

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Push-Pull-Triacetylene und Push-Pull-Tetraacetylene*

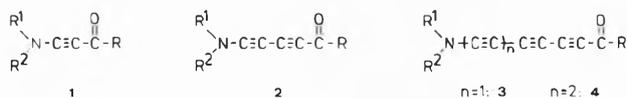
Urs Stämpfli und Markus Neuenschwander**

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Abstract

The first synthesis of push-pull-triacetylenes of type 3 as well as of push-pull-tetraacetylenes of type 4 is described (Scheme 2). Perchlorobutyne 5 is reacted with the lithium-ynamine 6a and the lithium-diynamine 7b respectively. Dechlorination of 8a and 9b by means of two equivalents of n-butyllithium and subsequent acylation gives the triacetylene 3a and tetraacetylene 4b in so far rather moderate yields.

1. Einleitung



Push-Pull-Acetylene 1 sind seit etwa 15 Jahren Gegenstand intensiver chemischer und spektroskopischer Untersuchungen [2]. Zur Synthese dieser polarisierten Dreifachbindungssysteme bieten sich vor allem 3 Verfahren an:

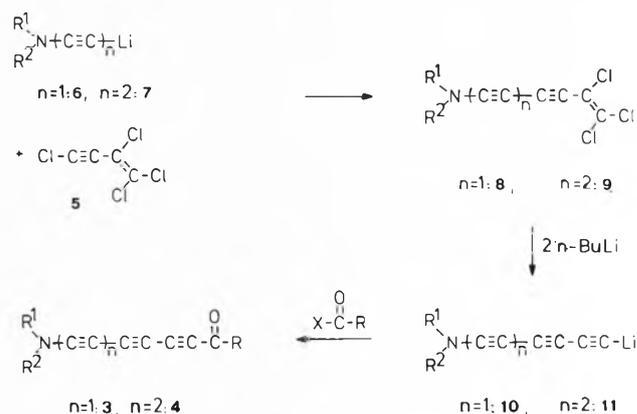
1. Bromierung/Elimination von Enamin-Carbonylverbindungen [3,4].
2. Acylierung von Inamin-Lithium-Derivaten [5] bzw. von Stannyl-Inaminen [6].
3. Halogenaustausch bei Halogen-Propiolderivaten [7].

Bis heute sind nach den Methoden 1 und 2 eine grosse

Zahl von Push-Pull-Acetylenen 1 zugänglich geworden. Zur Synthese von Push-Pull-Diacetylenen 2 ist dagegen das zweite Verfahren wesentlich besser geeignet [8]: Die gute Zugänglichkeit von Perchlorbutenin 5 und die einfache Umsetzung mit sekundären Aminen zu Trichloräthylen-inaminen [10] erlaubt eine einfache Synthese von Lithium-diinaminen 7 (n = 2), die sich anschliessend zu Push-Pull-Diacetylenen 2 acylieren lassen [8, 9].

2. Syntheseplan

Schema 1: Syntheseplan für Push-Pull-substituierte Oligoacetylene



Dasselbe Verfahren kann nach Schema 1 zur Synthese von Push-Pull-Triacetylenen 3 und Push-Pull-

* Vorläufige Mitteilung, eingegangen am 30. März 1984. 21. Mitt. über Aminoacrylderivate. 20. Mitt. [1].

** Korrespondenz-Adressat: Prof. M. Neuenschwander

Tetraacetylenen **4** herangezogen werden, falls sich Perchlorbutenin **5** mit Lithiuminaminen **6** und Lithium-diinaminen **7** umsetzen lässt. In diesem Fall werden die Diinamin-trichloräthylene **8** ($n=1$) bzw. die Triinamin-trichloräthylene **9** ($n=2$) gebildet. Durch Umsetzung mit 2 Äquivalenten Butyllithium sind die Lithiumtriinamine **10** bzw. die Lithium-tetrainamine **11** zugänglich, die sich durch einfache Acylierung in Push-Pull-Triacetylene **3** bzw. Push-Pull-Tetraacetylene **4** umwandeln lassen sollten. Durch analoge Verknüpfung der Zwischenstufen **10** und **11** mit Perchlorbutenin könnten weitere Oligoacetylene mit Push-Pull-Gruppen gebildet werden.

3. Realisierung des Planes

Unsere Untersuchungen, die in Schema 2 zusammengefasst sind, zeigen, dass der Synthesepfad grundsätzlich realisierbar ist. Allerdings sind die Ausbeuten einzelner Teilschritte bescheiden und optimierungsbedürftig.

Die Struktur der isolierten oligomeren Push-Pull-Acetylene wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt (Tabelle 1). Dabei beweisen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Anwesenheit der entsprechenden Donator- und Akzeptorgruppen. Die IR-Spektren zeichnen sich durch intensive $\text{C}\equiv\text{C}$ -Stretschwingungen im Bereich von 2105 - 2210 cm^{-1} aus. In den UV-Spektren verschiebt sich die längstwellige Absorptionsbande beim Übergang von Push-

Tabelle 1: Spektroskopische Daten der Push-Pull-Oligoacetylene **3a** und **4b**

	3a	4b
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	7.63-6.92/m/5H	3.82/m/ total 7H
δ (ppm)	3.78/s/3H	darin 3.78/s/3H
	3.37/s/3H	3.29/m/4H
	2210	2200
IR (CHCl_3) $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (cm^{-1})	2150	2170
	2110	2150
		2105
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	1705	1707
UV (CH_3CN)	214(50'070) ^{a)}	231(77'590) ^{a)}
λ_{max} (ϵ)	262(35'920)	286(67'720) ^{a)}
	352(12'250) ^{b)}	390(7'720) ^{c)}

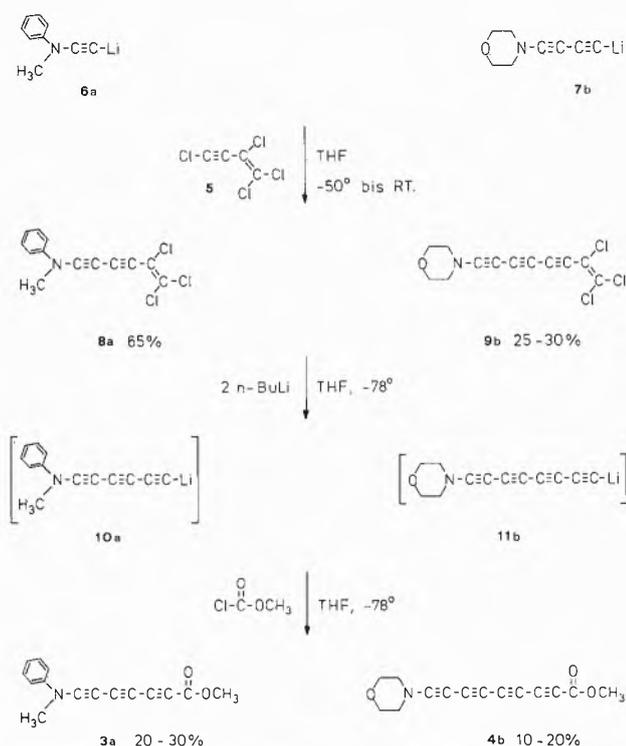
a) Bande mit Feinstruktur.

b) Breite Bande mit Maxima bei 310, 334, 352 und 374 nm sowie einem Ausläufer bis ca. 500 nm.

c) Breite Bande mit Maxima bei 326, 352, 370, 390 und 422 nm sowie einem Ausläufer bis ca. 580 nm.

Pull-Acetylenen des Typs **1** ($\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$; $\epsilon = 11'900$) zu Diacetylenen **2** (314 nm; 9'560) zum Triacetylen **3a** (352 nm; 12'250) und zum Tetraacetylen **4b** (390 nm; 7'720) deutlich bathochrom. Demnach sind die Triacetylene **3** und Tetraacetylene **4** bereits intensiv gelb bzw. gelborange gefärbt. In den Massenspektren von **3a** und **4b** sind die Molekülionen deutlich erkennbar. Intensive Schlüsselbruchstücke entsprechen den Fragmenten ($M-31$) und ($M-58$).

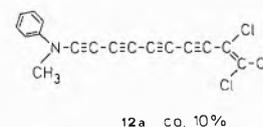
Schema 2: Realisierte Synthesen



4. Zusammenfassung und Ausblick

Push-Pull-Triacetylene und -Tetraacetylene des Typs **3** und **4** sind aus Lithium-inaminen **6** und Lithium-diinaminen **7** auf einfachem Wege zugänglich geworden. Die intermediär gebildeten Trichloräthylen-diinamine **8** und -triinamine **9** lassen sich in kristalliner Form isolieren. Das Verfahren zeichnet sich durch eine grosse Variationsbreite aus und erlaubt die Einführung einer grossen Zahl von Push- und Pull-Gruppen.

Besonders attraktiv wäre die Synthese weiterer oligomerer Push-Pull-Acetylene. Erste Versuche zeigen in der Tat, dass Trichloräthylen-tetrainamine des Typs **12a** durch die analoge Reaktionssequenz $\text{10a} + \text{5} \rightarrow \text{12a}$ hergestellt werden können, doch sind die Ausbeuten mit ca. 10 % bisher noch sehr bescheiden.



Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.402-0.82) für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 *U. Stämpfli, R. Galli und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 66, 1631, (1983).*
 - 2 *M. Neuenschwander und U. Stämpfli: Chimia 33, 439, (1979); dort weitere Zitate.*
 - 3 *K. Hafner und M. Neuenschwander: Angew. Chem. 80, 443, (1968). Internat. Edit. 7, 459 (1968); H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 52, 2641 (1969).*
 - 4 *U. Lienhard, H.-P. Fahrni und M. Neuenschwander: Helv. Chim. Acta 61, 1609 (1978).*
 - 5 *M.E. Kuehne und P.J. Sheeran: J.Org.Chem. 33, 4406 (1968); G. Himbert und M. Regitz: Synthesis 1972, 571.*
 - 6 *G. Himbert: Angew.Chem. 91, 432 (1979); Internat.Edit. 18, 405 (1979); G. Himbert, M. Feustel und M. Jung: Liebigs Ann. Chem. 1981, 1907.*
 - 7 *T. Sasaki und A. Kojima: J.Chem.Soc.(C) 1970, 476.*
 - 8 *U. Stämpfli und M. Neuenschwander: Chimia 35, 336 (1981); Helv.Chim.Acta 66, 1427 (1983).*
 - 9 *G.Himbert und M. Feustel: Angew.Chem. 94, 289 (1982).*
 - 10 *A. Roedig und M. Fouré: Chem.Ber. 109, 2159 (1976).*
-