

GÜNTHER DREFAHL und GERHARD PLÖTNER

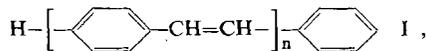
Untersuchungen über Stilbene, XVIII¹⁾**Polyphenyl-polyene**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 5. März 1958)

Darstellung und Eigenschaften mehrkerniger Polyphenyl-polyene und ihrer Methylhomologen werden beschrieben.

Das erste Glied einer Reihe analog gebauter Verbindungen vom Typ



das Stilben, wurde 1843 von A. LAURENT²⁾ erstmalig beschrieben und erfuhr auf Grund seines chemischen Verhaltens und besonders seiner physikalischen Eigenschaften in allen Entwicklungsabschnitten der organischen Chemie besondere Bearbeitung.

1.4-Distyryl-benzol (I, $n = 2$) wurde 1917 von H. KAUFFMANN³⁾ durch Umsetzung von Terephthalaldehyd mit Benzylmagnesiumchlorid und Dehydratisierung des Carbinols über die Acetylverbindung erhalten. In jüngster Zeit gelang es J. SCHMITT und Mitarbb.⁴⁾, durch Friedel-Crafts-Reaktion von Phen-acetylchlorid mit sich selbst in Gegenwart kleiner Mengen von Aromaten Desoxybenzoinen zu erhalten, die durch Reduktion mit Aluminiumisopropylat in der Schmelze und unter gleichzeitiger Dehydratisierung in 3- und 4-kernige Stilbenkohlenwasserstoffe (I, $n = 2, 3$) übergeführt werden konnten.

Zur Vorbereitung von physikalischen Untersuchungen dieser Substanzklasse wurden Darstellungsverfahren für alle Verbindungen bis $n = 4$ einschließlich der Methylhomologen ausgearbeitet, wobei das Fehlen eines Konstitutionsbeweises für diese Verbindungen durch eine Gegenüberstellung der Ergebnisse mehrerer unabhängiger Synthesen ausgeglichen werden sollte.

Durch diesen Vergleich sollte es weiter möglich sein, zu überprüfen, ob sich bei diesen Substanzen unter den Reaktionsbedingungen ein Gleichgewichtszustand der *cis-trans*-Isomeren einstellt. An sich liefert z. B. die Decarboxylierung der Stilben- α -carbonsäuren vorzugsweise *cis*-Verbindungen, wogegen etwa die Dehydratisierung von Carbinolen mit Jod in Xylol zur *trans*-Form führt.

Aus der großen Zahl überprüfter Synthesemöglichkeiten bleiben schließlich nur drei Wege übrig, die, von zugänglichem Ausgangsmaterial ausgehend, bei erträglichen Ausbeuten zu *sauberen* Verbindungen führen.

1) XVII. Mitteil.: G. DREFAHL und E. GERLACH, J. prakt. Chem. 1958 (im Druck).

2) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 16, 857 [1843].

3) Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 515 [1917].

4) J. SCHMITT, P. COMOY, J. BOITARD und M. SUQUET, Bull. Soc. chim. France 1956, 636.

1. Die *Meerwein-Ponndorf-Reduktion*⁵⁾ entsprechender Desoxybenzoine sowohl in Lösung als auch modifiziert nach J. SCHMITT und Mitarbb. im Schmelzfluß von Aluminiumisopropylat führt zu Carbinolen, die durch Dehydratisierung nach der Jod-Xylol-Methode⁶⁾ oder durch trockenes Erhitzen mit anschließender Vakuumsublimation Stilbenkohlenwasserstoffe ergeben. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 90% d. Th. Auf diese Weise wurden dargestellt: 4-Methyl-stilben (II), 4,4'-Dimethylstilben (III) und 4,4'-Distyryl-stilben (I, n = 3).

2. Die *Grignard-Reaktion*, die bei Umsetzung geeigneter Aldehyde zu Carbinolen führt; diese lassen sich durch Dehydratisierung über die Chloride mittels Chinolins, über die Acetylverbindungen unter Essigsäureabspaltung nach der Jod-Xylol-Methode oder durch trockenes Erhitzen in die Stilbenkohlenwasserstoffe überführen. Die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 70% d. Th. Auf diese Weise wurden dargestellt: 1,4-Distyryl-benzol (I, n = 2), 1-Styryl-4-[4-methyl-styryl]-benzol (IV), 1,4-Bis-[4-methyl-styryl]-benzol (V), 4,4'-Distyryl-stilben (I, n = 3) und 4,4'-Bis-[4-methyl-styryl]-stilben (VII).

3. Die *Perkin-Kondensation* eines entsprechenden Aldehyds mit einer geeignet substituierten Phenylessigsäure führt zu einer Stilben- α -carbonsäure, die durch Decarboxylierung entweder in Chinolin mit Naturkupfer C oder durch trockenes Erhitzen über den Schmelzpunkt in den Stilbenkohlenwasserstoff übergeführt wird. Bei den niederen Gliedern gibt die erstere, bei den höheren die letztere Methode bessere Ausbeuten, die zwischen 30 und 40% d. Th. liegen. Nach dieser auf A. OGLIALORO⁷⁾ zurückgehenden Darstellungsmethode wurden dargestellt:

1,4-Distyryl-benzol (I, n = 2), 1-Styryl-4-[4-methyl-styryl]-benzol (IV), 4,4'-Distyryl-stilben (I, n = 3) und 4-Styryl-4'-[4-styryl-styryl]-stilben (I, n = 4).

Übersicht über die dargestellten Polyphenyl-polyene

| Verbindung | Farbe | Schmp. | Fluoreszenz | |
|--|-------------|------------------------------|----------------|-------------------|
| | | | in fest. Zust. | in Lösg. |
| I (n = 1) C ₆ H ₅ ·CH:CH·C ₆ H ₅ Stilben | farblos | 124° | blauviolett | schw. blauviolett |
| II CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·CH:CH·C ₆ H ₅ 4-Methyl-stilben | farblos | 119° | blauviolett | schw. blauviolett |
| III CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·CH:CH·C ₆ H ₄ ·CH ₃ 4,4'-Dimethyl-stilben | farblos | 180° | blauviolett | blauviolett |
| I (n = 2) H·[C ₆ H ₄ ·CH:CH] ₂ ·C ₆ H ₅ 1,4-Distyryl-benzol | blaß grün | 258° | int. hellgrün | int. blauviolett |
| IV CH ₃ ·[C ₆ H ₄ ·CH:CH] ₂ ·C ₆ H ₅ 1-Styryl-4-[4-methyl-styryl]-benzol | gelbgrün | 271° | int. gelbgrün | int. blauviolett |
| V CH ₃ ·[C ₆ H ₄ ·CH:CH] ₂ ·C ₆ H ₄ ·CH ₃ 1,4-Bis-[4-methyl-styryl]-benzol | gelbgrün | 296° | int. gelbgrün | int. blauviolett |
| I (n = 3) H·[C ₆ H ₄ ·CH:CH] ₃ ·C ₆ H ₅ 4,4'-Distyryl-stilben | chromgelb | 330° | int. gelb | int. blau |
| VI CH ₃ ·[C ₆ H ₄ ·CH:CH] ₃ ·C ₆ H ₅ 4-Styryl-4'-[4-methyl-styryl]-stilben | chromgelb | 350° (Zers.) | int. gelb | int. blau |
| VII CH ₃ ·[C ₆ H ₄ ·CH:CH] ₃ ·C ₆ H ₄ ·CH ₃ 4,4'-Bis-[4-methyl-styryl]-stilben | chromgelb | 352° (Zers.) | int. gelb | int. blau |
| I (n = 4) H·[C ₆ H ₄ ·CH:CH] ₄ ·C ₆ H ₅ 4-Styryl-4'-[4-styryl-styryl]-stilben | orange gelb | > 350° (Sintern u. Zers.) | orange gelb | blaugrün |

⁵⁾ H. MEERWEIN und R. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **444**, 221 [1925]; W. PONNDORF, Z. angew. Chem. **39**, 138 [1926].

⁶⁾ R. NEHER und K. MIESCHER, Helv. chim. Acta **29**, 449 [1946].

⁷⁾ Gazz. chim. ital. **8**, 429 [1878].

Die benötigten, bisher unbekanntenen Aldehyde, der Stilben-dialdehyd-(4,4') und 4-Formyl-4'-styryl-stilben lassen sich analog dem Stilben-aldehyd-(4) durch Sommelet-Reaktion⁸⁾ aus den Urotropin-Addukten von 4,4'-Bis-brommethyl-stilben und 4-Brommethyl-4'-styryl-stilben darstellen.

Die nach diesem Verfahren dargestellten identischen Stilbenverbindungen zeigen einen auffallend scharfen, übereinstimmenden Schmelzpunkt. Alle Verbindungen sind im Vakuum sublimierbar und zeigen sowohl in Lösung als auch in festem Zustand eine kräftige Fluoreszenz.

Die an den Farben erkennbaren Absorptionsverhältnisse innerhalb der Reihe weisen darauf hin, daß die Bandenlage etwa derjenigen der Diphenyl-polyene mit gleicher Anzahl Doppelbindungen entspricht.

Herrn Dr. W. HARTRODT und Herrn Dr. H. LÜCKERT danken wir für die Bearbeitung von Teilfragen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Methyl-stilben (II): 42 g *4-Methyl-desoxybenzoin* werden mit 65 g gepulvertem *Aluminiumisopropylat* innig vermischt und im Metallbad langsam bis auf 200° erhitzt. Die Mischung schmilzt bei etwa 135–140°, und bei weiterem Erhitzen auf 180° tritt unter Abdestillieren von *Aceton* und wenig Isopropylalkohol Reduktion ein. Bei Steigerung der Temp. auf 230° wird aus dem entstandenen Carbinol unter Aufblähen Wasser abgespalten. Die Reaktion ist nach 1 Stde. beendet. Der Kolbeninhalt wird mit Methanol ausgekocht, die methanol. Lösung heiß filtriert und eingeeengt. Der auskristallisierte *Kohlenwasserstoff* wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert oder destilliert. Am Tageslicht blauviolett fluoreszierende, farbl. Tafeln vom Schmp. 119°, Ausb. 70–75 % d. Th.

Das benötigte *4-Methyl-desoxybenzoin* läßt sich zweckmäßig durch Friedel-Crafts-Reaktion von *Phenacylchlorid* mit überschüss. *p-Toluol* in 80-proz. Ausb. in farbl. Kristallen darstellen. Ein starkes Auftreten farbiger Nebenprodukte⁹⁾ wie bei der Reaktion in Chloroform unterbleibt hierbei.

4,4'-Dimethyl-stilben (III): 18 g *Desoxy-p-toluoin*¹⁰⁾ und 14 g *Aluminiumisopropylat* werden in einer Mischung von 80 ccm Isopropylalkohol und 70 ccm Xylol gelöst und 2–3 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei das entstehende *Aceton* laufend über eine Kolonne abdestilliert wird. Durch 1/2stdg. Rühren mit verd. Schwefelsäure wird der Ansatz unter Kühlung zersetzt. Die das Carbinol enthaltende Xylolschicht wird abgetrennt und bis zur Wasserabspaltung eingeeengt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man perlmuttgänzende Blättchen vom Schmp. 180°; Ausb. 90 % d. Th.

1,4-Distyryl-benzol (I, n = 2)

a) *Durch Grignard-Reaktion*: Eine Grignard-Lösung aus 2 g Magnesium und 6 g *Benzylchlorid* wird mit 4 g *Stilben-aldehyd-(4)* in Benzol umgesetzt. Nach dem Zersetzen mit verd. Salzsäure wird das Benzol i. Vak. abdestilliert und das zurückbleibende Carbinol aus wenig Methanol umkristallisiert. Weißes krist. Pulver vom Schmp. 155°, Ausb. 80 % d. Th. Das Carbinol wird durch Kochen mit Jod in Xylol dehydratisiert. Durch Vakuumsublimation

⁸⁾ G. DREFAHL und W. HARTRODT, J. prakt. Chem. [4] 276, 124 [1957].

⁹⁾ W. MANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1646 [1881].

¹⁰⁾ R. STIERLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 383 [1889].

und Umkristallisieren aus Xylol erhält man den *Kohlenwasserstoff* als blaß gelbgrüne Blättchen vom Schmp. 259—260° (Lit.³⁾: 258°); Ausb. 80 % d. Th.

b) *Durch Perkin-Kondensation*: 3 g *Phenyllessigsäure* werden durch Übergießen mit 1.8 g Triäthylamin in das Salz übergeführt und mit 4 g *Stilben-aldehyd-(4)* und 7 ccm Acetanhydrid 10 Stdn. unter Rückfluß auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit verd. Natriumcarbonatlösung geschüttelt und der Rückstand mehrmals aus Essigsäure umkristallisiert. Man erhält *4-Styryl-stilben-a-carbonsäure* als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 247°; Ausb. 35 % d. Th.



Zur Decarboxylierung werden 10 g der *Säure* 1 Stde. auf 240—260° erhitzt und das entstandene *1.4-Distyryl-benzol* bei 200°/1 Torr absublimiert. Blaßgelbe Blättchen mit blaugrüner Fluoreszenz. Schmp. 258° (aus Xylol); Ausb. 30 % d. Th. Die Lösung des Distyrylbenzols fluoresziert intensiv blauviolett.

1-Styryl-4-[4-methyl-styryl]-benzol (IV)

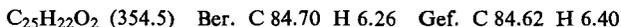
a) *Durch Grignard-Reaktion*: Eine aus 2.5 g Magnesium und 14 g *p-Xylylchlorid* in 80 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung wird nach Abdestillieren des Äthers in 100 ccm Benzol aufgenommen und mit einer benzolischen Lösung von 10 g *Stilben-aldehyd-(4)* unter Rühren und Kühlen umgesetzt. Unter Erwärmung fällt ein gelbes, flockiges Produkt aus, das mit Wasser und Eisessig zersetzt wird. Die Benzollösung wird zur Entfernung des mitentstandenen Dimethyl-dibenzyls mit Wasserdampf destilliert. Das *Carbinol* erstarrt beim Abkühlen und kristallisiert aus Petroläther in schwachgelben Nadeln vom Schmp. 153°. Es wird bei 180° dehydratisiert und bei 220°/1 Torr sublimiert. Man erhält blaß gelbgrüne Blättchen, die in festem Zustand blaugrün, in Lösung intensiv blauviolett fluoreszieren. Schmp. 271° (aus Xylol); Ausb. 75 % d. Th.



b) *Durch Perkin-Kondensation*: 3 g *p-Tolylessigsäure* werden durch Übergießen mit 2 g Triäthylamin und gelindes Erwärmen in das Triäthylammoniumsalz übergeführt und nach Vermengen mit 4 g *Stilben-aldehyd-(4)* und 8 g Acetanhydrid 12—15 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad auf 145—150° erhitzt. Nach 10stdg. Reaktion beginnt die Säure auszufallen. Das sirupöse Reaktionsgemenge gießt man in Wasser, in dem es nach kurzer Zeit erstarrt. Nach Entfernung schmieriger Nebenprodukte durch Äther und mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig erhält man die *4-Methyl-4'-styryl-stilben-a-carbonsäure* als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 261°; Ausb. 35 % d. Th.



Methylester: Blaßgelbe Nadeln; Schmp. 159—160° (aus Äthanol).



Zur Decarboxylierung werden 2 g der Säure in der Glashülse eines Sublimationsapparates 1 Stde. auf 270° erhitzt, wobei durch Blasenbildung sichtbare Decarboxylierung eintritt. Der entstandene *Kohlenwasserstoff* wird aus dem Reaktionsgefäß bei 180—200°/1 Torr sublimiert. Aus dem gelbroten Sublimat erhält man durch 3maliges Umkristallisieren aus Xylol 30 % d. Th. *IV* vom Schmp. 271°.

1.4-Bis-[4-methyl-styryl]-benzol (V): Einer aus 2.5 g Magnesium durch tropfenweise Zugabe von 14 g *p-Xylylchlorid* in 80 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 3 g *Terephthalaldehyd* in 240 ccm Äther zutropfen. Unter Erwärmen fällt ein gelbes, flockiges Produkt aus, das mit Wasser und Eisessig zersetzt

wird. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende gelbrote Öl wird zur Entfernung des mitentstandenen Dimethyl-dibenzyls mit Wasserdampf destilliert. Das *Carbinol* erstarrt beim Abkühlen und kristallisiert aus Methanol oder Petroläther in farbl. bis schwachgelben Nadelchen. Man erhitzt es trocken bis auf 180° und sublimiert nach erfolgter Dehydratisierung bei 260°/1 Torr das *1.4-Bis-[4-methyl-styryl]-benzol* (V) ab. Gelbgrüne Blättchen, die in Lösung blauviolett fluoreszieren. Schmp. 296° (aus Xylol); Ausb. 55 % d. Th.

$C_{24}H_{22}$ (310.4) Ber. C 92.86 H 7.14 Gef. C 93.05 H 7.02

4.4'-Distyryl-stilben (I, n = 3)

a) *Durch Reduktion von 4.4'-Distyryl-desoxybenzoin*: 3 g *4.4'-Distyryl-benzoin*⁸⁾ werden in 250 ccm Eisessig gelöst, mit 6 g festem Zinn(II)-chlorid und 30 ccm konz. Salzsäure versetzt und 2–3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten fällt das reduzierte Produkt aus. Weiße Blättchen vom Schmp. 272° (aus Pyridin); Ausb. 80 % d. Th.

$C_{30}H_{24}O$ (400.5) Ber. C 89.97 H 6.04 Gef. C 89.98 H 6.26

1 g des *Desoxybenzoin*s wird mit 1 g feingepulvertem *Aluminiumisopropylat* gut verrieben und in der Hülse eines Sublimationsapparates langsam auf 180–200° erhitzt. Unter Abdestillieren von *Aceton* und wenig Isopropylalkohol tritt Reduktion ein. Danach erhöht man zur Dehydratisierung des entstandenen Carbinols die Temp. 1 Stde. auf 270–280° und sublimiert den *Kohlenwasserstoff* bei 260°/1 Torr ab. Intensiv gelbe Kristallschuppen vom Schmp. 330° (aus Xylol); Ausb. 75 % d. Th.

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.37 H 6.48

b) *Durch Grignard-Reaktion*:

Stilben-dialdehyd-(4.4'): 2 g *4.4'-Dimethyl-stilben* werden in 200 ccm Chloroform gelöst, mit 5 g staubtrockenem *N-Brom-succinimid* und 30 mg frischbereitetem *Dibenzoylperoxyd* versetzt und 6–8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Succinimids wird die Reaktionslösung mehrmals mit Wasser geschüttelt und die mit Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung auf 30 ccm eingeeengt. Beim Erkalten scheidet sich *4.4'-Bis-brommethyl-stilben* in farbl. Kristallen ab. Glänzende Blättchen vom Schmp. 192–193° (mehrmals aus absol. Benzol/Petroläther); Ausb. 30 % d. Th.

$C_{16}H_{14}Br_2$ (366.1) Ber. C 52.49 H 3.86 Br 43.66 Gef. C 52.60 H 3.85 Br 43.60

Zur Darstellung des *Urotropin-Adduktes* versetzt man die Chloroformlösung des *Bis-brommethyl-stilbens* mit 2.3 g *Urotropin* in 100 ccm Chloroform und läßt die Mischung mehrere Stdn. auf einem warmen Wasserbad stehen. Die abgeschiedenen Kristalle der diquartären Verbindung werden nach 1 tägigem Stehenlassen abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Zur Spaltung wird das *Urotropin-Salz* spatelweise in heißer 50-proz. Essigsäure gelöst und 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisiert der *Dialdehyd* in blaßgelben Nadelchen aus. Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 169–170° (aus Essigsäure oder Äthanol); Ausb. 26 % d. Th.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.32 H 5.12 Gef. C 81.47 H 5.04

Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]: Tiefrotes Kristallpulver aus Nitrobenzol; sintert ab 330°.

$C_{28}H_{20}N_8O_8$ (596.5) Ber. N 18.79 Gef. N 18.73

Einer aus 2 g Magnesium und 10.7 g *Benzylchlorid* in 25 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung wird nach dem Abdestillieren des Äthers und Aufnahme des Rückstands mit 50 ccm Benzol unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 2 g *Stilben-dialdehyd-(4.4')* in 300 ccm Benzol zugesetzt. Ein gelber, flockiger Niederschlag scheidet sich sofort aus. Unter Kühlen wird mit Wasser und Eisessig zersetzt, die benzolische Schicht mit Wasser und verd. Ammo-

niak gewaschen, zur Entfernung von Resten des Aldehyds mit gesättigter Natriumhydrogensulfid-Lösung geschüttelt und schließlich Benzol und Nebenprodukte mit Wasserdampf abdestilliert. Das zurückbleibende *Carbinol* erhält man aus Petroläther als feinkristallines, gelbes Pulver, das sich ab 100° zersetzt. Durch Dehydratisierung und Sublimation erhält man 40 % d. Th. *I* ($n = 3$) vom Schmp. 330°.

c) *Durch Perkin-Kondensation*: 1.75 g *4-Styryl-phenylessigsäure* werden mit 0.75 g Triäthylamin in das Salz übergeführt und mit 2 g *Stilben-aldehyd-(4)* und 10 g Acetanhydrid unter Rückfluß 20 Stdn. auf 140° erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt mit verd. Natriumcarbonatlösung gekocht, mit Xylol extrahiert und schließlich mehrfach aus Eisessig oder Dioxan umkristallisiert. Man erhält 35 % d. Th. *4.4'-Distyryl-stilben- α -carbon-säure* als intensiv gelbes Kristallpulver vom Schmp. 238°.

$C_{31}H_{24}O_2$ (428.5) Ber. C 86.89 H 5.65 Gef. C 86.57 H 5.96

Zur Decarboxylierung wird die Säure 2 Stdn. auf 270° erhitzt und der entstandene Kohlenwasserstoff anschließend bei 270°/0.1 Torr absublimiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol erhält man *I* ($n = 3$) in zitronengelben Blättchen vom Schmp. 328–332°; Ausb. 25 % d. Th.

4.4'-Bis-[4-methyl-styryl]-stilben (VII): Eine aus 2.5 g Magnesium und 14 g *p-Xylylchlorid* in 80 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung wird nach dem Abdestillieren des Äthers in 100 ccm Xylol aufgenommen und mit einer Lösung von 2 g *Stilben-dialdehyd-(4.4')* in 300 ccm Xylol unter Rühren und Kühlen umgesetzt. Das ausgefallene gelbe Produkt wird mit Wasser und Eisessig zersetzt. Die Xylollösung wird auf 100 ccm eingengt und nach Zusatz einiger Jodkörnchen zur Dehydratisierung 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur Reinigung wird das gelbbraune Rohprodukt bei 270°/0.1 Torr sublimiert und anschließend aus Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält *VII* in chromgelben Blättchen mit gelbgrüner Fluoreszenz; Schmp. 352° (Zers.). Die Xylollösung von *VII* fluoresziert intensiv blau.

$C_{32}H_{28}$ (412.5) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.05 H 6.67

4-Styryl-4'-[4-styryl-styryl]-stilben (I, $n = 4$)

1-Styryl-4-[4-formyl-styryl]-benzol: 3 g *IV* werden in 300 ccm Chloroform in der Siedehitze gelöst, mit 2 g staubtrockenem *N-Brom-succinimid* und 300 mg *Dibenzoylperoxyd* versetzt und 4–5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird vom nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff und Succinimid abfiltriert und auf 50 ccm eingengt. Beim Erkalten kristallisiert das bromierte Produkt in Form gelbgrüner Blättchen aus. Nach Umkristallisieren aus Xylol erhält man *1-Styryl-4-[4-brommethyl-styryl]-benzol* in glänzenden gelbgrünen Nadelchen vom Schmp. 239–241°; Ausb. 35 % d. Th.

$C_{23}H_{19}Br$ (375.3) Ber. C 73.60 H 5.10 Br 21.29 Gef. C 73.39 H 5.39 Br 21.10

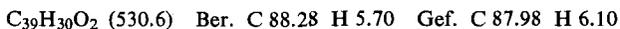
Die heiße Chloroformlösung von 3 g vorstehender Verbindung wird mit einer Lösung von 5 g *Urotropin* und 50 ccm Chloroform versetzt und einige Stdn. auf dem Wasserbad stehen gelassen. Die Urotropin-Anlagerungsverbindung fällt in gelblichen Schüppchen aus und wird nach dem Absaugen an der Luft getrocknet. Zur Spaltung wird sie in 100 ccm Eisessig gelöst, bis zur Trübung mit Wasser versetzt und 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisiert der *Aldehyd* in gelben winzigen Kristallen aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 264°; Ausb. 32 % d. Th.

$C_{23}H_{18}O$ (310.4) Ber. C 88.99 H 5.84 Gef. C 88.58 H 6.19

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Tiefrote Kristalle vom Zers.-P. > 300° (aus Pyridin).

$C_{29}H_{22}N_4O_4$ (490.5) Ber. N 11.37 Gef. N 11.15

1 g 4-Styryl-phenylelessigsäure wird mit 400 mg Triäthylamin übergossen und mit 1 g 1-Styryl-4-[4-formyl-styryl]-benzol und 12 g Acetanhydrid 25 Std. unter Rückfluß auf 145–150° erhitzt. Schon während der Reaktion beginnt die entstandene Säure auszufallen. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, mit Natriumcarbonatlösung gekocht, mit Äther und Xylol extrahiert und schließlich mehrfach aus Dioxan und Eisessig umkristallisiert. Man erhält die Säure als gelbes bis braungelbes Kristallpulver vom Schmp. 296° (Zers.). Ausb. 30 % d. Th. Sie zeigt am Tageslicht gelbgrüne Fluoreszenz.



Zur Decarboxylierung werden 0.5 g der Säure 1 Stde. auf 280–300° erhitzt und der entstandene Kohlenwasserstoff bei 290°/0.1 Torr absublimiert. Das orangerote bis himbeerrote Sublimat wird noch mehrmals aus Nitrobenzol bzw. größeren Mengen Xylol umkristallisiert. Man erhält I ($n = 4$) in winzigen gelborangefarbenen Schüppchen, die ab 348° sintern und sich oberhalb von 355° zersetzen. Ausb. 20 % d. Th. Die Lösungen fluoreszieren intensiv blaugrün, die feste Substanz gelborange.

GÜNTHER DREFAHL und GERHARD PLÖTNER

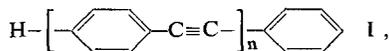
Untersuchungen über Stilbene, XIX

Polyphenyl-polyine

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 5. März 1958)

Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungsklasse werden beschrieben und die Ergebnisse ihrer UV-spektroskopischen Untersuchung diskutiert.

Das erste Glied einer Reihe von Verbindungen des Typs



das Tolan, wurde 1868 von H. SCHWANERT und H. LIMPRICHT²⁾ durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Stilbendibromid mit alkoholischer Kalilauge dargestellt. Der Verbindung kommt seit einigen Jahren auf Grund ihrer Verwendbarkeit als Fluoreszenzstoff für Szintillationszähler besondere Bedeutung zu.

Zur Darstellung höherer Tolanverbindungen wurden in Anlehnung an die erste Vorschrift für das Tolan die entsprechenden Stilbenverbindungen in die Polybromide übergeführt und aus diesen durch Bromwasserstoffabspaltung die Polyphenyl-polyine erhalten. Durch Verwendung einer 30–40-proz. n-butanolischen Kalilauge

¹⁾ XVIII. Mitteil.: G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1274 [1958], vorstehend.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **145**, 347 [1868].