

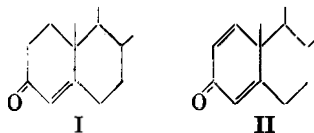
309. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, IX. Mitteil.¹⁾: Verbindungen mit gekreuzt konjugierten chromophoren Systemen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig] (Eingegangen am 7. Juni 1956)

Herrn Professor Dr. Friedrich von Bruchhausen zum 70. Geburtstag gewidmet

Es werden Verbindungen mit „kreuzkonjugierten“ Chromophoren dargestellt. Die UV-Spektren zeigen, daß, entgegen der bisherigen Annahme, eine erhebliche Beeinflussung der Spektren auftritt; allerdings nur dann, wenn eine angenähert koplanare Konfiguration möglich ist. Das Problem der *s-trans*-, *s-cis*-Isomerie wird untersucht und diskutiert.

In der Literatur sind eine Reihe von Substanzen mit sog. gekreuzt konjugierten chromophoren Systemen beschrieben; die Spektren zeigen, daß die „Kreuzkonjugation“ die Lage des Hauptmaximums des einfachen Systems kaum beeinflusst. So besitzen z. B. Cholestenon (I) und Cholesta-dienon (II) beide ein Maximum bei 234 m μ ²⁾:

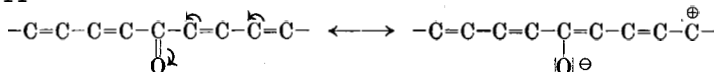


Aber schon wenn man von einfachen Ketonen zu bestimmten Polyenketonen übergeht, bei denen die CO-Gruppe in einer Polyenkette steht (s. Tafel 1), stellt man durchaus eine Verlängerung der Konjugation fest (vergl. die Tafel).

Maxima von Polyenketonen und Diphenylpolyenen in m μ

Ph·[CH:CH] _n ·CO·[CH:CH] _{n'} ·Ph	Ph·[CH:CH] _{n+n'} ·Ph	
n = 1, n' = 0	310	295
n = 1, n' = 1	330	328
n = 2, n' = 1	357	349
n = 2, n' = 2	375	375
n = 3, n' = 3	430	420
H ₃ C·[CH:CH] ₄ ·CO·[CH:CH] ₄ ·CH ₃	415	H ₃ C·[CH:CH] ₈ ·CH ₃ 405

Auffällig ist, daß derartige Ketone etwa an der gleichen Stelle absorbieren wie die entsprechenden Polyene ohne die CO-Gruppe. Wenn man für solche Verbindungen die folgende Anregungsmöglichkeit annimmt, wäre der Chromophor von der gleichen Länge wie bei dem entsprechenden Polyen ohne die CO-Gruppe:

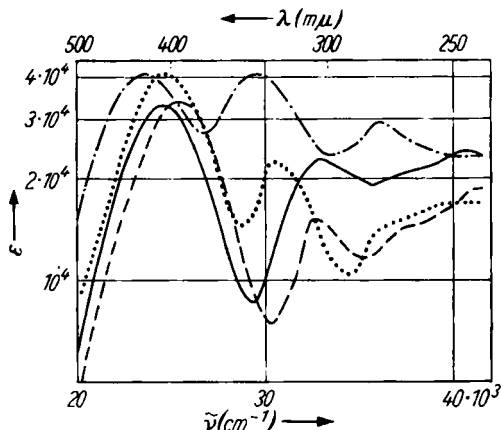


Zweifellos stellen somit diese Ketone einen Sonderfall der Kreuzkonjugation dar.

¹⁾ VIII. Mitteil.: F. Bohlmann u. H.-J. Mannhardt, Chem. Ber. 89, 1307 [1956].

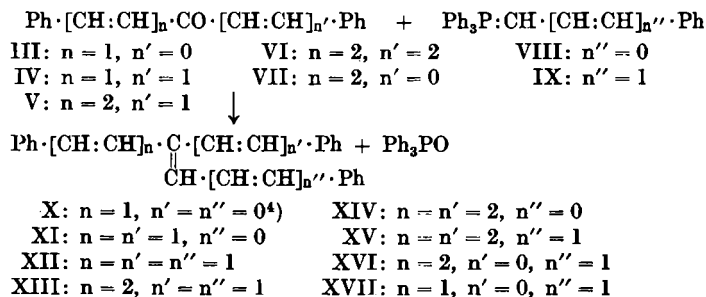
²⁾ M. Pestemer u. D. Brück in: Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/2, S. 623, Thieme Verlag, Stuttgart 1955; H. H. Inhoffen u. Huang-Minlon, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1720 [1938].

Es erscheint daher interessant, einmal Verbindungen zu untersuchen, bei denen die gekreuzte Konjugation länger ist als bei den Ketonen. Dies erreicht man bereits, wenn man die Ketone in Dinitrophenylhydrazone überführt. Abbild. 1 zeigt die Spektren zweier vergleichbarer Paare von Hydrazonen. Wenn man die beiden kreuzkonjugierten Hydrazone in ihrem spektralen Verhalten mit dem der einfachen Verbindungen vergleicht, so stellt man fest, daß sowohl der Styryl- als auch der Cinnamyl-Rest die Maxima um etwa 20 μ ins Langwellige verschiebt.



Abbild. 1. UV-Spektren von (Ph·CH:CH)₂C:N·NH·C₆H₃(NO₂)₂ ———, Ph·CH:CH·C(CH₃):N·NH·C₆H₃(NO₂)₂ - - - - -, (Ph·[CH:CH]₂)₂C:N·NH·C₆H₃(NO₂)₂ ····· und Ph·[CH:CH]₂·C(CH₃):N·NH·C₆H₃(NO₂)₂ ····· in Chloroform

Noch besser geeignet zum Studium derartiger Effekte wären sicher reine Kohlenwasserstoffe. Derartige Verbindungen wurden jetzt durch Anwendung der neuen, eleganten Reaktion von G. Wittig und U. Schöllkopf³⁾ erstmalig dargestellt. Die Umsetzung geeigneter Ketone (III–VII) mit den Phosphorylenen VIII oder IX ergeben die kreuzkonjugierten Kohlenwasserstoffe X–XVII. Die Verbindungen konnten teilweise direkt durch Kristallisation,

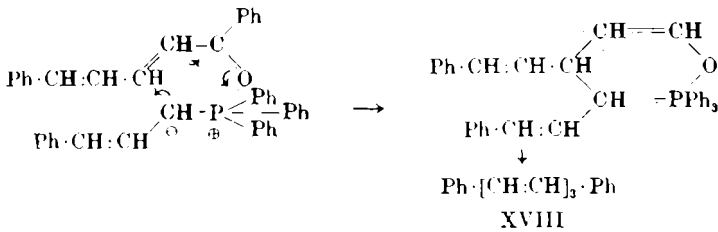


³⁾ Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

⁴⁾ Die Verbindung ist bereits von F. Bergmann u. E. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 62, 1699 [1940], beschrieben. Die Autoren bekamen eine Substanz vom Schmp. 110° und ein Öl, das sie zur weiteren Umsetzung benutzten, vielleicht ist X eines der möglichen Isomeren.

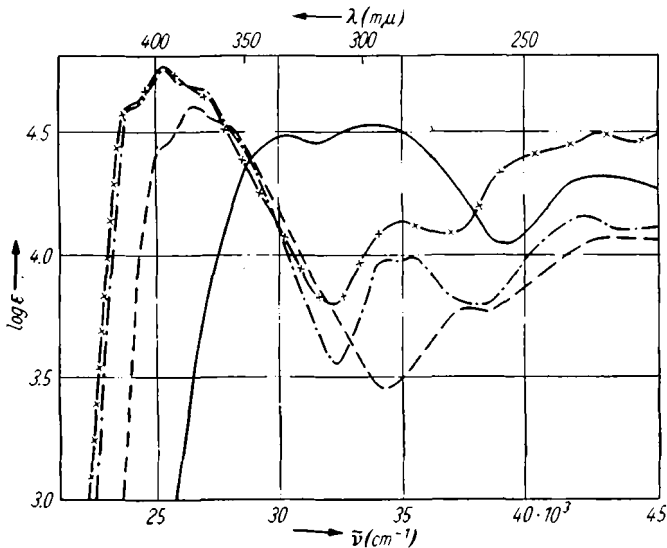
z. T. erst nach Chromatographie, aus den Reaktionsgemischen rein dargestellt werden. Mit Ausnahme der farblosen Verbindung X sind alle Substanzen gelb.

Die Ausbeuten sind durchweg gut; lediglich das Keton VII reagiert sehr schwer. Unter normalen Bedingungen – Umsetzung in Äther bei Zimmertemperatur – erhält man das Keton VII zu 90 % zurück. Führt man dagegen die Reaktion in siedendem Tetrahydrofuran durch, so bekommt man neben dem gewünschten Kohlenwasserstoff XVI das 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5). Diese neuartige Nebenreaktion bei der Wittig-Reaktion deutet auf eine 1.4-Addition hin*), welche primär über einen 6-Ring-Komplex verlaufen dürfte:



Diskussion der Spektren

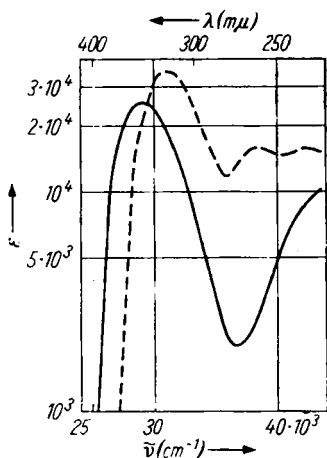
In Abbild. 2 sind die UV-Spektren der Kohlenwasserstoffe XI, XII, XIII und XV wiedergegeben.



Abbild. 2. UV-Spektren von XI —, XII - - -, XIII - · - · und XV x-x-x in Methanol

*) Beim 1-Methylen-cyclohexanon-(2) haben H. H. Inhoffen, K. Brückner, G. F. Domagk u. H.-M. Erdmann, Chem. Ber. 88, 1415 [1955], ebenfalls 1.4-Addition beobachtet. Hier erfolgt jedoch die Spaltung des Sechsering-Komplexes in einer anderen Richtung.

Modellbetrachtungen zeigen, daß bei XI eine auch nur angenähert ebene Lage des Systems nicht möglich ist, was sich in einem breiten, relativ kurzwelligen Absorptionsmaximum äußert. Bei XII dagegen, das praktisch eben gebaut sein kann, macht sich der kreuzkonjugierte Styryl-Rest durch eine Verschiebung des Hauptmaximums um 25 $m\mu$ bemerkbar, wenn man das Spektrum mit dem des Diphenyl-hexatriens⁵⁾ vergleicht. Ebenso liegen die Verhältnisse bei XIII: Gegenüber dem Diphenyl-octatetraen ist die Hauptbande um 20 $m\mu$ ins Langwellige gerückt. Eine weitere C=C-Bindung in der kreuzkonjugierten Kette verschiebt dagegen die Absorption nicht (XV).

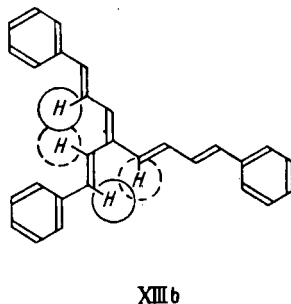
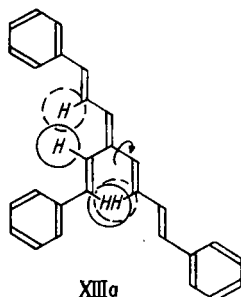


Abbild. 3. UV-Spektren von X ----- und XVII ——— in Methanol

In Abbild. 3 sind die Spektren von zwei sterisch behinderten Systemen wiedergegeben. Hier beobachtet man erwartungsgemäß eine Verschiebung der Maxima ins Kurzwellige gegenüber denen der unsubstituierten Polyene; das gilt auch für die Verbindungen XIV und XVI.

Hieraus ergibt sich, daß eine Kreuzkonjugation nur dann eine Verschiebung ins Langwellige bewirkt, wenn sich die Systeme annähernd koplanar anordnen können. Hiermit scheint bei den vorliegenden Verbindungen das Auftreten von Fluoreszenz zusammenzuhängen, denn nur die Verbindungen XII, XIII und XV fluorescieren.

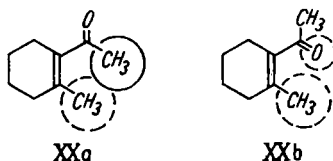
Es erhebt sich nun die Frage, ob die Struktur, z. B. von XIII mit Formel XIIIa oder XIIIb richtiger wiedergegeben wird:



Die beiden Konfigurationen unterscheiden sich nur durch eine Drehung um eine Einfachbindung: XIIIa ist die *s-trans*-Form und XIIIb die *s-cis*-Form. Während bei XIIIa starke Behinderung der koplanaren Lage auftritt, ist diese bei XIIIb nur sehr gering. Die Frage, ob in solchen Fällen sterischer

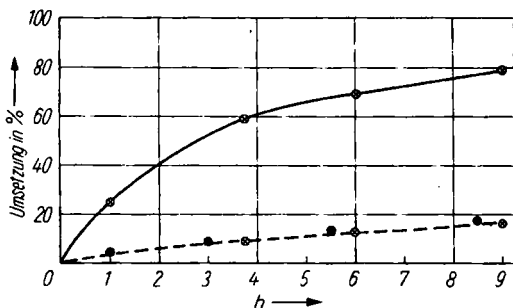
⁵⁾ K. Lunde u. L. Zechmeister, J. Amer. chem. Soc. 76, 2308 [1954].

Hinderung die Substanz in die *s-cis*-Form ausweicht, oder ob sie die Verdrehung aus der ebenen Lage unter Erhaltung der *trans*-Konfiguration auf sich nimmt, ist schon oft diskutiert worden⁶⁾. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Keton XX:



Eine Abweichung von der Koplanarität ist nur bei XXa zu erwarten. Eine Entscheidung, welche Struktur hier die richtige ist, dürfte äußerst schwer fallen.

Im vorliegenden Falle ist vielleicht eine Unterscheidung möglich. Die Konfiguration XIIIb ist als *s-cis*-Form für eine Dien-Synthese prädestiniert, während XIIIa sich wie ein normales Polyen verhalten sollte. Führt man unter genau gleichen Bedingungen eine Reaktion von XIII und von Diphenyl-octatetraen mit Maleinsäure-anhydrid durch, so stellt man fest, daß XIII erheblich schneller reagiert (vergl. Abbild. 4).



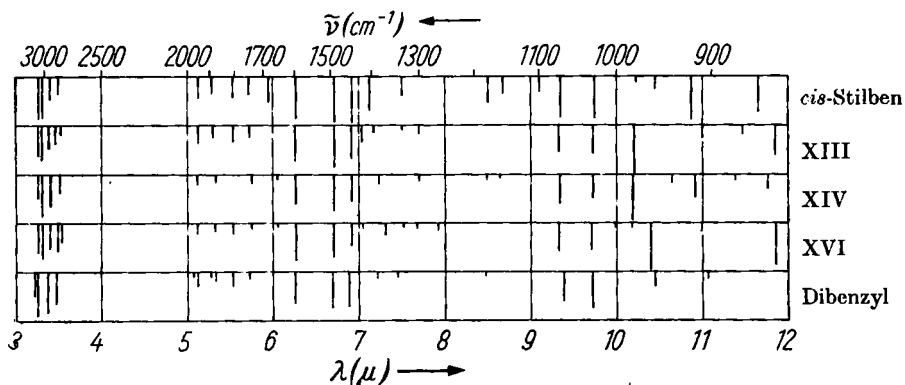
Abbild. 4. Umsetzung von XIII (—) sowie von Diphenyl-octatetraen (----) und von XVI (•-•-•) in 0.001 *m* Lösung in Benzol mit Maleinsäure-anhydrid (1-proz.) bei 80°

Das entstandene Addukt zeigt nur ein Maximum bei 257 μ , was nur so zu erklären ist, daß wirklich die *s-cis*-Konfiguration in XIIIb reagiert hat. Diese Befunde sprechen also für die ebene *s-cis*-Konfiguration bei den diskutierten Verbindungen, die demnach gegenüber der *trans*-Form energetisch begünstigt sein müßte. Wie weit dieses auf einfache Beispiele übertragbar ist, läßt sich wohl vorläufig nicht eindeutig entscheiden.

Die IR-Spektren der neuen Verbindungen zeigen insofern eine Besonderheit, als hier im Gebiet von 2950 bis 2850 cm^{-1} eine Bandengruppe auftritt, die eigentlich gar nicht erscheinen dürfte (Abbild. 5). Dieses Gebiet entspricht den C-H-Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppe (vergl. das Spektrum von Di-

⁶⁾ E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer u. J. B. Toogood, J. chem. Soc. [London] 1949, 1890.

benzyl), die ja in keiner Verbindung enthalten ist. Beim Studium der Literatur findet man eine ähnliche Beobachtung, die K. Lunde und L. Zechmeister⁷⁾ bei sterisch behinderten *cis*-Diphenyl-polyenen gemacht haben. Besonders



Abbild. 5. IR-Spektren von *cis*-Stilben, XIV und Dibenzyl in Tetrachlorkohlenstoff und von XIII und XVI in Chloroform

das *cis*-Stilben zeigt diese Banden deutlich (vergl. Abbild. 5). Es ist daher naheliegend, diese Banden C–H-Bindungen, die durch sterische Behinderung gestört sind, zuzuordnen. Wieweit hier eine allgemeine Gesetzmäßigkeit vorliegt, müßte an weiterem Material geprüft werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, und die IR-Spektren im Leitz-Gerät gemessen. Die Analysen führte Dr. -Ing. A. Schoeller, Kronach, aus.

Darstellung der Kohlenwasserstoffe: 0.006 Mol Phosphoniumsalz suspendiert man in 50 ccm absol. Äther und versetzt unter Rühren (Magnetrührer) mit 0.005 Mol Lithiumbutyl in Äther. Nach 30 Min. gab man eine Lösung von 0.005 Mol Keton in 10 ccm Tetrahydrofuran tropfenweise zu und rührte noch 1 Stde., anschließend wurde über eine Schicht Aluminiumoxyd filtriert, die Lösung mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte in einigen Fällen und konnte direkt aus Alkohol umkristallisiert werden. Wenn der Rückstand ölig war, chromatographierte man an Aluminiumoxyd (Brockmann, Akt.-St. II). Mit Benzol/Petroläther (1:4) konnten die Kohlenwasserstoffe eluiert werden.

1.2.4-Triphenyl-butadien-(1.3) (X): Aus Chalkon und Triphenyl-benzylphosphoniumchlorid. Farblose Kristalle aus Petroläther nach Chromatographie des Rohproduktes, Schmp. 86°. UV-Spektrum siehe Abbild. 3.

$C_{22}H_{18}$ (282.4) Ber. C 93.58 H 6.42 Gef. C 93.52 H 6.52

1.3.6-Triphenyl-hexatrien-(1.3.5) (XVII): Aus Chalkon und Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid. Grüngelbe Kristalle aus Alkohol, Schmp. 133°. UV-Spektrum siehe Abbild. 3.

$C_{24}H_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.55 H 6.54

⁷⁾ Acta chem. scand. 8, 1421 [1954].

1.4-Diphenyl-2-styryl-butadien-(1.3) (XI): Aus Dibenzalacetone und Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid. Gelbliche Kristalle aus Alkohol, Schmp. 111°. UV-Spektrum siehe Abbild. 2.

$C_{24}H_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.38 H 6.68

1.6-Diphenyl-3-styryl-hexatrien-(1.3.5) (XII): Aus Dibenzalacetone und Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid. Gelbe Kristalle aus Alkohol, Schmp. 151° (wird wieder fest und schmilzt erneut bei 164°). Die Lösungen fluorescieren stark blau. UV-Spektrum siehe Abbild. 2.

$C_{26}H_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.08 H 6.67

1.8-Diphenyl-4-styryl-octatetraen-(1.3.5.7) (XIII): Aus Benzal-cinnamalacetone und Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid. Nach Chromatographie gelbe Kristalle aus Alkohol, Schmp. 167°. UV-Spektrum siehe Abbild. 2. Die Lösungen zeigen grüne Fluoreszenz.

$C_{28}H_{24}$ (360.4) Ber. C 93.28 H 6.71 Gef. C 93.09 H 6.76

Maleinsäure-anhydrid-Addukt: 0.1 g XIII und 0.5 g Maleinsäure-anhydrid löste man in 10 ccm Benzol. Die Lösung färbte sich sofort orange. Nach 10 Min. Erwärmen auf dem Wasserbad engte man bis auf 3 ccm ein und spritzte mit Petroläther an. Die ausgefallenen, farblosen Kristalle wurden i. Hochvak. von restlichem Maleinsäure-anhydrid befreit und aus Benzol/Petroläther mehrfach umkristallisiert, Schmp. 250° (unter teilweiser Rückbildung von XIII).

$C_{32}H_{26}O_3$ (458.6) Ber. C 83.80 H 5.72 Gef. C 83.28 H 5.75

1.8-Diphenyl-4-[4-phenyl-butadien-(1.3)-yl-(1)]-octatetraen-(1.3.5.7) (XV): Aus Dicinnamalacetone und Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid. Nach Chromatographie gelbe Kristalle aus Alkohol, Schmp. 152°. UV-Spektrum siehe Abbild. 2. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün.

$C_{30}H_{26}$ (386.5) Ber. C 93.22 H 6.78 Gef. C 92.98 H 6.81

1.6-Diphenyl-2-[4-phenyl-butadien-(1.3)-yl-(1)]-hexatrien-(1.3.5) (XIV): Aus Dicinnamalacetone und Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid. Nach Chromatographie gelbe Kristalle aus Methanol/Äther, Schmp. 125°. $\lambda_{max} = 338 \mu$ ($\epsilon = 60500$) in Methanol.

$C_{28}H_{24}$ (360.4) Ber. C 93.28 H 6.71 Gef. C 92.90 H 6.91

Umsetzung von Cinnamalacetophenon mit Cinnamyl-triphenylphosphorylen: Eine Ylen-Lösung aus 0.006 Mol Salz in 50 ccm Tetrahydrofuran versetzte man unter Rühren mit einer Lösung von 0.005 Mol Cinnamalacetophenon in 10 ccm Tetrahydrofuran. Nach 15 Min. wurde 45 Min. zum Sieden erhitzt. Die noch tief weinrote Farbe der Lösung schlug beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure nach Gelb um. Nach Neutralwaschen und Trocknen verdampfte man das Lösungsmittel. Den Rückstand löste man in wenig Benzol und chromatographierte an Aluminiumoxyd mit Petroläther/Benzol (4:1). Es wurde zunächst der Kohlenwasserstoff XVI eluiert; gelbe Kristalle aus Alkohol, Schmp. 103°. $\lambda_{max} = 345 \mu$ ($\epsilon = 24700$) (in Methanol).

$C_{26}H_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.53 H 6.52

Anschließend ließ sich mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eine Verbindung eluieren, die als 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5) identifiziert werden konnte. Aus Alkohol wurden gelbe Blättchen vom Schmp. 200° erhalten; $\lambda_{max} = 334, 350, 369 \mu$ ($\epsilon = 62200, 81000, 59800$). Die nächsten Fraktionen erhielten schließlich neben dem Trien eine Verbindung mit Maxima bei 353, 375, 398 μ .

Mit Äther ließ sich unumgesetztes Keton eluieren, Schmp. 103°, Misch-Schmp. mit Cinnamalacetophenon zeigte keine Depression.

Die Dinitrophenylhydrazone von Benzalacetone, Dibenzalacetone, Cinnamalacetone und Dicinnamalacetone wurden aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Die UV-Spektren wurden in Chloroform gemessen (siehe Abbild. 1).