ber. C 74.18 H 9.34 Gef. C 73.66 H 9.21

1.10-Dimethyl-decapentaen (XII): 1 g Diol VIII in 200 ccm Benzol wurde mit 4 ccm einer gesätt. Lösung von P_2J_4 in Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach 10 Min. wurde die dunkle Lösung mit verd. Natronlauge und Natriumthiosulfat gewaschen, getrocknet und eingengt. Die Benzol-Lösung wurde an Aluminiumoxyd chromatographisch adsorbiert. Mit Petroläther + Benzol konnte eine Fraktion eluiert werden, die beim Eindampfen Kristalle ergab. Aus Petroläther + Alkohol fast farblose Kristalle, die i. Hochvak. sublimiert wurden. Schmp. 155°, Carr-Price-Reaktion weinrot; $\lambda_{\max} = 310, 326, 343 \mu$ ($\epsilon = 54300, 80000, 83000$).

⁶⁾ Alle Diole schmelzen unscharf, sie sind sterisch wohl nicht einheitlich.