

Ralf Lemke

Arylidenisophorone Darstellung und Eigenschaften eines halochromen Polymethinsystems

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 1. Dezember 1969)



Aus Isophoron (**1**) und Araldehyden erhält man die Arylidenisophorone **2–19**. Das gelbe Aryl-dien-on-System in **2–19** addiert leicht Protonen zu roten Polymethin-Kationen wie **21**; vinyloge Carbonsäuren wie **6** bilden durch Dissoziation rote Polymethin-Anionen (**22**). Kation und Anion von z. B. **6** sind einander spektroskopisch ähnlicher als die analogen Salze des Benzaurins (**20**).

Arylidene Isophorones

Preparation and Properties of a Halochromic Polymethine System

Isophorone (**1**) and araldehydes condense to give aryliden-isophorones **2–19**. The yellow aryl-dien-one systems of **2–19** form red polymethine cations like **21**. Compounds of vinylogous carbonic acid structure yield red polymethine anions like **22**. Differences between cation and anion are spectroscopically small with **6** relative to benzaurin (**20**).



Über die nucleophile Reaktionsfähigkeit von Isophoron (**1**) ist wenig bekannt. Die bisher beschriebenen strukturell gesicherten Umsetzungsprodukte von **1** mit Elektrophilen beweisen ein negativ aktiviertes C-2¹⁾; letzteres ist aufgrund der polarisierbaren Doppelbindung verständlich. Daneben sollten aber auch C-4, C-6 und C-3' in **1** unter geeigneten Bedingungen anionoid reagieren.

Wir stellten fest, daß eine Kondensation von **1** mit aromatischen Aldehyden zu den substituierten Arylidenisophoronon **2–19** führt. IR-Banden bei 960/cm (*trans*-CH=CH-) und 862/cm (R-CH=CR₂) sowie NMR-Spektren²⁾ mit zwei isolierten Methylengruppen und einer *trans*-Doppelbindung sind zusammen mit der plausiblen Bildung strukturbeweisend³⁾.

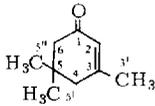
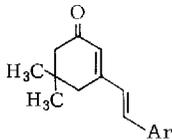
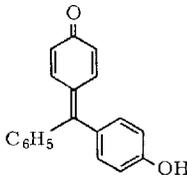
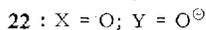
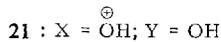
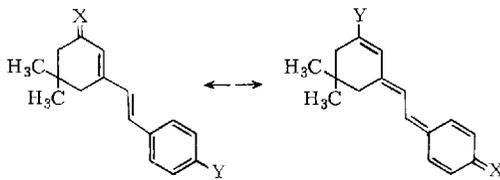
Die geminalen Methylgruppen (5' und 5'') in **1** scheinen einen Angriff auf C-4 bzw. C-6 sterisch zu erschweren. Offensichtlich ist die Reaktion an C-3' kinetisch bevorzugt, denn wir konnten einige Produkte in ausgezeichneter Ausbeute isolieren.

¹⁾ R. Lemke, Liebigs Ann. Chem. **724**, 91 (1969); J. M. Conia, Bull. Soc. chim. France **1954**, 690; M. S. Julia, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **237**, 913 (1953).

²⁾ Kernresonanzspektren wurden freundlicherweise von Dr. E. G. Hoffmann, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, aufgenommen und interpretiert, wofür an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

³⁾ Die Synthese der Verbindungen **2** und **5** ist bereits von anderen Autoren beschrieben worden; siehe auch Fußnoten^{a-c)} zu Tab. 1.

Die Kondensationsprodukte **2–19** besitzen ein aryl-konjugiertes Dien-on-System, welches Protonen zu roten Polymethin-Kationen, z. B. **21**, addiert. Ein entsprechendes anionoides Farbsystem, z. B. **22**, entsteht mit Hydroxid-Ionen bei den vinylogenen Carbonsäuren **3, 6, 11, 12** und **16** sowie auch beim vinylogenen Carbonsäureanilid **19**.

**1****2-19****20**

	Aryl
2	Phenyl
3	2-Hydroxy-phenyl
4	3-Hydroxy-phenyl
5	3-Nitro-phenyl
6	4-Hydroxy-phenyl
7	4-Methoxy-phenyl
8	4-Chlor-phenyl
9	4-Nitro-phenyl
10	4-Dimethylamino-phenyl
11	3,4-Dihydroxy-phenyl
12	4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl
13	3-Methoxy-4-acetoxy-phenyl
14	3,4-Dimethoxy-phenyl
15	3,4-Methylenedioxy-phenyl
16	3,5-Dichlor-2-hydroxy-phenyl
17	3,4,5-Trimethoxy-phenyl
18	Naphthyl-(1)
19	Indolyl-(3)

Die pH-abhängige Farbänderung von Rot (**21**) über Gelb (**6**) nach Rot (**22**) entspricht derjenigen des gelben Benzaurins (**20**) zu roten Salzen⁴⁾. **6** und **20** haben die gleiche Zahl fortlaufend konjugierter Doppelbindungen zwischen Auxochrom (Y) und Antiauxochrom (X), die allerdings geometrisch verschieden angeordnet sind. Der offensichtlich sehr weitgehende Ladungsausgleich in **21** und **22** überrascht, weil nur die Salze von **20** energetisch gleichwertige Grenzstrukturen haben. Wenn trotzdem beide eine ähnliche Halochromie zeigen und demzufolge einen vergleichbaren Abstand zwischen den Energieniveaus von Grund- und Anregungszustand aufweisen, dann ist dafür vermutlich nicht die Länge des formal konjugierten Systems verantwortlich, sondern wahrscheinlich ein annähernd gestreckter Teil davon⁵⁾. Es ist nämlich

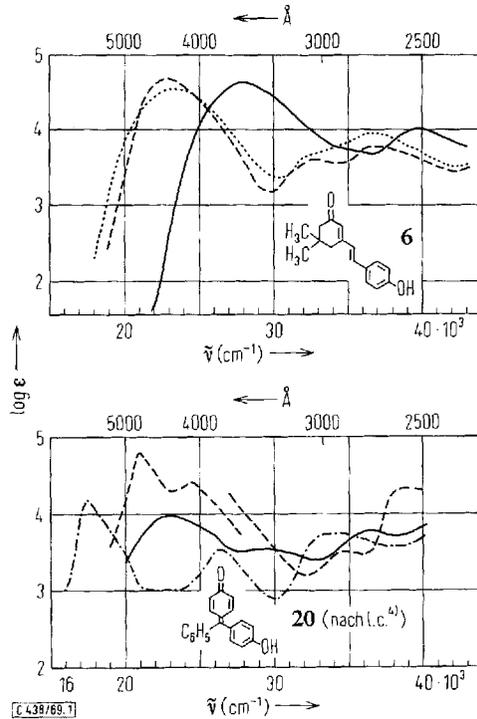
⁴⁾ W. R. Orndorff, R. C. Gibbs und S. A. McNulty, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2767 (1925); W. R. Orndorff, R. C. Gibbs, S. A. McNulty und C. V. Shapiro, ebenda **49**, 1545 (1927).

⁵⁾ Auch die längstwelligen Absorptionsmaxima von Pentaphen oder Trinaphthylen sind spektroskopisch eher mit Anthracen vergleichbar als mit Pentacen.

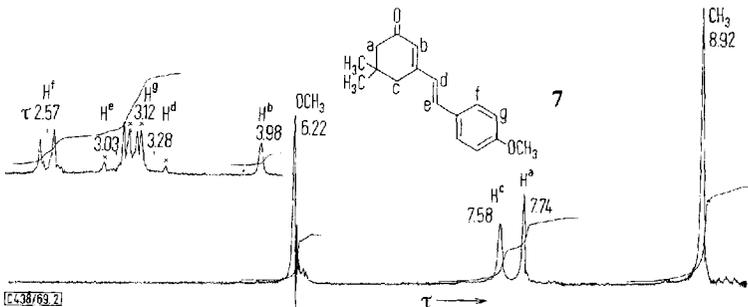
weder einzusehen, daß die Entaromatisierung des Benzolkernes in **6** nur geringen Einfluß auf die Farbe hat (hochliegender Grundzustand, entsprechend niedriger Aromatizität), noch daß der angeregte Zustand von **21** bzw. **22** niedriger liegt als in den Salzen von **20**.

Im Gegensatz zu **20** liefert z. B. **6** ein salzartiges Polymethin-Kation, dessen Elektronenanregungsspektrum dem des entsprechenden Polymethin-Anions sehr ähnlich ist (Abbild. 1). Das längstwellige Absorptionsmaximum der Polymethine ist in der Reihe **2–17** nahezu konstant (vgl. Tab. 2).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **7** zeigt Abbild. 2.



Abbild. 1. Elektronenanregungsspektren von **6** und **20**. — in Äthanol, - - - in konz. Schwefelsäure, in äthanol. Natriumalkoholat, - · - · in äthanol. Kaliumhydroxid



Abbild. 2. ¹H-NMR-Spektrum von **7** (CDCl₃)

Die Carbonylstreckschwingungen von **2**–**19** unterscheiden sich nur wenig voneinander und lassen sich nicht mit den *Hammettschen* Substituentenkonstanten korrelieren⁶⁾.

Tab. 1. Darstellungsmethoden, Schmelzpunkte und Analysen der Isophorone **2**–**19**

	-5-oxo-1,1-dimethyl- cyclohexen-(3)	Schmp. (umkrist. aus)	Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
					C	H	O	
2a,b)	3-Styryl-	76–78° (Cyclohexan ^{b)})	A, C	C ₁₆ H ₁₈ O (226.3)	Ber. 84.91 Gef. 84.54	8.02 8.24	7.07 7.14	
3	3-[2-Hydroxy-styryl]-	161–162° (CH ₃ OH/H ₂ O)	B	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242.3)	Ber. 79.30 Gef. 79.28	7.49 7.50	13.20 13.23	
4	3-[3-Hydroxy-styryl]-	205–206.5° (AcOH)	A	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242.3)	Ber. 79.30 Gef. 79.25	7.49 7.33	13.20 13.61	
5c)	3-[3-Nitro-styryl]-	163–164° (i-C ₃ H ₇ OH)	A, B	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃ (271.3)	Ber. 70.83 Gef. 70.66	6.32 6.15	17.69 17.74	N 5.16 N 5.31
6	3-[4-Hydroxy-styryl]-	180–181° (CH ₃ OH)	B	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242.3)	Ber. 79.30 Gef. 79.21	7.49 7.22	13.20 13.59	
7	3-[4-Methoxy-styryl]-	63–64° (i-C ₃ H ₇ OH/H ₂ O)	A, B ^{d)}	C ₁₇ H ₂₀ O ₂ (256.3)	Ber. 79.66 Gef. 80.05	7.86 7.50	12.48 12.57/12.42	
8	3-[4-Chlor-styryl]-	111–111.5° (i-C ₃ H ₇ OH)	B	C ₁₆ H ₁₇ ClO (260.8)	Ber. 73.69 Gef. 73.68	6.57 6.72	6.13 6.09	Cl 13.59 Cl 13.51
9	3-[4-Nitro-styryl]-	157.5–158.5° (i-C ₃ H ₇ OH)	B	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃ (271.3)	Ber. 70.83 Gef. 70.75	6.32 6.17	17.69 17.73	N 5.16 N 5.29
10	3-[4-Dimethylamino-styryl]-	91–95° (amorph ^{e)})	C ^{e)}	C ₁₈ H ₂₃ NO (269.4)	Ber. 80.26 Gef. 79.59	8.61 8.21	5.94 6.07	N 5.20 N 5.49
11	3-[3,4-Dihydroxy-styryl]-	191.5–194° (AcOH)	A	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ (258.3)	Ber. 74.40 Gef. 74.52	7.02 6.84	18.58 18.25	
12	3-[4-Hydroxy-3-methoxy- styryl]-	168–169° (CH ₃ OH)	A, B	C ₁₇ H ₂₀ O ₃ (272.3)	Ber. 74.98 Gef. 74.95	7.40 7.64	17.62 17.64	
13	3-[3-Methoxy-4-acetoxy- styryl]-	148–149° (CH ₃ OH)	f)	C ₁₉ H ₂₂ O ₄ (314.4)	Ber. — Gef. —	—	Acetyl 13.69 Acetyl 14.07	
14	3-[3,4-Dimethoxy-styryl]-	122.5–123.5° (CH ₃ OH)	B	C ₁₈ H ₂₂ O ₃ (286.4)	Ber. 75.49 Gef. 75.99	7.74 7.36	16.76 16.73	
15	3-[3,4-Methylendioxy-styryl]-	146–146.5° (CH ₃ OH)	B ^{g)}	C ₁₇ H ₁₈ O ₃ (270.3)	Ber. 75.53 Gef. 75.74	6.71 6.41	17.75 17.82	
16	3-[3,5-Dichlor-2-hydroxy- styryl]-	193–195° (i-C ₃ H ₇ OH)	B, C	C ₁₆ H ₁₆ Cl ₂ O ₂ (311.2)	Ber. 61.75 Gef. 61.40	5.18 5.55	10.28 10.39	Cl 22.78 Cl 22.61
17	3-[3,4,5-Trimethoxy-styryl]-	170.5–171.5° (CH ₃ OH)	h)	C ₁₉ H ₂₄ O ₄ (316.4)	Ber. 72.13 Gef. 71.56	7.65 7.41	20.23 21.07	
18	3-[2-(Naphthyl-(1)-vinyl)-	114.5–115.5° (i-C ₃ H ₇ OH)	C	C ₂₀ H ₂₀ O (276.4)	Ber. 86.92 Gef. 86.63	7.29 7.14	5.79 6.23	
19	3-[2-(Indolyl-(3)-vinyl)-	233–235° (i-C ₃ H ₇ OH)	A	C ₁₈ H ₁₀ NO (265.4)	Ber. 81.48 Gef. 80.64	7.22 7.52	6.03 6.48	N 5.28 N 5.45

a) *W. Kerp* und *F. Müller*, *Liebigs Ann. Chem.* **299**, 226 (1898), haben die Komponenten (nach Methode B^{g)}) umgesetzt, konnten das Produkt jedoch nicht isolieren. Vermutlich wäre das Produkt durch Destillation bei 190–200°/3–5 Torr schon damals analysenrein erhalten worden (vgl. ebenda S. 230 unter Benzylidenisophoron). Nach Methode C entstanden bei uns beträchtliche Mengen an höhersiedenden, nicht weiter untersuchten Harzen (Sdp._{3–5} 240–260°) und Rückstand.

b) *J. M. Conia* und *U. O'Leary*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **249**, 1002 (1959), haben **2** mittels Alkoholat erhalten (Schmp. 78.5°) und einige Eigenschaften (UV in Alkohol und IR) beschrieben. Hinsichtlich der Struktur vgl. auch *R. Cornibert* und *W. Wilson*, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 4068.

c) *Kerp* und *Müller* (vgl. ^{a)}) geben Schmp. 159–161° an.

d) Mit HBr in Eisessig findet partielle Entmethylierung zu **6** statt.

e) Die Darstellung ist als Beispiel zu Methode C ausführlicher beschrieben.

f) Aus **12** durch Acetylierung.

g) Das Dinitrophenylhydrazon schmilzt bei 250–253°.

h) Der Ansatz aus 2,5 g Gallusaldehyd-trimethyläther und 1,75 g **1** lieferte zunächst (Methode A) kein Produkt und wurde daher mit 2 cm konz. Schwefelsäure versetzt. Ausb. nach dem Umkristallisieren 3,1 g **17** (77%).

6) Gegenüber **1** (ν_{CO} bei 1667/cm) ist die CO-Bande von **2**–**19** in den Frequenzbereich 1650–1620/cm verschoben, ohne dabei die eigentlich erwartete Beziehung $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = \sigma \cdot \text{konst}$ bzw. $\lambda_{\text{CO}} = \sigma' \cdot \text{konst}'$ zu zeigen, vgl. z. B. *H. A. Staab* et al., *Z. Elektrochem.* **61**, 1000 (1957). IR-Solvatochromie (in CHCl₃ bzw. CCl₄) verschiebt das CO-Maximum im Vergleich mit KBr-Preßlingen, die erwartete Beziehung ließ sich jedoch auch in Lösung nicht nachweisen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; Analysen durch Fa. A. Bernhardt, Engelskirchen; IR-Spektren-Angaben beziehen sich auf KBr-Preßlinge.

Äquivalente Mengen *Isophoron* (5-Oxo-1.1.3-trimethyl-cyclohexen-(3)) (1) und *Aldehyd* kondensieren unter den nachstehend angegebenen Bedingungen, die Produkte werden durch Kristallisation gereinigt (Tab. 1--3).

Methode A: 2 g *Eisessig* und 5 g *Piperidin* pro 100 mMol der Komponenten werden 5 Min. bis 8 Stdn. bei ca. 80–100° gehalten [bei 7 (12) 10 Wochen (10 Tage) Stehenlassen bei Raumtemp., dann Animpfen].

Methode B: 5--20 ccm methanol. *HCl*-Lösung pro 10 mMol der Komponenten werden 5 Min. bis 3 Stdn. auf 40–50° erwärmt. Diese Methode ist variabel: die Kondensation erfolgt meist auch in beliebigen Alkoholen mit wäbr. Mineralsäuren bzw. in HBr-Eisessig.

Tab. 2. Absorptionsmaxima in m μ (lg ϵ)

Substanz	in Äthanol	in H ₂ SO ₄	in äthanol. Alkoholat
2	326 (4.53) *	440 (4.34)	
3		425 (4.30)	445 (4.30)
4		385 (4.46)	
6	358 (4.58)	440 (4.65)	430 (4.52)
7		445 (4.62)	
9		405 (4.62)	
10		400 (4.30)	
		Schulter bei 460	
11		430 (4.44)	sehr breit, ohne ausgeprägte Maxima, bei 600 m μ (lg ϵ > 3)
12	368 (4.46)	440 (4.44)	444 (5.00)
14		435 (4.41)	
15	359 (4.30)	450 (4.31)	
17		440 (4.36)	
18		450 (4.24)	
19		510 (3.82)	510 (4.72)

* *Conia* und *O'Leary* (l. c.^b) in Tab. 1) geben mit 326 m μ und $\epsilon = 34000$ identische Werte an.

Tab. 3. Charakteristische IR-Absorptionen in cm⁻¹

	C=O	Geminale Methylgruppen	CH-CH-	-CH-C<
2	1650	1381 + 1368/ - + 1155/930	959	861
3	1621	1374 + 1361/1193 + 1147/923	966	861
4	1629	1372 + 1359/1208 + 1151/924	951	865
5	1647	1374 + 1359/ - + 1151/923	967	858
6	1623	1377 + - / - + 1148/918	955	864
7	1645	1374 + 1361/ - - 1147/ -	962	862
8	1645	1370 + 1359/ - + 1147/923	957	861
9	1642	1372 + - / - + 1147/923	962	864
10	1623	1372 + 1357/ - + 1145/923	951	863
11	1634	1376 + 1361/1202 + 1147/924	960	864
12	1623	1379 + 1366/1202 + 1152/929	963	863
13	1631	1374 + 1359/ - + 1147/ -	973	858
14	1642	1372 + 1359/1198 + 1157/ -	963	865 + 858
15	1631	1379 + - /1196 + 1151/929?	982 + 929	859
16	1642	1179 + 1364/1205 + 1149/ -	962	865? sh
17	1647	1381 + 1366/ - + 1152/ -	982	866
18	1650	1383 + 1364/1196 + 1155/ -	962	861
19	1647	1381 + 1366/1196 + 1152/929	962	864

Methode C: 4 g *Bortrifluorid-Essigsäure-Komplex* und 1 g *Acetanhydrid* pro 10 mMol der Komponenten läßt man 3 Stdn. unter Rückfluß sieden.

Beispiel zu Methode C:

5-Oxo-1.1-dimethyl-3-[4-dimethylamino-styryl]-cyclohexen-(3) (**10**): Man erwärmt 8.0 g *Isophoron* (**1**) und 9.0 g *p-Dimethylamino-benzaldehyd* mit 20 g *BF₃-AcOH-Komplex* zum schwachen Sieden und fügt nach 5 Min. 5 g *Acetanhydrid* zu. Nach 3 Stdn. Rückflußkochen gibt man auf viel Eis/KOH, nutsch ab, löst das Festprodukt in Toluol und schüttelt mit Kalilauge aus. Dem Toluol entzieht man **10** mit 3*n* HCl. Das salzsaure **10** behandelt man in der Hitze mit A-Kohle, filtriert und gibt das abgekühlte Filtrat unter Rühren in eiskalte Kalilauge. Das gelbgrüne **10** wird isoliert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach C (und B) entstehen aus Isophoron braune Kondensationsoligomere (als Salze grün), welche im IR keine Absorption längerwellig als 8 μ aufweisen.

[438/69]
