

# GÜNTHER DREFAHL und GERHARD PLÖTNER

## Untersuchungen über Stilbene, XXXIV<sup>1)</sup>

### Polyphenyl-polyen-ine

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 29. Dezember 1959)

Darstellung und Eigenschaften von Tolan-aldehyd-(4), Tolan-dialdehyd-(4.4') und sechs Verbindungen der im Titel genannten Substanzklasse werden beschrieben. Die Ergebnisse der UV-spektroskopischen Untersuchung der Kohlenwasserstoffe werden diskutiert.

In Weiterführung der Untersuchungen über Polyphenyl-polyene<sup>2)</sup> und Polyphenyl-polyine<sup>3)</sup> interessierte hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Szintillatorsubstanzen und zum spektroskopischen Studium der Bindungsverhältnisse eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, in denen die Benzolkerne durch Äthylen- und Acetylenbrücken verbunden sind. Aus dieser Verbindungsklasse wurden 4-Styryl-tolan, 4-Methyl-4'-phenäthynyl-stilben, 4,4'-Distyryl-tolan, 4-Styryl-4'-phenäthynyl-stilben, 4,4'-Bis-phenäthynyl-stilben und 1.4-Bis-[4-phenäthynyl-styryl]-benzol synthetisiert.

Zunächst wurden die für die Synthesen als Ausgangssubstanzen benötigten Tolan-derivate dargestellt.

Der Tolan-aldehyd-(4) wurde analog dem Stilben-aldehyd-(4)<sup>4)</sup> durch Bromierung des 4-Methyl-tolans mit *N*-Brom-succinimid und anschließende SOMMELET-Reaktion erhalten. Hierbei ist interessant, daß auch in Gegenwart einer Dreifachbindung die Methylgruppe von *N*-Brom-succinimid selektiv bromiert wird. Der elektronenanziehende Einfluß der Dreifachbindung äußert sich in einer erschwerten Ablösung des Broms als Anion bei der Urotropinsalzbildung, was eine schlechtere Ausbeute an Tolan-aldehyd-(4) im Vergleich mit dem Stilben-aldehyd-(4) verständlich werden läßt. Der Aldehyd wird über die Hydrogensulfidverbindung gereinigt und durch Derivate charakterisiert.

Der für die Synthese symmetrischer Tolanderivate wichtige Tolan-dialdehyd-(4.4') ist nach dem gleichen Verfahren aus 4,4'-Dimethyl-tolan zugänglich. Die selektive Bromierung der Methylgruppen erfordert genaue Einhaltung der angegebenen Bedingungen.

Beim Erhitzen von Stilben-aldehyd-(4)-dibromid, erhalten durch Bromaddition an den Stilbenaldehyd in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte, mit überschüss. *n*-butanol. Kalilauge zur Bromwasserstoffabspaltung, läuft eine Cannizzaro-Reaktion parallel. Man erhält so 4-Hydroxymethyl-tolan und Tolan-carbonsäure-(4) als gut kristallisierende, beständige Substanzen, wobei der Anteil der Carbonsäure stark überwiegt. Die im UV-Licht intensiv hellblau

<sup>1)</sup> XXXIII. Mitteil.: G. DREFAHL und G. RASCH, Z. physik. Chem. [1960], im Druck.

<sup>2)</sup> G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1274 [1958].

<sup>3)</sup> G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1280 [1958].

<sup>4)</sup> G. DREFAHL und W. HARTRODT, J. prakt. Chem. [4] **4**, 124 [1956].

fluoreszierende Carbonsäure wurde in ihren Methylester und das Säurechlorid übergeführt. Letzteres ermöglichte über das Diazoketon und das entsprechende Acetamid die Synthese der homologen Tolan-essigsäure-(4).

Zur Darstellung der Polyphenyl-polyen-ine eignen sich die gleichen Synthesewege, die zu Polyphenyl-polyenen führen:

1. Die GRIGNARD-Reaktion entsprechender Aldehyde mit nachfolgender Dehydratisierung der entstandenen Carbinole.
2. Die Benzoinkondensation mit anschließender Reduktion und Dehydratisierung.
3. Die PERKIN-Kondensation entsprechender Aldehyde und Arylessigsäuren und Decarboxylierung der entstandenen Carbonsäuren.
4. Die WITTIG-Reaktion: Umsetzung von Triphenylphosphin-methylenen mit aromatischen Aldehyden.

Das 4-Styryl-tolan erhält man so aus Tolan-aldehyd-(4) und Benzylmagnesiumchlorid. Dehydratisiert wird nach der Jod/Xylol-Methode von R. NEHER und K. MIESCHER<sup>5)</sup>.

4,4'-Bis-phenäthynyl-stilben wird nach dem zweiten Verfahren durch Benzoinkondensation des Tolan-aldehyds-(4) zum 4,4'-Bis-phenäthynyl-benzoin, Überführung in das Desoxybenzoin, Reduktion und gleichzeitige Dehydratisierung nach einer modifizierten MEERWEIN-PONNDORF-Methode<sup>6)</sup> dargestellt. An Stelle eines Konstitutionsbeweises wurde der gleiche Kohlenwasserstoff auch nach dem dritten Verfahren durch Kondensation von Tolan-aldehyd-(4) mit Tolan-essigsäure-(4) und Decarboxylierung, jedoch mit weit geringerer Ausbeute, synthetisiert.

4,4'-Distyryl-tolan ist durch Umsetzung des Tolan-dialdehyds-(4,4') mit Benzylmagnesiumchlorid und anschließende Dehydratisierung<sup>5)</sup> zu gewinnen.

Nach W. SCHLENK und E. BERGMANN<sup>7)</sup> führt die Oxydation von Benzildihydrazon mit Quecksilberoxyd in Benzol mit guter Ausbeute zum Tolan. Das aus dem 4,4'-Distyryl-benzil mit Hydrazinhydrat in n-Butanol leicht erhältliche Dihydrazon er-

Eigenschaften der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Farbe	Schmp.	Fluoreszenz	
			in fest. Zust.	in Xylol
4-Styryl-tolan	farbl.	220°	blauviolett	blauviolett
4-Methyl-4'-phenäthynyl-stilben	farbl.	212—213°	blauviolett	blauviolett
4,4'-Distyryl-tolan	gelbgrün	308—309° (Zers.)	grün	intensiv blau
4-Styryl-4'-phenäthynyl-stilben	gelbgrün	316—318°	hellgrün	intensiv blau
4,4'-Bis-phenäthynyl-stilben	gelbgrün	285°	grün	blauviolett
1,4-Bis-[4-phenäthynyl-styryl]-benzol	zitronengelb	sintert ab 342° (Zers.)	gelbgrün	intensiv blau

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta 29, 449 [1946].

<sup>6)</sup> J. SCHMITT, P. COMOY, J. BOITARD und M. SUQUET, Bull. Soc. chim. France [5] 1956, 636.

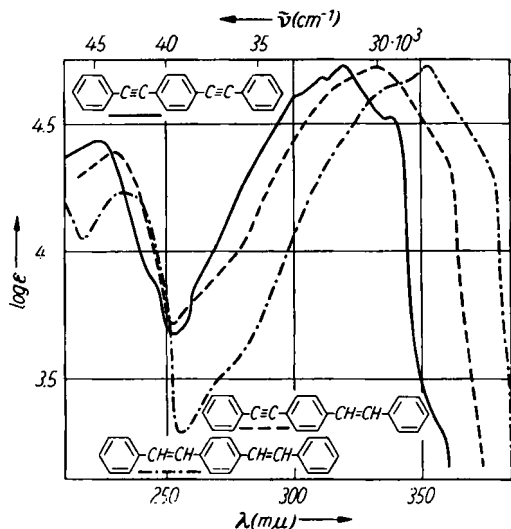
<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. 463, 76 [1928].

leidet bei der Anwendung dieser Methode Abspaltung eines Styrylrestes. Man erhält nicht das gewünschte 4,4'-Distyryl-tolan, sondern nach Aussage der spektroskopischen Untersuchung ( $\lambda_{\max}$  335 m $\mu$ ), der Mol.-Gewichtsbestimmung ( $M \approx 300$ ) und Brom-addition (4 Br) einen dreikernigen Kohlenwasserstoff.

Mit Hilfe der WITTIG-Reaktion<sup>8)</sup> lassen sich 4-Methyl-4'-phenäthynyl-stilben, 4-Styryl-4'-phenäthynyl-stilben und 1,4-Bis-[4-phenäthynyl-styryl]-benzol durch Umsetzung von Tolan-aldehyd-(4) mit den Triphenylphosphoniumhalogeniden des *p*-Xylylchlorids, 4-Chlormethyl-stilbens und *p*-Xylylendichlorids und Lithium-äthylat in Äthanol. Lösung erhalten.

#### UV-SPEKTREN

An den UV-Spektren der dreikernigen Kohlenwasserstoffe (s. Abbild. 1) erkennt man sehr deutlich die beim Ersatz beider Dreifachbindungen durch Doppelbindungen auftretende bathochrome Verschiebung der Hauptbande um 33 m $\mu$ . Die beim 1,4-Bis-phenäthynyl-benzol auf Grund des relativ starren Baues erkennbare Struktur verschwindet beim Ersatz der Dreifachbindungen durch Doppelbindungen weitgehend infolge leichter Anregbarkeit von Torsionsschwingungen<sup>9)</sup>.



Abbild. 1

UV-Spektren in Hexan von

- 1,4-Bis-phenäthynyl-benzol
- - - 4-Styryl-tolan und
- · - 1,4-Distyryl-benzol

Die Spektren der vierkernigen Kohlenwasserstoffe wurden wegen zu geringer Löslichkeit in Hexan in Chloroform aufgenommen, was sich hier auf Grund des geringen Lösungsmiteleinflusses kaum bemerkbar macht. In den Spektren (s. Abbild. 2) fällt vor allem die Bande bei 260–270 m $\mu$  auf, die für alle vierkernigen Kohlenwasserstoffe dieser Substanzklasse charakteristisch zu sein scheint. Während die Hauptbande vom 4,4'-Bis-phenäthynyl-tolan zum 4,4'-Distyryl-stilben um 43 m $\mu$

<sup>8)</sup> U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 71, 260 [1959].

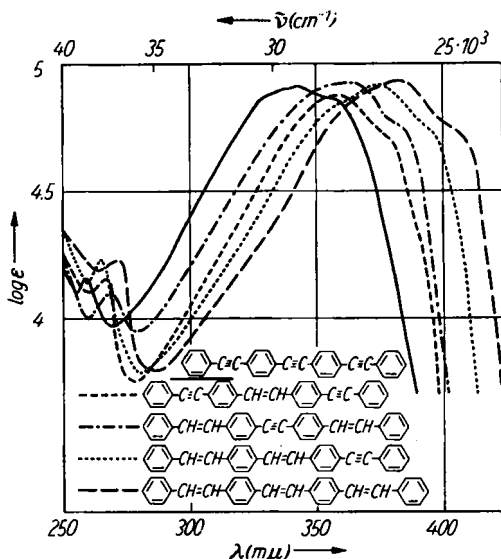
<sup>9)</sup> G. KORTÜM und G. DRESEN, Chem. Ber. 84, 182 [1951].

bathochrom verschoben wird, erfolgt dies bei der kurzwelligen Bande lediglich um 11 m $\mu$ . Es handelt sich um eine halbstationäre Bande im Sinne von J. DALE<sup>10)</sup>.

Abbild. 2

UV-Spektren in Chloroform von

- — — 4,4'-Distyryl-stilben
- · - · 4,4'-Distyryl-tolan
- 4-Styryl-4'-phenäthynyl-stilben
- - - - 4,4'-Bis-phenäthynyl-stilben und
- 4,4'-Bis-phenäthynyl-tolan

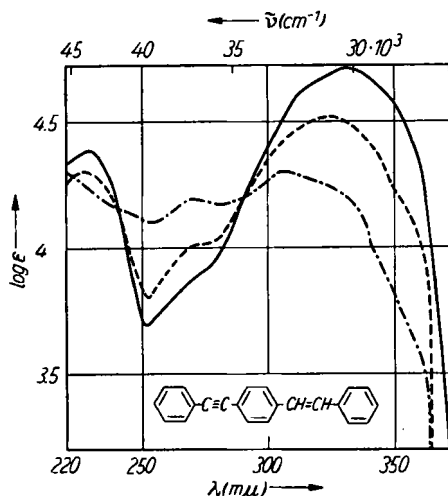


Die Farbe verschiebt sich in der Reihe vom 4,4'-Bis-phenäthynyl-tolan zum 4,4'-Distyryl-stilben von Blaugrün nach Chromgelb auf Grund der stärkeren chromophoren Eigenschaft der Doppelbindung im Vergleich zur Dreifachbindung. Die bei Ersatz

Abbild. 3

UV-Spektren von 4-Styryl-tolan in Hexan

- unbelichtet
  - - - 1 Tag und
  - · - 4 Tage
- im diffusen Tageslicht belichtet



von Dreifachbindungen durch Doppelbindungen auftretende bathochrome Verschiebung (s. Abbild. 1) wäre auch beim Übergang vom 4,4'-Bis-phenäthynyl-stilben zum 4,4'-Distyryl-tolan zu erwarten. Die weitgehende Übereinstimmung der Spektren

<sup>10)</sup> Acta chem. scand. 11, 971 [1957].

beider Verbindungen (s. Abbild. 2) zeigt, daß nicht nur die Anzahl der Chromophore, sondern auch ihre Anordnung für die UV-Absorption maßgebend ist. Die mittelständige Dreifachbindung im 4,4'-Distyryl-tolan führt zu einer Abschwächung der Mesomeriefähigkeit des Gesamtsystems und somit zum Zusammenrücken der Hauptbandenlage der beiden betrachteten Kohlenwasserstoffe. Liegt die Dreifachbindung aber unsymmetrisch wie im 4-Styryl-4'-phenäthynyl-stilben, so ist das Maximum gegenüber der symmetrischen Verbindung um  $11\text{m}\mu$  bathochrom verschoben.

Die Polyphenyl-polyen-ine zeigen ganz allgemein bei Belichtung in hochverdünnter Lösung das Phänomen der Photoisomerisation. Als Beispiel ist in Abbild. 3 die spektroskopische Beobachtung der *trans-cis*-Umlagerung des 4-Styryl-tolans beim Stehenlassen der Hexanlösung im diffusen Tageslicht in angegebenen Zeitabständen aufgezeichnet. Die *trans-cis*-Umlagerung erkennt man am Abnehmen der Extinktion der Hauptbande bei gleichzeitigem Anwachsen der Extinktion einer neu entstehenden, kürzerwelligen Bande, des *cis*-peaks.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Tolan-aldehyd-(4)*: Zu einer heißen Lösung von 43 g 4-Methyl-tolan<sup>3)</sup> in 250 ccm  $\text{CCl}_4$  gibt man 39 g staubtrockenes *N*-Brom-succinimid sowie 0.5 g frisch umkristallisiertes Dibenzoylperoxyd und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion wird das in Krusten an der Oberfläche abgeschiedene Succinimid abfiltriert und das Filtrat, ohne das 4-Brommethyl-tolan zu isolieren, in der Hitze mit einer Lösung von 70 g Urotropin in 200 ccm Chloroform versetzt. Die sofort als blaßgelbes, feinkristallines Pulver ausfallende Urotropin-Anlagerungsverbindung wird abgesaugt und an der Luft getrocknet. Zur Zersetzung wird das Salz spatelweise unter Rühren in 150 ccm heiße 50-proz. Essigsäure eingetragen und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert der *Tolan-aldehyd-(4)* in glänzenden, gelblichen Blättchen aus, die aus Äthanol oder Essigsäure umkristallisiert werden. Der Aldehyd läßt sich auch über die Hydrogensulfidverbindung (farbl. glänzende Nadeln) reinigen. Farbl. glänzende Blättchen vom Schmp.  $102^\circ$ . Ausb. 37% d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}$  (206.3) Ber. C 87.35 H 4.89 Gef. C 86.86 H 4.85

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Aus der äthanol. Lösung des Aldehyds fällt mit salzsaurer, äthanol. 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung ein ziegelroter, voluminöser Niederschlag, der aus Nitrobenzol umkristallisiert wird. Tiefrote, derbe Nadeln vom Schmp.  $285^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$  (386.4) Ber. N 14.50 Gef. N 14.49

*Tolan-dialdehyd-(4,4')*: 6 g 4,4'-Dimethyl-tolan<sup>3)</sup> werden in 120 ccm reinstem  $\text{CCl}_4$  in der Hitze gelöst, mit 13 g staubtrockenem *N*-Brom-succinimid und 0.3 g frisch umkristallisiertem Dibenzoylperoxyd (in kleinen Portionen über die Reaktionszeit verteilt) versetzt. Diese Reaktionsmischung wird bei peinlichem Feuchtigkeitsausschluß 4–5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das gebildete Succinimid in dicken Krusten am Kolbenrand absetzt. Anschließend läßt man auf  $40^\circ$  abkühlen, filtriert vom Succinimid ab und versetzt in der Hitze mit einer Lösung von 24 g Urotropin in 150 ccm Chloroform. Die Urotropin-Anlagerungsverbindung scheidet sich als blaßgelbes Pulver, zum Teil auch schmierig ab. Sie wird nach 2–3 stdg. Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbad abgesaugt und im Luftstrom getrocknet. Zur Zersetzung trägt man spatelweise unter Rühren in 100 ccm heiße 50-proz. Essigsäure ein und erhitzt die orangegelbe Lösung  $1\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen

kristallisiert der *Tolan-dialdehyd-(4,4')* in gelben Schuppen aus, die aus Essigsäure oder Äthanol umkristallisiert werden. Bläßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 158°. Ausb. 21 % d. Th.

$C_{16}H_{10}O_2$  (234.3) Ber. C 82.03 H 4.30 Gef. C 81.86 H 4.53

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Rote Nadeln aus Nitrobenzol, die ab 340° sintern und unter Zersetzung schmelzen.

$C_{28}H_{18}N_8O_8$  (594.5) Ber. N 18.85 Gef. N 18.61

*Tolan-carbonsäure-(4) und 4-Hydroxymethyl-tolan*: 60 g *Stilben-aldehyd-(4)* werden in 400 ccm  $CCl_4$  gelöst und unter Rühren und mäßiger Kühlung mit 50 g *Brom* versetzt. Die tiefrote Lösung entfärbt sich nach wenigen Augenblicken, und das entstandene *Stilben-aldehyd-(4)-dibromid* fällt feinkristallin aus. Es wird abgesaugt, mit  $CCl_4$  bromfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus Eisessig erhält man farbl. glänzende Blättchen vom Schmp. 203° (Zers.). Ausb. 75 % d. Th.

Zur HBr-Abspaltung werden 78 g des Dibromids portionsweise unter Rühren in 600 ccm 40-proz. n-Butanol. Kalilauge eingetragen und 4–5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei das Dibromid unter KBr-Abscheidung langsam in Lösung geht. Die noch warme orangefarbene Lösung wird in die 5fache Menge Wasser eingegossen und unter öfterem Umrühren 2 Stdn. stehengelassen. Die Butanolschicht wird mit Äther aufgenommen, 2mal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und i. Vak. auf 100 ccm eingeengt. Beim Abkühlen kristallisiert ein kleiner Teil *Tolan-carbonsäure-(4)* aus, während der Hauptteil aus der wäßr.-alkalischen Schicht durch Zusatz von verd. Schwefelsäure in flockiger Form gefällt wird.

Bei weiterem Einengen der butanol. Mutterlauge und Versetzen mit Äthanol und Wasser wird das 4-Hydroxymethyl-tolan gefällt. Es ist im Gegensatz zur Carbonsäure in Äthanol leicht löslich und kann aus wäßr. Äthanol umkristallisiert werden. *4-Hydroxymethyl-tolan* bildet farbl. Blättchen vom Schmp. 124°. Ausb. 15 % d. Th.

$C_{15}H_{12}O$  (208.3) Ber. C 86.51 H 5.81 Gef. C 86.41 H 5.67

Die *Tolan-carbonsäure-(4)* wird aus Eisessig umkristallisiert. Farbl., glänzende, im UV-Licht kräftig hellblau fluoreszierende Blättchen vom Schmp. 223°. Ausb. 46 % d. Th.

$C_{15}H_{10}O_2$  (222.3) Ber. C 81.06 H 4.54 Gef. C 81.07 H 4.57

*Methylester*: Mit *Diazomethan* in Äther. Farbl. glänzende Blättchen vom Schmp. 123° (aus Äthanol) in quantitat. Ausb.

*Säurechlorid*: 8 g *Carbonsäure* werden mit 40 g *Thionylchlorid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, das überschüss. Thionylchlorid abdestilliert (zuletzt i. Vak.) und der Rückstand in 100 ccm Benzol mit Aktivkohle aufgeköcht. Nach dem Einengen auf 15 ccm und Zusatz von 5 ccm Petroläther kristallisiert das *Säurechlorid* aus. Farbl. Blättchen vom Schmp. 93–94° (aus Benzol/Petroläther). Ausb. 87 % d. Th.

$C_{15}H_9ClO$  (240.7) Ber. Cl 14.73 Gef. Cl 14.38

*4-Diazoacetyl-tolan*: Zu 130 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 13 g Nitrosomethylharnstoff) läßt man unter Eiskühlung eine Lösung von 5 g *Tolan-carbonsäure-(4)-chlorid* in 200 ccm Äther tropfen. Dann wird i. Vak. eingedunstet und der gelbe Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Bläßgelbe Nadeln vom Schmp. 135° (Zers.). Ausb. 60 % d. Th.

$C_{16}H_{10}N_2O$  (246.3) Ber. N 11.37 Gef. N 11.15

*Tolan-essigsäure-(4)-amid*: 2 g des vorstehenden *Diazoketons* werden mit 50 ccm Dioxan, 15 ccm konz. Ammoniak und 3 ccm 10-proz. Silbernitratlösung 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 50 ccm Dioxan filtriert man heiß und gibt 70 ccm Wasser zu. Das

beim Erkalten abgeschiedene *Amid* wird aus Dioxan/Wasser umkristallisiert. Gelbliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 235–236°. Ausb. 91% d. Th.

$C_{16}H_{13}NO$  (235.3) Ber. N 5.95 Gef. N 5.78

*Tolan-essigsäure-(4)*: 1.5 g des vorstehenden *Amids* werden in einem Gemisch aus 50 ccm Eisessig und 50 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Eingießen in die 5fache Menge Wasser wird die *Tolan-essigsäure-(4)* ausgefällt. Blaßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 150–151° (aus Essigsäure). Ausb. 60% d. Th.

$C_{16}H_{12}O_2$  (236.3) Ber. C 81.33 H 5.12 Gef. C 81.49 H 4.91

*4-Styryl-tolan*: Einer aus 2.5 g Magnesium und 12.5 g *Benzylchlorid* in 100 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 4 g *Tolanaldehyd-(4)* in 100 ccm Äther zutropfen. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Eisessig wird die äther. Schicht nacheinander mit Wasser, Ammoniak und Wasser gewaschen und getrocknet. Das beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende ölige Carbinol kristallisiert aus Ligroin in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 102°.

Zur Wasserabspaltung wird das Carbinol in der 20–30fachen Menge Xylol mit etwa 0.5 g Jod 3–4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Xylol wird mit Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt und i. Vak. auf 50 ccm eingengt. Das beim Abkühlen ausgeschiedene *4-Styryl-tolan* wird bei 230°/1 Torr sublimiert und aus Essigester umkristallisiert. Farbl. Nadeln vom Schmp. 220°. Ausb. 52% d. Th.

$C_{22}H_{16}$  (280.4) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.10 H 5.62

#### 4.4'-Bis-phenäthinyI-stilben

##### 1. Durch Benzoinkondensation:

a) *4.4'-Bis-phenäthinyI-benzoin*: 4 g über die Hydrogensulfidverbindung gereinigter *Tolanaldehyd-(4)* werden in 20 ccm 96-proz. Äthanol in der Hitze gelöst, mit einer Lösung von 1.5 g Kaliumcyanid in 4 ccm Wasser und 5 ccm Äthanol versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das zum Teil schon während der Reaktion abgeschiedene gelbbraune Benzoin wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Blaßgrüne Nadeln vom Schmp. 217–218°. Ausb. 55% d. Th.

$C_{30}H_{20}O_2$  (412.5) Ber. C 87.35 H 4.89 Gef. C 87.11 H 4.77

b) *4.4'-Bis-phenäthinyI-desoxybenzoin*: 2 g *4.4'-Bis-phenäthinyI-benzoin* werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 3 g Zinn(II)-chlorid und 4–5 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das *Desoxybenzoin* aus. Farbl. Blättchen vom Schmp. 212° (aus Essigsäure). Ausb. 65% d. Th.

$C_{30}H_{20}O$  (396.5) Ber. C 90.87 H 5.09 Gef. C 90.57 H 5.21

c) *4.4'-Bis-phenäthinyI-stilben*: 2 g *4.4'-Bis-phenäthinyI-desoxybenzoin* werden mit 3 g feinpulvertem *Aluminiumisopropylat* gut vermischt und 1½ Stdn. auf 170–180° erhitzt. Zur Dehydratisierung des entstandenen Carbinols wird die Badtemperatur ½ Stde. auf 270–280° gesteigert, wobei sich das zähflüssige, gelbe Reaktionsgemisch aufbläht und erstarrt. Nach Abkühlung auf 60° wird 3–4 mal mit je 50 ccm Xylol ausgekocht. Das ausfallende Rohprodukt wird bei 250°/1 Torr sublimiert und aus Xylol umkristallisiert. Gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 285°. Ausb. 80% d. Th.

$C_{30}H_{20}$  (380.5) Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.70 H 5.58

##### 2. Durch Perkin-Kondensation:

a) *4.4'-Bis-phenäthinyI-stilben- $\alpha$ -carbonsäure*: 0.9 g *Tolan-essigsäure-(4)* werden mit 0.4 g frisch dest. Triäthylamin kurz erwärmt, dann mit 1.5 g *Tolanaldehyd-(4)* und 6 ccm *Acetanhydrid* versetzt und 20 Stdn. auf 150–155° erhitzt. Das braune, sirupöse Reaktionsgemisch

wird in warme Natriumcarbonatlösung eingegossen und bis zur Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung erhitzt. Das erhaltene orangefarbene Rohprodukt wird mit wenig Xylol ausgekocht und die zurückbleibende rohe *Carbonsäure* mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp.  $232^\circ$ . Ausb. 10% d. Th.

$\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (424.5) Ber. C 87.71 H 4.75 Gef. C 87.31 H 4.90

b) *4,4'-Bis-phenäthynyl-stilben*: Zur Decarboxylierung wird die vorstehende *Carbonsäure* in der Hülse eines Vakuumsublimiergerätes  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $250^\circ$  erhitzt. Nach beendeter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wird der entstandene *Kohlenwasserstoff* bei  $250^\circ/1$  Torr sublimiert und aus Xylol umkristallisiert. Schmp.  $285^\circ$ . Ausb. 30% d. Th.

*4,4'-Distyryl-tolan*: Einer aus 2 g Magnesium und 10.8 g *Benzylchlorid* in 75 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 2 g *Tolandaldehyd-(4,4')* in 200 ccm Xylol zutropfen. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Eisessig wird die Xylolschicht abgetrennt, mit Ammoniak und Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Dehydratisierung des Carbinols engt man auf 50 ccm ein, versetzt mit einigen Körnchen Jod und erhitzt 2–3 Stdn. unter Rückfluß. Aus der mit 150 ccm Xylol verdünnten und heiß filtrierten Lösung kristallisiert das *4,4'-Distyryl-tolan* in bräunlichen Blättchen. Diese werden abgesaugt, mit wenig  $\text{CCl}_4$  digeriert, jodfrei gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Man sublimiert bei  $260^\circ/1$  Torr und kristallisiert aus Xylol um. Gelbgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp.  $308^\circ$  (Zers.). Ausb. 42% d. Th.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$  (382.5) Ber. C 94.20 H 5.80 Gef. C 94.20 H 5.82

*4,4'-Distyryl-benzil-dihydrazon*: 6 g *Distyryl-benzil*<sup>4)</sup> werden in der Hitze in 700 ccm n-Butanol gelöst. Unter Rühren läßt man 18 g *Hydrazinhydrat* zufließen und erhitzt die sich nach wenigen Minuten trübende Reaktionslösung 30 Stdn. unter Rückfluß. Aus der nun wieder klaren, gelben Lösung scheidet sich beim Abkühlen das *Dihydrazon* in feinen, blaßgelben Nadelchen ab. Nach Umkristallisieren aus n-Butanol Schmp.  $234\text{--}235^\circ$  (Zers.). Ausb. 70% d. Th.

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_4$  (442.6) Ber. C 81.42 H 5.92 N 12.66 Gef. C 81.12 H 5.69 N 12.39

#### *4-Methyl-4'-phenäthynyl-stilben*

a) *Triphenyl-p-xylyl-phosphoniumchlorid*: 21.2 g *p-Xylylchlorid* und 73 g *Triphenylphosphin* werden in 300 ccm trockenem Xylol gelöst und 10–12 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Sde. beginnt das Phosphoniumsalz auszufallen. Es wird nach beendeter Reaktion abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und bei  $80^\circ$  i. Vak. getrocknet. Farbl. kristallines Pulver vom Schmp.  $240\text{--}241^\circ$ . Ausb. 85–90% d. Th.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}\text{Cl}$  (402.9) Ber. Cl 8.80 Gef. Cl 8.63

b) *4-Methyl-4'-phenäthynyl-stilben*: Einer Lösung von 4 g des *Phosphoniumsalzes* und 2.1 g *Tolan-aldehyd-(4)* in 50 ccm Äthanol werden unter Rühren 70 ccm einer 0.3 m Äthanol. Lithiumäthylatlösung zugesetzt. Die beim Vermischen auftretende Orangefärbung verschwindet augenblicklich unter Abscheidung des farblosen, feinkristallinen *Kohlenwasserstoffs*. Nach 2 Stdn. wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen, getrocknet und zur Isomerisierung 2 Stdn. mit Jod in Xylol gekocht. Farbl. Blättchen vom Schmp.  $212\text{--}213^\circ$ . Ausb. 75% d. Th.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}$  (294.4) Ber. C 93.84 H 6.16 Gef. C 94.00 H 6.17

#### *4-Styryl-4'-phenäthynyl-stilben*

a) *Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumchlorid*: Eine Lösung von 2.3 g *4-Chlormethylstilben*<sup>11)</sup> und 7.9 g *Triphenylphosphin* in 60 ccm Xylol wird 9–10 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach  $\frac{1}{2}$  Sde. beginnt das farblose, kristalline Phosphoniumsalz auszufallen.

<sup>11)</sup> G. DREFAHL, H. LÜCKERT und W. KÖHLER, J. prakt. Chem. [1960], im Druck.



Es wird abgesaugt, mit absol. Benzol und Äther gewaschen und i. Vak. bei 80° getrocknet. Farbl. kristallines Pulver vom Schmp. 287–289°. Ausb. 80% d. Th.

$C_{33}H_{28}P]Cl$  (491.0) Ber. Cl 7.22 Gef. Cl 7.29

b) 4-Styryl-4'-phenäthynyl-stilben: Eine Lösung von 1 g *Phosphoniumsalz* und 0.412 g *Tolan-aldehyd*-(4) in 30 ccm Äthanol wird mit 20 ccm 0.3 *m* Äthanol. Lithiumäthylatlösung versetzt. Die auftretende Orangefärbung verschwindet sofort unter Ausscheidung des gelben Kohlenwasserstoffs. Nach 2 Stdn. wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Der Kohlenwasserstoff wird durch 2 stdg. Kochen mit Jod in Xylol isomerisiert. Gelbgrüne Schuppen vom Schmp. 316–318° (aus Xylol). Ausb. 80% d. Th.

$C_{30}H_{22}$  (382.5) Ber. C 94.20 H 5.80 Gef. C 94.39 H 5.79

1.4-Bis-[4-phenäthynyl-styryl]-benzol: 3 g *p*-Xylylen-bis-[triphenylphosphoniumchlorid]<sup>12)</sup> und 2 g *Tolan-aldehyd*-(4) werden in 100 ccm Äthanol gelöst und mit 45 ccm einer 0.3 *m* Äthanol. Lithiumäthylatlösung versetzt. Der gelbe Niederschlag wird nach mehreren Stdn. abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Der Kohlenwasserstoff wird in 1-Methylnaphthalin unter Zusatz einiger Jodkristalle in der Siedehitze isomerisiert. Zitronengelbe Blättchen (aus 1-Methyl-naphthalin), die ab 342° sintern und bei 360–362° (Zers.) schmelzen. Ausb. 75–78% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima:  $\lambda$  386  $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.99$ ),  $\lambda$  284  $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.60$ );  $\lambda$  250  $\mu$  ( $\log \epsilon = 4.78$ ).

$C_{38}H_{26}$  (482.6) Ber. C 94.57 H 5.43 Gef. C 94.32 H 5.48

<sup>12)</sup> T. W. CAMPBELL und R. N. McDONALD, J. org. Chemistry 24, 1246 [1959].

## GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER und FRIEDRICH RUDOLPH

Untersuchungen über Stilbene, XXXV<sup>1)</sup>

### Vinylderivate des Stilbens, Tolans und 1.4-Diphenyl-butadiens

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena  
(Eingegangen am 29. Dezember 1959)

Darstellung und Eigenschaften der im Titel genannten Verbindungsklasse mit einer bzw. zwei Vinylgruppen werden beschrieben und die Ergebnisse ihrer UV-spektroskopischen Untersuchung diskutiert.

Zur Herstellung von Szintillationskörpern werden entweder Einkristalle gezüchtet oder auf Grund der hierbei auftretenden Schwierigkeiten vorzugsweise feste Lösungen von szintillationsfähigen Substanzen in polymeren Stoffen, z. B. Polystyrol oder Polyvinyl-toluol verwendet. Hierbei verhindert die geringe Löslichkeit vieler an sich gut geeigneter Kohlenwasserstoffe eine technische Anwendung.

Aus diesen Gründen wurde versucht, Kohlenwasserstoffe mit bekannten Szintillationseigenschaften durch Anbau einer bzw. zweier Vinylgruppen selbst zur Poly-

<sup>1)</sup> XXXIV. Mitteil.: G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 93, 990 [1960], vorstehend.