

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. VI¹⁾

Über Vinylderivate des Tolans, p-Terphenyls und p-Quaterphenyls

Von GÜNTHER DREFAHL und KLAUS WINNEFELD

Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung und die UV-Absorptionsspektren einiger isomerer Mono-vinylverbindungen des p-Terphenyls und p-Quaterphenyls, des 4,4'-Divinyltolans, des 4-(4-Vinylstyryl)-tolans und des 4,4''-Divinyl-p-terphenyls berichtet. Vom p-Terphenyl und p-Quaterphenyl werden neue Formylderivate beschrieben.

In Zusammenhang mit der Darstellung von polymerisationsfähigen fluoreszierenden Substanzen wurden folgende Verbindungen synthetisiert:

4-Vinyl-p-terphenyl ²⁾	I	3-Vinyl-p-quaterphenyl	VI
3-Vinyl-p-terphenyl	II	2-Vinyl-p-quaterphenyl	VII
2-Vinyl-p-terphenyl	III	4,4'-Divinyltolan	VIII
4,4''-Divinyl-p-terphenyl	IV	4-Vinyltolan ³⁾	IX
4-Vinyl-p-quaterphenyl	V	4-[4-Vinylstyryl]-tolan	X

Unter den verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung aromatischer Vinylderivate³⁾⁴⁾ liefert die WITTIG-Reaktion besonders reine Produkte. Die Verbindungen I–III und V–X sind auf diesem Wege dargestellt worden. Als Ausgangsmaterial kommen entweder die entsprechenden Phosphoniumsalze oder die Formylderivate der Grundkohlenwasserstoffe in Betracht. Die Phosphoniumsalze bringt man in absolutem Äthanol durch Natrium- oder Lithiumäthylat mit Formaldehyd zur Reaktion (Weg A) oder man setzt die aromatischen Aldehyde mit Triphenylphosphinmethylen in absolutem Benzol oder THF um (Weg B). 4-Vinyl-p-terphenyl (I) kann auf beiden Wegen gewonnen werden, während für die Verbindungen II, III, V–X der Weg A vorzuziehen ist.

¹⁾ G. DREFAHL u. K. WINNEFELD, J. prakt. Chem. **28**, 236 (1965).

²⁾ G. DREFAHL u. K. THALMANN, J. prakt. Chem. **20**, 56 (1963).

³⁾ G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. **93**, 1004 (1960).

⁴⁾ D. SIANESI, Gazz. chim. Ital. **89**, 1749 (1959).

In allen Fällen sind die Methyl-Verbindungen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe Vorstufen sowohl für die Aldehyde als auch für die Phosphoniumsalze. 2-, 3- und 4-Methyl-p-terphenyl lassen sich aus Cyclohexylcyclohexanon durch Reaktion mit o-, m- oder p-Tolylmagnesiumbromid, Dehydratisierung der Carbinole und anschließende Dehydrierung der entstandenen Dekahydroverbindungen gewinnen. Als Dehydrierungsmittel für 4-Methyl-dekahydro-p-terphenyl empfiehlt sich Selen⁵⁾, für 3-Methyl-dekahydro-p-terphenyl Schwefel⁶⁾ und für 2-Methyl-dekahydro-p-terphenyl Pd/MgO/Tierkohle⁷⁾.

Methyl-p-quaterphenyle sind von GILMAN und Mitarb.⁸⁾ aus Lithium-p-terphenyl und Methylecyclohexanonen synthetisiert worden. Wir haben sie durch ULLMANN-Reaktion⁹⁾ aus 4-Jodterphenyl¹⁰⁾ mit den isomeren Jodtoluolen dargestellt. 2-Methyl-p-quaterphenyl zeigt im Gegensatz zu Literaturangaben⁸⁾ einen Schmelzpunkt von 162°. Das 4-Jod-p-terphenyl ist durch direkte Jodierung mit J_2/HJO_3 ¹¹⁾ in 79proz. Ausbeute zugänglich. Mit dem 4-Jod-p-terphenyl hat man eine Substanz in der Hand, die auch für die Synthese des 4-Vinyl-p-terphenyls²⁾ verwendet werden kann. Aus Lithiumbutyl und 4-Jod-p-terphenyl resultiert in absolutem THF 4-Lithium-p-terphenyl, das mit Acetaldehyd zur Reaktion gebracht wird. Nach G. DREFAHL und K. THALMANN²⁾ lässt sich das gebildete Carbinol in 4-Vinyl-p-terphenyl überführen.

4,4''-Divinyl-p-terphenyl lässt sich aus 4,4''-Diacetyl-p-terphenyl¹²⁾¹³⁾ synthetisieren. Die Acetylverbindung kann leicht mit Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid zur Carbinolstufe reduziert werden, welche dann mit Thionylchlorid in das 4,4''-Di-(α -chloräthyl)-p-terphenyl überführt wird. Durch HCl-Abspaltung mit Chinolin entsteht daraus die Divinylverbindung. Versuche, ein analoges Verfahren für die Darstellung von 4-Vinyl-p-terphenyl über das 4-Acetyl-p-terphenyl zu entwickeln, scheiterten

⁵⁾ J. v. BRAUN, G. IRMISCH u. J. NELLES, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1471 (1933).

⁶⁾ H. GILMAN u. E. A. WEIPERT, J. org. Chemistry **22**, 446–447 (1957).

⁷⁾ B. K. GANGULY, Nature [London] **168**, 1003 (1951); A. G. ANDERSON u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **75**, 4985 (1953).

⁸⁾ H. GILMAN u. E. A. WEIPERT, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2281 (1957).

⁹⁾ H. O. WIRTH, K. H. GONNER, R. STÜCK u. W. KERN, Makromolekulare Chemie **63**, 30 (1963).

¹⁰⁾ A. N. NOVIKOV u. Mitarb., J. Chem. Allunions-Mendelejew-Ges. (russ.) **7**, 234 (1962); Chem. Abstr. **58**, 2385f. (1962); S. R. SANDLER, P. J. McGONIGAL u. K. C. TSOU, J. physic. Chem. **66**, 166 (1962).

¹¹⁾ H. O. WIRTH, O. KÖNIGSTEIN u. W. KERN, Liebigs Ann. Chem. **634**, 84 (1960).

¹²⁾ E. E. BARONI u. a. Mitarb., J. allg. Chem. (russ.) **33**, 583 (1963).

¹³⁾ S. PATAI u. a. Mitarb., Bull. Research Council Israel **5A**, 257 (1956); Chem. Abstr. **52**, 162821 (1958).

bei der direkten Acetylierung des p-Terphenyls. Unter sehr milden Bedingungen ist keine Umsetzung zu bemerken. Steigert man die Wirksamkeit des FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators und die Temperatur, so erhält man 4,4''-Diacetyl-p-terphenyl¹²⁾. Bei 10–12° in Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid als Katalysator ist es möglich, ein Gemisch von p-Terphenyl, 4-Acetyl-p-terphenyl und 4,4''-Diacetyl-p-terphenyl zu isolieren, aus dem durch Heißchromatographie und mehrmaliges Umkristallisieren 4-Acetyl-p-terphenyl in 11proz. Ausbeute abzutrennen ist¹⁴⁾.

Die für die Synthese der Vinyltolane (VIII, IX) benötigten Methyltolane sind von G. DREFAHL und G. PLÖTNER¹⁵⁾ beschrieben. Das 4-[4-Vinylstyryl]-tolan (X) wurde nach WITTIG aus Triphenyl-4-methyl-tolanyl-phosphonium-bromid und 4-Vinylbenzaldehyd¹⁶⁾ dargestellt.

Löslichkeiten

Wie von W. KERN und Mitarb.¹⁷⁾ berichtet, verändert sich die Löslichkeit von Polyphenylen durch Einführung von Methylsubstituenten. Aus diesem Grunde wurden die Vinylgruppen außer in 4-Stellung auch in 3- und 2-Stellung in das p-Terphenyl- und p-Quaterphenylsystem eingeführt. Die Löslichkeiten in Toluol bei Normaltemperatur betragen:

	Stellung der Vinylgruppe	Löslichkeit in Toluol [g/L]
p-Terphenyl	4-	3,1
	3-	>160,0
	2-	>175,0
	4,4''-	0,7
p-Quaterphenyl	4-	0,05
	3-	2,0
	2-	20,0

UV-Absorptionsspektren

Alle UV-Spektren wurden in Dioxan aufgenommen. Vom 4-Vinyl-p-quaterphenyl liegt auf Grund der außerordentlichen Schwerlöslichkeit in diesem Lösungsmittel nur die Farbkurve vor.

¹⁴⁾ G. LOERZER, Diplomarbeit Universität Jena 1962.

¹⁵⁾ G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1280 (1958).

¹⁶⁾ W. J. DALE, L. STARR u. CH. W. STROBEL, J. org. Chemistry **26**, 2225 (1961).

¹⁷⁾ W. KERN, W. GRUBER u. H. O. WIRTH, Makromolekulare Chemie **37**, 198 (1960).

4-Vinyl-p-terphenyl (I) absorbiert bei $300\text{ m}\mu$. 4,4''-Di-vinyl-p-terphenyl weist eine bathochrone Verschiebung der Absorptionsbande um $11\text{ m}\mu$ auf, hervorgerufen durch die zweite Vinylgruppe. Die zwei isomeren 3- und 2-Vinyl-p-terphenyle (II, III) zeigen je zwei Maxima (II nur eine Schulter bei $275\text{ m}\mu$). Die kurzwellige Bande bei $257\text{ m}\mu$ (II) bzw. $255\text{ m}\mu$ (III) kann der Absorption des Styrolrestes zugeschrieben werden, während das längerwellige Maximum (II: $281\text{ m}\mu$, III $275\text{ m}\mu$) vom Polyphenylteil des Moleküls herrührt. Bei den isomeren Vinyl-p-quaterphenylen tritt nur ein Maximum auf. Die drei Vinylverbindungen (V–VII) unterscheiden sich nur in der Lage ihrer Absorptionsmaxima. V absorbiert bei $311\text{ m}\mu$, VI dagegen bei $300\text{ m}\mu$. Eine Vinylgruppe in 3-Position hat keinen maßgeblichen Einfluß auf die Konjugation des Gesamtsystems. 3-Vinyl-p-quaterphenyl absorbiert ungefähr so wie das p-Quaterphenyl. Weiter hypsochrom ist das Maximum des Spektrums von 2-Vinyl-p-quaterphenyl verschoben. Der Styrolteil des Moleküls wird infolge sterischer Hinderung stark aus der Molekülebene herausgedreht und so wird eine kürzerwellige Absorption bewirkt.

Die Hauptbanden von 4,4'-Divinyltolan und 4-[4-Vinyl-styryl]-tolan liegen infolge der Verlängerung des konjugationsfähigen Systems bei längeren Wellenlängen als die des 4-Vinyltolans und 4-Styryltolans. Beide Spektren zeigen keine Feinstruktur.

Beschreibung der Versuche

1. Dekahydro-p-terphenyle

Zu einer GRIGNARD-Lösung aus $7,8\text{ g}$ Magnesium und 54 g o-, m- oder p-Bromtoluol in 130 ml absolutem Äther läßt man unter Kühlen mit Eis/Kochsalz in 30 Minuten 40 g Cyclohexylcyclohexanon in 70 ml Äther eintropfen. $\frac{1}{2}$ Stunde wird noch bei der Siedetemperatur des Äthers belassen, bevor mit 140 ml 3 n eiskalter Salzsäure zersetzt wird. Nach Abtrennen der organischen Phase extrahiert man die wäßrige Lösung noch 3 – 4 mal mit je 30 ml Äther. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt rohes Carbinol, das sich durch Kochen mit 20 proz. Schwefelsäure in 7 Stunden dehydratisieren läßt. Das Dekahydro-p-terphenyl wird mit Äther ausgeschüttelt, nacheinander mit Wasser, Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand der Ätherlösung kann im Vakuum fraktioniert werden.

4-Methyl-dekahydro-p-terphenyl:⁵⁾ Sdp._{0,7} 165° , Schmp. 108 – 110°

3-Methyl-dekahydro-p-terphenyl: Sdp.₂₀ 235 – 238° , Schmp. 74 – 76°
(aus Alkohol).

Ausbeute 79% d. Th.

$C_{19}H_{26}$ (254,4) ber.: C $89,70$; H $10,30$;
gef.: C $90,23$; H $10,43$.

2-Methyl-dekahydro-p-terphenyl: Sdp.₀₆ 192 – 197° (erstarrt langsam)
Ausbeute 75% d. Th.

$C_{19}H_{26}$ (254,4) ber.: C $89,70$; H $10,30$;
gef.: C $88,90$; H $10,51$.

2. Methyl-p-terphenyle

Die Dehydrierung des 4-Methyl-dekahydro-p-terphenyls geschieht am vorteilhaftesten nach J. v. BRAUN und Mitarb.⁵⁾ mit Selen bei 360°. Die beiden anderen Isomeren lassen sich auf diese Weise nicht aromatisieren, da solche hohen Temperaturen infolge der niedrigen Siedepunkte der Dekahydroverbindungen nicht erreicht werden.

3-Methyl-p-terphenyl

20 g 3-Methyl-dekahydroterphenyl mischt man innig mit 15 g elementarem Schwefel. Bei einer Temperatur von 220—240° setzt eine heftige H₂S-Entwicklung ein, die nach etwa 3½ Stunden beendet ist. Im Wasserstrahlpumpenvakuum läßt sich der Kohlenwasserstoff bei 220—225° abdestillieren. Aus Methanol umkristallisiert, können 10,5 g weiße Kristallblättchen vom Schmp. 124—125° (Lit.⁶⁾ 125—126° erhalten werden.

2-Methyl-p-terphenyl

18 g der 2-Methyl-dekahydroverbindung und 2 g trockener Katalysator (Pd/MgO/Aktivkohle⁷⁾) werden 8 Stunden auf 300—340° unter Argon erhitzt. Nach Abkühlen kocht man gut mit 250 ml Methanol aus, filtriert den Katalysator ab und läßt auskristallisieren. 2-Methyl-p-terphenyl vom Schmp. 91—93° (Lit.⁷⁾ 91—92° entsteht in fast quantitativer Ausbeute.

3. 4-Jod-p-terphenyl⁹⁾¹⁰⁾

5,7 g p-Terphenyl, 2,6 g Jod, 1 g Jodsäure, 2 ml Tetrachlorkohlenstoff und 1,7 ml Schwefelsäure werden in 50 ml Eisessig, dem etwas Wasser zugefügt wird, bei 80° zur Umsetzung gebracht. Nach 3½ Stunden ist die Jodfarbe fast vollständig verschwunden. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser und Methanol gewaschen. Umkristallisieren aus 700 ml Nitromethan ermöglicht eine Abtrennung des mitentstandenen 4,4''-Dijod-p-terphenyls. Es lassen sich 7,0 g (79% d. Th.) feine weiße Blättchen vom Schmp. 245—247° isolieren. (Lit.¹⁰⁾ 241—242°.)

4. Methyl-p-quaterphenyle⁸⁾

14,3 g 4-Jod-p-terphenyl, 43,5 g o-m- oder p-Jodtoluol und 53,5 g Kupferpulver werden einer ULLMANN-Reaktion unterworfen⁹⁾. Unter Intergas erhitzt man langsam auf 190°, beläßt zwei Stunden bei dieser Temperatur, dann zwei Stunden bei 220° und zum Schluß noch eine Stunde bei 250—260°. Mit einem geeigneten Lösungsmittel kann das Quaterphenylderivat extrahiert werden. Anschließend wird sublimiert und umkristallisiert.

4-Methyl-p-quaterphenyl: Extrahiert mit α-Methyl-naphthalin, Ausbeute (bez. auf Jod-p-terphenyl) 17% d. Th., Schmp. 327—329° (aus Toluol) (Lit.⁸⁾ 328—330°).

3-Methyl-p-quaterphenyl: Extrahiert mit Toluol, Ausbeute 37% d. Th., Schmp. 243 bis 247° (aus n-Butanol), Lit.⁸⁾ 245—246°.

2-Methyl-p-quaterphenyl: Extrahiert mit Benzol, Ausbeute 34% d. Th., Schmp. 162° (aus Äthanol) Lit.⁸⁾ 172—173°).

C₂₅H₂₀ (320,4) ber.: C 93,72; H 6,29;
gef.: C 93,62; H 6,41.

Tabelle 1
Dargestellte Polyphenyl-methyl-triphenylphosphoniumbromide

	Bromierung				Bildung der Phosphoniumsalze			Analyse ber. gef.
	CCl ₄ [ml]	Reaktions- zeit [Stunden]	Lösungs- mittel [ml]	Reak- tions- zeit [Stunden]	Ausbeute	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	
4-Methyl-p-quaterphenyl	1700	4	400 Toluol	4	76%	295—297°	C ₄₃ H ₃₄ PBr (661,6)	12,10 11,96
3-Methyl-p-quaterphenyl	300	1,25	150 Toluol	3	61%	298—301°	C ₄₃ H ₃₄ PBr (661,6)	12,10 11,36
2-Methyl-p-quaterphenyl	250	1,25	100 Toluol	2	25%	217—220°	C ₄₃ H ₃₄ PBr (661,6)	12,10 11,23
3-Methyl-p-terphenyl	200	2,25	100 Toluol	2	61%	315—317°	C ₃₇ H ₃₀ PBr (565,6)	13,65 13,56
2-Methyl-p-terphenyl	100	1	100 Toluol	2,25	35%	122—123°	C ₃₂ H ₂₈ PBr. C ₂ H ₅ OH ¹⁸) (630,6)	12,63 12,26
4,4'-Dimethyl-p-terphenyl	300	2	60 DMF	4	30%	> 360°	C ₃₆ H ₄₆ P ₂ Br ₂ (941,7)	17,00 17,54
4-Methyl-tolan	100	12	50 Benzol	6	36%	288—290°	C ₃₃ H ₃₆ PBr (533,4)	15,00 15,43
4,4'-Dimethyl-tolan	80	5—6	50 DMF	3 (bei 100°)	23%	> 360°	C ₅₂ H ₄₂ P ₂ Br ₂ (888,6)	17,97 18,09

¹⁸⁾ Aus dem IR-Spektrum in Chloroform ist die Anwesenheit von C₂H₅OH zu erkennen.

Durch Wittig-Reaktion dargestellte Vinyl-Kohlenwasserstoffe

Vinyl-Verbindung	Ausbeute in [%]	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	ber. gef.	Analyse H	$\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$ ($\log \epsilon$)
II 3-Vinyl-p-terphenyl	79	103—105° (Methanol)	C ₂₀ H ₁₆ (256,3)	93,72 93,85	6,29 6,40	257 (4,53) 281 (4,51)
III 2-Vinyl-p-terphenyl	95	101° (Methanol/ Wasser)	C ₂₀ H ₁₆ (256,3)	93,72 93,74	6,29 6,57	254 (4,46) Schulter bei 275 (4,40)
V 4-Vinyl-p-quaterphenyl	70	390—395° (Toluol)	C ₂₆ H ₂₀ (332,4)	93,94 94,34	6,07 6,37	311 (Farbkurve)
VI 3-Vinyl-p-quaterphenyl	77	360—361° (Benzol)	C ₂₆ H ₂₀ (332,4)	93,94 93,55	6,07 6,07	300 (4,73)
VII 2-Vinyl-p-quaterphenyl	79	167—168,5° (Nitromethan)	C ₂₆ H ₂₀ (332,4)	93,94 94,05	6,07 6,60	295 (4,86)
VIII 4,4'-Divinyl-tolan	20	138—140° (Benzin oder Äthanol)	C ₁₈ H ₁₄ (230,3)	93,87 93,13	6,13 6,31	313 (4,50)
IX 4-Vinyl-tolan ³⁾	35	82—83,5° (Methanol/ Wasser)	C ₁₆ H ₁₂ (204,3)	Lit. ⁹⁾	Lit. ³⁾	
X 4-(4-Vinyl-styryl)-tolan ¹⁹⁾	25	208—210° (Essigester)	C ₂₄ H ₁₈ (306,4)	94,08 93,79	5,92 5,62	355 (4,90) Schulter bei 365 (4,84)

¹⁹⁾ An Stelle von Formaldehyd wird die Wittig-Reaktion mit 4-Vinyl-benzaldehyd durchgeführt. Vor der Chromatographie muß in 200 ml absolutem Xylool mit J₂ 3 Stunden isomeralisiert werden.

5. Polyphenyl-methyl-triphenylphosphoniumbromide

1/100 Mol Methylkohlenwasserstoff, 1/100 Mol N-Bromsuccinimid und 200—250 mg frisch umgefällt Dibenzoylperoxid, das im Verlauf der Reaktion in mehreren Portionen zugefügt wird, setzt man in der notwendigen Menge Tetrachlorkohlenstoff um (s. Tab. 1). Die entstandenen Brommethylverbindungen gewinnt man durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum. (Die bromierten Methyl-p-quaterphenyle scheiden sich schon während der Reaktion ab.)

Vor der Umsetzung mit einem doppelten Überschuß an Triphenylphosphin in Toluol oder Dimethylformamid muß die rohe Brommethylverbindung gründlich mit 50—70° heißem Wasser ausgewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet werden. Die Reinigung der gebildeten Phosphoniumsalze geschieht durch Umfällen aus absolutem Äthanol/Äther, aus Dimethylformamid/Äther oder Nitromethan/Äther.

6. Vinylverbindungen der aufgeführten Grundkohlenwasserstoffe durch WITTIG-Reaktion

1/100—1/200 Mol des Phosphoniumsalzes löst man in 60—150 ml absolutem gereinigtem Dimethylformamid. Es wird etwa der 5—8fache Überschuß Formaldehyd in absolutem Äthanol zugesetzt und die Reaktion durch Zugabe der äquivalenten Menge 0,2 n Li- oder Na-äthylat-Lösung eingeleitet. Der Ansatz bleibt für 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, bevor mit $\frac{1}{4}$ des Volumens Wasser verdünnt wird. Die weitere Reinigung des ausgefallenen Kohlenwasserstoffs geschieht durch Umkristallisieren und durch Chromatographieren in Benzol oder seinen Homologen an Aluminiumoxid (s. Tab. 2).

7. 4-Vinyl-p-terphenyl aus 4-Jod-p-terphenyl

7 g feinpulverisiertes 4-Jod-p-terphenyl werden in Äther suspendiert. Innerhalb von 10 Minuten gibt man bei Zimmertemperatur unter Inertgas einen geringen Überschuß einer eingestellten, frisch bereiteten benzolischen Lithiumbutyllösung zu. Unter kräftigem Rühren geht das 4-Jod-p-terphenyl in 40 Minuten fast vollständig in Lösung. 2,8 g frisch destillierter Acetaldehyd wird bei 0° mit dem entstandenen Lithium-p-terphenyl zur Reaktion gebracht. 8—12 Stunden läßt man den Ansatz unter Rühren bei Zimmertemperatur, dann wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung zersetzt. Die organische Phase wird wie bei einer GRIGNARD-Reaktion weiterbehandelt. Aus Benzol umkristallisiert, erhält man 2,45 g (46% d. Th.) des Carbinols vom Schmp. 213—214° (Lit.²) 214°. Die weitere Umsetzung zum 4-Vinyl-p-terphenyl erfolgt nach G. DREFAHL und K. THALMANN²).

8. Isomere Formylderivate des p-Terphenyls und p-Quaterphenyls

Die Bromierung der Methylkohlenwasserstoffe mit N-Bromsuccinimid wird wie unter 5. ausgeführt. Das getrocknete Rohbromid löst man in Chloroform²⁰⁾, versetzt es mit einem geringen Überschuß an Urotropin in trockenem Chloroform und erwärmt 2—3 Stunden auf dem Wasserbad.

Das Urotropiniumsalz scheidet sich dabei aus²¹⁾. Es wird abgesaugt, gut mit Äther ausgewaschen und in 300 ml Eisessig, dem Wasser bis zur Trübung zugegeben wird, in 2,5 Stunden unter Stickstoff zersetzt. Der Aldehyd scheidet sich beim Abkühlen aus. Eine weitere Reinigung geschieht durch mehrmaliges Umkristallisieren.

²⁰⁾ Das rohe 4-Brommethyl-p-quaterphenyl wird in absolutem Toluol mit Urotropin zur Reaktion gebracht.

²¹⁾ Das Urotropiniumsalz des 2-Brommethyl-p-quaterphenyls muß mit Äther ausgefällt werden.

Auf diese Weise wurden erhalten:

3-Formyl-p-terphenyl: Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 151—152° (Eisessig), Ausbeute 44% d. Th.

2,4-Dinitrophenylhydrazone, Schmp. 287—288° aus Dimethylformamid.

$C_{25}H_{18}N_4O_4$ (438,4) ber.: N 12,78; gef.: N 12,25.

2-Formyl-p-terphenyl: Aus Methanol/Wasser weiße derbe Nadeln vom Schmp. 114,5 bis 116°, Ausbeute 51% d. Th.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Schmp. 268° aus Dimethylformamid.

$C_{25}H_{18}N_4O_4$ (438,4) ber.: N 12,78; gef.: N 12,85.

4-Formyl-p-quaterphenyl: Schmp. 334—335° aus Dimethylformamid, Ausbeute 44% d. Th.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Zers.-P. 305° (Dimethylformamid).

$C_{31}H_{22}N_4O_4$ (514,5) ber.: N 10,89; gef.: N 10,35.

3-Formyl-p-quaterphenyl: Weiße kleine Kristalle vom Schmp. 242—244°, Ausbeute 36% d. Th.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Schmp. 319—322° aus Dimethylformamid.

$C_{31}H_{22}N_4O_4$ (514,5) ber.: N 10,89; gef.: N 10,35.

2-Formyl-p-quaterphenyl: Aus Äthanol schwach gelbe amorphe Substanz vom Schmp. 166—169°; Ausbeute 41% d. Th.

2,4-Dinitrophenylhydrazone: Schmp. 306—307° aus Dimethylformamid.

$C_{31}H_{22}N_4O_4$ (514,5) ber.: N 10,89; gef.: N 10,54.

9. 4,4''-Divinyl-p-terphenyl

4,4''-Di-(α -hydroxyäthyl)-p-terphenyl

3,14 g 4,4''-Diacetyl-p-terphenyl werden in 200 ml Dioxan suspendiert. Dazu fügt man 850 mg Natriumborhydrid in 20 ml Wasser. 11 Stunden verbleibt der Ansatz unter Rühren bei 40°. Unter Kühlung mit Eiswasser wird mit 60 ml 2 n Salzsäure zersetzt, das Dioxan im Vakuum anschließend abdestilliert und der Rückstand mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen kristallisiert man aus 600 ml Nitromethan um. Ausbeute 2,8 g (88% d. Th.).

Versuche, das Diketon nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY mit Aluminiumisopropylat in Benzol oder Isopropanol zu reduzieren, scheiterten, da im Verlauf der Reaktion polymere Produkte gebildet wurden.

$C_{22}H_{22}O_2$ (318,4) ber.: C 82,99; H 6,96;
gef.: C 83,34; H 7,19.

4,4''-Di-(α -chloräthyl)-p-terphenyl

2,8 g des Dicarbinols werden unter Eis/Kochsalz-Kühlung mit 50 ml reinstem Thionylchlorid übergossen und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es entsteht eine klare, fast farblose Lösung. Im Vakuum entfernt man das Thionylchlorid, löst den Rückstand in 60 ml Benzol und versetzt vorsichtig mit 20—30 ml Petroläther (30—50°) bis zur Trübung. Nachdem die Substanz auskristallisiert ist, wird der Vorgang mehrfach wiederholt. Man erhält 2,5 g (80% d. Th.) Dichlorverbindung in derben Kristallen, Schmp. 199—200°.

$C_{22}H_{20}Cl_2$ (355,3) ber.: Cl 19,90; gef.: Cl 19,47.

4,4''-Divinyl-p-terphenyl

a) Durch Dehydrohalogenierung: 2 g Dichlorverbindung werden mit 50 ml reinstem Chinolin langsam auf 180–200° erhitzt und 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Beim Abkühlen kristallisiert die Divinylverbindung in feinen Blättchen aus. Eine Zugabe von 100 ml Methanol vervollständigt die Ausscheidung. Aus 250 ml Nitromethan lässt sich das 4,4''-Divinyl-p-terphenyl umkristallisieren. Man erhält 650 mg (42% d. Th.) feine schwach gelblich gefärbte Blättchen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographieren in Benzol an Aluminiumoxid. Ein Schmelzpunkt kann nicht bestimmt werden, da die Substanz in jedem Fall polymerisiert. Der Erweichungspunkt des Polymerisates liegt über 410°.

UV-Absorptionsmaximum in Dioxan: 311 m μ ($\log \varepsilon = 4,68$).

$C_{22}H_{18}$ (282,4) ber.: C 93,56; H 6,42;
gef.: C 92,90; H 6,64.

b) Durch WITTIG-Reaktion: 3,1 g 4,4''-Dimethyl-p-terphenyl-phosphoniumbromid werden in 30 ml Dimethylformamid mit Formaldehyd durch Zugabe einer äquivalenten Menge Lithiumäthylat-Lösung zur Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung lassen sich 1,4 g Kohlenwasserstoff isolieren.

Alle dargestellten Kohlenwasserstoffe wurden mit Styrol copolymerisiert. Über Fluoreszenzspektren und Szintillationswirksamkeit wird später berichtet.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1964.