

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.

$C_{33}H_{28}PjCl$ (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]¹²⁾ 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: λ 386 μ ($\log \epsilon = 4.99$), λ 284 μ ($\log \epsilon = 4.60$); λ 250 μ ($\log \epsilon = 4.78$).

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

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

GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER und FRIEDRICH RUDOLPH

Untersuchungen über Stilbene, XXXV¹⁾

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-

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

merisation zu befähigen oder ihre Verwendung als Reaktionspartner in Mischpolymerisaten zu ermöglichen.

Zu diesem Zweck wurden Mono- bzw. Divinylverbindungen des Stilbens, des Tolans und des 1,4-Diphenyl-butadiens sowie zu Vergleichszwecken des Biphenyls dargestellt und auf Fluoreszenz und UV-Absorption untersucht. In gleichem Zusammenhang wurde kürzlich von E. D. BERGMANN und D. KATZ²⁾ über Fluoreszenz, Polymerisationsfähigkeit und spektroskopisches Verhalten der erstmalig von E. G. E. HAWKINS³⁾ dargestellten Vinyl-anthracene berichtet.

Die vinylsubstituierten Aromaten sind im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als Grundstoff für Plaste bzw. bei den Divinylverbindungen als Vernetzer Gegenstand zahlreicher Patentanmeldungen^{4,5)}. Unter anderem wurden auch die *o*-, *m*- und *p*-mono- sowie divinylsubstituierten Biphenyle synthetisiert⁶⁻⁸⁾.

Zur Darstellung vinylierter Aromaten bestehen allgemein folgende Möglichkeiten:

1. Decarboxylierung von Zimtsäuren
2. Dehydrierung von Äthyl-aromaten
3. Dehydrohalogenierung von α - oder β -Halogenäthyl-aromaten^{8,9)}
4. Dehydratisierung von β -Aryl-äthylalkoholen in Schmelze, Lösung oder Gasphase mit basischen wie auch sauren Katalysatoren⁶⁾
5. Carbonyl-Olefinierung mit Triphenylphosphin-methylenen (WITTIG-Reaktion)¹⁰⁾.

Zur Synthese der genannten Vinylverbindungen konjugierter Aromaten verwandten wir die unter 3. und 5. angeführten Methoden.

Durch Grignardierung geeigneter Aldehyde mit Methylmagnesiumjodid erhält man in guten Ausbeuten die entspr. α -Hydroxy-äthyl-Verbindungen, die sich mit Thionylchlorid in der Kälte nahezu quantitativ in die α -Chlor-äthyl-Verbindungen überführen lassen. Kurzzeitiges Erhitzen dieser Chlorverbindungen in gereinigtem Chinolin und Hochvakuumsublimation der Rohprodukte führt in 70–80-proz. Ausbeute zu den vinylsubstituierten Kohlenwasserstoffen. Dieser Syntheseweg wurde eingeschlagen, da die durch SOMMELET-Reaktion leicht zugänglichen Aldehyde, wie Biphenyl-dialdehyd-(4,4'), Stilben-aldehyd-(4), Stilben-dialdehyd-(4,4'), 1-Phenyl-4-[4-formyl-phenyl]-butadien und Tolan-aldehyd-(4) Schlüsselsubstanzen in der Chemie

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1958, 3216.

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1957, 3858.

⁴⁾ G. E. HAM, Amer. Pat. 2761855 (4. Sept. 1956); C. 1957, 7530.

⁵⁾ H. L. STEVENS, Amer. Pat. 2673845 (30. März 1954); C. 1955, 4982.

⁶⁾ D. T. MOWRY, M. RENOLL und W. F. HUBER, J. Amer. chem. Soc. 68, 1105 [1946]; W. F. HUBER, M. RENOLL, A. G. ROSSOW und D. T. MOWRY, ebenda 68, 1109 [1946].

⁷⁾ I. VALYI, A. G. JANSSEN und H. MARK, J. physic. Chem. 49, 461 [1945]; F. ROSENTHAL, Amer. Pat. 2465486 (29. März 1949); C. A. 43, 5803c [1949].

⁸⁾ W. TREIBS, R. GRIESSBACH und K. LOHS, Dtsch. Pat. (DDR) 13512 (24. 7. 1957); C. 1958, 11664.

⁹⁾ D. M. HALL, J. E. LADBURY, M. S. LESSLIE und E. E. TURNER, J. chem. Soc. [London] 1956, 3475.

¹⁰⁾ U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 71, 260 [1959].

der Stilben-Reihe darstellen und von uns zur präparativen Erschließung des Gebietes genutzt werden. Ferner verbietet die Reaktionsfähigkeit der in den untersuchten Verbindungen vorhandenen Äthylen-, Acetylen- und Butadienbrücken die Anwendung vieler Synthesemöglichkeiten, insbesondere die Verwendung von Reduktionsmethoden zur Darstellung von Zwischenverbindungen.

Aus diesen Gründen bietet vor allem die WITTIG-Reaktion große Vorteile, da sie ohne Reduktion und Dehydratisierung unter milden Bedingungen Vinylkohlenwasserstoffe in guter Ausbeute und bemerkenswerter Reinheit liefert. Die als Vorstufen zur Aldehydsynthese nach SOMMELET bereiteten Halogenmethyl-aromaten ließen sich im Falle des 4,4'-Bis-chlormethyl-biphenyls, des 4-Chlormethyl-stilbens und des 4,4'-Bis-brommethyl-stilbens mit Triphenylphosphin leicht in die entsprechenden Phosphoniumsalze überführen. Diese wurden in Äthanol mit Formaldehyd und Lithiumäthylat bei Raumtemperatur zu den bereits auf anderem Wege dargestellten Vinylaromaten 4,4'-Divinyl-biphenyl, 4-Vinyl-stilben und 4,4'-Divinyl-stilben umgesetzt.

Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Verbindung	Farbe	Schmp.	in fest. Zust.	Fluoreszenz in Benzol
4-Vinyl-biphenyl	farblos	119—120°	blau	schwach blauviolett
4,4'-Divinyl-biphenyl	farblos	153°	blau	blauviolett
4-Vinyl-stilben	farblos	160—161°	hellblau	intensiv blauviolett
4,4'-Divinyl-stilben	gelbgrün	polymerisiert	hellgrün	intensiv blau
4-Vinyl-tolan	farblos	80°	hellblau	blauviolett
1-Phenyl-4-[4-vinyl-phenyl]-butadien	blaßgelb-grün	170—171°	hellgrün	intensiv blau

UV-SPEKTREN

Die UV-Spektren der beschriebenen Vinylkohlenwasserstoffe wurden mit einem „UVISPEK“-Spektralphotometer (Hilger and Watts) in Hexan aufgenommen. Die folgende Tabelle enthält die Lage der Hauptbanden der Stammkohlenwasserstoffe und ihrer Vinylderivate sowie deren Wellenlängendifferenzen.

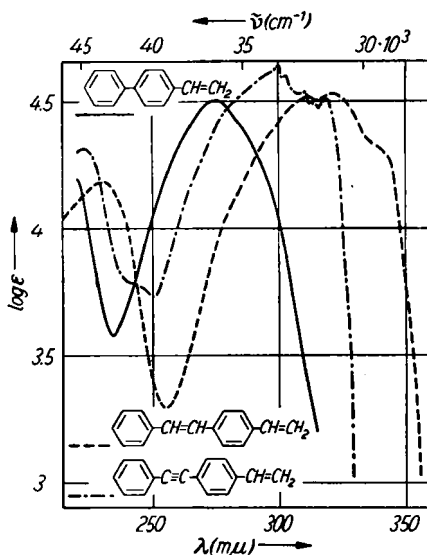
UV-Hauptbanden der hergestellten Vinylverbindungen und ihrer Stammkohlenwasserstoffe

	λ_{\max} (m μ)		λ_{\max} (m μ)	$\Delta\lambda$ (m μ)
Biphenyl	246	4-Vinyl-	275	29
		4,4'-Divinyl-	297	51
Stilben	295	4-Vinyl-	323	28
		4,4'-Divinyl-	341	46
Tolan	280	4-Vinyl-	301	21
1,4-Diphenyl-butadien	328	4-Vinyl-	346	18

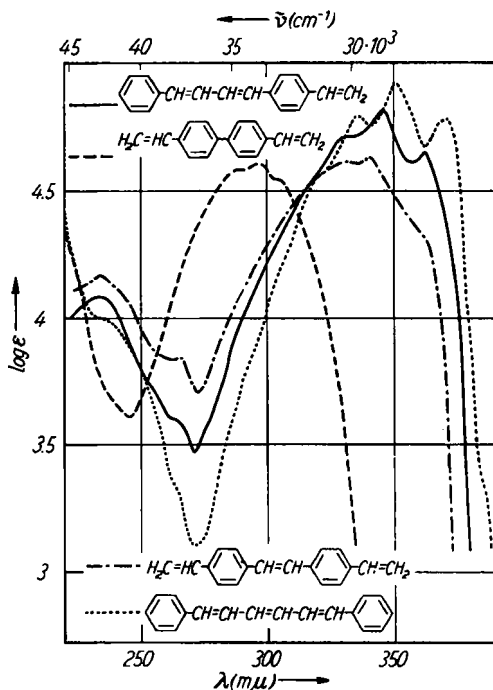
Aus dieser Aufstellung folgt, daß sich der Einfluß einer Vinylgruppe auf die Lage der Hauptbande, wie zu erwarten, mit wachsender Länge des konjugierten Systems verringert.

An den Spektren fällt die noch sehr deutliche Feinstruktur des 4-Vinyl-tolans auf (s. Abbild. 1), was auf eine vorherrschende Starrheit des Moleküls hinweist, ganz im Gegensatz zum strukturlosen Spektrum des 4-Styryl-tolans¹⁾.

Abbild. 1
UV-Spektren in Hexan von
—— 4-Vinyl-biphenyl
----- 4-Vinyl-stilben und
- - - - 4-Vinyl-tolan



Abbild. 2
UV-Spektren in Hexan von
—— 1-Phenyl-4-[4-vinyl-phenyl]-butadien
----- 4,4'-Divinyl-biphenyl
- - - - 4,4'-Divinyl-stilben und
- - - - 1,6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5)



Während sich beim 4-Vinyl-biphenyl die Kurvenform nicht von der des Biphenyls unterscheidet, zeigt das Spektrum des 4,4'-Divinyl-biphenyls (s. Abbild. 2) schon eine Andeutung von Feinstruktur. Diese wird durch die symmetrisch angeordneten Vinylgruppen hervorgerufen, die durch Wechselwirkung der π -Elektronen das gesamte System zur Koplanarität zwingen und Torsionsschwingungen der Benzolkerne hemmen.

1,4-Diphenyl-butadien, 4-Vinyl-stilben und 4,4'-Divinyl-biphenyl sind nach Anzahl der Doppelbindungen und Benzolkerne isomer. In dieser Reihenfolge, also beim Einbau der die Polyenkette abschließenden Benzolkerne zwischen die Doppelbindungen, zeigt sich eine deutliche hypsochrome Verschiebung der Hauptbande (s. Abbild. 1 und 2). Analoges Verhalten zeigt auch ein Vergleich der Spektren von Stilben mit 4-Vinyl-biphenyl. Die im gleichen Sinne isomeren Verbindungen 1,6-Diphenyl-hexatrien-(1.3.5), 1-Phenyl-4-[4-vinyl-phenyl]-butadien und 4,4'-Divinyl-stilben zeigen infolge des längeren konjugierten Systems eine geringere hypsochrome Verschiebung bei gleichzeitiger Abnahme der Extinktion der Hauptbande und Verschmierung der Feinstruktur (s. Abbild. 2).

Der Einbau der Benzolkerne in die Polyenkette behindert die Mesomerie des konjugierten Systems und vergrößert somit die Energiedifferenzen zwischen Grund- und Anregungszuständen. Besonders auffällig ist der Effekt bei Einfügung eines Biphenylrestes.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Vinyl-stilben

1. Durch Dehydrohalogenierung:

a) 4-[α -Hydroxy-äthyl]-stilben: In eine Grignard-Lösung aus 25 g Magnesium und 140 g Methyljodid in 300 ccm Äther werden bei 0° 104 g feingepulverter Stilben-aldehyd-(4) in kleinen Portionen eingetragen. Nach 1½ stdg. Erhitzen wird mit Eiswasser/Salzsäure zersetzt und das zum Teil fest abgeschiedene Carbinol in 500 ccm Benzol aufgenommen. Die Lösung wird mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Farbl. Kristalle vom Schmp. 119.5° (aus Benzol/Petroläther). Ausb. 88% d. Th.

$C_{16}H_{16}O$ (224.3) Ber. C 85.68 H 7.19 Gef. C 85.67 H 7.07

b) 4-[α -Chlor-äthyl]-stilben: 15 g des Carbinols werden unter Eiskühlung langsam mit 50 ccm Thionylchlorid versetzt und ½ Sde. gerührt. Nach Abdestillieren des überschüss. Thionylchlorids i. Vak. wird aus Petroläther umkristallisiert. Farbl. Blättchen vom Schmp. 113°. Ausb. 80% d. Th.

$C_{16}H_{15}Cl$ (242.8) Ber. C 79.16 H 6.23 Cl 14.61 Gef. C 79.19 H 6.21 Cl 14.30

c) 4-Vinyl-stilben: 15 g 4-[α -Chlor-äthyl]-stilben werden in 80 ccm Chinolin gelöst und 15 Min. auf 200° erhitzt. Der beim Eingießen der erkalteten, dunkelbraunen Reaktionslösung in 2 n HCl ausfallende Kohlenwasserstoff wird aus Methanol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert und bei 130–140/0.1 Torr sublimiert. Farbl. Blättchen vom Schmp. 160–161°. Ausb. 80% d. Th.

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.21 H 7.06

Tetrabromid: Der Kohlenwasserstoff wird in CCl_4 mit überschüssigem Brom 1 Sde. stehen gelassen und das abgeschiedene Bromaddukt aus Eisessig umkristallisiert. Farbl. Nadeln vom Schmp. 238° (Zers.).

$C_{16}H_{14}Br_4$ (526.0) Ber. Br 60.78 Gef. Br 60.50

2. Durch-Wittig-Reaktion:

4-Vinyl-stilben: Eine Lösung von 5 g Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumchlorid¹⁾ in 120 ccm Äthanol wird mit 10 ccm einer 15-proz. Äthanol. Formaldehyd-Lösung versetzt und die Reaktion durch Zugabe von Lithiumäthylat eingeleitet. Nach wenigen Minuten wird die Lösung trübe, und das 4-Vinyl-stilben beginnt, sich in glänzenden Schuppen auszuscheiden. Auf Zusatz von 40 ccm Wasser zu der eisgekühlten Mischung wird eine weitere Fraktion flockig gefällt. Es wird abgesaugt, mit 50-proz. Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert bzw. i. Hochvak. sublimiert. Schmp. 160°. Ausb. 72–73% d. Th.

4.4'-Divinyl-stilben

1. Durch Dehydrohalogenierung:

a) 4.4'-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-stilben: Nach Abdestillieren des Äthers wird eine aus 7.5 g Magnesium und 38 g Methyljodid bereitete Grignard-Lösung in 100 ccm Benzol aufgenommen, unter Kühlung mit 6 g Stilben-dialdehyd-(4.4') in 800 ccm Benzol versetzt und anschließend 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Dicarbinol scheidet sich beim Zersetzen mit verd. Essigsäure fest ab. Farbl. Kristalle vom Schmp. 167–168° (aus Benzol). Ausb. 50% d. Th.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.60 H 7.70

b) 4.4'-Bis-[α -chlor-äthyl]-stilben: Aus vorstehender Verbindung mit Thionylchlorid unter Eiskühlung. Farbl. Tafeln vom Schmp. 148° (aus Benzin). Ausb. 90% d. Th.

$C_{18}H_{18}Cl_2$ (305.3) Ber. Cl 23.23 Gef. Cl 22.84

c) 4.4'-Divinyl-stilben: 1 g 4.4'-Bis-[α -chlor-äthyl]-stilben wird in der 10fachen Menge Chinolin 10–15 Min. auf 180° erhitzt und in 2 n HCl eingegossen. Das beim Kochen des Rohproduktes mit Äthanol in Lösung gehende Monomere kristallisiert in der Kälte in gelbgrünen Blättchen. Zur Reinigung wird die Verbindung aus Äthanol umkristallisiert, da bei der Vakuumsublimation bei 160–170°/10⁻³ Torr rasch Polymerisation eintritt. Schon mehrstdg. Erhitzen in der Trockenpistole auf 50° gibt den gleichen Effekt. Der Schmelzpunkt kann nicht auf dem üblichen Wege ermittelt werden, da die Substanz beim Anheizen zu einem gelben Glas erstarrt, das oberhalb von 300° verkohlt. Ausb. 75% d. Th.

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.87 H 6.82

Hexabromid: Farbl. Kristalle aus Eisessig vom Schmp. 238–240° (Zers.).

$C_{18}H_{16}Br_6$ (711.8) Ber. Br 67.37 Gef. Br 66.84

2. Durch Wittig-Reaktion:

a) Stilben-4.4'-bis-[methyl-triphenyl-phosphoniumbromid]: 3.5 g 4.4'-Bis-brommethyl-stilben und 5.7 g Triphenylphosphin werden in 40 ccm Dimethylformamid gelöst und unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt das farblose, kristalline Bis-phosphoniumsalz auszufallen. Es wird noch warm abgesaugt, mit absol. Benzol und Äther gewaschen und i. Vak. bei 60° getrocknet. Ausb. 75–80% d. Th.

$C_{52}H_{44}P_2Br_2$ (890.7) Ber. Br 17.94 Gef. Br 17.63

b) 4.4'-Divinyl-stilben: Einer Suspension von 4.5 g des Phosphoniumsalzes in 100 ccm Äthanol fügt man unter Rühren 10 ccm einer 15-proz. Äthanol. Formaldehyd-Lösung und darauf 150 ccm 0.3 m Äthanol. Lithiumäthylatlösung zu. Während sich das Phosphoniumsalz löst und der Kohlenwasserstoff sich in glänzenden Schuppen abscheidet, tritt vorübergehend eine Orangefärbung auf. Nach 2stdg. Aufbewahren im Eisschrank wird mit 50 ccm Wasser verdünnt, abgesaugt, mit 50-proz. Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 65–70% d. Th.

4-Vinyl-tolan

a) 4-[α -Hydroxy-äthyl]-tolan: Eine Grignard-Lösung aus 1.5 g Magnesium und 7.5 g Methyljodid in 80 ccm Äther wird mit 3 g Tolan-aldehyd-(4) in 80 ccm Äther umgesetzt. Nach dem Zersetzen mit verd. Essigsäure wird die Ätherschicht mit Ammoniak und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Farbl. Nadeln vom Schmp. 91–92° (aus Ligroin). Ausb. 50% d. Th.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.39 H 6.25

b) 4-[α -Chlor-äthyl]-tolan: Aus vorstehender Verbindung mit Thionylchlorid unter Eiskühlung. Farbl. Nadeln vom Schmp. 81–82° (aus Petroläther). Ausb. 85% d. Th.

$C_{16}H_{13}Cl$ (240.7) Ber. C 79.83 H 5.44 Cl 14.73 Gef. C 79.86 H 5.64 Cl 15.02

c) 4-Vinyl-tolan: Das Chlorid wird mit der 15–20fachen Menge Chinolin langsam auf 180–200° erhitzt und 10 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Der beim Eingießen in 2 n HCl abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird aus Äthanol umkristallisiert und bei 130–150°/0.1 Torr sublimiert. Farbl., glänzende Blättchen vom Schmp. 80° (aus wäbr. Methanol). Ausb. 80% d. Th.

$C_{16}H_{12}$ (204.3) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.18 H 6.15

Tetrabromid: Farbl. Nadeln vom Schmp. 212° (aus CCl_4).

$C_{16}H_{12}Br_4$ (523.9) Ber. Br 61.01 Gef. Br 61.18

4-Vinyl-biphenyl

a) 4-[α -Hydroxy-äthyl]-biphenyl: Eine aus 7.5 g Magnesium und 38 g Methyljodid in 100 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung wird mit 10 g Biphenyl-aldehyd-(4) in 200 ccm Äther umgesetzt und wie beschrieben aufgearbeitet. Der beim Abdestillieren des Äthers verbleibende schmierige Rückstand wird in wenig Benzol aufgenommen, mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und mit der gleichen Menge Benzin versetzt. Farbl. Nadeln vom Schmp. 98–99°. Ausb. 65% d. Th.

$C_{14}H_{14}O$ (198.3) Ber. C 84.81 H 7.11 Gef. C 84.69 H 7.04

b) 4-[α -Chlor-äthyl]-biphenyl: Aus vorstehender Verbindung mit Thionylchlorid unter Eiskühlung. Farbl. Nadeln vom Schmp. 52° (aus Benzin/Petroläther). Ausb. 90% d. Th.

$C_{14}H_{13}Cl$ (216.7) Ber. Cl 16.36 Gef. Cl 16.60

c) 4-Vinyl-biphenyl: Die Chlorverbindung wird in der 5–8fachen Menge Chinolin 15 Min. auf 180–190° erhitzt. Der beim Eingießen in 2 n HCl abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird aus Äthanol umkristallisiert und bei 90–100°/10⁻³ Torr sublimiert. Farbl. glänzende Blättchen vom Schmp. 119–120° (Lit.⁶⁾: 119–119.5°). Ausb. 80% d. Th.

$C_{14}H_{12}$ (180.3) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 92.92 H 6.71

Dibromid: Farbl. Nadeln vom Schmp. 132° (aus Benzin).

$C_{14}H_{12}Br_2$ (340.1) Ber. Br 47.00 Gef. Br 46.73

4,4'-Divinyl-biphenyl

a) Biphenyl-4,4'-bis-[methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid]: 6.3 g 4,4'-Bis-chlormethyl-biphenyl und 14.2 g Triphenylphosphin werden in 50 ccm Dimethylformamid unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach etwa 20 Min. beginnt das farbl. Bis-phosphoniumsalz auszufallen, das nach dem Erkalten abgesaugt, mit absol. Benzol gewaschen und bei 80° i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 85% d. Th.

$C_{50}H_{42}P_2Cl_2$ (775.8) Ber. Cl 9.14 Gef. Cl 9.07

b) 4,4'-Divinyl-biphenyl: Eine Lösung von 4 g des Phosphoniumsalzes in 120 ccm absol. Äthanol wird nacheinander mit 20 ccm einer 15-proz. äthanol. Formaldehyd-Lösung und

40 ccm einer 0.3 *m* Äthanol. Lithiumäthylatlösung versetzt. Aus der gelborangefarbenen Mischung beginnt sich nach etwa 10 Min. das 4,4'-Divinyl-biphenyl in farbl., glänzenden Schuppen auszuschcheiden. Nach dem Verdünnen mit 50 ccm Wasser läßt man über Nacht im Eisschrank stehen, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit 50-proz. Äthanol. Farbl. glänzende Blättchen vom Schmp. 153° (aus Äthanol/Wasser) (Lit.⁸⁾: 153°). Ausb. 80% d. Th.

Tetrabromid: Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in CCl₄ wird mit überschüss. Brom versetzt. Nach 2 Stdn. wird zur Trockne eingedunstet und aus Eisessig umkristallisiert. Farbl. Nadelsterne vom Schmp. 198–199° (Zers.).

C₁₆H₁₄Br₄ (526.0) Ber. Br 60.78 Gef. Br 60.31

1-Phenyl-4-[4-vinyl-phenyl]-butadien

a) *1-Phenyl-4-[4-(α-hydroxy-äthyl)-phenyl]-butadien:* Einer aus 2.4 g Magnesium und 18 g Methyljodid in 80 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man eine Lösung von 4 g *1-Phenyl-4-[4-formyl-phenyl]-butadien*¹¹⁾ in 200 ccm Benzol unter Rühren und Kühlen zutropfen, erwärmt 1 Stde. und zersetzt mit verd. Essigsäure. Die Äther/Benzol-Schicht wird mit Thiosulfatlösung ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 144–145° (aus Benzin). Ausb. 45% d. Th.

C₁₈H₁₈O (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.17 H 7.07

b) *1-Phenyl-4-[4-(α-chlor-äthyl)-phenyl]-butadien:* Aus vorstehender Verbindung mit Thionylchlorid unter Kühlung. Farbl. bis blaßgelbe Prismen vom Schmp. 136–137° (aus Benzin). Ausb. 80% d. Th.

C₁₈H₁₇Cl (268.8) Ber. Cl 13.19 Gef. Cl 12.98

c) *1-Phenyl-4-[4-vinyl-phenyl]-butadien:* 2 g der Chlorverbindung werden in 15 ccm Chinolin 12–15 Min. auf 180° erhitzt. Der beim Eingießen in 2 *n* HCl abgeschiedene Kohlenwasserstoff wird aus Äthanol umkristallisiert und bei 150–160°/0.1 Torr sublimiert. Das gelbliche Sublimat gibt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol blaßgrüne Nadeln vom Schmp. 170–171°, Ausb. 70% d. Th.

C₁₈H₁₆ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.70 H 7.05

Hexabromid: Farbl. Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 251–253° (Zers.).

C₁₈H₁₆Br₆ (711.8) Ber. Br 67.37 Gef. Br 66.76

¹¹⁾ G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 91, 1285 [1958].