

Kurze Mitteilung

Spektroskopische Untersuchungen an organischen Carbonylverbindungen, 9. Mitt.: Zur Darstellung und Spektroskopie des 1-Phenyl-11-(4-dimethylaminophenyl)-undeka-4,6,8,10-tetraen-1,3-dions

Klaus Gustav und Ulrich Bartsch

Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, Philosophenweg 14,
D-07743 Jena, Bundesrepublik Deutschland

Spectroscopic Studies on Organic Carbonyl Compounds, IX: On Synthesis and Spectroscopy of 1-Phenyl-11-(4-dimethyl-amino-phenyl)-undeca-4,6,8,10-tetraene-1,3-dione (Short Commun.)

Summary. For the first time 1-phenyl-11-(4-dimethylamino-phenyl)-undeca-4,6,8,10-tetraene-1,3-dione was synthesized by aldol condensation. UV-VIS-, fluorescence-, laser- and n.m.r.-data of the compound are presented and compared with those of diketo-compounds with shorter chain length.

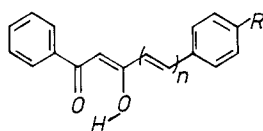
Keywords. β -Diketone; Spectral behaviour; Laser efficiency.

Einleitung

Zur Problematik der Synthese und der spektroskopischen Eigenschaften von styryl-substituierten β -Diketonen ist in letzter Zeit wiederholt berichtet worden. Dabei standen neben der Präparation die Komplexbildung und NMR-Spektroskopie substituierter 1,7-Diphenyl-hepta-1,6-dien-1,3-dione (Curcuminoide) [1], aber auch die Elektronenspektroskopie und photophysikalische Chemie der Bor-komplexe dieser Verbindungen [2] im Mittelpunkt des Interesses.

Eigene Untersuchungen an substituierten 1,5-Diphenyl-pent-4-en-1,3-dionen, die weitgehend enolisiert vorliegen, und an ihren vinylogenen Derivaten (Formel; $n = 1 \dots 3$) sowie am Dibenzoyl-methan ($n = 0$) ergaben im Fall der Dimethylamino-Substitution ($R = NMe_2$) eine beachtliche Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz. Vor allem in polaren Medien wurden große Stokes-Verschiebungen beobachtet [3], die von der Zahl der Vinylen-Substituenten abhängig waren.

Anliegen dieser Mitteilung ist es, über die Darstellung und spektroskopischen Eigenschaften des um eine Vinylengruppe kettenverlängerten 1-Phenyl-11-(4-dimethylaminophenyl)-undeka-4,6,8,10-tetraen-1,3-dions ($n = 4$) zu informieren.



Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Substanz (Formel; $n = 4$) erfolgte durch Aldolkondensation an der acidifizierten Methylgruppe des bor-komplexierten Benzoylacetons mit 7-(4-Dimethylaminophenyl)-hepta-2,4,6-trien-1-al und anschließende saure Hydrolyse des Kondensationsproduktes. Der benötigte Aldehyd wurde durch Wittig-Horner-Emmons-Reaktion von 4-Dimethylaminobenzaldehyd mit 6-(Diethoxyphosphono)-hexa-2,4-diensäure-ethylester und anschließende Reduktion des Esters mit Natrium-bis(2-methoxyethoxy)-aluminiumdihydrid in geringer Ausbeute erhalten [4]. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol wurde das Diketon gereinigt (Fp. = 204–205 °C) und Massen- sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Im Massenspektrum werden neben dem Molpeak ($M^+ = 371$) die für diese Verbindungsklasse typischen, aus der Onium-Spaltung resultierenden Bruchstücke $MZ = 105$ (Benzoyl-Kation) und $MZ = 147$ (Phenyl-diketo-methylen-Fragment) sowie die Fragmente $MZ = M^+ - 105$ und $MZ = M^+ - 147$ gefunden.

Die NMR-Spektren (Lösungsmittel: Tetrahydrofuran; Aufnahme Frequenz 400.13 MHz (^1H) bzw. 100.6 MHz (^{13}C)) ergänzen die bereits für die kürzerkettigen Verbindungen ($n = 0 \dots 3$) gewonnenen Erkenntnisse [5]. Das ^{13}C -Spektrum zeigt die erwartete Signalzahl. Die beiden Carbonyl-C-Atome erscheinen bei $\delta = 189.5$ bzw. 180.4 ppm, womit die bereits für die kürzerkettigen Verbindungen zu beobachtende Zunahme der Differenz der Signalpositionen mit wachsender Kettenlänge bestätigt wird ($\Delta\delta_{\text{co}}$ für $n = 4$: 9.1 ppm; $n = 3$: 8.4 ppm; $n = 2$: 7.2 ppm; $n = 1$: 5.2 ppm; $n = 0$: 4.7 ppm). Die Signallage des Kohlenstoffatoms zwischen den beiden Carbonyl-C-Atomen spricht eindeutig für dessen Methincharakter ($\delta = 97.5$ ppm). Das daran gebundene H-Atom erscheint als Singulett bei $\delta = 6.37$ ppm. Da im Spektrum keine für Methylen-C- bzw. -H-Atome typischen Signale zu beobachten sind, gilt die vollständige Enolisierung auch dieser Verbindung als gesichert.

Die Signallagen der aromatischen C- und H-Atome entsprechen denen der anderen Derivate [5]. Für die Methin-C-Atome der konjugiert-ungesättigten Kette werden acht Signale vergleichbarer Intensität bei $\delta = 125.1, 126.1, 130.4, 130.9, 136.8, 139.6, 141.4, 142.1$ ppm beobachtet. Die daran gebundenen H-Atome erscheinen als Dublett bei $\delta = 6.12$ ppm ($J = 15.0$ Hz; dicarbonylseitiges Kettenende) bzw. als teilweise durch die Signale aromatischer H-Atome überlagerte Multipletts in den Bereichen $\delta = 6.3 \dots 6.45, 6.55 \dots 6.8, 7.3 \dots 7.5$ ppm.

Problemlos lassen sich auch die elektronenspektroskopischen Ergebnisse in die Datenreihe der kürzerkettigen Verbindungen ($n = 0 \dots 3$) einordnen [3]. So wird das längstwellige Absorptionsmaximum in Cyclohexan bei $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}} = 463$ nm gefunden ($n = 3$: 456 nm; $n = 2$: 444 nm; $n = 1$: 423 nm; $n = 0$: 382 nm), was gegenüber der um eine Vinylengruppe verkürzten Verbindung ($n = 3$) lediglich eine bathochrome Verschiebung von $\Delta\lambda = 7$ nm bedeutet. Die Gültigkeit der theoretischen Beziehung $\lambda_{\text{max}} = \alpha\sqrt{n} + \lambda_0$ für n polyenische Doppelbindungen wird bestätigt.

Erwartungsgemäß sind die Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_\chi$ sowie der molare Extinktionskoeffizient ϵ_{\max} der Absorptionsbande gegenüber den kürzerkettigen Verbindungen erhöht und betragen $\Delta\tilde{\nu}_\chi = 4600 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon_{\max} = 63000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($n = 3$: 4400 cm^{-1} ; $55700 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $n = 2$: 4200 cm^{-1} ; $51800 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $n = 1$: 3800 cm^{-1} ; $45000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $n = 0$: 3700 cm^{-1} ; $39900 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Hinsichtlich der Fluoreszenz wird die in [3] beschriebene Vergrößerung der Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{ST}}$ mit wachsendem n auch durch die Verbindung $n = 4$ belegt. So hat die in Cyclohexan beobachtete strukturierte Fluoreszenzbande ihr Maximum bei $\lambda_{\max}^{\text{F}} = 593 \text{ nm}$. Die Stokes-Verschiebung beträgt $\Delta\tilde{\nu}_{\text{ST}} = 4730 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber $\Delta\tilde{\nu}_{\text{ST}} = 4070 \text{ cm}^{-1}$ für die kürzerkettige Verbindung $n = 3$. In Aceton wird das Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{\max}^{\text{F}} = 805 \text{ nm}$ gefunden, was einer Stokes-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{ST}} = 8450 \text{ cm}^{-1}$ entspricht ($n = 3$: 695 nm ; 6800 cm^{-1} ; $n = 2$: 633 nm ; 5800 cm^{-1} ; $n = 1$: 570 nm ; 5200 cm^{-1} ; $n = 0$: 495 nm ; 4800 cm^{-1}).

Trotz der niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute ($\Phi_{\text{F}} < 0.01$ in Cyclohexan bzw. Aceton) ließen sich Lösungen der Verbindung in Aceton zur stimulierten Emission anregen. Bei Verwendung eines N_2 -Gaslasers ($\lambda' = 337.1 \text{ nm}$) wurden das Maximum der Laseremission $\lambda_{\max}^{\text{L}} = 870 \text{ nm}$, der Durchstimmbereich $\Delta\lambda_{\text{L}} = 816\text{--}925 \text{ nm}$ und der Wirkungsgrad $\eta_{\text{L}} = 1.8\%$ ermittelt.

Dank

Für die Durchführung der Fluoreszenz-, Laser- und NMR-Messungen danken wir den Herren Dr. E. Birckner, Dr. G. Graneß und Dr. W. Günther.

Literatur

- [1] Mann G., Beyer L., Arrieta A. (1987) Z. Chem. **27**: 172; Arrieta A., Dietze F., Mann G., Beyer L., Hartung J. (1988) J. prakt. Chem. **330**: 111; Pedersen U., Rasmussen P. B., Lawesson S. O. (1985) Liebigs Ann. Chem. **1985**: 1557; Arrieta A., Beyer L., Kleinpeter E., Lehmann J., Dargatz M. (1992) J. prakt. Chem. **334**: 696
- [2] Ilge H. D., Faßler D., Hartmann H. (1984) Z. Chem. **24**: 218
- [3] Gustav K., Bartsch U. (1991) Monatsh. Chem. **122**: 269; 565
- [4] Sheves M., Friedman N., Albeck A., Ottolenghi M. (1985) Biochemistry **24**: 1260
- [5] Gustav K., Bartsch U., Schütz H., Machinek R., Lüttke W. (1991) J. prakt. Chem. **333**: 101; Gustav K., Bartsch U., Günther W., Letsch C. (1993) Monatsh. Chem. **124**: 1177

Eingegangen 6. Juli 1993. Angenommen 9. September 1993