

mehrmals nachgewaschen. Nach Einengen unter vermindertem Druck wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp._{0,2} 83–84°, n_D^{20} 1.5132; Ausb. 80% d. Th.

c) Das gleiche Produkt erhält man, wenn man 6 g α -Acetoxy-propiophenon in 60 ccm absol. aldehydfreiem Äthanol mit 1 g Raney-Nickel bei Raumtemp. unter normalem Druck hydriert.

12. (\pm)-erythro-1.2-Dihydroxy-1-phenyl-propan: Man behandelt 1 g der vorstehenden Verbindung, wie unter 9. beschrieben, und erhält farblose Kristalle vom Schmp. 91°, Sdp.₁ 102°⁹⁾, Ausb. 85% d. Th.

GÜNTHER DREFAHL und GERHARD PLÖTNER

Untersuchungen über Stilbene, XXXIX¹⁾

Die Wittig-Reaktion mit *p*-Halogenmethyl-benzaldehyd

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 5. September 1960)

Zur Darstellung der von uns früher beschriebenen Glieder der *p*-Polyphenylpolyen-Reihe $H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH]_n \cdot C_6H_5$, $n = 2-4$ ²⁾, sowie der höheren Glieder, $n = 5-7$, erweist sich vor allen anderen Methoden die Carbonyl-Olefinierung entsprechender Aldehyde nach WITTIG³⁾ als geeignet.

In jüngster Zeit wurde das 1.4-Distyryl-benzol ($n = 2$) einschließlich seiner *p*-Substitutionsprodukte von T. W. CAMPBELL und R. N. McDONALD⁴⁾ in 80-proz. Ausb. durch Umsetzung von Benzaldehyd bzw. substituierter Benzaldehyde mit dem Bis-triphenylphosphoniumsalz des *p*-Xylylendichlorids und Lithiumäthylat in absol. Äthanol hergestellt. K. H. FRIEDRICH und H. G. HENNING⁵⁾ gelang in der Reihe der *meta*-verknüpften Polyphenylpolyene die Darstellung des 1.3-Distyryl-benzols ($n = 2$) und des 1.3-Bis-[3-styryl-styryl]-benzols ($n = 4$) durch Umsetzung von Isophthalaldehyd mit den Triphenylphosphoniumsalzen des Benzylchlorids und des 3-Brommethyl-stilbens in 27- bzw. 17-proz. Ausbeute.

Die Reaktion von Triphenyl-[4-halogenmethyl-benzyl]-phosphoniumsalzen mit Aldehyden führt nicht mit annehmbaren Ausb. zu Stilbenderivaten, die eine zur Phosphoniumsalzbildung befähigte Halogenmethylgruppe tragen, sondern in der Hauptsache zu halogenfreien Produkten, wie kürzlich auch FRIEDRICH und HENNING⁵⁾ fanden.

In den 4-Halogenmethyl-benzaldehyden fanden wir eine Substanzklasse, die sich mit Triphenylphosphoniumsalzen und Lithiumäthylat in absol. Äthanol in guter Ausb. zu den 4-Halogenmethyl-stilbenen umsetzen läßt. Diese sind wiederum leicht in neue Triphenylphosphoniumsalze überführbar. So konnten wir mit Hilfe der

¹⁾ XXXVIII. Mittell.: G. DREFAHL, G. PLÖTNER, W. HARTRODT und R. KÜHMSTEDT, Chem. Ber. **93**, 1799 [1960].

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

³⁾ U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959].

⁴⁾ J. org. Chemistry **24**, 1251 [1959].

⁵⁾ Chem. Ber. **92**, 2944 [1959].

p-Halogenmethyl-benzaldehyde schrittweise nach einer Art „Baukasten“-Prinzip die *p*-Polyphenyl-polyene bis $n = 7$ synthetisieren.

Wir gingen zur Gewinnung des *p*-Brommethyl-benzaldehyds (Ia), der erstmalig von J. W. BAKER, J. A. L. BRIEUX und D. G. SAUNDERS⁶⁾ durch Einwirkung von Phosphortribromid auf *p*-Hydroxymethyl-benzaldehyd oder analog der Darstellung des *p*-Chlormethyl-benzaldehyds durch STEVEN-Reduktion des *p*-Cyan-benzylbromids erhalten wurde, vom leichter zugänglichen *p*-Toluylaldehyd aus. Das durch Einwirkung von Brom und rotem Phosphor in Schwefelkohlenstoff erhaltene 4-Methyl-benzal-bromid läßt sich in der Schmelze unter UV-Bestrahlung zum ω,ω,ω' -Tribrom-*p*-xylol bromieren, das durch Schmelzen mit wasserfreier Oxalsäure *p*-Brommethyl-benzaldehyd in guter Ausbeute liefert.

p-Chlormethyl- und *p*-Brommethyl-benzaldehyd sind bei Raumtemperatur in absol. Äthanol löslich und reagieren mit Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid und Lithium-äthylat sehr rasch, denn durch den E-Effekt des Halogens wird der nucleophile Angriff des Ylens begünstigt. Die Ausbeuten an 4-Halogenmethyl-stilben betragen zwischen 60 und 70%, wobei der *p*-Brommethyl-benzaldehyd als Reaktionspartner die besseren Ergebnisse zeitigt.

Das 4-Brommethyl-stilben (IIa) läßt sich auf diese Weise leicht rein erhalten, da es aus der Reaktionslösung ausfällt, im Gegensatz zur Darstellung nach G. A. R. KON⁷⁾, wo eine Abtrennung vom nichtbromierten 4-Methyl-stilben Schwierigkeiten bereitet. Da IIa leicht hydrolysiert wird, ist es günstig, die Wittig-Reaktion nicht über Raumtemperatur ablaufen zu lassen und das Reaktionsprodukt bereits nach $1/2$ Stde. abzusaugen. Dieses kann ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromids (IIIa) sowie des Stilben-aldehyds-(4) über das Urotropinsalz nach SOMMELET⁸⁾ eingesetzt werden.

Das nach der Wittig-Reaktion aus *p*-Chlormethyl-benzaldehyd (Ib) und Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid leicht darstellbare 4-Chlormethyl-stilben (IIb) ist mit dem auf anderem Wege synthetisierten⁹⁾ identisch. Es läßt sich ohne Veränderung aus absol. Äthanol umkristallisieren und gibt mit Triphenylphosphin in Xylol in 80-proz. Ausb. Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumchlorid (IIIb)¹⁰⁾. Ebenso erhält man IIIa aus IIa in 90-proz. Ausbeute. IIIa löst sich leicht in Äthanol und fluoresziert im UV-Licht blauviolett. Mit Ia läßt es sich in Äthanol. Lösung durch Zugabe von Lithiumäthylatlösung augenblicklich in das gelbe, schwerlösliche 1-Styryl-4-[4-brommethyl-styryl]-benzol (IVa)²⁾ überführen. Dieses läßt sich unzersetzt aus Xylol umkristallisieren und bildet mit Triphenylphosphin in siedendem Xylol Triphenyl-[4-(4-styryl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid (Va), ein blaßgelbgrünes, feinkristallines Pulver, das in Äthanol. Lösung intensiv blauviolett bis blau fluoresziert. Gleichfalls erhält man aus IVa über das Urotropinsalz und anschließende Sommelet-Reaktion 1-Styryl-4-[4-formyl-styryl]-benzol²⁾ in verbesserten Ausbeuten.

6) J. chem. Soc. [London] 1956, 410.

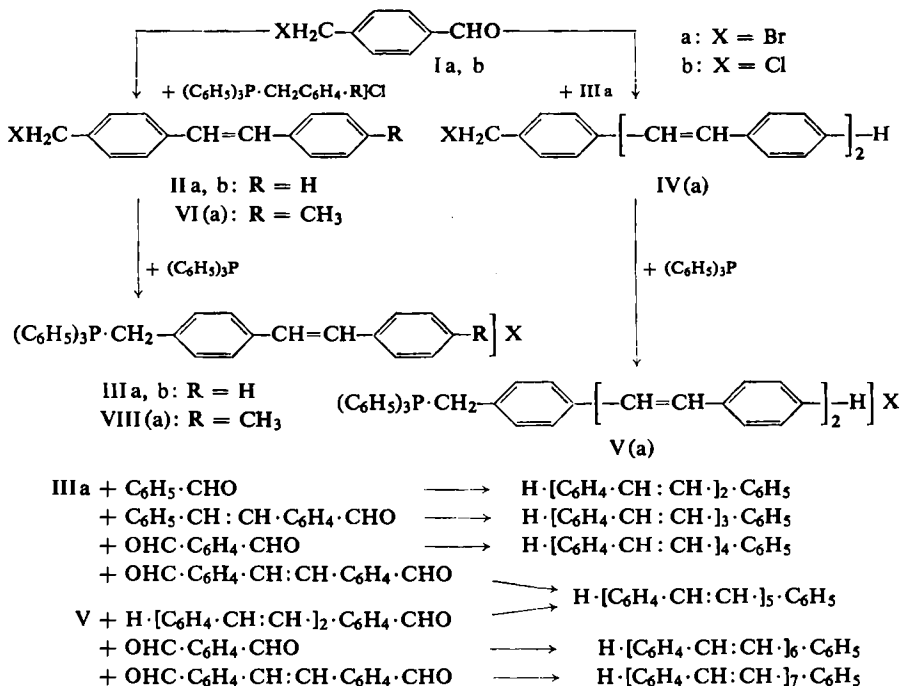
7) J. chem. Soc. [London] 1948, 224.

8) G. DREFAHL und W. HARTRODT, J. prakt. Chem. [4] 4, 124 [1956].

9) G. DREFAHL, H. LÜCKERT und W. KÖHLER, J. prakt. Chem. [1960], im Druck.

10) G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 93, 990 [1960].

Im folgenden Formelschema sind die wichtigsten Reaktionen der Phosphoniumsalze III und V aufgezeichnet, die zu den *p*-Polyphenyl-polyenen führen:



Die Synthese der *p*-Mono- und Dimethylderivate geht vom 4-Methyl-stilbenaldehyd-(4')



und Triphenyl-[4-(4-methyl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid (VIIIa) aus. Beide Verbindungen lassen sich aus dem 4-Methyl-4'-brommethyl-stilben (VIa) gewinnen. Durch Umsetzung von VIa mit Urotropin in Tetrachlorkohlenstoff erhält man das Urotropinsalz in farblosen Blättchen, das durch Sommelet-Reaktion in 50–55-proz. Ausbeute in VII übergeführt wird. Die Reaktion von VIa mit Triphenylphosphin in siedendem Xylol liefert nach Umfällen des Rohproduktes das Phosphoniumsalz VIIIa als feinkristallines, weißes Pulver, welches in äthanol. Lösung blauviolett fluoresziert.

4-Methyl-4'-brommethyl-stilben läßt sich wiederum in 70–80-proz. Ausbeute durch Umsetzung von Ia mit Triphenyl-*p*-xylyl-phosphoniumchlorid¹⁰⁾ und Lithiumäthylat erhalten. In der folgenden Tabelle sind die Daten der beschriebenen *p*-Polyphenyl-polyene und der neudargestellten *p*-Methylderivate zusammengestellt.

Die Mehrzahl der hier neu beschriebenen Stilbenkohlenwasserstoffe wurde auf zwei Wegen nach der Wittig-Reaktion dargestellt und die Identität der Endprodukte durch Misch-Schmelzpunkt bestätigt. Die Glieder der Polyphenyl-polyen-Reihe mit ungradzahligem *n*, d. h. mit einer zentralen Doppelbindung, fallen nach dieser Synthese vorwiegend als *cis-trans*-Gemische an. Für die spektroskopische Untersuchung ist eine

Eigenschaften von *p*-Polyphenyl-polyenen und einiger ihrer *p*-Methylderivate

Verbindung	Farbe	Schmp. °C	fest	Fluoreszenz gelöst in Xylol oder 4-Methyl- naphthalin
$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$	farblos	124°	blauviolett	schw. blauviolett
$H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_2 \cdot C_6H_5^{2)}$	blaßgrün	258°	int. hellgrün	int. blauviolett
$H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_3 \cdot C_6H_5^{2)}$	gelbgrün	330°	int. gelb	int. blau
$H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_4 \cdot C_6H_5^{2)}$	chromgelb	368—372° (Zers.)	gelbgrün	int. blau
$H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_5 \cdot C_6H_5$	chromgelb	395—400° (Zers.)	gelbgrün	blaugrün
$H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_6 \cdot C_6H_5$	gelborange	sintert ab 400°, schmilzt 415—420° (Zers.)	gelborange	blaugrün
$H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_7 \cdot C_6H_5$	gelborange	sintert u. schmilzt > 425° (Zers.)	gelborange	blaugrün
$H \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	chromgelb	380—385° (Zers.)	gelbgrün	int. blau
$H_3C \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	chromgelb	sintert ab 370°, schmilzt > 385° (Zers.)	gelbgrün	int. blau
$H_3C \cdot [C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot]_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	orange gelb	> 400° (Zers.)	gelb	blaugrün

Isomerisierung zur *all-trans*-Form nötig. Wegen der außerordentlichen Schwerlöslichkeit der höheren Glieder mußte dazu in α -Methylnaphthalin mit Jodzusatz $1/2$ Stde. unter Rühren auf 160—180° erhitzt werden. Die Kohlenwasserstoffe mit gradzahligem *n*, d. h. mit einem Benzolkern in der Mitte des Moleküls, fallen hauptsächlich in der *all-trans*-Form an und brauchen nicht isomerisiert zu werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

p-Brommethyl-benzaldehyd (1a)

a) 4-Methyl-benzaldehyd: 62 g roten Phosphor in 600 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt man tropfenweise unter Rühren und Wasserkühlung innerhalb von 2—3 Stdn. mit 250 ccm Brom. In die zum Sieden erhitzte Lösung läßt man im Laufe von 20 Min. 160 g *p*-Toluyaldehyd zufließen und kocht noch 2 Stdn. Die erkaltete Lösung wird unter gutem Kühlen und Rühren langsam mit Wasser versetzt, wobei HBr entweicht. Beträgt das Gesamtvolumen $1\frac{1}{2}$ l, wird die wäßrige Schicht abgetrennt und die CS₂-Lösung mehrmals mit Wasser durchgerührt. Dann wird die CS₂-Schicht mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird noch warm mit dem gleichen Volumen Äthanol vermischt, mit Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und abgekühlt. 4-Methyl-benzaldehyd scheidet sich in farbl. Kristallen vom Schmp. 62° ab. Ausb. 63% d. Th.

b) ω, ω', ω' -Tribrom-*p*-xylol: In einem Dreihalskolben werden 132 g 4-Methyl-benzaldehyd geschmolzen und auf 140° erhitzt. Unter Rühren läßt man 25 ccm reines, trockenes Brom

allmählich zutropfen, wobei die Mischung nie stärker braun gefärbt sein soll. Die Bromierung wird durch UV-Bestrahlung beschleunigt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die farbl. Flüssigkeit erkalten und kristallisiert aus Petroläther (Sdp. 60–80°) um. Schmp. 106° (Lit.¹¹⁾); Ausb. 79% d. Th.

c) *p*-Brommethyl-benzaldehyd (*Ia*): Im Laufe einer Stde. werden in 114 g auf 150–160° erhitztes ω,ω' -Tribrom-*p*-xylol 50 g gepulverte, wasserfreie Oxalsäure unter Rühren eingebracht. Man erhitzt weiter bis zur Beendigung der Gasentwicklung (1½–2 Stdn.) und löst das erkaltete Reaktionsprodukt in heißem Äthanol. Zur Lösung gibt man bis zur beginnenden Abscheidung eines dunklen Öls Wasser zu, kocht mit Aktivkohle auf und filtriert. Der Aldehyd kristallisiert in farbl. Nadeln aus. Nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 95–95.5° (Lit.⁶⁾); Ausb. 72% d. Th.

4-Brommethyl-stilben (*IIa*): 8.5 g Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid und 4.2 g *Ia* werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst und kalt mit 75 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Nach vorübergehender Orangefärbung scheidet sich bei Kühlung weißes *IIa* ab. Durch Zugabe von 10 ccm Wasser wird die Abscheidung vervollständigt. Farbl. Blättchen aus Petroläther vom Schmp. 120–121° (Lit.⁷⁾); 117–118°. Ausb. 70–75% d. Th.

Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid (*IIIa*): 4 g *IIa* und 4 g Triphenylphosphin werden in 40 ccm *p*-Xylol gelöst und unter Rühren 3–4 Stdn. gekocht. Nach wenigen Min. beginnt das weiße, kristalline Phosphoniumsalz auszufallen. Es wird kalt abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Umfällen aus wenig absol. Äthanol mit Äther erhält man farbl. Nadeln vom Schmp. 279–281°. Ausb. 87–90% d. Th.

C₃₃H₂₈P]Br (535.5) Ber. Br 14.93 Gef. Br 14.94

1-Styryl-4-[4-brommethyl-styryl]-benzol (*IVa*): Eine Lösung von 11 g *IIIa* in 70 ccm absol. Äthanol wird nacheinander mit einer äthanol. Lösung von 4 g *Ia* und 100 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylatlösung versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird nach 1 Stde. abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Glänzende, gelbgrüne Blättchen vom Schmp. 241–242° (Lit.²⁾); 239–241°. Ausb. 63–65% d. Th.

Triphenyl-[4-(4-styryl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid (*Va*): 5 g *IVa* in 120 ccm Xylol werden mit einer Lösung von 7 g Triphenylphosphin in 20 ccm Xylol 2 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Bereits nach wenigen Minuten beginnt das gelbliche Phosphoniumsalz auszufallen. Es wird abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und aus absol. Äthanol mit Äther umgefällt. Gelbgrünliche Kristalle vom Schmp. 264–265°; Ausb. 75–80% d. Th. Die alkohol. Lösung fluoresziert blau bis blauviolett.

C₄₁H₃₄P]Br (637.6) Ber. Br 12.53 Gef. Br 12.59

4-Methyl-4'-brommethyl-stilben (*VIa*): 8.5 g Triphenyl-*p*-xylyl-phosphoniumchlorid¹⁰⁾ und 4 g *Ia* werden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 75 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylatlösung versetzt. Bei Kühlung scheidet sich ein farbloser krjst. Niederschlag ab. Man läßt ½ Stde. stehen, gibt 50 ccm Wasser zu und filtriert ab. Aus Benzin (60–70°) kristallisiert *VIa* in farbl. Blättchen vom Schmp. 181–182°; Ausb. 72–75% d. Th.

C₁₆H₁₃Br (287.2) Ber. C 66.90 H 5.27 Br 27.83 Gef. C 66.70 H 5.12 Br 28.08

4-Methyl-stilben-aldehyd-(4') (*VI*)*I*: 15 g *VIa* in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden mit einer Lösung von 20 g Urotropin in 100 ccm Chloroform in der Siedehitze versetzt. Das in farbl., glänzenden Blättchen abgeschiedene Urotropinsalz wird abgesaugt, an der Luft getrocknet und in 200 ccm siedendem Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich der entstehende Aldehyd teilweise abscheidet. Das

¹¹⁾ E. F. J. ATKINSON und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] 91, 1687 [1907].

in der Kälte abgesaugte Rohprodukt wird aus Äthanol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 178—179°; Ausb. 50—55% d. Th.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.20 H 6.32

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Aus heißer, essigsaurer Lösung des Aldehyds fällt mit salzsaurer äthanolischer 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung ein purpurroter, feinkristalliner Niederschlag. Nach Umkristallisieren aus Nitrobenzol purpurfarbene, glänzende Blättchen vom Schmp. 285—286° (Zers.).

$C_{22}H_{18}N_4O_4$ (402.4) Ber. N 13.93 Gef. N 14.08

Triphenyl-[4-(4-methyl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid (VIIIa): Wie IIIa aus 10 g VIa und Triphenylphosphin in 150 ccm Xylol. Das Phosphoniumsalz wird i. Vak. bei 60° getrocknet und aus absol. äthanolischer Lösung mit Äther umgefällt. Farbl. Kristalle vom Schmp. 286—287°; Ausb. 83—85% d. Th. Die äthanol. Lösung fluoresziert blauviolett.

$C_{34}H_{30}PBr$ (549.5) Ber. Br 14.54 Gef. Br 14.67

4-Chlormethyl-stilben (IIb): 8.5 g Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid und 3.2 g *p*-Chlormethyl-benzaldehyd werden in 50 ccm absol. Äthanol unter Erwärmen gelöst und mit 75 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Man läßt 1 Stde. stehen, gibt 50 ccm Wasser zu und saugt den gelblichen Niederschlag kalt ab. Das Rohprodukt wird mit 50-proz. Äthanol gewaschen und aus absol. Äthanol oder Benzin (60—70°) umkristallisiert. Farbl. Nadeln vom Schmp. 110 bis 112° (Lit.⁹⁾: 111°).

4.4'-Distyryl-stilben: 5 g IIIa und 2.6 g Stilben-aldehyd-(4) werden in 150 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 100 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Nach 2 Stdn. wird der feinkristalline, gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Zur Isomerisierung des *cis*-Anteils wird die xylolische Lösung des Rohproduktes mit einigen Körnchen Jod 2 Stdn. gekocht. Die beim Abkühlen ausgeschiedenen, glänzend gelbgrünen Schuppen werden abgesaugt, mit Äthanol jodfrei gewaschen, bei 270°/10⁻³ Torr sublimiert und aus Xylol umkristallisiert. Schmp. 330° (Lit.²⁾: 330°). Ausb. 65—70% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima (in $CHCl_3$): λ 384 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.92$), λ 270 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.21$).

Das 4.4'-Distyryl-stilben läßt sich nach der Wittig-Methode auch leicht durch Umsetzung von V mit Benzaldehyd und Lithiumäthylat in äthanol. Lösung sowie durch Reaktion von Stilben-4.4'-bis-[methyl-triphenyl-phosphoniumbromid] mit Benzaldehyd und Lithiumäthylat in guten Ausb. (60—70%) darstellen; lediglich die Phosphoniumsalze sind etwas umständlicher zugänglich.

4-Styryl-4'-(4-methyl-styryl)-stilben: Durch Umsetzung von III mit VII oder von VIII mit Stilben-aldehyd-(4) und Lithiumäthylat in äthanol. Lösung; z. B. 5 g IIIa und 2.5 g VII werden in 150 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 100 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Es wird wie vorstehend aufgearbeitet und bei 280°/10⁻³ Torr sublimiert. Gelbe, glänzende Blättchen aus Xylol vom Schmp. 346—348° (Lit.²⁾: 350°). Ausb. 62% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima (in $CHCl_3$): λ 385 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.95$), λ 273 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.24$), Schulter bei λ 410—415 $m\mu$.

4.4'-Bis-[4-methyl-styryl]-stilben: Durch Umsetzung von VIII mit VII oder von *p*-Toluyaldehyd mit Stilben-4.4'-bis-[methyl-triphenyl-phosphoniumbromid]¹²⁾ und Lithiumäthylat in äthanol. Lösung; z. B. 5.2 g VIIa und 2.5 g VII werden in 150 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 100 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Es wird wie vorstehend aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Xylol gelbe Blättchen vom Schmp. 352° (Zers.) (Lit.²⁾: 352°). Ausb. 57% d. Th.

¹²⁾ G. DREFAHL, G. PLÖTNER und F. RUDOLPH, Chem. Ber. 93, 998 [1960].

UV-Absorptionsmaxima (in CHCl_3): λ 386 m μ ($\log \epsilon = 4.97$), λ 276 m μ ($\log \epsilon = 4.25$), Schulter bei λ 415–418 m μ .

4-Styryl-4'-[4-styryl-styryl]-stilben: Durch Umsetzung von III mit Terephthalaldehyd oder von *p*-Xylylen-bis-[triphenyl-phosphoniumchlorid]⁴⁾ mit Stilben-aldehyd-(4); z. B. Zu einer Lösung von 6 g *p*-Xylylen-bis-[triphenyl-phosphoniumchlorid] und 4 g Stilben-aldehyd-(4) in 200 ccm absol. Äthanol gibt man bei 45–50° unter Rühren 90 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat zu. Man läßt 2 Stdn. bei 40° stehen, saugt den gelben Niederschlag ab und wäscht mit heißem Äthanol und Äther. Zur Isomerisierung wird in α -Methylnaphthalin mit Jod $\frac{1}{2}$ Stde. auf 160° erhitzt. Aus α -Methylnaphthalin kristallisiert der Kohlenwasserstoff in glänzend gelben Blättchen, die bei 300–320°/10⁻⁴ Torr sublimieren. Die Verbindung ist schwer löslich in siedendem Xylol und CHCl_3 , wenig löslich in siedendem Dioxan. Die Lösungen zeigen intensiv blaue Fluoreszenz, in α -Methylnaphthalin blaugrün.

Glänzend gelbe, intensiv gelbgrün fluoreszierende Blättchen, die ab 355° sintern und bei 368–372° unter Zers. schmelzen (Lit.²⁾: Zers.-P. > 355°).

UV-Absorptionsmaxima (in Dioxan bei 70°): λ 385 m μ ($\log \epsilon = 5.10$), λ 270 m μ ($\log \epsilon = 4.43$), λ 246 m μ ($\log \epsilon = 4.60$).

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}$ (486.6) Ber. C 93.79 H 6.21 Gef. C 93.47 H 6.51

4-[4-Methyl-styryl]-4'-[4-styryl-styryl]-stilben: Zu einer Lösung von 2.5 g VII und 6.5 g Va in 200 ccm absol. Äthanol gibt man unter Rühren 60 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat. Aus der tief orangeroten Mischung fällt sofort ein orangegelber, flockiger Niederschlag aus. Nach 2–3 stdg. Aufbewahren bei 40–50° saugt man ab und reinigt das Rohprodukt, wie vorstehend beschrieben. Tiefgelbe, glänzende Blättchen, die ab 360° sintern und bei 380–385° (Zers.) schmelzen.

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}$ (500.7) Ber. C 93.56 H 6.44 Gef. C 93.28 H 6.63

4-[4-Methyl-styryl]-4'-[4-(4-methyl-styryl)-styryl]-stilben: Durch Umsetzung von VIII mit Terephthalaldehyd oder von VII mit *p*-Xylylen-bis-[triphenyl-phosphoniumchlorid]; z. B. zu einer Lösung von 6 g *p*-Xylylen-bis-[triphenyl-phosphoniumchlorid] und 4.3 g VII in 200 ccm absol. Äthanol gibt man unter Rühren und schwachem Erwärmen 90 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat, wobei sofort ein orangegelber Niederschlag ausfällt. Es wird wie vorstehend gearbeitet. Glänzend chromgelbe, intensiv gelbgrün fluoreszierende Blättchen, die ab 370° sintern und > 385° (Zers.) schmelzen.

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}$ (514.7) Ber. C 93.34 H 6.66 Gef. C 93.63 H 6.32

4,4'-Bis-[4-styryl-styryl]-stilben: Durch Umsetzung von Stilben-4,4'-bis-[methyl-triphenyl-phosphoniumbromid] mit Stilben-aldehyd-(4) oder von III mit Stilben-dialdehyd-(4,4'); z. B. 5.4 g IIIa und 1.7 g Stilben-dialdehyd-(4,4') werden in 150 ccm absol. Äthanol gelöst und unter Rühren mit 60 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Der sehr schwer lösliche Kohlenwasserstoff fällt in orangegelben Flocken aus. Man läßt noch 1–2 Stdn. bei etwa 40° stehen, saugt ab, wäscht mit heißem Äthanol und trocknet an der Luft. I. Hochvak. wird bei 320–340°/10⁻³ bis 10⁻⁴ Torr sublimiert und zweimal aus α -Methylnaphthalin umkristallisiert. Chromgelbe, glänzende Blättchen, die schon am Tageslicht intensiv gelbgrün fluoreszieren. Schmp. 395 bis 400° (Zers.). Ausb. 47–53% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima (in Dioxan bei 80°): λ 386 m μ ($\log \epsilon = 5.12$), λ 270 m μ ($\log \epsilon = 4.46$), λ 246 m μ ($\log \epsilon = 4.68$).

$\text{C}_{46}\text{H}_{36}$ (588.8) Ber. C 93.84 H 6.16 Gef. C 93.72 H 6.21

4,4'-Bis-[4-(4-methyl-styryl)-styryl]-stilben: Durch Umsetzung von VIII mit Stilben-dialdehyd-(4,4') oder von VII mit Stilben-4,4'-bis-[methyl-triphenyl-phosphoniumbromid]; z. B. zu einer Lösung von 8.9 g Stilben-4,4'-bis-[methyl-triphenyl-phosphoniumbromid] und

4.5 g VII in 250 ccm absol. Äthanol gibt man unter Rühren und gelindem Erwärmen 120 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat. Der sofort flockig ausfallende Kohlenwasserstoff wird, wie vorstehend beschrieben, gereinigt. Orangegelbe Schuppen aus α -Methylnaphthalin, die oberhalb von 400° sintern und unter Zersetzung schmelzen. Ausb. 46–48% d. Th.

C₄₈H₄₀ (616.9) Ber. C 93.47 H 6.53 Gef. C 93.18 H 6.78

1.4-Bis-[4-(4-styryl-styryl)-styryl]-benzol

a) Durch Umsetzung von V mit Terephthalaldehyd und Lithiumäthylat in Äthanol. Lösung, oder b) von *p*-Xylylen-bis-[triphenyl-phosphoniumchlorid] mit 1-Styryl-4-[4-formylstyryl]-benzol und Lithiumbenzylat in Benzylalkohol.

a) 12.5 g Va und 1.3 g Terephthalaldehyd werden in 250 ccm absol. Äthanol gelöst und unter Rühren mit 120 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat versetzt. Der Kohlenwasserstoff fällt sofort als orangefarbener, gallertiger Niederschlag aus. Nach 2stdg. Aufbewahren bei 40–50° wird abgesaugt, mit wenig heißem Äthanol gewaschen, i. Vak. bei 80° getrocknet und bei 330°/10⁻⁴ Torr sublimiert. Das orangefarbene Sublimat wird aus α -Methylnaphthalin umkristallisiert. Orangegelbe, glänzende Schuppen, die ab 400° sintern und bei 415–420° (Zers.) schmelzen. Ausb. 42% d. Th.

Nach b) erhält man den Kohlenwasserstoff in Benzylalkohol schmelzpunktgleich, aber in weit geringerer Ausb. (17–20% d. Th.).

UV-Absorptionsmaxima (aufgenommen in Dioxan bei 80°): λ 388 m μ (log ϵ = 5.17), λ 272 m μ (log ϵ = 4.53), λ 246 m μ (log ϵ = 4.77).

C₅₄H₄₂ (690.9) Ber. C 93.87 H 6.13 Gef. C 93.67 H 6.42

4.4'-Bis-[4-(4-styryl-styryl)-styryl]-stilben: Zu einer Lösung von 12.7 g Va und 2.3 g Stilbendialdehyd-(4.4') in 250 ccm absol. Äthanol gibt man unter Rühren und schwachem Erwärmen 120 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat. Der flockig ausgefallene Kohlenwasserstoff wird nach mehrstdg. Aufbewahren abgesaugt, mit wenig heißem Äthanol gewaschen, i. Vak. bei 100° getrocknet und bei 330–350°/10⁻⁴–10⁻⁵ Torr sublimiert. Das orangegelbe Sublimat wird aus α -Methylnaphthalin umkristallisiert und nochmals i. Hochvak. sublimiert. Orangegelbe Schuppen, die oberhalb von 425° (Zers.) schmelzen. Ausb. 32% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum (in α -Methylnaphthalin bei 90°): λ 389 m μ (log ϵ = 5.19).

C₆₂H₄₈ (793.1) Ber. C 93.90 H 6.10 Gef. C 93.71 H 6.41