

Chloroform, Methanol und Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.85 g (61 % d. Th.), farblose Blättchen, Schmp. 116—117°, $[\alpha]_D^{20}$: +30.8° ($c = 2.47$, in Pyridin).

$C_{11}H_{12}O_{10}$ (304.2) Ber. C 43.43 H 3.98 Gef. C 43.21 H 3.87

D-Xylose-dimethylmercaptal-2.3.4.5-disulfit (VII): Eine Lösung von 2.28 g *D-Xylose-dimethylmercaptal*¹⁴⁾ in 20 ccm Pyridin wird bei —15° unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.4 g (0.022 Mol) *Thionylchlorid* in 12 ccm Dioxan umgesetzt. Dann verfäht man, wie bei der Darstellung von II beschrieben. Das halbste Rohprodukt wird in Methanol gelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird wieder in 20 ccm Methanol aufgenommen, die Lösung mit 10 ccm Äther versetzt und im offenen Gefäß stehengelassen. Beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels scheiden sich große Nadeln ab, die noch zweimal aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 0.72 g (22 % d. Th.), Nadeln, Schmp. 94°, $[\alpha]_D^{19}$: —27.1° ($c = 0.68$, in Methanol).

$C_7H_{12}O_6S_4$ (320.4) Ber. C 26.24 H 3.78 S 40.02 Gef. C 26.45 H 3.38 S 41.10

D-Xylose-diisopropylmercaptal-2.3.4.5-disulfit: 2.84 g (0.01 Mol) *D-Xylose-diisopropylmercaptal*¹⁴⁾ werden behandelt, wie zuvor angegeben. Das sirupöse Rohprodukt löst man in 30 ccm Methanol. Beim Abdunsten des Lösungsmittels scheiden sich zunächst Kristalle ab, dann fällt ein Sirup aus. Die Kristalle werden abgetrennt, der Sirup wird wieder in Methanol gelöst und die Lösung zur weiteren Kristallisation stehengelassen. Die vereinigten Kristalle kristallisiert man noch einmal aus wenig Methanol um. Ausb. 0.72 g (20 % d. Th.), Nadelchen, Schmp. 121°, $[\alpha]_D^{18}$: —145.2° ($c = 0.91$, in Methanol).

$C_{11}H_{20}O_6S_4$ (376.5) Ber. C 35.09 H 5.35 S 34.06 Gef. C 35.29 H 5.47 S 34.86

¹⁴⁾ H. ZINNER, G. REMBARZ, H.-W. LINKE und G. ULBRICHT, Chem. Ber. 90, 1761 [1957]

GÜNTHER DREFAHL und KURT PONSOLD

Untersuchungen über Stilbene, XXVI¹⁾

Unsymmetrische Diaryl-äthylene

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 7. September 1959)

Darstellung und Eigenschaften von unsymmetrischen 1.2-Diaryl-äthylenen werden beschrieben.

Fluoreszierende organische Verbindungen haben in letzter Zeit wegen ihrer möglichen Verwendung in Szintillationszählern steigendes Interesse gefunden. Gute Fluoreszenzeigenschaften waren von aromatisch substituierten Verbindungen des Typs $R-CH=CH-R$ zu erwarten. Nachdem der Grundkörper, das Stilben, bereits 1843 von A. LAURENT²⁾ erhalten wurde und W. WISLICENUS³⁾ 1915 das 1.2-Di-[fluorenyl-(9)]-äthylen dargestellt hatte, wurde die Untersuchung dieser Verbindungsklasse erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen.

¹⁾ XXV. Mitteil.: G. DREFAHL und G. STANGE, J. prakt. Chem. 1959, im Druck.

²⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 16, 857 [1843].

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 48, 617 [1915].

An symmetrisch substituierten Verbindungen, die über die entsprechenden Thioaldehyde relativ gut zugänglich sind, wurden Di-phenanthryl-(9)-⁴⁾, Di-naphthyl-(1)- und -(2)-⁴⁾, Di-anthracyl-(9)-⁴⁾, Di-pyrenyl-(3)-⁵⁾ und Bis-biphenyl-(4)-äthylen⁶⁾ beschrieben.

Von den unsymmetrischen Kohlenwasserstoffen sind bisher nur Verbindungen dargestellt worden, in denen R = Phenyl und R' = Anthracyl-(9)⁷⁾, Naphthyl-(1) und -(2)⁸⁾, Acenaphthyl-(3)⁹⁾, Phenanthryl-(9)¹⁰⁾ und Fluorenyl-(2)¹¹⁾ sind.

Es sollten nun Verbindungen dargestellt werden, in denen R und R' vorwiegend höhere Aromaten sind.

Von den verschiedenen Synthesemöglichkeiten schien die Umsetzung entsprechender Aldehyde mit Arylessigsäuren am geeignetsten zu sein. Es wurde zunächst versucht, nach P. PFEIFFER Kondensation und Decarboxylierung in einem Arbeitsgang zu erreichen. Dabei bildeten sich aber sehr viel Schmierien, aus denen sich die Kohlenwasserstoffe entweder gar nicht oder nur in schlechter Ausbeute isolieren ließen. Kondensiert man die Triäthyl-ammoniumsalze der Arylessigsäuren nach PERKIN mit aromatischen Aldehyden, so werden in befriedigenden Ausbeuten 1.2-Diaryl-äthylen-carbonsäuren-(1) erhalten, die in Chinolin mit Kupferbronze zu den 1.2-Diaryl-äthylenen decarboxyliert werden.

Übersicht über die dargestellten Diaryläthylene

	Verbindung	Farbe	Schmp. °C	Fluoreszenz im festen Zustand
I	1-[Fluorenyl-(2)]-2-[anthracyl-(9)]-äthylen	hellgelb	243	blaugrün
II	1-[Fluorenyl-(2)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen	bläßgelb	196	blau
III	1-[Fluorenyl-(2)]-2-[biphenyl-(4)]-äthylen	bläßgelb	306	blauviolett
IV	1-[Fluorenyl-(2)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen	gelb	256	blau
V	1-[Fluorenyl-(2)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen	orange	201	blaugrün
VI	1-[Biphenyl-(4)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen	farblos	136	blau
VII	1-[Biphenyl-(4)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen	orange	161	grünblau
VIII	1-[Biphenyl-(4)]-2-[anthracyl-(9)]-äthylen	goldgelb	213	gelbgrün
IX	1-[Biphenyl-(4)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen	gelb	237	gelbgrün
X	1.2-Bis-[biphenyl-(4)]-äthylen	farblos	301	blau
XI	1-Phenyl-2-[biphenyl-(4)]-äthylen	farblos	225	blau
XII	1-Phenyl-2-[anthracyl-(9)]-äthylen	hellgelb	132	gelbgrün
XIII	1-Phenyl-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen	dunkelgelb	94	blau
XIV	1-[Naphthyl-(1)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen	goldgelb	154	blaugrün
XV	1-Phenyl-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen	gelb	157	gelbgrün
XVI	1-[Naphthyl-(1)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen	dunkelgelb	183	gelbgrün

Bei mehreren so dargestellten Kohlenwasserstoffen sind trotz gut stimmender Analysen keine scharfen Schmelzpunkte zu erreichen. Die Beobachtung des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop zeigt, daß bei einer Anzahl von Verbindungen zwei Isomere in getrennten Kristallen mit verschiedenen Schmelzpunkten vorliegen. Bei

⁴⁾ J. H. WOOD, J. A. BACON, A. W. MEIBOHM, W. H. TROCKMORTON und G. P. TURNER, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1334 [1941].

⁵⁾ M. WEIZMANN und E. BOGRACHOV, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2829 [1948].

⁶⁾ R. KUHN und T. WAGNER-JAUREGG, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2667 [1930].

⁷⁾ NG. PH. BUU-HOI und NG. HOAN, J. org. Chemistry **16**, 874 [1951].

⁸⁾ F. BERGMANN und D. SCHAPIRO, J. org. Chemistry **12**, 57 [1947].

⁹⁾ E. B. HERSHBERG und L. M. JOSHEL, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1305 [1940].

¹⁰⁾ E. BERGMANN und F. BERGMANN, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1443 [1937].

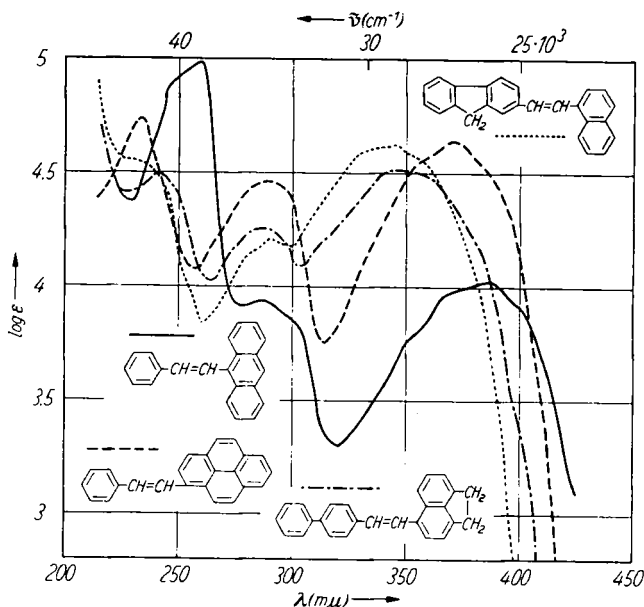
¹¹⁾ E. F. M. STEPHENSON, J. chem. Soc. [London] **1949**, 655.

den Isomeren kann es sich nur um *cis-trans*-Isomere handeln, wie es nach dem Syntheseweg auch zu erwarten ist, da bei der Perkin-Kondensation zunächst *cis*-Diaryl-äthylen- α -carbonsäuren entstehen, die während der Decarboxylierung mehr oder weniger vollständig in die *trans*-Form umgelagert werden.

Um einheitlich reproduzierbare Verbindungen zu erhalten, wurden Umlagerungsreaktionen untersucht. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt ist es nur bei einigen Kohlenwasserstoffen möglich, die *cis*- in die *trans*-Form umzulagern. Dagegen konnten durch Erhitzen mit Jod in Xylol alle Verbindungen in die *trans*-Form umgelagert werden.

UV-Spektren

Alle hier beschriebenen Kohlenwasserstoffe mit einem Anthracenrest haben eine Bande bei 255 m μ von ungewöhnlich hoher Extinktion ($\log \epsilon \sim 5$) im Vergleich zu der Hauptbande ($\log \epsilon = 4-4.2$). Da in diesen Verbindungen durch sterische Hinderung der Anthracenrest aus der Ebene des Moleküls herausgedreht wird, liegt es nahe, diese Bande mit der β -Bande des Anthracens ($\lambda = 252 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 5.25$) zu identifizieren (Abbild. 1).



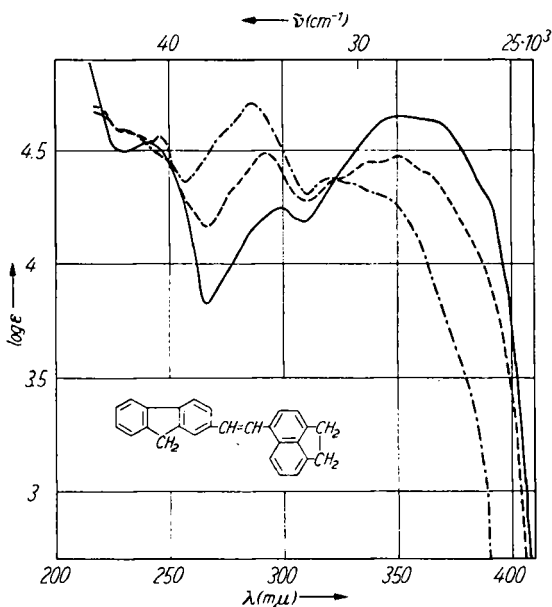
Abbild. 1. UV-Spektren von — 1-Phenyl-2-[anthracyl(9)]-äthylen, --- 1-Phenyl-2-[pyrenyl(3)]-äthylen, - · - · 1-[Biphenyl(4)]-2-[acenaphthyl(5)]-äthylen und · · · · 1-[Fluorenyl(2)]-2-[naphthyl(1)]-äthylen in Hexan

Die Kohlenwasserstoffe mit einem Pyrenrest zeigen eine Bande bei 235–240 m μ ; $\log \epsilon \sim 4.7$, d. h. mit einer Extinktion von etwa der gleichen Größe wie die der Hauptbande. Diese Bande würde der β' -Bande des Pyrens ($\lambda = 241 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4.9$) entsprechen.

Bandenlage und Kurvenverlauf der Spektren entsprechender Biphenyl- und Fluorenyl- sowie der entsprechenden Naphthyl- und Acenaphthyl-Verbindungen stimmen

weitgehend überein (s. die Beispiele 1-[Fluorenyl-(2)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen: 1-[Fluorenyl-(2)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen bzw. 1-[Biphenyl-(4)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen, Abbild. 1 und 2). Dieses Verhalten war zu erwarten, da das π -Elektronensystem von Biphenyl und Fluoren, bei Vernachlässigung der Hyperkonjugation, das gleiche ist. Entsprechendes gilt für Naphthalin und Acenaphthen.

Wird 1-[Fluorenyl-(2)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen in Hexan mit der Leuchtröhre bestrahlt und nach 40 Std. bzw. 8 Tagen Bestrahlung das Spektrum aufgenommen, so findet man, daß die Extinktion der langwelligen Bande (352 $m\mu$) abnimmt und gleichzeitig die Extinktion der zweiten Bande (298 $m\mu$, *cis*-peak) zunimmt. Ein Vergleich



Abbild. 2. UV-Spektren von 1-[Fluorenyl-(2)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen in Hexan
 — unbelichtet, — — — 40 Std. und ····· 8 Tage mit der Leuchtröhre belichtet

mit den Spektren von Stilben und ähnlichen Kohlenwasserstoffen zeigt, daß eine Umlagerung in das *cis*-Isomere erfolgt. Die isosbestischen Punkte bei 323 und 251 $m\mu$ beweisen, daß bei den angewandten Belichtungszeiten noch keine merkliche Zersetzung eintritt (Abbild. 2). Die übrigen hier beschriebenen Kohlenwasserstoffe verhalten sich bei Belichtung analog.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der 1.2-Diaryl-äthylen-carbonsäuren-(1) und deren Decarboxylierung

Die Arylessigsäure wird mit der äquimolaren Menge Triäthylamin zum Triäthylammoniumsalz umgesetzt, das mit dem entsprechenden Aldehyd und Acetanhydrid im Ölbad erhitzt wird. Danach wird die gelbbraune Lösung zur Zersetzung des Acetanhydrids und Lösung nichtumgesetzter Arylessigsäure unter Rühren in warme Natriumcarbonatlösung eingetragen, das ausgeschiedene Kondensationsprodukt (vorwiegend rohe Carbonsäure) abgesaugt und mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Durch Umkristallisieren aus einem sauren Lösungsmittel werden die reinen 1.2-Diaryl-äthylen-carbonsäuren-(1) erhalten.

Die Carbonsäuren werden in der 10fachen Menge gereinigtem, trockenem Chinolin und der gleichen Gewichtsmenge Kupferbronze im Ölbad erhitzt, bis starke Gasentwicklung einsetzt. Das Ende der Reaktion erkennt man an plötzlicher Trübung der Lösung und Absetzen der Kupferbronze. Es wird schnell abgekühlt, mit Chloroform verdünnt und die Kupferbronze abfiltriert. Die Chloroformlösung wird mehrmals mit verd. Salzsäure, dann mit Natriumcarbonatlösung und Wasser geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert.

1-[Fluorenyl-(2)]-2-[anthracyl-(9)]-äthylen-carbonsäure-(1): 5.6 g *Fluoren-essigsäure-(2)*, 2.5 g Triäthylamin und 5.2 g *Anthracen-aldehyd-(9)* werden mit 30 ccm Acetanhydrid 12 Stdn. auf 135—140° erhitzt. Das gelbe Kondensationsprodukt wird zunächst aus Eisessig/Xylol umkristallisiert, zweimal mit Methanol ausgekocht und anschließend aus Xylol umkristallisiert: 2.9 g große, gelbe Kristalle vom Schmp. 298° (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (412.5) Ber. C 87.35 H 4.88 Gef. C 87.12 H 5.22

I. *1-[Fluorenyl-(2)]-2-[anthracyl-(9)]-äthylen:* 4.12 g der Carbonsäure werden 15 Min. auf 215° erhitzt, die Chloroformlösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Die mit Schmieren durchsetzten Kristalle werden scharf abgesaugt, mit wenig kaltem CHCl_3 gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert: 1.2 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 243°. UV-Absorptionsmaxima: λ 388 m μ (log ϵ 4.23), λ 325 m μ (log ϵ 4.36), λ 256 m μ (log ϵ 4.98).

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}$ (368.5) Ber. C 94.53 H 5.47 Gef. C 94.23 H 5.57

1-[Fluorenyl-(2)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen-carbonsäure-(1): 11 g *Fluoren-essigsäure-(2)*, 5 g Triäthylamin und 7.8 g α -Naphthaldehyd werden mit 50 ccm Acetanhydrid 10 Stdn. auf 120° erhitzt. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig/Xylol werden 4.7 g farblose Kristalle vom Schmp. 258° (Zers.) erhalten.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (362.4) Ber. C 86.17 H 5.01 Gef. C 86.36 H 5.07

II. *1-[Fluorenyl-(2)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen:* 5.4 g der Carbonsäure werden 5 Min. auf 220° erhitzt. Das erhaltene braunschwarze Öl wird 3 mal mit je 500 ccm Ameisensäure ausgekocht, die vereinigten Filtrate werden eingeeengt und die auskristallisierten Blättchen zweimal aus Butylacetat umkristallisiert: 2.3 g schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 196°. UV-Absorptionsmaxima: λ 345 m μ (log ϵ 4.63), λ 290 m μ (log ϵ 4.21).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}$ (318.4) Ber. C 94.30 H 5.70 Gef. C 94.23 H 5.56

1-[Fluorenyl-(2)]-2-[biphenyl-(4)]-äthylen-carbonsäure-(1): 5.6 g *Fluoren-essigsäure-(2)*, 2.5 g Triäthylamin und 4.6 g *Biphenyl-aldehyd-(4)* werden mit 20 ccm Acetanhydrid auf 130° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig und anschließend aus Xylol erhält man 3.6 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 272° (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (388.5) Ber. C 86.56 H 5.19 Gef. C 86.28 H 5.13

III. 1-[Fluorenyl-(2)]-2-[biphenyl-(4)]-äthylen: 5.1 g der Carbonsäure werden 5 Min. auf 215° erhitzt. Der braunschwarze Rückstand wird zweimal aus Pyridin umkristallisiert. 1.42 g schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 306°. UV-Absorptionsmaximum: λ 355 m μ (log ϵ 4.74).

C₂₇H₂₀ (344.5) Ber. C 94.15 H 5.85 Gef. C 94.38 H 5.83

1-[Fluorenyl-(2)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen-carbonsäure-(1): 8.4 g Fluoren-essigsäure-(2), 3.8 g Triäthylamin und 8.7 g Pyren-aldehyd-(3) werden mit 40 ccm Acetanhydrid 12 Stdn. auf 150° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig/Xylol, Auskochen mit Methanol und anschließendes Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol erhält man 8.8 g gelbe Kristalle vom Schmp. 294° (Zers.).

C₃₂H₂₀O₂ (436.5) Ber. C 88.05 H 4.62 Gef. C 88.26 H 4.90

IV. 1-[Fluorenyl-(2)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen: 4.4 g der Carbonsäure werden 5 Min. auf 210° erhitzt. Der rotbraune Rückstand wird mit Eisessig ausgekocht, der Kohlenwasserstoff mit Wasser ausgefällt und aus Butylacetat und anschließend aus Benzol umkristallisiert: 0.82 g gelbe Blättchen vom Schmp. 256°. UV-Absorptionsmaxima: λ 387 m μ (log ϵ 4.71), λ 315 m μ (log ϵ 4.42), λ 287 m μ (log ϵ 4.29), λ 238 m μ (log ϵ 4.71).

C₃₁H₂₀ (392.5) Ber. C 94.87 H 5.13 Gef. C 94.76 H 5.04

1-[Fluorenyl-(2)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen-carbonsäure-(1): 11.2 g Fluoren-essigsäure-(2), 5 g Triäthylamin und 9.1 g Acenaphthen-aldehyd-(5) werden mit 40 ccm Acetanhydrid 11 Stdn. auf 135–140° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig/Xylol und anschließend aus o-Dichlorbenzol erhält man 6.2 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 297° (Zers.).

C₂₈H₂₀O₂ (388.5) Ber. C 86.56 H 5.19 Gef. C 86.49 H 5.38

V. 1-[Fluorenyl-(2)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen: 3.9 g der Carbonsäure werden 20 Min. auf 220° erhitzt. Der braunschwarze Rückstand wird mehrmals aus Benzol/Ligroin umgefällt: 1.2 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 164–166°.

C₂₇H₂₀ (344.5) Ber. C 94.15 H 5.85 Gef. C 94.15 H 5.88

Umlagerung: 0.5 g der Verbindung vom Schmp. 164–166° werden mit einem Körnchen Jod in 30 ccm absol. Xylol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es wird dann mit Benzol verdünnt, mit Natriumthiosulfat durchgeschüttelt und mit Na₂SO₄ getrocknet. Durch starkes Einengen erhält man 0.4 g gelbbraune Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 201° schmelzen. UV-Absorptionsmaxima: λ 352 m μ (log ϵ 4.65), λ 299 m μ (log ϵ 4.24), λ 242 m μ (log ϵ 4.54).

Gef. C 94.13 H 5.89

1-[Biphenyl-(4)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen-carbonsäure-(1): 14 g Biphenyl-essigsäure-(4), 6.66 g Triäthylamin und 10.4 g α -Naphthaldehyd werden mit 50 ccm Acetanhydrid 12 Stdn. auf 130° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig, Benzol/Benzin und nochmals aus Eisessig erhält man 9.7 g farblose Kristalle vom Schmp. 218–219°.

C₂₅H₁₈O₂ (350.4) Ber. C 85.69 H 5.18 Gef. C 85.57 H 5.26

VI. 1-[Biphenyl-(4)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen: 5.25 g der Carbonsäure werden 10 Min. auf 215° erhitzt. Der braunschwarze Rückstand wird in absol. Benzol gelöst und über eine mit Al₂O₃ gefüllte Säule filtriert. Durch Nachwaschen mit Benzol wird der Kohlenwasserstoff wieder vollständig eluiert, während die Schmierstoffe adsorbiert bleiben. Die hellgelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand in Eisessig/Methanol gelöst und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 2.3 g farbl. Kristalle, von denen ein Teil unter dem Schmelzpunktmikroskop bei 64°, der Rest bei 126° schmilzt.

C₂₄H₁₈ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.87 H 5.93

Umlagerung: 0.5 g der Verbindung vom Schmp. 64 bzw. 126° werden wie beschrieben umgelagert. Aus Eisessig erhält man 0.4 g grünliche Blättchen vom Schmp. 136°.

Gef. C 94.41 H 6.03

1-[Biphenyl-(4)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen-carbonsäure-(1): 10.6 g *Biphenyl-essigsäure-(4)*, 5 g Triäthylamin und 9.1 g *Acenaphthen-aldehyd-(5)* werden mit 50 ccm Acetanhydrid 15 Stdn. auf 125—130° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig und anschließend aus Xylol erhält man 7.5 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 282—283° (Zers.).

C₂₇H₂₀O₂ (376.5) Ber. C 86.13 H 5.36 Gef. C 86.09 H 5.21

VII. *1-[Biphenyl-(4)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen*: 3.7 g der Carbonsäure werden 8 Min. auf 210° erhitzt. Der braune Rückstand wird aus Benzol/Methanol und zweimal aus Eisessig umkristallisiert: 1.8 g farbl. Kristalle vom Schmp. 102—103°.

C₂₆H₂₀ (332.5) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.99 H 6.09

Umlagerung: 0.4 g der Verbindung vom Schmp. 102—103° werden wie beschrieben umgelagert. Die Xylollösung wird stark eingengt und der Kohlenwasserstoff mit Methanol ausgefällt. Aus Dibutyläther erhält man 0.25 g orangegelbe Blättchen vom Schmp. 161°. UV-Absorptionsmaxima: λ 346 mμ (log ε 4.51), λ 287 mμ (log ε 4.25), λ 241 mμ (log ε 4.49).

Gef. C 93.66 H 6.09

1-[Biphenyl-(4)]-2-[anthracyl-(9)]-äthylen-carbonsäure-(1): 10.6 g *Biphenyl-essigsäure-(4)*, 5 g Triäthylamin und 10.3 g *Anthracen-aldehyd-(9)* werden mit 40 ccm Acetanhydrid 12 Stdn. auf 125—130° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig/Xylol und anschließend aus Xylol erhält man 8.5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 278° (Zers.).

C₂₀H₂₀O₂ (400.5) Ber. C 86.97 H 5.03 Gef. C 86.64 H 5.06

VIII. *1-[Biphenyl-(4)]-2-[anthracyl-(9)]-äthylen*: 4 g der Carbonsäure werden 20 Min. auf 215° erhitzt. Der Rückstand wird zweimal aus Eisessig umkristallisiert: 2.7 g gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 141—146°.

C₂₈H₂₀ (356.5) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.18 H 5.55

Umlagerung: 0.3 g der Verbindung vom Schmp. 141—146° werden wie beschrieben umgelagert. Die Xylollösung wird stark eingengt und dann mit Petroläther versetzt. Es kristallisieren 0.25 g goldgelbe Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Dibutyläther bei 213° schmelzen. UV-Absorptionsmaxima: λ 384 mμ (log ε 4.16), λ 304 mμ (log ε 4.25), λ 255 mμ (log ε 5.04).

Gef. C 94.07 H 5.72

1-[Biphenyl-(4)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen-carbonsäure-(1): 8 g *Biphenyl-essigsäure-(4)*, 3.8 g Triäthylamin und 8.1 g *Pyren-aldehyd-(3)* werden mit 50 ccm Acetanhydrid 11 Stdn. auf 140—145° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus Eisessig/Xylol, Auskochen mit Methanol und Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol erhält man 8.5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 296° (Zers.).

C₃₁H₂₀O₂ (424.5) Ber. C 87.71 H 4.74 Gef. C 87.63 H 4.96

IX. *1-[Biphenyl-(4)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen*: 4.24 g der Carbonsäure werden 10 Min. auf 210° erhitzt. Der Rückstand wird aus Butylacetat und anschließend zwei- bis dreimal aus Benzol umkristallisiert. Große, hellgelbe Blättchen. Der größte Teil der Kristalle schmilzt bei 155°, ein kleiner Rest bei 234°.

C₃₀H₂₀ (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 92.62 H 5.44

Umlagerung: 0.2 g der Verbindung vom Schmp. 155 bzw. 234° werden wie beschrieben umgelagert. Die Xylollösung wird eingeeengt, bis sich Kristalle abscheiden. Aus Benzol erhält man 0.16 g gelbe Nadeln vom Schmp. 237°. UV-Absorptionsmaxima: λ 380 m μ (log ϵ 4.78), λ 305 m μ (log ϵ 4.45), λ 235 m μ (log ϵ 4.69).

Gef. C 94.75 H 5.22

1.2-Bis-[biphenyl-(4)]-äthylen-carbonsäure-(1): 10.6 g *Biphenyl-essigsäure-(4)*, 5 g Triäthylamin und 9.1 g *Biphenyl-aldehyd-(4)* werden mit 50 ccm Acetanhydrid 12 Stdn. auf 145–150° erhitzt. Die auskristallisierten Blättchen werden abfiltriert und als 1.2-Bis-biphenyl-äthylen vom Schmp. 301° identifiziert. Bei der üblichen Aufarbeitung des Filtrats erhält man nach Umkristallisieren aus Eisessig und anschließend aus Xylol 9.1 g farblose Nadeln vom Schmp. 239–240°.

C₂₇H₂₀O₂ (376.5) Ber. C 86.13 H 5.36 Gef. C 86.32 H 5.48

X. a) *1.2-Bis-[biphenyl-(4)]-äthylen*: 4 g *Biphenyl-(4)-aldazin* werden in einem Metallbad so lange auf 270–280° erhitzt, bis die anfangs stürmische Gasentwicklung aufgehört hat (30–40 Min.). Das grünschwarze Reaktionsprodukt wird zerrieben, aus Nitrobenzol und anschließend aus Xylol umkristallisiert. Man erhält 1.05 g farblose Blättchen vom Schmp. 301° (Lit.⁶⁾: 302–303°). UV-Absorptionsmaximum: λ 344 m μ (log ϵ 4.70).

C₂₆H₂₀ (332.5) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.77 H 6.10

b) 7.6 g der entspr. Carbonsäure werden 10 Min. auf 205° erhitzt. Der Rückstand wird mit 100 ccm warmem Benzol digeriert, die farbl. Blättchen abfiltriert und aus Xylol umkristallisiert. Man erhält 4 g farbl. Blättchen vom Schmp. 301°, die mit obiger Verbindung keine Schmelzpunktsdepression geben. Das Filtrat wird eingeeengt und mit Methanol versetzt. Der ausgeschiedene amorphe Niederschlag wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 1.5 g farbl. Nadeln vom Schmp. 129°.

C₂₆H₂₀ (332.5) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.71 H 6.29

Umlagerung: 0.15 g der Verbindung vom Schmp. 129° werden in 10 ccm Xylol zum Sieden erhitzt. Nach 4–5 Min. fallen farbl. Blättchen aus, die nach der Umkristallisation aus Xylol bei 301° schmelzen und mit der oben beschriebenen Verbindung keine Schmelzpunktsdepression geben.

1-Phenyl-2-[biphenyl-(4)]-äthylen-carbonsäure-(1): 6.8 g *Phenylelessigsäure*, 9.1 g *Biphenyl-aldehyd-(4)*, 6 g wasserfreies Natriumacetat und 40 ccm Acetanhydrid werden 16 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Das Kondensationsprodukt wird mehrmals mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausgekocht; das auskristallisierte Na-Salz wird abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und die Säure mit verd. Salzsäure frei gemacht. Aus Methanol erhält man 3.5 g farbl. Nadeln vom Schmp. 229°.

C₂₁H₁₆O₂ (300.4) Ber. C 83.97 H 5.37 Gef. C 83.63 H 5.43

XI. *1-Phenyl-2-[biphenyl-(4)]-äthylen*: 2 g der Carbonsäure werden 20 Min. auf 210° erhitzt. Der Rückstand wird aus Xylol und anschließend aus Benzol umkristallisiert. Man erhält 0.96 g farbl. Blättchen, die bei 219–220° eine kristalline Schmelze geben und bei 225° schmelzen. Durch Erhitzen der Xylolmutterlauge mit etwas Jod werden weitere 0.2 g Kohlenwasserstoff vom Schmp. 225° erhalten. UV-Absorptionsmaximum: λ 319 m μ (log ϵ 4.65).

C₂₀H₁₆ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.45 H 6.19

1-Phenyl-2-[anthracyl-(9)]-äthylen-carbonsäure-(1): 5.5 g *Phenylelessigsäure*, 8.7 g *Anthracen-aldehyd-(9)*, 6 g wasserfreies Natriumacetat und 30 ccm Acetanhydrid werden 14 Stdn.

auf 145—150° erhitzt. Nach dem Reinigen über das Natriumsalz erhält man aus Essigester 5.2 g gelbe Blättchen vom Schmp. 261°.

$C_{23}H_{16}O_2$ (324.4) Ber. C 85.16 H 4.97 Gef. C 85.28 H 4.91

XII. 1-Phenyl-2-[anthracyl-(9)]-äthylen: 4 g der Carbonsäure werden 10 Min. auf 215° erhitzt. Der Rückstand gibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol 1.5 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 111°. In Xylol mit Jod läßt sich diese Verbindung in die von BUU-HOI und HOAN⁷¹) unserer Meinung nach fälschlich als *cis*-Form beschriebene Verb. vom Schmp. 132° umlagern. Der von den Autoren als *trans*-Form angesehene Kohlenwasserstoff vom Schmp. 226° konnte nicht erhalten werden. UV-Absorptionsmaxima: λ 387 m μ (log ϵ 4.02), λ 287 m μ (log ϵ 3.94), λ 260 m μ (log ϵ 4.99).

$C_{22}H_{16}$ (280.4) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 93.98 H 5.81

1-Phenyl-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen-carbonsäure-(1): 6.9 g Phenylelessigsäure, 5 g Triäthylamin, 9.1 g Acenaphthen-aldehyd-(5) und 50 ccm Acetanhydrid werden 15 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach dem Reinigen über das Natriumsalz erhält man aus Toluol 5.5 g schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 232—233° (Zers.).

$C_{21}H_{16}O_2$ (300.3) Ber. C 83.99 H 5.38 Gef. C 84.05 H 5.43

XIII. 1-Phenyl-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen: 5 g der Carbonsäure werden 15 Min. auf 215° erhitzt. Der rotbraune Rückstand wird in absol. Benzol über Al_2O_3 filtriert, wobei die Schmierens adsorbiert werden und eine schwach gelbe Lösung erhalten wird. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert: 2.5 g große, schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 84°.

$C_{20}H_{16}$ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.82 H 6.30

Umlagerung: 1 g der Verbindung vom Schmp. 84° wird, wie bereits beschrieben, umgelagert. Aus Methanol erhält man 0.68 g gelbe Kristalle vom Schmp. 94°. UV-Absorptionsmaxima: λ 336 m μ (log ϵ 4.42), λ 269 m μ (log ϵ 4.17), λ 237 m μ (log ϵ 4.55).

Gef. C 93.39 H 6.31

1-[Naphthyl-(1)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen-carbonsäure-(1): 9.2 g α -Naphthylelessigsäure 5 g Triäthylamin, 9.1 g Acenaphthen-aldehyd-(5) und 50 ccm Acetanhydrid werden 15 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Reinigen über das Natriumsalz erhält man aus Methanol 6.5 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 254° (Zers.).

$C_{25}H_{18}O_2$ (350.4) Ber. C 85.69 H 5.18 Gef. C 85.53 H 5.34

XIV. 1-[Naphthyl-(1)]-2-[acenaphthyl-(5)]-äthylen: 3.3 g der Carbonsäure werden 15 Min. auf 120° erhitzt. Der rotbraune Rückstand wird zur Entfernung der Schmierens in absol. Benzol über Al_2O_3 filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Kohlenwasserstoff zweimal aus Methanol umkristallisiert: 2.13 g hellgelbe Kristalle vom Schmp. 102—103°.

$C_{24}H_{18}$ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.13 H 6.09

Umlagerung: 0.8 g der Verbindung vom Schmp. 102—103° werden, wie bereits beschrieben, umgelagert. Aus Dibutyläther erhält man 0.55 g gelbe Blättchen vom Schmp. 154°. UV-Absorptionsmaxima: λ 347 m μ (log ϵ 4.39), λ 238 m μ (log ϵ 4.74).

Gef. C 94.03 H 5.89

XV. 1-Phenyl-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen: 7 g 1-Phenyl-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen-carbonsäure-(1)⁵⁾ werden 15 Min. auf 210° erhitzt. Der schwarzbraune Rückstand wird in absol. Benzol über Al_2O_3 filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, und die gelben Kristalle werden aus Schwerbenzin umkristallisiert: 3.8 g Kristalle, von denen ein Teil bei 98°, der Rest bei 156° schmilzt.

$C_{24}H_{16}$ (304.4) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.54 H 5.24

Umlagerung: 0.9 g der Verbindung vom Schmp. 98 bzw. 156° werden wie beschrieben umgelagert. Aus Schwerbenzin erhält man 0.73 g gelbe Nadeln vom Schmp. 157°. UV-Absorptionsmaxima: λ 370 m μ (log ϵ 4.64), λ 289 m μ (log ϵ 4.46), λ 234 m μ (log ϵ 4.74).

Gef. C 94.60 H 5.39

XVI. 1-[Naphthyl-(1)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen: 4 g 1-[Naphthyl-(1)]-2-[pyrenyl-(3)]-äthylen-carbonsäure-(1)⁵⁾ werden 20 Min. auf 215° erhitzt. Der dunkelbraune Rückstand wird in absol. Benzol über Al₂O₃ filtriert. Die Benzollösung wird eingengt und der Kohlenwasserstoff mit Methanol ausgefällt. Aus Schwerbenzin erhält man 1.1 g gelbe Kristalle vom Schmp. 138°.

C₂₈H₁₈ (354.5) Ber. C 94.88 H 5.12 Gef. C 94.62 H 5.17

Umlagerung: 0.7 g der Verbindung vom Schmp. 138° werden wie beschrieben umgelagert. Die Xylollösung wird eingengt, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit Benzol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert: 0.44 g gelbe Blättchen vom Schmp. 183°. UV-Absorptionsmaxima: λ 376 m μ (log ϵ 4.61), λ 311 m μ (log ϵ 4.14), λ 285 m μ (log ϵ 4.31), λ 240 m μ (log ϵ 4.77), λ 219 m μ (log ϵ 4.81).

GÜNTHER DREFAHL, KURT PONSOLD und EBERHARD GERLACH

Untersuchungen über Stilbene, XXVII¹⁾

Stilbazole mit höheren aromatischen Ringsystemen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 7. September 1959)

Darstellung und Eigenschaften von 1-Pyridyl- bzw. 1-Chinolyl-2-aryl-äthylenen werden beschrieben.

Im Anschluß an die Darstellung diarylsubstituierter Äthylene¹⁾ wurden Verbindungen synthetisiert, die an Stelle eines Phenyl- bzw. Naphthylrestes die Pyridyl- oder Chinolylgruppe im Molekül enthalten, um die Eigenschaftsänderungen bei Ersatz einer aromatischen Methingruppe durch Stickstoff, besonders hinsichtlich der Fluoreszenz, zu beobachten.

Diese Aza-Kohlenwasserstoffe entstehen ganz allgemein durch Kondensation von *N*-Heterocyclen mit reaktionsfähigen Methylgruppen und aromatischen Aldehyden, wie schon die Anfangsglieder dieser Reihe, α - und γ -Stilbazol, von H. BAURATH²⁾ und C. FRIEDLÄNDER³⁾ dargestellt wurden. Die Reaktion wird mit frisch geschmolzenem Zinkchlorid als Kondensationsmittel durchgeführt, wobei Temperatur und Dauer von der Reaktionsfähigkeit der eingesetzten Komponenten abhängen; teilweise ist das Arbeiten im Bombenrohr erforderlich. Bei Verwendung von Acetanhydrid als Kondensationsmittel nach B. D. SHAW und E. A. WAGSTAFF⁴⁾ sind z. T. mildere Bedingungen zur Reaktion ausreichend.

¹⁾ XXVI. Mitteil.: G. DREFAHL und K. PONSOLD, Chem. Ber. 93, 472 [1960], vorstehend.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2719 [1887]. ³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 159 [1905].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 77.