

Christian Jutz und Rauke Heinicke

Vilsmeier-Formylierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, III¹⁾

Über die Formylierung von Phenylpolyenen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 8. August 1968)

1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) (**1**), 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5) (**2**) und 1.8-Diphenyl-octatetraen-(1.3.5.7) (**3**) werden von Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid in α -Stellung zu den Imoniumsalzen **4–6** substituiert, deren Hydrolyse die ungesättigten Aldehyde **7–9** ergibt. Bei **1** wurde daneben auch eine Ringschlußreaktion beobachtet und 4-Dimethylamino-6-hydroxy-3.5-diphenyl-fulven-carbaldehyd-(**2**) (**13**) isoliert. Der Substituenteneinfluß auf diese Cyclisierung wurde untersucht.

Der konjugierten Kette in α,ω -Diphenyl-polyenen hat man benzolähnlichen, „aromatischen“ Charakter zugesprochen²⁾, weil diese Kohlenwasserstoffe keine Bromwasserstoff-Addition eingehen, gegen Oxydantien ungewöhnlich resistent sind³⁾ und ihre Dibromide eine ausgeprägte Tendenz zeigen, unter Bromabgabe wieder in die konjugierten Ausgangsverbindungen überzugehen. Interessant erschien uns in diesem Zusammenhang deshalb das Verhalten der drei Kohlenwasserstoffe 1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) (**1**), 1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5) (**2**) und 1.8-Diphenyl-octatetraen-(1.3.5.7) (**3**) bei der Vilsmeier-Formylierung.

Eine einfache HMO-Rechnung zeigt, daß in **1**, **2** und **3** die Einfachbindungen aufgrund der Wechselwirkung mit den begrenzenden Aromatensystemen einen im Vergleich zu Butadien-(1.3), Hexatrien-(1.3.5) und Octatetraen-(1.3.5.7) höheren Doppelbindungscharakter aufweisen. Von einem gewissen Bindungsausgleich in der Kette von **1**, **2** und **3** kann man also in der Tat sprechen. Die kationischen Lokalisierungsenergien, L_r^+ , zeigen für die den Benzolringen benachbarten α -Stellungen Minima mit 2.015 β für **1**, 1.951 β für **2** und lassen dort bevorzugt einen elektrophilen Angriff erwarten. Ohne Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse am Reaktionsort sollten nach unseren Erfahrungen⁴⁾ **1–3** der Vilsmeier-Formylierung zugänglich sein.

In der Tat werden durch einen ca. 10fachen Überschuß an Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid (DMF/POCl₃), Reaktionszeiten bis zu 10 Stunden und Temperaturen um 70–100° die Kohlenwasserstoffe **1–3**, wenn auch unvollständig,

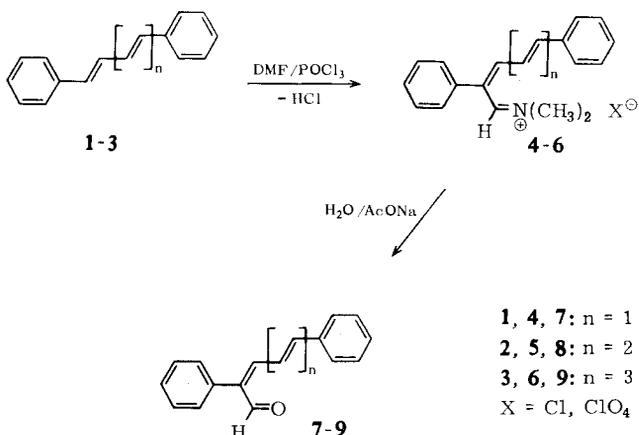
¹⁾ II. Mittel.: Ch. Jutz und W. Müller, Chem. Ber. 100, 1536 (1967).

²⁾ L. F. Fieser, Organic Chemistry, Vol. I, S. 142–145, J. Wiley, London 1949.

³⁾ R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 87 (1928).

⁴⁾ Ch. Jutz, W. Müller und E. Müller, Chem. Ber. 99, 2479 (1966).

in die Imoniumsalze **4–6** verwandelt. Ein Zusatz von wenig Benzol oder Trichloräthylen als Lösungsvermittler hat sich dabei wegen der sehr geringen Löslichkeit von **1–3** im Reaktionsmedium als günstig erwiesen.

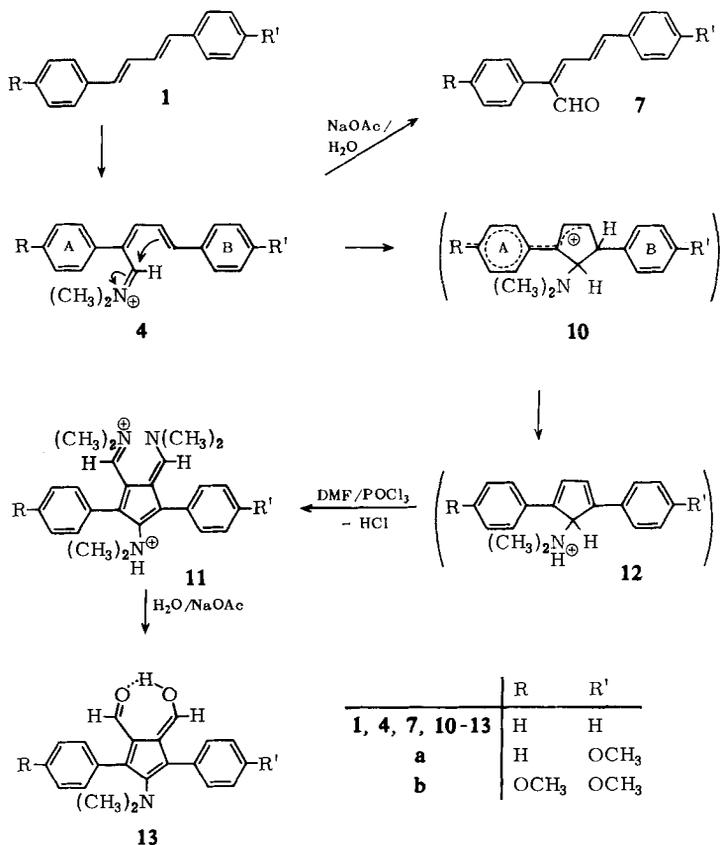


Bei **3** konnte aus der braunroten Reaktionslösung das 1-Dimethylimonio-2.9-diphenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-Ion als Perchlorat (**6**, $\text{X} = \text{ClO}_4$) (49%) kristallin und analysenrein isoliert werden. Die Formylierungsansätze von **1** und **2** wurden jedoch unmittelbar hydrolysiert und aufgearbeitet. Neben nicht umgesetztem **1** und **2** konnten die Aldehyde **7** und **8** rein erhalten werden. Zur Gewinnung von 2.9-Diphenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-al-(1) (**9**) hydrolysierten wir das Perchlorat **6**. An der Säule und im Dünnschichtchromatogramm lief **9** einheitlich, wurde jedoch durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Äthanol in eine Substanz A, Schmp. 122°, und eine Substanz B, Schmp. 106–107°, aufgetrennt. Bei ident. analytischer Zusammensetzung unterscheiden sich A und B im UV- und IR-Spektrum nur wenig. (Stereoisomerie an der Doppelbindung Δ^2 ?)

Daß in den gewonnenen Aldehyden tatsächlich die Struktur **7–9** mit linearer, konjugierter *all-trans*-Polyenkette und endständigem Aldehydcarbonyl vorliegt, ergibt sich u. a. aus der Lage der längstwelligen Absorption im Elektronenspektrum: 352 nm bei **7**, 370 nm bei **8** und 395 nm bei **9**.

Die Formylierung von **1** lieferte als Hauptprodukt nicht den Aldehyd **7** (18%), sondern eine tiefrote, in glänzenden Nadeln vom Schmp. 146–147° kristallisierende Verbindung **13** (39.5%), besonders wenn die Umsetzung bei höheren Temperaturen durchgeführt worden war. Der 4-Dimethylamino-6-hydroxy-3.5-diphenyl-fulven-carbaldehyd-(2) (**13**), erkenntlich an seinem charakteristischen NMR-Spektrum, ist offenbar durch eine intramolekulare, elektrophile Substitution im Kation **4** zum Cyclopentadien **12** entstanden, das sehr rasch zu **11** weiter formyliert wird. Dieses ergibt bei der Hydrolyse das Fulvenderivat **13**. Eine vergleichbare Ringschlußreaktion haben *Bodendorf* und *Mayer*⁵⁾ bei der Vilsmeier-Formylierung des Propioveratrons beobachtet.

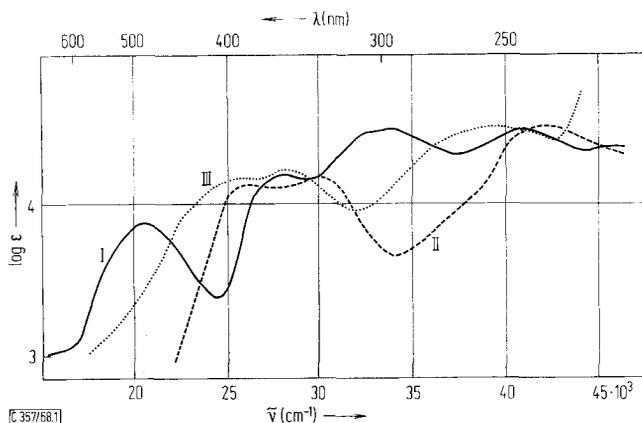
⁵⁾ K. *Bodendorf* und R. *Mayer*, Chem. Ber. **98**, 3565 (1965).



Das stark entschirmte Proton der festen Wasserstoffbrückenbindung in **13** gibt im NMR-Spektrum wie die Muttersubstanz, der 6-Hydroxy-fulven-carbaldehyd-(2)⁶⁾, ein scharfes Triplet bei $\tau -5.97$, $J = 8$ Hz (CCl_4). Die gleichwertigen „Aldehydprotonen“ erscheinen als Dublett bei $\tau 1.73$ mit der gleichen Kopplung $J = 8$ Hz. Das Fulven **13** ist amphoter und löst sich in verdünnten Laugen (Ablösung des Brückenprotons) und verd. Mineralsäuren (Protonierung der Dimethylaminogruppe) mit gelber Farbe (Abbild.).

Der Einfluß von Substituenten in den Benzolringen des 1,4-Diphenyl-butadiens-(1.3) (**1**) auf die Cyclisierungsneigung bei der Formylierung läßt sich aus der Betrachtung des vorgeschlagenen Mechanismus ableiten: Bei der Cyclisierung von **4** zu **12** wird das Phenylallyl-Ion **10** mit Beteiligung des Benzolringes A durchlaufen. Eine Stabilisierung dieses Ions durch elektronenliefernde Substituenten bedeutet eine Absenkung der Energieschwelle zur Ringschlußreaktion, d.h. nur Donatorsubstituenten am

⁶⁾ K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963); K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. **97**, 2066 (1964).



Elektronenspektren von 4-Dimethylamino-6-hydroxy-3,5-diphenyl-fulven-carbaldehyd-(2) (**13**): I ——— in Methylenchlorid, II - - - - in Äthanol + $2n$ HCl, III ····· in Äthanol + $2n$ NaOH

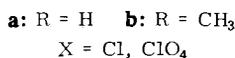
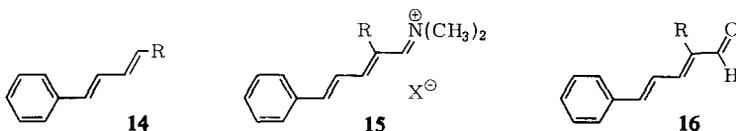
Ring A in **4** sollten die elektrophile Cyclisierung begünstigen, solche im Ring B dagegen ohne wesentlichen Einfluß bleiben. Nun wird ein monosubstituiertes **1**, z. B. 1-Phenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) (**1a**) ausschließlich in 1-Stellung zum Imoniumsalz **4a** formyliert. Der Donatorsubstituent befindet sich dann aber gerade im unwirksamen Ring B. Um effektive Substituenten in den Ring A einzuführen, ist der Einsatz eines symmetrisch disubstituierten Butadiens, z. B. des 1,4-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-butadiens-(1.3) (**1b**) der einfachste Weg. Tatsächlich ist **1a** kaum reaktiver als **1**, und die Formylierung liefert neben dem roten Fulvenderivat **13a** auch das gelbe 2-Phenyl-5-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadien-(2.4)-al-(1) (**7a**) neben unverändertem Kohlenwasserstoff **1a**, während unter gleichen Bedingungen **1b** vollständig zum Fulven **13b** (82%) cyclisiert und der Aldehyd **7b** auch nicht in Spuren entdeckt werden konnte.

Das noch unbekanntes Butadien **1a** erhielten wir in sehr mäßigen Ausbeuten durch Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit *p*-Methoxy-zimtaldehyd und anschließende Dehydratisierung. Neben der erhofften 1.2- war auch erheblich 1.4-Addition des Grignard-Reagens an den Aldehyd erfolgt. *p*-Methoxy-zimtaldehyd war in 96proz. Ausbeute aus *p*-Methoxy-styrol⁷⁾ durch Vilsmeier-Formylierung mit DMF/POCl₃ leicht zugänglich.

Das Fehlen eines Substituenten macht einen Ringschluß zum Fulvenderivat bei der Formylierung unmöglich: Unter sehr milden Bedingungen wird 1-Phenyl-butadien-(1.3) (**14a**) in exothermer Reaktion zum 1-Dimethylimonio-5-phenyl-pentadien-(2.4)-chlorid (**15a**) formyliert, das sich schon während der Reaktion kristallin abscheidet und als Perchlorat (92%) isoliert wurde. Aber auch sehr scharfe Reaktionsbedingungen mit einem großen Überschuß an DMF/POCl₃ führen nicht zu einer Cycli-

⁷⁾ C. Mannich und W. Jacobsen, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 159 (1910).

sierung. Desgleichen ergab 1-Phenyl-pentadien-(1.3) (**14b**) über die gelbe Lösung von **15b** das 2-Methyl-5-phenyl-pentadien-(2.4)-al-(1) (**16b**). Mehrstündiges Erhitzen des Formylierungsansatzes und nachfolgende Hydrolyse lieferte zwar neben dem Aldehyd **16b** (91%) eine schmale, rote Zone an der Säule, ein analysenreines Fulvenderivat konnte aber nicht gewonnen werden.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die materielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; sie wurden mit dem Schmp.-Apparat nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt. NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen.

1-Dimethylimino-2.9-diphenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-perchlorat (**6**, X = ClO₄): In die Formylierungsmischung aus 4.4 g DMF und 4.6 ccm POCl₃ trägt man 1.0 g *1.8-Diphenyl-octatetraen-(1.3.5.7)* (**3**)³⁾ ein, fügt 10 ccm Benzol zu und erwärmt unter Rühren auf 50–55° (Farbvertiefung); nach 45 Min. wird 3.5 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Aus dem dunklen Ansatz zieht man i.Vak. die Lösungsmittel weitgehend ab und zerlegt dann den sirupösen Rückstand unter guter Kühlung mit 20 ccm Äthanol. Beim Zufügen von 2 ccm 60proz. *Perchlorsäure* scheidet sich **6** erst ölig, beim Kühlen und Anreiben kristallin ab. Nach Absaugen und Waschen mit Äther 0.78 g (49%) schwarzviolette, glänzende Nadelchen (rote Lösungsfarbe) vom Schmp. 168–180° (Zers.) (nach mehrmaliger Kristallisation aus Methanol).

C₂₃H₂₄N]ClO₄ (412.9) Ber. C 66.74 H 5.84 N 3.38 Gef. C 66.66 H 5.82 N 3.72

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} 475 nm (log ε 5.02), 302.5 (4.28), 260 (4.36).

IR (KBr): 2326, 1642, 1613, 1551, 1527, 1493, 1450, 1420, 1299, 1266, 1231, 1205, 1157, 1005, 939, 842, 770, 746, 712, 699/cm.

2.9-Diphenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-al-(1) (**9**): 0.78 g **6** (Perchlorat) werden feingepulvert in 20 ccm Methanol suspendiert, 25 ccm wäbr. *Na-Acetat*-Lösung zugegeben und mit 30 ccm Benzol so lange geschüttelt, bis **6** vollständig in Lösung gegangen ist. Man verdünnt mit Wasser, trennt die Benzolschicht ab und extrahiert die wäbr. Phase noch mehrmals mit Benzol. Die vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten Benzolextrakte werden nach Einengen an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. III) in Benzol chromatographiert. Nach einem fluoreszierenden Vorlauf, aus dem 35 mg **3** isoliert wurden, hinterließ das orangefarbene Eluat nach Verdampfen des Benzols eine halb feste Masse, nach Anreiben mit Äthanol feine orange Nadelchen, 450 mg (82%) des rohen Aldehyds vom Schmp. 102–111°. Aus der

heißen Äthanol. Lösung dieses Produktes schieden sich beim Abkühlen 210 mg amorphe Flocken ab, die nach mehrmaliger Kristallisation aus Äthanol in glänzenden, orangen Nadeln vom Schmp. 122° (*Substanz A*) erhalten wurden. Aus den alkohol. Mutterlaugen kristallisierte sehr langsam in derben Kristallen die *Substanz B* (210 mg) vom Schmp. 106 bis 107°.

$C_{21}H_{18}O$ (286.4) Ber. C 88.08 H 6.34

A Gef. C 87.78 H 6.47

B Gef. C 87.71 H 6.35

UV (CH_2Cl_2): A λ_{max} 395 nm (log ϵ 4.99), 280 (3.98), 242 (4.18)

B λ_{max} 395 nm (log ϵ 5.17), 280 (4.13), 242 (4.29).

A, IR (KBr): 2899, 1681, 1626, 1600, 1575, 1497, 1449, 1408, 1370, 1350, 1316, 1299, 1261, 1219, 1209, 1190, 1156, 1087, 1073, 1045, 1031, 1000, 935, 885, 886, 840, 794, 775, 757, 719, 692/cm.

B, IR (KBr): 2899, 1681, 1626, 1600, 1575, 1497, 1449, 1408, 1370, 1350, 1299, 1282, 1263, 1222, 1206, 1193, 1156, 1087, 1073, 1032, 1000, 990, 935, 917, 885, 866, 840, 797, 757, 727, 719, 692/cm.

2.7-Diphenyl-heptatrien-(2.4.6)-al-(1) (8): Ein Ansatz aus 8 g DMF, 9.2 ccm $POCl_3$ und 5 ccm Trichloräthylen mit 2.32 g *1.6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5)* (2) wird 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, dann 4 Stdn. auf 60–65°, weitere 4 Stdn. auf 85° und schließlich noch 2 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Die Hauptmenge der Lösungsmittel zieht man aus der orangebraunen Reaktionsmischung i. Vak. ab, zerlegt den Rückstand unter Kühlung mit 5 ccm Methanol und Eis, fügt eine gesätt. *Natriumacetat*-Lösung hinzu und läßt dann 1/2 Stde. unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Der freigesetzte Aldehyd wird durch mehrfache Extraktion mit Benzol der wäßr. Phase entzogen. Die über Natriumsulfat getrocknete und eingeeengte Benzollösung ergab nach zweimaliger Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. III) in Benzol 2.4 g einer gelbbraunen, halbfesten Masse, aus deren heißer Methanollösung sich 1.69 g (65%) 8 in ockerfarbenen Kristallen vom Schmp. 120–132° abschieden. Nach mehrmaliger Kristallisation aus Methanol glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 138–139°.

$C_{19}H_{16}O$ (260.3) Ber. C 87.66 H 6.19 Gef. C 87.49 H 6.15

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 370 nm (log ϵ 5.02), 255 (4.23) sh, 247 (4.26).

IR (KBr): 1667, 1608, 1587, 1492, 1449, 1420, 1376, 1337, 1299, 1231, 1218, 1165, 1156, 1090, 1075, 1030, 1011, 1000, 935, 909, 893, 851, 840, 790, 752, 746, 725, 702, 667/cm.

NMR: CHO τ 0.33 (s), C_6H_5 2.65 (10 H, m), olefin. H 3.2 (5 H, m).

Formylierung von *1.4-Diphenyl-butadien-(1.3)* (1)

a) Die Mischung aus 8 g DMF, 9.2 ccm $POCl_3$ und 5 ccm Trichloräthylen mit 2 g 1 wird 1 Stde. auf 50–60°, 3 Stdn. auf 80–85° und schließlich 6 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile i. Vak. zersetzt man den rotbraunen Rückstand mit 5 ccm Methanol und Eis, fügt gesätt. *Natriumacetat*-Lösung hinzu und stellt durch Zugabe von 2n NaOH auf pH 7. Dann wird so oft mit je 50 ccm Benzol ausgeschüttelt, bis die Extrakte farblos sind. Die vereinigten, roten Benzolextrakte werden nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. III) in Benzol mehrmals chromatographiert und folgende Eluate gewonnen:

1. Fluoreszierende farblose Lösung, aus der 500 mg (25%) Kohlenwasserstoff 1 zurückgewonnen werden konnten.

2. Gelbe Lösung, die beim Eindampfen 440 mg (18%) *2.5-Diphenyl-pentadien-(2.4)-al-(1)* (**7**) hinterließ. Aus Äthanol/Methanol und n-Hexan hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 117–118°.

$C_{17}H_{14}O$ (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 Gef. C 87.45 H 6.00

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 352 nm ($\log \epsilon$ 4.61), 272 (4.02), 241 (4.22).

IR (KBr): 2985, 2326, 1667, 1616, 1587, 1495, 1449, 1362, 1337, 1316, 1282, 1242, 1167, 1081, 1053, 1029, 1003, 990, 980, 934, 917, 866, 769, 749, 699, 685/cm.

3. Rotes Eluat, aus dem 1.21 g (39.4%) *4-Dimethylamino-6-hydroxy-3.5-diphenyl-fulven-carbaldehyd-(2)* (**13**) isoliert wurden. Aus Methanol/Äthanol lange, glänzende rubinrote Nadeln vom Schmp. 146–147°. Zur Reinigung wurde **13** auch, in wenigen ccm Methanol suspendiert, in 2n HCl gelöst, die gelbe Lösung mit A-Kohle geschüttelt, filtriert und mit Natriumacetat und Ammoniak auf pH 7 gebracht.

$C_{21}H_{19}NO_2$ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 Gef. C 79.54 H 6.23 N 4.51

UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 485 nm ($\log \epsilon$ 3.87), 335 (4.18), 296 (4.46), 245 (4.46).

IR (KBr): 2994, 2873, 2786, 1616, 1597, 1529, 1492, 1441, 1405, 1323, 1309, 1174, 1144, 1071, 1035, 1027, 1016, 952, 935, 922, 826, 803, 763, 743, 719, 694/cm. In CCl_4 : 2890, 1623, 1492, 1441, 1412, 1321, 1172, 1139, 1066, 1050, 1035, 1026, 935, 699/cm.

NMR: N- CH_3 τ 7.70 (6 H, s), C_6H_5 2.63 (10 H, m), CHO 1.73 (2 H, d, $J = 8$ Hz), O-H-O-Brücke -5.97 (1 H, t, $J = 8$ Hz).

b) Ein analoger Ansatz wie unter a) wurde bei Raumtemp. über Nacht gerührt, dann 4 Stdn. auf 65°, 8 Stdn. auf 85° und noch kurz auf dem sied. Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 250 mg Kohlenwasserstoff **1** (12.5%), 560 mg *Aldehyd 7* (24.7%) und 1.0 g *Fulven 13* (32.5%).

p-Methoxy-zimtaldehyd: Unter Eiskühlung tropft man 36 g *p-Methoxy-styrol* in 30 ccm Benzol unter lebhaftem Rühren in die Mischung aus 43.7 g *DMF* und 50 ccm *POCl₃*. Nach der eintretenden exothermen Reaktion — kenntlich an der intensiven Gelbfärbung der Lösung — rührt man noch 1 Stde. bei Raumtemp. und erwärmt dann noch 2 Stdn. auf 60°. Die erkaltete Reaktionsmischung wird auf 200 g Eis gegossen, mit 50 g *Natriumacetat* versetzt und mit verd. *Natronlauge* auf pH 7–8 gebracht. Nach Ausschütteln mit Äther und Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert bereits der rohe Aldehyd. Dessen benzol. Lösung wird über Aluminiumoxid (Akt.-St. III) filtriert und der isolierte Aldehyd aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 42 g (96%), blaßgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 55–57° (Lit.⁸⁾: 58°).

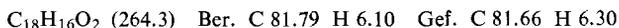
1-Phenyl-4-[p-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) (**1a**): Zur Lösung von *Benzylmagnesiumchlorid* aus 2.43 g *Mg-Schnitzeln* und 10.1 g *Benzylchlorid* in 50 ccm Äther werden unter Rühren und Kühlung 8.1 g *p-Methoxy-zimtaldehyd* in 20 ccm Benzol und 10 ccm Äther getropft. Anschließend erhitzt man noch 1–2 Stdn. unter Rückfluß und gießt dann in eine Mischung aus 100 g Eis und 30 ccm konz. *Schwefelsäure*. Die abgetrennte organische Phase wird mit 50proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Verdampfen der Lösungsmittel hinterbleibende, orangefelbe, ölige Rückstand wird an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. III) in Methylenchlorid chromatographiert. Aus den farblosen, violettblau fluoreszierenden gesondert aufgefangenen Eluaten isoliert man nach Kristallisation aus Benzol/Äthanol 700 mg (1.4%) **1a**. Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 156°.

⁸⁾ M. Scholz und A. Wiedemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 850 (1903).

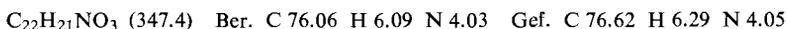
Formylierung von 1-Phenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) (**1a**): 1.75 g DMF, 2.1 ccm $POCl_3$ und 540 mg **1a** in 5 ccm Trichloräthylen werden, wie für **1** unter a) beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Chromatographie erhält man:

1. 260 mg unverändertes **1a** (48%) zurück.

2. Ein orangegelbes Eluat, das den Aldehyd **7a** neben **1a** enthielt und 250 mg eines rohen Aldehyds vom Schmp. 84–104° ergab. Nach mehrfachem, verlustreichem Kristallisieren aus Äthanol/Methanol resultierten schließlich feine gelbe Nadeln vom Schmp. 141–142.5° des reinen 2-Phenyl-5-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadien-(2.4)-als-(1) (**7a**).



3. Rotes Eluat des Fulvenderivates, das 110 mg (13.9%) des 4-Dimethylamino-6-hydroxy-3-phenyl-5-[*p*-methoxy-phenyl]-fulven-carbaldehyds-(2) (**13a**) enthielt. Rote, metallglänzende Prismen vom Schmp. 186–187° aus Äthanol.

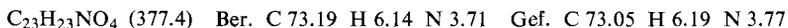


UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 485 nm (log ϵ 3.88), 365 (4.20), 290 (4.45), 247 (4.50).

IR (KBr): 2857, 1565, 1515, 1429, 1399, 1321, 1285, 1251, 1181, 1145, 1130, 1117, 1088, 1077, 1043, 1032, 976, 961, 952, 943, 930, 877, 847, 833, 823, 800, 781, 749, 717, 702/cm.

Formylierung von 1.4-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-butadien-(1.3) (**1b**)⁹⁾: Analog werden 2.66 g **1b** in 8 g DMF, 9.2 ccm $POCl_3$ und 10 ccm Trichloräthylen formyliert und aufgearbeitet.

Die Chromatographie des intensiv roten Benzolextraktes ergab neben einem sehr kleinen, farblosen, blau fluoreszierenden Vorlauf 3.1 g (82%) des 4-Dimethylamino-6-hydroxy-3.5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-fulven-carbaldehyds-(2) (**13b**) vom Schmp. 174.5–175°; kupferglänzende, lange Nadeln aus Benzol/Ligroin.

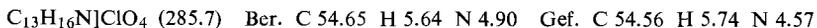


UV (CH_2Cl_2): λ_{max} 485 nm (log ϵ 3.77), 375 (4.13), 310 (4.22), 274 (4.34), 247 (4.38).

IR (KBr): 2857, 1613, 1577, 1515, 1471, 1420, 1330, 1285, 1250, 1183, 1153, 1111, 1042, 1031, 1011, 952, 840, 820, 800, 769, 741, 704/cm.

NMR: N–CH₃ τ 7.63 (6H) (s), O–CH₃ 6.13 (6H) (s), arom.-H 2.53 (m), 2.66, 2.96, 3.10 (8H), CHO 1.66 (2H) (d, $J = 8$ Hz), O–H–O-Brücke –5.96 (1H, t, $J = 8$ Hz).

1-Dimethylimino-5-phenyl-pentadien-(2.4)-perchlorat (**15a**): 2.6 g 1-Phenyl-butadien-(1.3) (**14a**) in 10 ccm Benzol werden unter Kühlung und Rühren in die Mischung aus 16 g DMF und 18.4 ccm $POCl_3$ getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 2 Std. bei Raumtemp. gerührt, dann die Temp. langsam auf 60° gesteigert, wobei der Ansatz zu einem Brei aus gelben Nadeln des **15a**-Chlorids erstarrt. Nach Verdampfen des Benzols i. Vak. wird der feste Rückstand in eine Mischung aus Eis und $NaClO_4$ eingetragen und das ausgefallte Imoniumperchlorat abgesaugt. 5.25 g (92%) gelbe Nadeln aus Acetonitril/Äther vom Schmp. 165–166.5°.



UV (Acetonitril): λ_{max} 387.5 nm (log ϵ 4.76), 255 (3.97).

IR (KBr): 2985, 2004, 1656, 1615, 1590, 1495, 1472, 1435, 1227, 1206, 1183, 1161, 1136, 1005, 971, 893, 851, 837, 763, 690/cm.

⁹⁾ K. Friedrich und W. Hartmann, Chem. Ber. **94**, 840 (1961).

2-Methyl-5-phenyl-pentadien-(2.4)-al-(1) (**16b**): 2.88 g *1-Phenyl-pentadien-(1.3)*¹⁰⁾ (**14b**) in 10 ccm Benzol werden unter Rühren in ein Gemisch aus 16 g DMF und 18.4 ccm POCl₃ getropft und dann langsam auf 65° erwärmt. Die langsam eintretende Umsetzung ist an der Gelbfärbung der Reaktionsmischung erkennbar. Es wird 4 Stdn. bei 65°, zuletzt noch 2 Stdn. auf dem sied. Wasserbad erhitzt, dann werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. verdampft und der zähe Rückstand auf Eis gegossen. Nachdem die stark saure Lösung mit *Natriumacetat* und verd. *Natronlauge* auf pH 7 eingestellt ist, schüttelt man mehrmals mit Benzol aus. Die vereinigten und über Natriumsulfat getrockneten Benzolextrakte werden nach dem Einengen an Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. III) in n-Hexan/Benzol (1:1) chromatographiert. Man erhält 3.1 g (91%) des kristallinen Aldehyds **16b**. Nach Sublimation und Kristallisation aus wäßr. Methanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 58—59.5°.

C₁₂H₁₂O (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.46 H 7.19

UV (CH₂Cl₂): 323 nm (log ε 4.66), 245 (3.87) sh, 237 (3.95).

¹⁰⁾ A. Klapes, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1768 (1907).