

## *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.

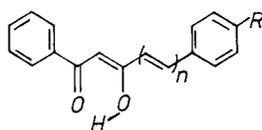
**Keywords.**  $\beta$ -Diketone; Spectral behaviour; Laser efficiency.

## **Einleitung**

Zur Problematik der Synthese und der spektroskopischen Eigenschaften von styryl-substituierten  $\beta$ -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 Vinylgruppen abhängig waren.

Anliegen dieser Mitteilung ist es, über die Darstellung und spektroskopischen Eigenschaften des um eine Vinylgruppe 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 ( $^1\text{H}$ ) bzw. 100.6 MHz ( $^{13}\text{C}$ )) ergänzen die bereits für die kürzerkettigen Verbindungen ( $n = 0 \dots 3$ ) gewonnenen Erkenntnisse [5]. Das  $^{13}\text{C}$ -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  $\epsilon_{\max}$  der Absorptionsbande gegenüber den kürzerkettigen Verbindungen erhöht und betragen  $\Delta\tilde{\nu}_\chi = 4600 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\epsilon_{\max} = 63000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $n = 3$ :  $4400 \text{ cm}^{-1}$ ;  $55700 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $n = 2$ :  $4200 \text{ cm}^{-1}$ ;  $51800 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $n = 1$ :  $3800 \text{ cm}^{-1}$ ;  $45000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;  $n = 0$ :  $3700 \text{ cm}^{-1}$ ;  $39900 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

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 ( $n = 3$ :  $695 \text{ nm}$ ;  $6800 \text{ cm}^{-1}$ ;  $n = 2$ :  $633 \text{ nm}$ ;  $5800 \text{ cm}^{-1}$ ;  $n = 1$ :  $570 \text{ nm}$ ;  $5200 \text{ cm}^{-1}$ ;  $n = 0$ :  $495 \text{ nm}$ ;  $4800 \text{ cm}^{-1}$ ).

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  $\text{N}_2$ -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