

ARTHUR LÜTTRINGHAUS und GOTTFRIED SCHILL

p-Phenylen-bis-polyenale

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

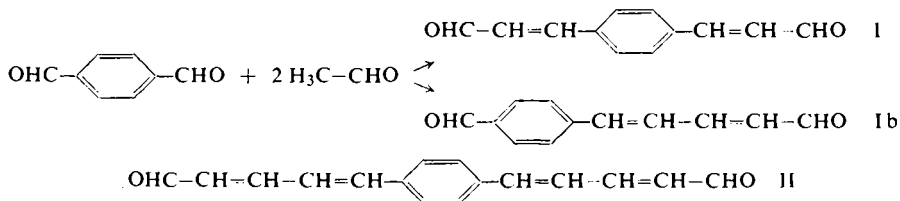
(Eingegangen am 24. Oktober 1960)

Herrn Prof. Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet

β,β' -*p*-Phenylen-di-acrolein (I) und 1.1'-*p*-Phenylen-di-pentadienal-(5) (II) werden auf einfache Weise dargestellt, ihre Kondensationsreaktionen mit Malonsäure, Benzylcyanid und Phenyllessigsäure untersucht, ein neuer Syntheseweg zur ω,ω' -*p*-Phenylen-di-valeriansäure wird angegeben. Die Absorptionsspektren der ungesättigten *p*-Phenylenderivate werden untersucht.

Die vorliegende Untersuchung¹⁾, bereits 1933 im Laboratorium von K. ZIEGLER und auf dessen Anregung begonnen, hatte das Ziel, Verfahren zur Angliederung von zwei Ketten variabler Länge in 1.4-Stellung an den Benzolring zu entwickeln, von Ketten mit möglichst vielseitig reaktionsfähigen Endgruppen. Derartige Substanzen sollten zum Aufbau von Polykondensaten sowie von carbocyclischen *ansa*-Systemen dienen, wie sie inzwischen in bewundernswerten Arbeiten von PRELOG, CRAM und HUISGEN erschlossen wurden. Weil wir damals die einfache Methode zur Synthese von *ansa*-Äthern fanden²⁾, die sich zur Lösung einer Reihe stereochemischer Probleme als durchaus geeignet erwiesen, wurde diese Richtung noch 1933 unterbrochen und erst 1955–1956¹⁾ wieder fortgeführt.

RICHARD KUHN³⁾ hat mit seinen Mitarbeitern in klassischen Untersuchungen vielfältige Wege zum Aufbau konjugierter Polyenderivate erschlossen. Eines der von ihm benutzten Prinzipien ist die Aldolisierung und Crotonisierung, wie sie z. B. zur Gewinnung von Zimtaldehyd aus Benzaldehyd und Acetaldehyd seit langem auch technisch durchgeführt wird. Durch Weiterkondensation mit Acetaldehyd oder Crotonaldehyd entstehen höhere Polyenale. Wird hier die Isolierung einheitlicher Produkte wegen des Auftretens von Vinylogen-Gemischen zunehmend erschwert, so potenzieren sich die Nebenreaktionen, wenn man — wie bei unserem Vorhaben — *bifunktionell* arbeiten muß, z. B. den Terephthalaldehyd beidseitig mit Acetaldehyd zu höheren *p*-Phenylen-bis-polyenalen (z. B. II) zu kondensieren versucht. Hier kann bereits in der ersten Stufe neben dem gewünschten β,β' -*p*-Phenylen-di-acrolein (I) prinzipiell der isomere Dialdehyd (Ib) entstehen,



¹⁾ Diplomarbeit G. SCHILL, Univ. Freiburg 1956; vorgetragen von G. SCHILL 14. 12. 1956 im Kolloquium zur Neubau-Eröffnung, Referat vgl. Angew. Chem. **69**, 137 [1957].

²⁾ A. LÜTTRINGHAUS und K. ZIEGLER, Liebigs Ann. Chem. **528**, 155 [1937].

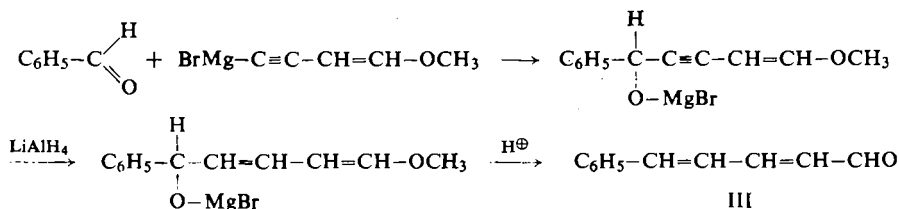
³⁾ Literaturübersicht: R. KUHN, Angew. Chem. **50**, 703 [1937].

ganz abgesehen davon, daß auch bei einem Komponentenverhältnis 1 : 2 eine partielle Höherkondensation mit drei und mehr Moll. Acetaldehyd nicht ganz vermeidbar ist und daß prinzipiell auch Michael-artige, zu Verzweigungen führende Kondensationen erfolgen können.

Es überrascht deshalb, daß dieser Weg für die Gewinnung von I durchaus geeignet befunden wurde. Wesentlich fanden wir große Verdünnung, als Lösungsmittel erwies sich Wasser, als Kondensationsmittel Alkalihydroxyd als am geeignetsten; KOH war der NaOH (mit deren Hilfe wir 1933 I bereits gewannen) deutlich überlegen. Im Versuchsteil ist der aus vielfach variierten Ansätzen ermittelte beste Weg mit 49 % Ausbeute beschrieben, womit der für mannigfache synthetische Zwecke interessante, u. W. bisher nicht beschriebene Dialdehyd I leicht zugänglich geworden ist.

Da die Weiterverfolgung der Aldolkondensation zur Darstellung des höheren Vinylogen, des p-Phenylen-di-pentadienals II, aus den erwähnten Überlegungen wenig Aussicht auf Erfolg bot, auch die Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2 Moll. Crotonaldehyd nur schwierig zu reinigende Produkte lieferte⁴⁾, haben wir die elegante Methode von H. H. INHOFFEN, F. BOHLMANN und G. RUMMERT⁵⁾ zur Darstellung von konjugierten 2,4-Dienalen auf den Terephthalaldehyd übertragen.

Als Modellsubstanz diente zunächst Benzaldehyd; nach der Methode dieser Autoren wurde er mit der Brommagnesiumverbindung des 4-Methoxy-buten-(3)-ins-(1) verknüpft, das En-inol zum Dienol partiell hydriert, das durch Protonenkatalyse unter vinyloger Allylverschiebung über das Halbacetal in das Dienal übergeht. So ließ sich Phenylpentadienal (III) in hervorragender Reinheit mit 57-proz. Ausbeute kristallin gewinnen⁶⁾. Frühere Darstellungsmethoden^{7,8,9)} liefern III in schlechter Ausbeute teilweise nur als Öl.



Da bei jeder Destillation sich etwa 20 % des rohen Materials zersetzen^{8,9)}, dürfte die tatsächliche Ausbeute an Reaktionsprodukt 70–75 % d. Th. (bez. auf Benzaldehyd) betragen. Der Aldehyd wurde durch das Phenylhydrazon vom Schmp. 177–178° (Lit.⁸⁾: 177°) und das Anil vom Schmp. 112° (Lit.⁸⁾: 112°) identifiziert.

Die partielle Hydrierung der in Konjugation zu einer Doppelbindung stehenden Dreifachbindung wurde nach J. D. CHANLEY und H. SOBOTKA¹⁰⁾ mit LiAlH₄ ausgeführt. Durch un-

⁴⁾ Das inzwischen auf diesem Wege gewonnene Präparat von M. RICHTER und P. BOYDE, J. prakt. Chem. 7, 184 [1959], schmilzt 20° zu tief.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 569, 226 [1950]; F. BOHLMANN und H. G. VIEHE, Chem. Ber. 84, 548 [1951]; Abhandl. der Braunschweiger Wiss. Ges. 6, 41 [1954].

⁶⁾ Gleichzeitig mit uns¹⁾ von O. MARSHALL und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1956, 4082, dargestellt.

⁷⁾ G. ENGELBERG, Dissertat. Univ. Berlin 1914.

⁸⁾ D. VORLÄNDER, E. FISCHER und K. KUNZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1284 [1925]; 62, 548 [1929].

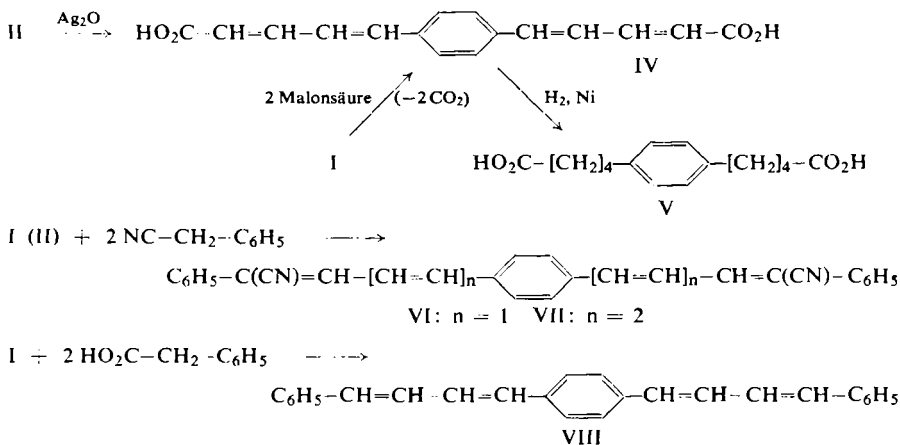
⁹⁾ R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Helv. chim. Acta 12, 493 [1929].

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 4140 [1949].

mittelbare Umsetzung mit dem primären Grignard-Addukt, in dem ja der aktive Hydroxylwasserstoff durch MgBr blockiert ist, ließ sich diese Stufe ebenso einfach wie ökonomisch durchführen.

Bei der Darstellung von II nach gleichem Prinzip traten zunächst Schwierigkeiten auf, da das Anlagerungsprodukt der Grignard-Verbindung des Methoxybutenins an Terephthalaldehyd auch in Tetrahydrofuran schwer löslich ist und sich zu einer zähen Masse zusammenballt. Außerdem tritt schon bei leichtem Erwärmen Harzbildung ein. Durch Arbeiten in Tetrahydrofuran und in einem schmalen Temperaturbereich sowie durch sehr kräftiges Rühren gelang es schließlich, den ungesättigten Dialdehyd II in rund 30-proz. Ausbeute zu erhalten.

Während I nur eine ganz schwach gelbe Farbe besitzt, bildet II prächtig gelborangefarbene Blättchen; vgl. die Absorptionsspektren in Abbild. 1. Die beiden Bis-polyenale I und II wurden als Bis-phenylhydrazone und Bis- α -naphthylhydrazone charakterisiert. Mit Hydrazin bildet I unter Polykondensation ein orangefarbenes höhermolekulares Azin, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich ist und in konz. Schwefelsäure mit tief violetter Farbe in Lösung geht. II ließ sich mit Silberoxyd zur entsprechenden Dicarbonsäure, 4,4'-*p*-Phenylen-bis-[butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)] (IV) oxydieren. Die gleiche Säure IV ließ sich bequemer durch Kondensation von *p*-Phenylen-di-acrolein (I) mit Malonsäure gewinnen, womit übrigens die Struktur I für diesen Dialdehyd sicher bewiesen und Ib ausgeschlossen ist. Die katalytische Hydrierung von IV lieferte einen neuen Weg zur ω,ω' -*p*-Phenylendi-valeriansäure (V)¹¹⁾. Die Kondensation von I mit Malonsäure wurde in Pyridin ausgeführt. Es erwies sich dabei, wie schon früher¹²⁾ bei der Kondensation der Phthalaldehyde mit Malonsäure beobachtet, als vorteilhaft, die Reaktion ohne Zusatz von Piperidin durchzuführen sowie in Übereinstimmung mit den Angaben von M. DALAL und S. DUTT¹³⁾ das molare Verhältnis Pyridin/Malonsäure nicht größer als 1 zu wählen, wodurch die Bildung von Schmierern zurückgedrängt wird.



¹¹⁾ D. J. CRAM und H. U. DAENIKER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2748 [1954].

¹²⁾ K. ZIEGLER und A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. **511**, 1 [1934].

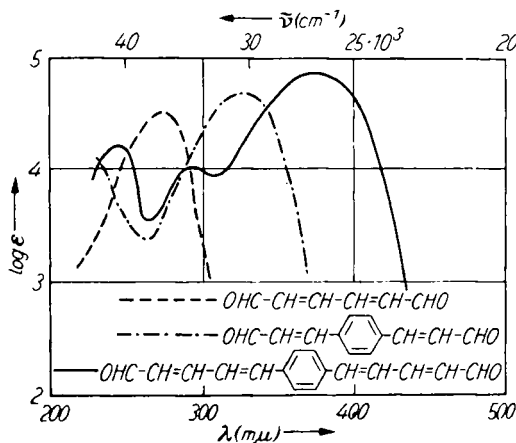
¹³⁾ J. Indian. chem. Soc. **9**, 309 [1932].

Da die Säure IV in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich und deshalb schwierig zu reinigen ist, wurde zur katalytischen Hydrierung zu V das Rohprodukt als Natriumsalz eingesetzt. Der Dimethylester der gesättigten Säure V ließ sich durch sorgfältige fraktionierte Vakuumdestillation von Beimengungen gut reinigen.

Durch Kondensation mit Benzylcyanid wurde I in 4,4'-*p*-Phenylen-bis-[1-cyan-1-phenyl-butadien-(1.3)] (VI), II in 6,6'-*p*-Phenylen-bis-[1-cyan-1-phenyl-hexatrien-(1.3.5)] (VII) übergeführt. Durch Umsetzung von I mit Phenylessigsäure in Acetanhydrid unter Zusatz von Bleioxyd konnte nach der Methode von R. KUHN und A. WINTERSTEIN¹⁴⁾ 4,4'-*p*-Phenylen-bis-[1-phenyl-butadien-(1.3)] (VIII) gewonnen werden, das inzwischen von G. DREFAHL und G. PLÖTNER¹⁵⁾ aus Zimtaldehyd und *p*-Phenylendi-essigsäure mit gleichem Schmp. dargestellt wurde; auch die Absorptionsspektren der auf diesen verschiedenen Wegen dargestellten Präparate von VIII sind identisch.

Tab. 1. Lage der Absorptionsmaxima der drei langwelligsten Banden in $m\mu$ (schwach ausgeprägte Banden oder Schultern sind eingeklammert) (Alle in Benzol, VIII in Chloroform)

Verbindung				Literatur
$C_6H_5-[CH=CH]_2-C_6H_5$	(352)	334	(316)	16, 17, 18)
$C_6H_5-[CH=CH]-C_6H_4-[CH=CH]-C_6H_5$		340		19, 17)
$C_6H_5-[CH=CH]_3-C_6H_5$	377	358	343	16)
$C_6H_5-[CH=CH]_4-C_6H_5$	404	384	363	16, 18)
$C_6H_5-[CH=CH]_2-C_6H_4-[CH=CH]_2-C_6H_5$ (VIII)	412	390	(375)	
$C_6H_5-[CH=CH]_5-C_6H_5$	424	403	387	16)



UV-Spektren von β,β' -*p*-Phenylen-di-acrolein (---), 1,1'-*p*-Phenylen-di-pentadienal (—) und Hexadien-dial (— · —)

¹⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].

¹⁵⁾ Chem. Ber. 91, 1285 [1958]; von R. N. McDONALD und T. W. CAMPBELL, J. org. Chemistry 24, 1969 [1959], aus *p*-Xylylendichlorid und Zimtaldehyd sowie von K. FRIEDRICH und H. G. HENNING, Chem. Ber. 92, 2944 [1959], aus Cinnamylbromid und Terephthalaldehyd mittels Wittig-Reaktion gewonnen.

¹⁶⁾ K. W. HAUSSER und R. KUHN, Z. physik. Chem., Ser. B. 29, 363 [1935].

¹⁷⁾ E. R. BLOUT und V. W. EAGER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1315 [1945].

¹⁸⁾ Y. HIRSHBERG, E. BERGMANN und F. BERGMANN, J. Amer. chem. Soc. 72, 5120 [1950].

¹⁹⁾ E. HERTEL und U. SIEGEL, Z. physik. Chem., Ser. B. 52, 167 [1942].

In Tab. 1 sind die drei langwelligsten Absorptionsmaxima des 1.4-Distyrylbenzols und von VIII jeweils zwischen denjenigen der entsprechenden einfachen α,ω -Diphenylpolyene aufgeführt, von denen das obere die gleiche Anzahl Äthylengruppen, das untere eine mehr enthält. Dem oberen fehlt also die zentrale *p*-Phenylengruppe, im unteren ist sie durch einen Äthylenrest ersetzt. Die hier nicht wiedergegebenen Absorptionskurven*) sind in der Gestalt alle recht ähnlich, die Extinktion hat bei den einfachen Diphenylpolyenen ebenfalls ähnliche, eher sogar höhere Werte als bei den *p*-Phenylenderivaten. Man ersieht, daß die zentrale *p*-Phenylengruppierung den Konjugationseffekt zwar nicht verhindert, daß aber ihr bathochromer Effekt außerordentlich gering ($< 10 \text{ m}\mu$) ist, viel geringer als der einer einfachen Äthylengruppe. Dieser in unserer Kurzmitteilung¹⁾ erwähnte Effekt wurde von DREFAHL und PLÖTNER¹⁵⁾ bestätigt und eingehender analysiert.

Bei den Dialdehyden I und II liegen die Verhältnisse völlig anders. Das I entsprechende Hexadien-dial (Mucondialdehyd) hat sein Maximum bei $276 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.52$)²⁰⁾ also um $149 \text{ m}\mu$ kurzwelliger als I mit dem Maximum bei $325 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.66$); vgl. die Abbild. Bei den Dialen I und II begünstigen die endständigen Sauerstoffe mit ihrem Elektronenzug das Mitspielen mesomerer chinoider bzw. polarisierter Formen von ähnlichem Typ wie etwa bei den Merocyaninen.

Dem FONDS DER CHEMIE danken wir für Unterstützung unseres Institutes, den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS und den FARBWERKEN HOECHST für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

β,β' -p-Phenylendi-acrolein (I): Zur Lösung von 22 g Ätzkali in 5.7 l Wasser fügt man 30 g (0.224 Mol) fein gepulverten *Terephthalaldehyd* und läßt innerhalb einer Stunde in Stickstoffatmosphäre unter Rühren 30 ccm (0.54 Mol) frisch destillierten *Acetaldehyd*, gelöst in 300 ccm Wasser, zutropfen. Man rührt die alsbald gelb werdende Lösung noch 1 Stde., saugt den zitronengelben Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser; aus Methanol unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig erhält man 18.9 g gelbe, glitzernde Blättchen vom Schmp. $155-160^\circ$ (Ausb. 49% d. Th.). Dieses Rohprodukt ist für weitere Verarbeitung geeignet. Umkristallisieren aus Methanol mit wenig Aktivkohle und schließlich aus Essigester führt zu nur noch schwach gelblichen rhombischen Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei $162.5-164^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Der Dialdehyd zersetzt sich langsam an der Luft, besonders bei Einwirkung von Licht; er ist fast unlöslich in Petroläther und Äther, wenig löslich in Benzol, besser in Methanol, Äthanol, Essigester und Chlorbenzol.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.52 H 5.49

(Analyse von Dr. H. ROTH, Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, 1933).

Absorptionsmaxima: $325 \text{ m}\mu$, $\lg \epsilon = 4.66$ (Methanol); $230 \text{ m}\mu$, $\lg \epsilon = 4.15$.

Polymeres Azin: Man löst 0.83 g (0.005 Mol) I in 250 ccm heißem Methanol und kocht nach Zugabe von 0.85 g (0.005 Mol) *Hydraziniumsulfat* und 0.53 g (0.005 Mol) Natriumcarbonat, beides gelöst in 20 ccm Wasser, 90 Min. unter Rückfluß. Es scheidet sich das poly-

*) Näheres siehe l. c.¹⁾.

²⁰⁾ P. KARRER, C. H. EUGSTER und S. PERL, *Helv. chim. Acta* **32**, 1013 [1949]; H. NAKAJIMA, J. TOMIDA, A. HASHIZUME und S. TAKEI, *Chem. Ber.* **89**, 2224 [1956].

mere Azin als orangefarbenes Pulver aus, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist und in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe in Lösung geht.

Das *Bis-phenylhydrazon von I* bildet sich in warmem Methanol mit überschüss. Phenylhydrazin; es fällt nach Ansäuern mit einigen Tropfen Eisessig aus. Aus nicht zu heißem Acetessigester ockergelbe Blättchen vom Schmp. 255° (Zers.).

$C_{24}H_{22}N_4$ (366.5) Ber. C 78.66 H 6.05 N 15.29 Gef. C 78.49 H 6.29 N 15.71

Das *Bis- α -naphthylhydrazon von I* entsteht analog in warmem Äthanol mit überschüss. α -Naphthylhydrazin. Aus mäßig heißem Acetessigester gelbbraune Blättchen vom Schmp. 255° (Zers.).

$C_{32}H_{26}N_4$ (466.6) Ber. C 82.37 H 5.62 N 12.01 Gef. C 82.35 H 6.06 N 11.99

1-Phenyl-pentadien-(1.3)-al-(5) (III): Aus 5 g Magnesium, 24 g Äthylbromid und 50 ccm absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren eine Lösung von Äthylmagnesiumbromid bereitete, wobei man zum Schluß noch 30 Min. zum Sieden erhitzt. Unter Kühlung mit Fließwasser läßt man langsam unter Rühren 16.4 g (0.2 Mol) frisch dest. *4-Methoxy-buten-(3)-in(1)**) eintropfen, gibt 10 ccm Tetrahydrofuran nach, rührt 45 Min. bei Raumtemperatur, läßt dann unter mäßiger Kühlung 21.2 g (0.2 Mol frisch destillierten *Benzaldehyd* langsam zutropfen (Rotbraunfärbung) und rührt noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Dann läßt man 3.8 g (0.1 Mol) $LiAlH_4$, unter Eiskühlung in 40 ccm Tetrahydrofuran gelöst, unter Eiskühlung zutropfen. Unter Gasentwicklung fällt ein olivgrüner Niederschlag aus. Man rührt noch 6 Stdn. bei Raumtemperatur und zersetzt tags darauf. Nach Eingießen in eine Eis enthaltende Ammoniumchloridlösung säuert man mit verd. Schwefelsäure an. Man nimmt das sich abscheidende gelbrote Öl in Äther auf, wäscht mit 5-proz. Natriumcarbonatlösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert nach Vertreiben des Äthers unter Zusatz von wenig Hydrochinon. Nach wenig Vorlauf geht der Aldehyd konstant mit Sdp._{0.2} 121–122° über und erstarrt in der Vorlage zu hellgelben Kristallen vom Schmp. 36.5–38° (Lit.^{7,21}): 38.5; 38–40°). Ausb. 18.2 g (57.8% d. Th., bezogen auf Benzaldehyd).

1.1'-p-Phenylen-di-[pentadien-(1.3)-al-(5)] (II): Wie soeben beschrieben, wird aus 2.6 g (0.1 Mol) Magnesium, 13 g Äthylbromid und 60 ccm Tetrahydrofuran eine Grignard-Lösung hergestellt, unter Kühlung mit kaltem Wasser 9.0 g frisch destilliertes *Methoxybutenin* tropfenweise zugegeben und anschließend 45 Min. bei Raumtemperatur gerührt. 6.7 g (0.05 Mol) *Terephthalaldehyd* in 80 ccm Tetrahydrofuran läßt man langsam unter mäßiger Kühlung zutropfen. Es fällt ein gelber, vorübergehend auch rot gefärbter Niederschlag aus, der sich nur durch heftiges Rühren zerkleinern läßt. Nach 3stdg. Weiterrühren läßt man 1.9 g (0.05 Mol) $LiAlH_4$, in 30 ccm Tetrahydrofuran unter Eiskühlung gelöst, langsam unter Kühlung mit kaltem Wasser zutropfen; unter geringer Gasentwicklung bildet sich ein braunroter Niederschlag. Man rührt noch 15 Stdn. bei Raumtemperatur und verfärbt dann wie bei III beschrieben. Dabei fällt ein rotbraunes Öl, das größtenteils zu schmutziggelben Flocken erstarrt. Man saugt ab und erhält aus Äthanol 3.0–3.8 g, entspr. 25–32% d. Th. (bez. auf Terephthalaldehyd) krist. Rohprodukt vom Schmp. 168–171°.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol und schließlich aus Essigester werden prächtige, gelborangefarbene, rhombische Blättchen vom Schmp. 174.5–176° erhalten, schwer löslich in Petroläther, Äther, Benzol, löslich in Methanol, Äthanol, Essigester, Tetrahydrofuran.

$C_{16}H_{14}O_2$ (238.3) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.71 H 6.18

Absorptionsmaxima: 375 m μ , lg ϵ = 4.84 (Methanol); 294 m μ , lg ϵ = 4.04; 245 m μ , lg ϵ = 4.22.

*) Alle Umsetzungen mit Methoxybutenin wurden unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

21) G. WITTIG und R. KETHUR, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2078 [1936].

Das *Bis-phenylhydrazon von II*, wie das I-Derivat hergestellt, wird als rotes Pulver vom Schmp. 247° (Zers.) erhalten.

$C_{28}H_{26}N_4$ (418.5) Ber. C 80.35 H 6.26 N 13.39 Gef. C 80.09 H 6.41 N 13.29

Das *Bis- α -naphthylhydrazon von II* wird analog hergestellt. Karminrotes Pulver vom Schmp. 232° (Zers.).

$C_{36}H_{30}N_4$ (518.6) Ber. C 83.36 H 5.83 N 10.81 Gef. C 82.78 H 6.06 N 11.22

4.4'-*p*-Phylen-bis-[butadien-(1.3)-carbonsäure-(1)] (IV)

a) *Aus II mit Silberoxyd*: Zur warmen Lösung von 1.2 g (0.005 Mol) *II* in 250 ccm Alkohol fügt man die konz. wäbr. Lösung von 6.8 g (0.04 Mol) Silbernitrat und läßt unter Rühren und Rückkochen innerhalb von 2 Stdn. 140 ccm 0.5 *n* Natronlauge zutropfen. Tags darauf säuert man nach Abzentrifugieren des Silberniederschlags mit verd. Salpetersäure an, löst den Niederschlag in verd. Natronlauge, filtriert und fällt aus dem Filtrat mit verd. Salpetersäure um. Die Säure wird, getrocknet und fein pulverisiert, in überschüssiges äther. *Diazomethan* eingetragen, tags darauf der Äther abgedampft, der Rückstand mit verd. Sodalösung und Wasser geschüttelt und aus Dioxan umkristallisiert. Der erhaltene Dimethylester von IV war mit dem nach b) gewonnenen nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identisch. Ausb. 0.18 g, entspr. 12.3% d. Th.

b) *Aus I und Malonsäure*: Ein Gemisch von 46.5 g (0.25 Mol) *I*, 78 g (0.75 Mol) *Malonsäure* und 59.3 g Pyridin wird unter Rühren 40 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt eine lebhaftes CO₂-Entwicklung, und das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbes Pulver ab. Zum Schluß gießt man in 600 ccm Wasser und fällt mit Salzsäure nach. Die gelbe Säure IV, die hoch und nur unter Zersetzung schmilzt, wird wie unter a) einmal umgefällt und als Rohprodukt methyliert.

Dimethylester von IV: 5.4 g (0.02 Mol) Säure IV, mit 60 ccm Methanol und überschüssigem äther. *Diazomethan* versetzt, werden nach a) aufgearbeitet; Ausb. 1.7 g (28.5% d. Th.). Der *Dimethylester* bildet zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 243–244°, wenig löslich in Äther, Äthanol, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform, schwer löslich in kaltem, besser in heißem Dioxan.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08 OCH₃ 20.81 Gef. C 71.90 H 6.27 OCH₃ 21.61

Absorptionsmaxima: 367 m μ , lg ϵ = 4.85 (Chloroform); 287 m μ , lg ϵ = 3.82; 254 m μ , lg ϵ = 3.97.

ω . ω' -*p*-Phylen-di-valeriansäure (V): Die aus 46.5 g *I* und 78 g *Malonsäure* erhaltene rohe (einmal umgefällte) *Säure IV* wird mit 1200 ccm verd. Natronlauge und 500 ccm Methanol, ungeachtet der unvollständigen Auflösung, bei 60° und 90 at im Rührautoklaven mit frisch dargestelltem Raney-Nickel hydriert. Nach etwa 3 Stdn. ist die Wasserstoffaufnahme mit rund 80% der theoret. Menge beendet. Die nunmehr klare Lösung wird vom Nickel abfiltriert; nach Vertreiben des Methanols fällt man die Säure mit konz. Salzsäure aus und saugt nach Eiskühlung ab. Nach Trocknen verestert man auf übliche Weise mit Äthanol/Schwefelsäure und fraktioniert den Ester zweimal i. Vak. Die Fraktion vom Sdp._{0.15} 177–179° (Lit.¹¹⁾: Sdp._{0.4} 195°) stellt den reinen *Diäthylester* dar. Gesamtausbeute 22.6 g (29.7% d. Th., bez. auf *p*-Phylen-di-acrolein).

Zur Identifizierung wird eine Probe des *Diäthylesters* mit methanol. Kalilauge verseift. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmilzt die Säure V bei 181–184° (Lit.¹¹⁾: 179–182° bzw. 183.5–184.5°).

$C_{16}H_{22}O_4$ (278.3) Ber. C 69.04 H 7.97 Gef. C 69.28 H 7.93

4.4'-p-Phenylen-bis-[1-cyan-1-phenyl-butadien-(1.3)] (VI): Zu einer Lösung von 1.86 g (0.01 Mol) I und 3.5 g Benzylcyanid in 130 ccm warmem Äthanol fügt man 10 Tropfen 30-proz. Kalilauge, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, saugt tags darauf das orangerote Pulver ab und wäscht es mit wenig Äthanol; Ausb. 3.3 g (86% d. Th.). Aus Acetessigester orangerote Prismen vom Schmp. 285–286°, im ultravioletten Licht gelblich fluoreszierend, schwer löslich in Äthanol, Essigester, Eisessig, Petroläther und Aceton, etwas besser in Benzol, Chloroform, Dioxan, Butylacetat.

$C_{28}H_{20}N_2$ (384.5) Ber. C 87.47 H 5.24 N 7.29 Gef. C 87.06 H 5.26 N 7.29

Absorptionsmaximum: 418 m μ , lg ϵ = 5.08 (Chloroform).

6.6'-p-Phenylen-bis-[1-cyan-1-phenyl-hexatrien-(1.3.5)] (VII): Das in gleicher Weise aus II und Benzylcyanid mit 64-proz. Ausbeute erhaltene Dinitril kristallisiert aus Acetessigester in zinnoberroten Nadeln, Schmp. 290–291°, mit violetter Fluoreszenz im ultravioletten Licht.

$C_{32}H_{24}N_2$ (436.5) Ber. N 6.42 Gef. N 6.29

Absorptionsmaxima: 450 m μ , lg ϵ = 5.09 (Chloroform); 295 m μ , lg ϵ = 4.22.

4.4'-p-Phenylen-bis-[1-phenyl-butadien-(1.3)] (VIII): Eine Mischung von 3.7 g (0.02 Mol) I, 8.1 g (0.06 Mol) Phenylessigsäure, 24 g Acetanhydrid und 4.5 g (0.02 Mol) Bleioxyd wird 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die aus der dunkel gefärbten Lösung abgeschiedenen gelben Blättchen werden kalt abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen; aus Xylol zitronengelbe Blättchen vom Schmp. 286–287°, im ultravioletten Licht grün fluoreszierend, wenig löslich in Methanol, Äthanol, Essigester, Benzol, Chloroform, löslich in heißem Acetanhydrid und Acetessigester. Ausb. 1.1 g (16.5% d. Th., bez. auf I).

$C_{26}H_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.64 H 6.59

Absorptionsmaxima: 412 m μ , lg ϵ = 4.97 (Chloroform); 390 m μ , lg ϵ = 5.10; 375 m μ , lg ϵ = 5.00.