

WALTER RIED und KARL HEINZ BÖNNIGHAUSEN¹⁾

Diensynthesen mit Diinen

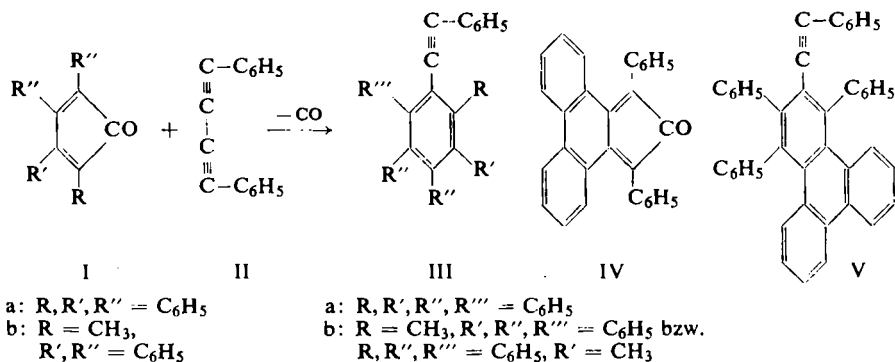
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 3. März 1960)

Höher substituierte Derivate des Tolans, der Terphenyl- und der Quinquiphenylreihe wurden durch Diensynthese mit guten Ausbeuten dargestellt.

W. DILTHEY, W. SCHOMMER, W. HÖSCHEN und H. DIERICHS²⁾ konnten Butadien mit Tetraphenyl-cyclopentadienon (Ia) zum Hexaphenyl-quaterphenyl umsetzen. 1.4-Diphenyl-butadiin-(1.3) (II) reagierte dagegen nur mit einer Acetylenbindung zum Pentaphenyl-tolan (IIIa).

Wir mußten feststellen, daß 2.5-Diphenyl-3.4-diphenylen-cyclopentadienon³⁾ (IV) und 2-Methyl-3.4.5-triphenyl-cyclopentadienon⁴⁾ (Ib) mit II auch nur an einer Acetylenbindung zu 2.3.6-Triphenyl-4.5-diphenylen-tolan (V) bzw. Methyl-tetra-phenyl-tolan (IIIb) reagieren. Die Konstitution von IIIb und V konnte leicht durch C-H-Analyse und Vergleich der IR-Spektren^{*)} von IIIb und V (Abbild. 1) mit dem Spektrum von IIIa bewiesen werden.



Aromatische Diäthynylverbindungen vom Typ des 1.4-Diäthynyl-benzols⁵⁾ (VIa) aber reagierten mit beiden Acetylenbindungen und lieferten mit Ia, IV und Ib beim Erhitzen in β -Dekalol 2'.3'.6'.3'''.5'''.6'''-Hexaphenyl-quinquiphenyl (VIIa), 2.5.3'''.6'''-Tetra-phenyl-3.4;4'''.5'''-bis-diphenylen-terphenyl (VIII) bzw. 3'.6'''-Dimethyl-2'.6'.3'''.5'''-tetraphenyl-quinquiphenyl (VIIb) in guten Ausbeuten.

¹⁾ Teil der Dissertat. K. H. BÖNNIGHAUSEN, Univ. Frankfurt a. M. 1959.

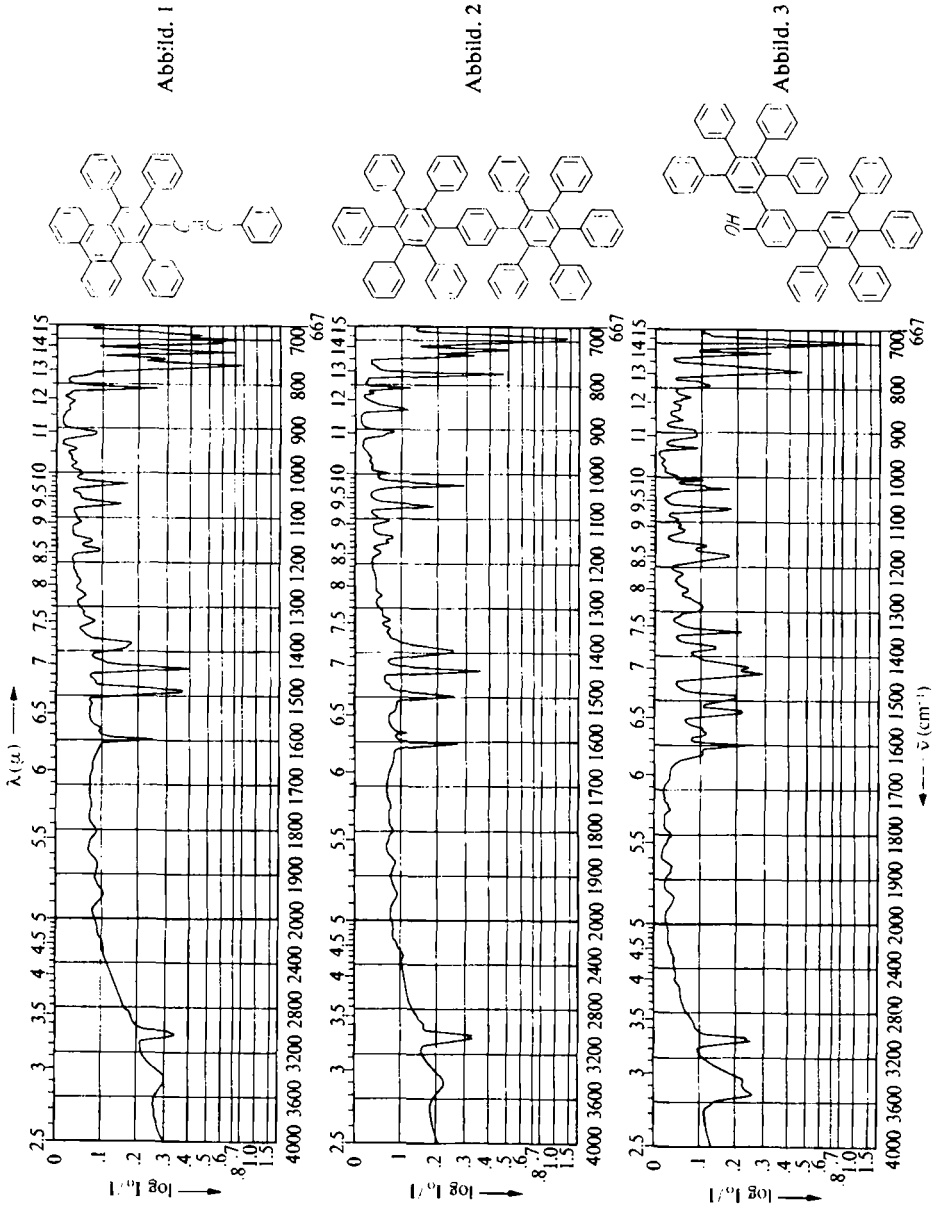
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1159 [1935].

³⁾ W. DILTHEY, J. TER HORST und A. SCHAEFER, J. prakt. Chem. **148**, 53 [1937].

⁴⁾ C. F. H. ALLEN und J. A. VAN ALLAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5165 [1959].

⁵⁾ W. RIED, H. J. SCHMIDT und A. URSCHEL, Chem. Ber. **91**, 2472 [1958].

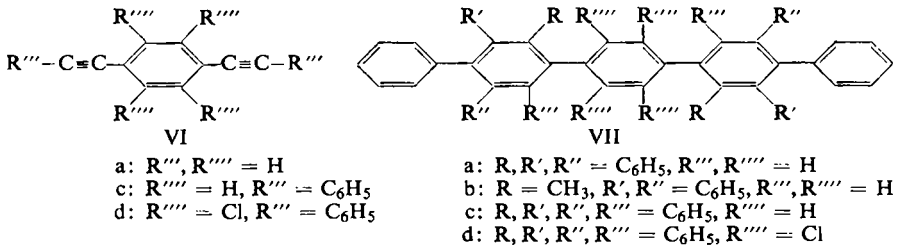
^{*)} Die IR-Spektren von IIIa, IIIb, VIIa, XI und XII sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht werden.



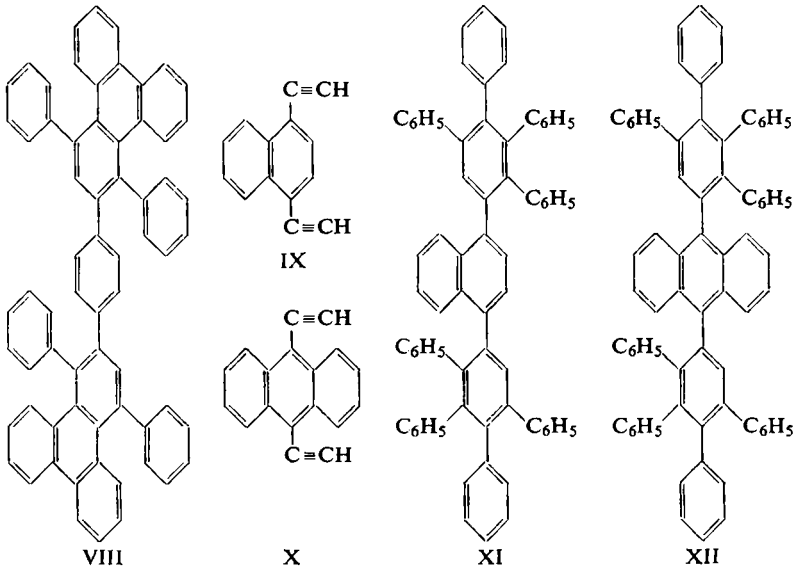
Abbild. 1-3. IR-Spektren.

1. 2.3.6-Triphenyl-4,5-diphenylen-tolan (V),
2. Octaphenyl-quinquiphenyl (VIIc)
3. 3-[2.3.6-Triphenyl-biphenyl-(4)]-4-hydroxy-3'.5'.6'-triphenyl-terphenyl (XVIII)

Auch 1.4-Diäthynyl-naphthalin⁵⁾ (IX) und 9.10-Diäthynyl-anthracen⁵⁾ (X) konnten bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln, die die Zersetzung der Diäthynylver-



bindungen weitgehend unterdrücken, mit Ia zu 2'.3'.6'.3'''.5'''.6'''-Hexaphenyl-3''.6''-benzo-quinquiphenyl (XI) bzw. 2'.3'.6'.3'''.5'''.6'''-Hexaphenyl-2''.3'';5'''.6''-dibenzo-quinquiphenyl (XII) umgesetzt werden.



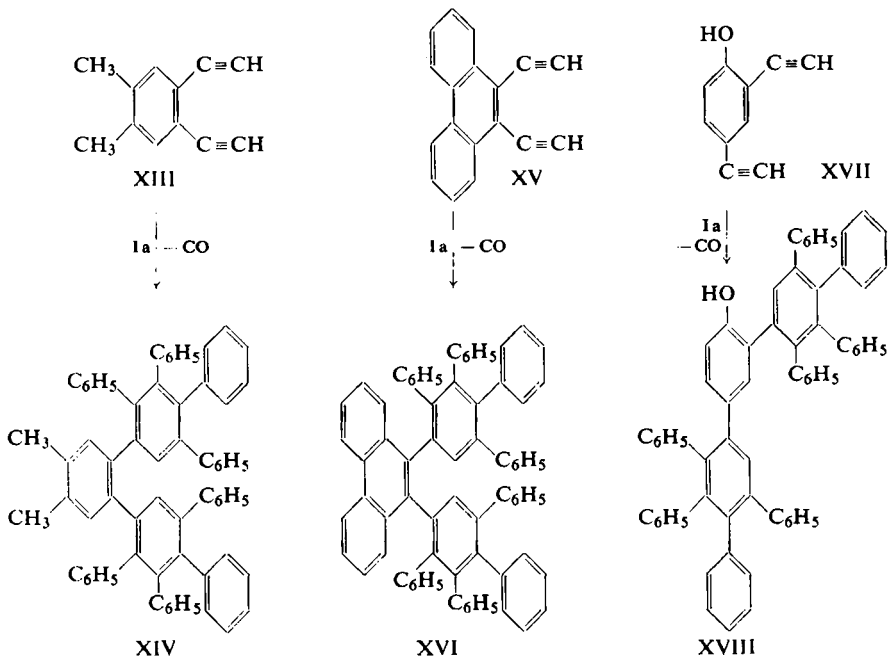
Die Reaktion der beiden Acetylenbindungen in den Diäthynylverbindungen mit Ia ist nicht an das Vorhandensein eines noch unsubstituierten Acetylen-Wasserstoffatoms gebunden. So gelang es uns, 1.4-Bis-phenyläthynyl-benzol⁵⁾ (VIc) und 1.4-Bis-phenyläthynyl-2.3.5.6-tetrachlor-benzol⁶⁾ (VI d) mit Ia zu 2'.3'.5'.6'.2'''.3'''.5'''.6'''-Octaphenyl-quinquiphenyl (VIIc) bzw. 2'.3'.5'.6'.2'''.3'''.5'''.6'''-Octaphenyl-2''.3'';5'''.6''-tetrachlor-quinquiphenyl (VII d) zu kondensieren.

Wie die *p*-, reagierten auch *o*- und *m*-Diäthynylverbindungen von Aromaten: 1.2-Diäthynyl-4.5-dimethyl-benzol⁷⁾ (XIII) lieferte mit Ia 6-[2.3.6-Triphenyl-biphenyl-(4)]-2'.3'.5'-triphenyl-3.4-dimethyl-terphenyl (XIV), 9.10-Diäthynyl-phenanthren⁵⁾ (XV) mit Ia 6-[2.3.6-Triphenyl-biphenyl-(4)]-2'.3'.5'-triphenyl-2.3;4.5-dibenzo-terphenyl

⁶⁾ W. RIED und Mitarbb. (unveröffentlicht).

⁷⁾ W. RIED und K. WESSELBORG, *Naturwissenschaften* **46**, 142 [1959].

(XVI) und 2,4-Diäthynyl-phenol⁸⁾ (XVII) mit Ia 3-[2.3.6-Triphenyl-biphenyl-(4)]-4-hydroxy-3'.5'.6'-triphenyl-terphenyl (XVIII).



Die IR-Spektren der Quinquiphenyle zeigen deutliche Ähnlichkeit.

Wir danken Frau H. SPIETSCHKA für die Anfertigung der Mikroanalysen, den FARBWERKEN HÖCHST AG für die Aufnahme der IR-Spektren, sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellungsverfahren

a) Molare Mengen des Cyclopentadienons und der Diin-Verbindung wurden erhitzt, so daß die Gasentwicklung nicht zu heftig wurde. Nach Beendigung der Reaktion (20–30 Min.) wurde abgekühlt, mit etwas Acetanhydrid aufgeköcht und, wie in der Tabelle angegeben, umkristallisiert.

b) 2 Mol Cyclopentadienon und 1 Mol Diäthynyl-Verbindung wurden mit etwas β -Dekalol (ca. 3–4 ccm auf 1 g Cyclopentadienon) langsam zum Sieden erhitzt und mit einem das Reaktionsprodukt schwer lösenden Lösungsmittel (z. B. Essigester, Äthanol, Benzol) verdünnt. Das abgesaugte Rohprodukt wurde umkristallisiert (s. Tabelle).

c) 2 Mol Cyclopentadienon wurden in der obigen Menge β -Dekalol aufgeschlämmt, zum gelinden Sieden erhitzt und in 30 Min. portionsweise mit 1 Mol Diäthynyl-Verbindung, gegen Sonnenlicht geschützt, versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 20 Min. im Sieden gehalten und dann wie bei b) verfahren.

Zur Aufnahme der IR-Spektren (2 mg Substanz, gepreßt in 300 mg KBr) diente ein Apparat Perkin-Elmer, Mod. 21.

⁸⁾ W. RIED und H. J. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 2553 [1957].

Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Produkt	Ausgangs- subst.	Darst.- Verf.	Schmp. °C (unkorr.)	Farbe	Umkrist. aus	Ausb. % d. Th.	Mol.-Gew.	Analysen Ber.	Gef.
V, C ₁₄ H ₂₈	II + IV	a)	270—271	farblos	Dimethylformamid, Nitrobenzol, Pyridin	60	556.7	C 94.93 H 5.07	94.73 5.06
IIIb, C ₃₀ H ₂₈	II + Ib	a)	291—292	farblos	Pyridin, Toluol	42.8	468.4	C 94.32 H 5.68	94.59 5.76
VIIIa, C ₆₆ H ₄₆	Ia + VIa	b)	408—409	farblos	Acetophenon, Nitrobenzol	94	839.0	C 94.47 H 5.53	93.95 5.70
VIII, C ₆₆ H ₄₂	IV + VIa	b)	408—410	farblos	Nitrobenzol	75.5	835.0	C 94.93 H 5.07	94.65 5.24
VIIIb, C ₅₆ H ₄₂	Ib + VIa	b)	310—312	bläugelb	Nitrobenzol	62	714.9	C 94.08 H 5.92	93.79 5.97
XI, C ₇₀ H ₄₈	Ia + IX	c)	366—368	farblos	Nitrobenzol	65	889.1	C 94.56 H 5.44	94.17 5.46
XII, C ₇₄ H ₅₀	Ia + X	c)	399—401	bräunlich- gelb *)	Nitrobenzol	49.8	939.1	C 94.63 H 5.37	93.58 5.44
VIIc, C ₇₈ H ₅₄	Ia + VIc	a)	462—463	farblos	Nitrobenzol	69.4	991.2	C 94.51 H 5.49	94.80 5.75
VIII d, C ₇₈ H ₅₀ Cl ₄	Ia + VI d	b)	>470 Sintern ab 450	hellbraun	<i>p</i> -Brom-toluol	18	1129.0	Cl 12.56	12.95
XIV, C ₆₈ H ₅₀	Ia + XIII	b)	378—379	farblos	Anisol, Pyridin	97.8	867.1	C 94.19 H 5.81	94.25 6.02
XVI, C ₇₄ H ₅₀	Ia + XV	b)	295—296 **)	farblos	Toluol	95.5	939.1	C 94.63 H 5.37	94.37 5.87
XVIII, C ₆₆ H ₄₆ O	Ia + XVII	b)	393—396	schwach orange	Nitrobenzol	44.3	855.0	C 92.71 H 5.49	92.37 5.49

*) blau-violette Fluoreszenz in Toluol, Anisol, Dioxan, Essigester.

**) beim weiteren langsamen Erhitzen Erstarren und neuer Schmp. 319—320°.