

KARLHEINZ FRIEDRICH und WOLFGANG HARTMANN¹⁾

Über die Darstellung aromatischer Polyhydroxyverbindungen
und Polyhydroxycarbonsäuren, IX²⁾

**Notiz über die Darstellung einiger kernsubstituierter
 α,ω -Diphenyl-polyene**

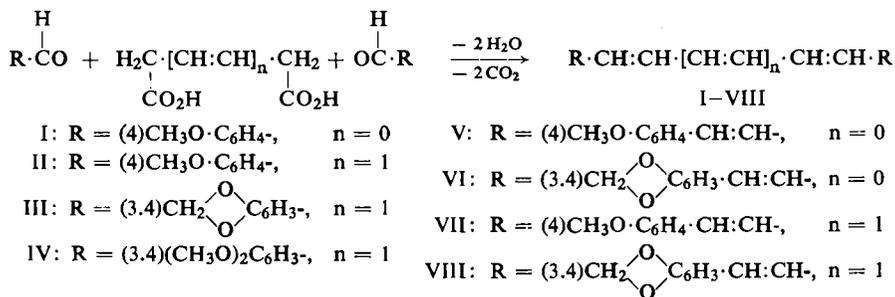
Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 8. Oktober 1960)

Nach R. KUHN und A. WINTERSTEIN³⁾ lassen sich unsubstituierte α,ω -Diphenyl-polyene durch Kondensation ungesättigter aromatischer Aldehyde mit Bernsteinsäure bzw. Δ^{β} -Dihydromuconsäure in Gegenwart von Acetanhydrid und Blei(II)-oxyd darstellen.

Als kernsubstituierte Diphenylpolyene findet man nur wenige Diphenylbutadienderivate in der Literatur beschrieben, wenn man von den einfachen Vertretern dieser Reihe, den bereits gründlich untersuchten Stilbenen absieht. Das 1.4-Bis-[4-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) (I) erhielten R. FITTIG und J. POLITIS⁴⁾ bei 30–40stgd. Erhitzen von 4-Methoxy-benzaldehyd, Natriumsuccinat und Acetanhydrid auf 120° (Perkin-Reaktion) nur in sehr geringer Ausbeute.

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen von KUHN und WINTERSTEIN benutzten wir bei unseren Kondensationen stöchiometrische Mengen an Aldehyd, Dicarbonsäure und Blei(II)-oxyd in einem Überschuß von Acetanhydrid.



Die Ausgangsstoffe erhitzen wir unter Rückfluß zum Sieden. Je nach der Löslichkeit des Kondensationsproduktes schieden sich schon während der Reaktion oder beim Erkalten die Kristalle der Polyenverbindung aus.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen kondensierten wir zuerst 4-Methoxy-benzaldehyd mit Bernsteinsäure und erhielten das bereits von FITTIG und POLITIS⁴⁾ beschriebene I in 22-proz. Ausbeute. Die Reaktion zwischen 4-Methoxy-benzaldehyd und Δ^{β} -Dihydromuconsäure lieferte 1.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hexatrien-(1.3.5) (II).

Die Kondensation des 2-Methoxy-benzaldehyds mit Bernsteinsäure sollte 1.4-Bis-[2-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) ergeben, da die *o*-ständige Methoxygruppe im gleichen Sinne

¹⁾ Aus der Diplomarb. W. HARTMANN, Humboldt-Univ. Berlin 1959.

²⁾ VIII. Mittel.: K. FRIEDRICH und W. HARTMANN, Chem. Ber. **94**, 838 [1961], vorstehend.

³⁾ Helv. chim. Acta **11**, 87 [1928].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **255**, 293 [1889].

aktivierend auf die C=O-Doppelbindung wirken müßte wie in der *p*-Stellung. Wir erhielten in diesem Falle jedoch bei keinem unserer Versuche das gewünschte Butadienderivat. Ebenso verliefen Kondensationsversuche mit Δ^{β} -Dihydromuconsäure ergebnislos.

Der 3-Methoxy-benzaldehyd erwies sich erwartungsgemäß als sehr reaktionsträge. Unsere Kondensationsversuche mit Bernsteinsäure und mit Δ^{β} -Dihydromuconsäure verliefen ohne Erfolg.

Wesentlich reaktionsfähiger verhielten sich die gleichzeitig in 3- und 4-Stellung substituierten Benzaldehyde, wie z. B. der 3.4-Methylendioxy-benzaldehyd und der 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd⁵⁾. Durch Kondensation dieser Aldehyde mit Δ^{β} -Dihydromuconsäure stellten wir die entsprechenden Hexatriene dar (III, IV).

Die kernsubstituierten Zimtaldehyde zeigten in ihrer Kondensationsfreudigkeit ähnliche Abstufungen wie die entsprechenden substituierten Benzaldehyde. Die Kondensationen von 2- und 3-Methoxy-zimtaldehyd verliefen unter den gleichen Reaktionsbedingungen sowohl mit Bernsteinsäure als auch mit Δ^{β} -Dihydromuconsäure ergebnislos. Der 4-Methoxy-zimtaldehyd ergab dagegen bei der Kondensation mit Bernsteinsäure das Octatetraen V in 9,3-proz., mit Δ^{β} -Dihydromuconsäure das Decapentaen VII in 17-proz. Ausbeute.

Mit ähnlichen Ausbeuten gelangen die Kondensationen von 3.4-Methylendioxy-zimtaldehyd mit den beiden Dicarbonsäuren zu VI und VIII.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.04 Mol Aldehyd, 0.02 Mol Bernsteinsäure bzw. Δ^{β} -Dihydromuconsäure, 0.02 Mol Blei(II)-oxyd und 0.06 Mol Acetanhydrid werden in einem 50-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 3 bis 5 Stdn. wird das dunkelbraune Reaktionsgemisch auf ca. 40° abgekühlt. Die Kristalle der Polyenverbindung werden abgesaugt und mit Eisessig von anhaftenden Schmierern befreit. Anschließend wird mit Äthanol und Wasser gewaschen. Das an der Luft getrocknete Rohprodukt kann aus Dimethylformamid umkristallisiert werden.

In der folgenden Tabelle geben wir eine Übersicht über die von uns dargestellten kernsubstituierten α,ω -Diphenylpolyene.

Verb.	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysendaten	
				C	H
I	224—225	22.0	vgl. I. c. ⁴⁾		
II	247—248	17.8	C ₂₀ H ₂₀ O ₂ (292.4)	Ber. 82.15	6.89
III	247	14.6	C ₂₀ H ₁₆ O ₄ (320.3)	Gef. 81.50	6.70
IV	242—244	10.1	C ₂₂ H ₂₄ O ₄ (352.4)	Ber. 74.99	5.03
V	266—267	9.3	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ (318.4)	Gef. 75.01	4.95
VI	258—260	12.5	C ₂₂ H ₁₈ O ₄ (346.4)	Ber. 74.97	6.86
VII	274—275	17.0	C ₂₄ H ₂₄ O ₂ (344.4)	Gef. 75.26	7.07
VIII	264—265	14.5	C ₂₄ H ₂₀ O ₄ (372.4)	Ber. 82.98	6.96
				Gef. 82.63	6.83
				Ber. 76.28	5.24
				Gef. 76.17	5.27
				Ber. 83.69	7.02
				Gef. 83.03	6.90
				Ber. 77.40	5.41
				Gef. 77.65	5.47

⁵⁾ O. GISVOLD, D. BUELOW und E. H. CARLSON, J. Amer. pharmac. Assoc. 35, 188 [1946].