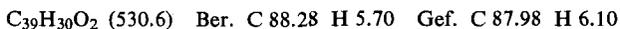


1 g 4-Styryl-phenylelessigsäure wird mit 400 mg Triäthylamin übergossen und mit 1 g 1-Styryl-4-[4-formyl-styryl]-benzol und 12 g Acetanhydrid 25 Stdn. unter Rückfluß auf 145–150° erhitzt. Schon während der Reaktion beginnt die entstandene Säure auszufallen. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung 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

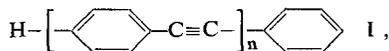
### Untersuchungen über Stilbene, XIX

#### 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

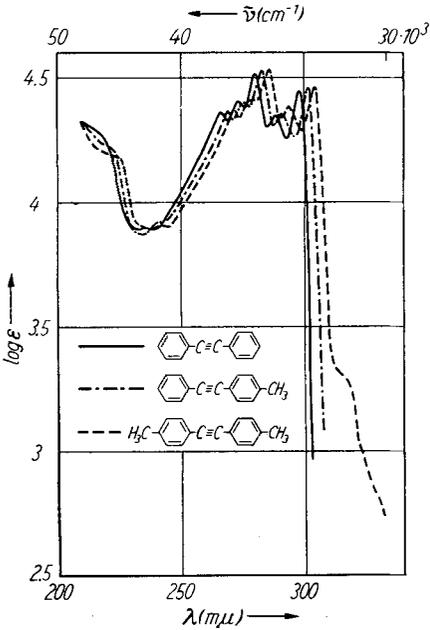


das Tolan, wurde 1868 von H. SCHWANERT und H. LIMPRICHT<sup>2)</sup> durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Stilbendibromid mit alkoholischer Kalilauge dargestellt. Der Verbindung kommt seit einigen Jahren auf Grund ihrer Verwendbarkeit als Fluoreszenzstoff für Szintillationszähler besondere Bedeutung zu.

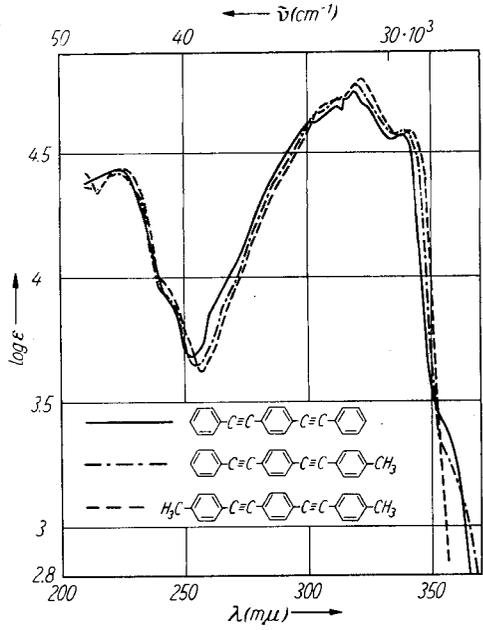
Zur Darstellung höherer Tolanverbindungen wurden in Anlehnung an die erste Vorschrift für das Tolan die entsprechenden Stilbenverbindungen in die Polybromide übergeführt und aus diesen durch Bromwasserstoffabspaltung die Polyphenyl-polyine erhalten. Durch Verwendung einer 30–40-proz. n-butanolischen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

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

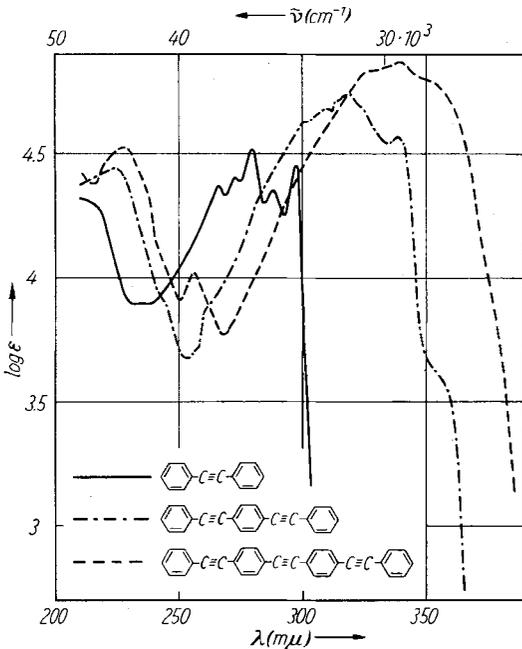
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **145**, 347 [1868].



Abbild. 1. UV-Spektren von  
 — Tolan (I,  $n = 1$ ),  
 - · - · 4-Methyl-tolan (II) und  
 - - - 4,4'-Dimethyl-tolan (III)  
 in Hexan



Abbild. 2. UV-Spektren von  
 — 1,4-Bis-phenäthynyl-benzol (I,  $n = 2$ )  
 - · - · 1-Phenäthynyl-4-[*p*-tolyl-äthynyl]-  
 benzol (IV) und  
 - - - 1,4-Bis-[*p*-tolyl-äthynyl]-benzol (V)  
 in Hexan



Abbild. 3. UV-Spektren von  
 — Tolan (I,  $n = 1$ ),  
 - · - · 1,4-Bis-phenäthynyl-  
 benzol (I,  $n = 2$ ) und  
 - - - 4,4'-Bis-phenäthynyl-  
 tolan (I,  $n = 3$ )

in 5–8fachem Überschuß erzielt man gute Ausbeuten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren empfiehlt sich für die Reinigung der höheren Glieder eine Vakuumsublimation. Die Substanzen kristallisieren gut und sind auch oberhalb ihres Schmelzpunktes beständig.

Die folgende Tabelle faßt die Eigenschaften der nun bekannten Tolankohlenwasserstoffe kurz zusammen:

Übersicht über die dargestellten Polyphenyl-polyine

	Verbindung	Farbe	Schmp.	Fluoreszenz	
				in fest. Zust.	in Lösung
I (n = 1)	$C_6H_5 \cdot C : C \cdot C_6H_5$ Tolan	farblos	60°	violett	s. schwach violett
II	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_5$ 4-Methyl-tolan	farblos	79°	blau-violett	schwach violett
III	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ 4,4'-Dimethyl-tolan	farblos	136°	blau-violett	schwach violett
I (n = 2)	$C_6H_5 \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_2 \cdot H$ 1,4-Bis-phenäthynyl-benzol	farblos	184°	intensiv blau	blau-violett
IV	$C_6H_5 \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH_3$ 1-Phenäthynyl-4-[p-tolyl-äthynyl]-benzol	farblos	174°	intensiv blau	blau-violett
V	$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_2 \cdot CH_3$ 1,4-Bis-[p-tolyl-äthynyl]-benzol	farblos	216°	intensiv blau	blau-violett
I (n = 3)	$C_6H_5 \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_3 \cdot H$ 4,4'-Bis-phenäthynyl-tolan	blaß grün	278°	intensiv hellgrün	intensiv blau

Von diesen Tolankohlenwasserstoffen wurden die UV-Absorptionsspektren in Hexan mit dem „Uvispek“-Spektralphotometer (Fa. HILGER AND WATTS, London) aufgenommen (s. Abbild. 1–3).

Bei der Betrachtung der Spektren der „Polytolane“ I erkennt man mit Zunahme der Anzahl Glieder  $-[C \equiv C - C_6H_4]-$  eine deutliche Konvergenz der bathochromen Verschiebung:

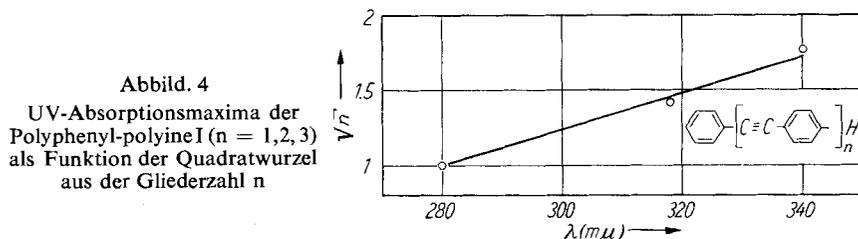
I (n = 1) → I (n = 2) bathochrome Verschiebung 385 Å

I (n = 2) → I (n = 3) bathochrome Verschiebung 220 Å

Wie weit die für viele homologe Reihen konjugierter Verbindungen (Polyene, Polyine usw.) gültige Beziehung

$$\lambda_{\max} = A \sqrt{n} + B \quad (A, B = \text{konst.})$$

erfüllt wird, kann wegen der kleinen Gliederzahl noch nicht exakt beantwortet werden. In Abbild. 4 ist  $\lambda_{\max}$  von I (n = 1), I (n = 2) und I (n = 3) gegen die Quadratwurzel der Anzahl Glieder (n = 1, 2, 3) aufgetragen.



Die bei Tolan und seinen Methylderivaten recht anschauliche Schwingungsstruktur der UV-Spektren ist beim Dimeren I ( $n = 2$ ) und seinen Methylderivaten noch angedeutet und beim Trimeren I ( $n = 3$ ) vollständig verwaschen. Vom Tolan ausgehend, das sich durch einen starren und ebenen Bau auszeichnet, der für das Auftreten von Schwingungsstruktur maßgebend ist, nimmt mit wachsender Länge des Moleküls die für die Anregung der Torsionsschwingungen von Molekülteilen nötige Energie ab. Der im Vergleich zu den Diphenyl-polyinen erfolgte Einbau von schweren Benzolkernen in das konjugierte System erhöht dessen Trägheitsmoment und führt gleichfalls zu einer erleichterten Anregbarkeit von Torsionsschwingungen. Durch genügend große Verdrehung aus der ebenen Lage kann die Konjugation zwischen Molekülteilen aufgehoben werden. Die Teile absorbieren unabhängig voneinander, so daß es im angeregten Zustand zu einer Überlagerung verschiedener Elektronenanregungszustände kommt, die eine Verschmierung der Schwingungsstruktur zur Folge hat. Die bei den Diphenyl-polyinen und bei den Diphenyl-polyenen beobachtete Zunahme der Schwingungsstruktur mit Verlängerung der konjugierten Polyenkette beruht nach KORTÜM<sup>3)</sup> darauf, daß die Bindungsverhältnisse immer mehr verwaschen werden und die Einfachbindungen einen wachsenden Betrag an Doppelbindungscharakter annehmen. Dies zwingt das Molekül mehr in die „Nullage“ (Ebene) und erschwert die Anregbarkeit von Torsionsschwingungen.

Diese Betrachtungen machen auch die rasche Farbvertiefung in der Reihe der Diphenyl-polyene im Vergleich zu den Polyphenyl-polyenen verständlich. Der starre und koplanare Bau ermöglicht die Ausbildung mesomerer Strukturen über das gesamte konjugierte System. Die Unterbrechung der Polyenkette durch eingebaute Benzolringe verhindert die Bildung derartiger „quasi“-Doppelbindungen, d. h., die  $\pi$ -Elektronen sind nicht so weit delocalisiert wie bei den Diphenyl-polyenen. Die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand ist also größer.

Im Zusammenhang mit den Polyphenyl-polyinen ist noch zu erwähnen, daß die  $\pi$ -Elektronen der Dreifachbindung wesentlich fester gebunden sind als die der Doppelbindung, wie aus physikalischen Messungen<sup>4)</sup> und Substitutionsversuchen<sup>5)</sup> hervorgeht. Diese Einschränkung der Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen durch die um 15 % erhöhte Bindungsenergie erschwert die Ausbildung mesomerer Strukturen zusätzlich. Es ist daher nicht verwunderlich, daß erst das Trimere I ( $n = 3$ ) blaßgrüne Farbe zeigt. Das von R. KUHN und CH. GRUNDMANN<sup>6)</sup> für Diphenyl-polyene gefundene Farbäquivalent eines konjugierten Phenylrestes zu  $1\frac{1}{2}$  konjugierten Äthylenbindungen kann deshalb bei den Polyphenyl-polyenen und Polyphenyl-polyinen nicht zutreffen.

3) G. KORTÜM und G. DRESEN, Chem. Ber. **84**, 182 [1951].

4) A. WALSH, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **2**, 73 [1948].

5) F. BOHLMANN, H. SINN, J. POLITT und E. INHOFFEN, Chem. Ber. **89**, 1284 [1956].

6) Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1318 [1937].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Darstellung der Bromide

Zur Bromierung wird die Lösung des *Stilbenkohlenwasserstoffs*, je nach Löslichkeit in Chloroform oder Nitrobenzol, unter Rühren und mäßiger Kühlung mit einem Überschuß an *Brom* versetzt. Nach wenigen Min. fällt das *Bromid* unter Farbaufhellung und Erwärmung der Lösung in winzigen farbl. Schuppen aus. Es wird abgesaugt, mit Chloroform bromfrei gewaschen und getrocknet. Die Umkristallisation erfolgt aus Eisessig, Dioxan oder Nitrobenzol.

Nach dieser Vorschrift werden folgende Bromide dargestellt:

*4-Methyl-stilbendibromid*: Durch Bromierung in Chloroform. Farbl. Nadeln vom Schmp. 206° (aus Eisessig oder Dioxan).

$C_{15}H_{14}Br_2$  (354.1) Ber. Br 45.14 Gef. Br 45.55

*1.4-Bis- $[\alpha,\beta$ -dibrom- $\beta$ -phenyl-äthyl]-benzol*: Durch Bromierung in Chloroform. Farbl. Schuppen vom Schmp. 275–276° (aus Dioxan).

$C_{22}H_{18}Br_4$  (602.0) Ber. Br 53.10 Gef. Br 53.61

*1- $[\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl-äthyl]-4- $[\alpha,\beta$ -dibrom- $\beta$ -*p*-tolyl-äthyl]-benzol*: Durch Bromierung in Chloroform. Farbl. Schuppen vom Schmp. 277° (aus Nitrobenzol).

$C_{23}H_{20}Br_4$  (616.0) Ber. Br 51.89 Gef. Br 51.50

*1.4-Bis- $[\alpha,\beta$ -dibrom- $\beta$ -*p*-tolyl-äthyl]-benzol*: Durch Bromierung in Chloroform. Farbl. Schuppen vom Schmp. 278° (aus Dioxan oder Nitrobenzol).

$C_{24}H_{22}Br_4$  (630.1) Ber. Br 50.74 Gef. Br 51.09

*4.4'-Bis- $[\alpha,\beta$ -dibrom- $\beta$ -phenyl-äthyl]- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-dibenzyl*: Durch Bromierung in Nitrobenzol. Farbl. Schuppen vom Schmp. 323° (Zers.) (aus Nitrobenzol).

$C_{30}H_{24}Br_6$  (864.0) Ber. Br 55.50 Gef. Br 55.91

### 2. Darstellung der Tolane

Die Abspaltung des Bromwasserstoffs (2, 4 oder 6 Moll. HBr pro Mol. Bromverbindung) erfolgt leicht und quantitativ durch 3–4stdg. Erhitzen der *Bromverbindung* unter Rühren mit einer 30–40-proz. *n*-butanolischen Kalilauge in 5–8fachem Überschuß auf 160–180°. Die Bromverbindung geht im Laufe der Reaktion in Lösung, während das entstehende KBr ausfällt. Die Lösung zeigt orange- bis braungelbe Farbe. Nach beendeter Reaktion gießt man die noch warme Lösung in die etwa 5fache Menge Wasser, dem zur besseren Mischung noch Äthanol zugegeben wird. Der entstehende *Tolankohlenwasserstoff* flockt aus und schwimmt in dichter Masse auf der alkalisch-wäßr. Lösung des KBr. Er wird abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Alkohol/Wasser, Chloroform, Essigester oder Xylol umkristallisiert oder i. Vak. sublimiert. Im Vergleich zu den *Stilbenkohlenwasserstoffen* zeigen die *Tolane* bessere Löslichkeit und niedrigere Schmelz- und Sublimationspunkte.

Nach dieser Vorschrift werden folgende *Tolane* dargestellt:

*Tolan (I, n = 1)*: Farbl. Tafeln vom Schmp. 60° (aus Äthanol/Wasser). Ausb. 93 % d. Th.

*4-Methyl-tolan (II)*: Farbl. Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 78–79° (aus Äthanol). Ausb. 90 % d. Th.

$C_{15}H_{12}$  (192.2) Ber. C 93.72 H 6.28 Gef. C 93.49 H 6.40

*4,4'-Dimethyl-tolan (III)*: Farbl. Nadeln vom Schmp. 136° (aus Äthanol). Ausb. 90 % d. Th.

*1,4-Bis-phenäthynyl-benzol (I, n = 2)*: Durch HBr-Abspaltung aus *1,4-Bis-( $\alpha,\beta$ -dibrom- $\beta$ -phenyl-äthyl)-benzol*. Reinigung durch mehrmalige Umkristallisation aus Essigester und anschließende Sublimation bei 250°/12 Torr. Farbl., bläulich schillernde Blättchen vom Schmp. 184–186° (aus Essigester). Ausb. 90 % d. Th. *I* ( $n = 2$ ) ist lösl. in Äther, Aceton, Benzol, Xylol,  $\text{CHCl}_3$ , schwer lösl. in Äthanol und Eisessig.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$  (278.3) Ber. C 94.93 H 5.07 Gef. C 95.02 H 5.30

*1-Phenäthynyl-4-[p-tolyl-äthynyl]-benzol (IV)*: Durch HBr-Abspaltung aus *1-( $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -phenyl-äthyl)-4-( $\alpha,\beta$ -dibrom- $\beta$ -p-tolyl-äthyl)-benzol*. Reinigung durch Umkristallisieren aus Essigester und Sublimation bei 250°/12 Torr. Farbl., bläulich schillernde Blättchen vom Schmp. 173–174° (aus Essigester). Die Löslichkeit entspricht der von *I* ( $n = 2$ ). Ausb. 90 % d. Th.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}$  (292.4) Ber. C 94.48 H 5.52 Gef. C 93.90 H 5.50

*1,4-Bis-(p-tolyl-äthynyl)-benzol (V)*: Durch HBr-Abspaltung aus *1,4-Bis-( $\alpha,\beta$ -dibrom- $\beta$ -p-tolyl-äthyl)-benzol*. Reinigung und Löslichkeitsverhältnisse wie bei *I* ( $n = 2$ ). Farbl. winzige Nadelchen vom Schmp. 215–216° (aus Essigester). Ausb. 85 % d. Th.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$  (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 94.43 H 5.75

*4,4'-Bis-phenäthynyl-tolan (I, n = 3)*: Durch HBr-Abspaltung aus *4,4'-Bis-( $\alpha,\beta$ -dibrom- $\beta$ -phenyl-äthyl)- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-dibenzyl*. Zur Reinigung wird das gelbgrüne Rohprodukt mehrmals aus Xylol umkristallisiert und bei 220°/1 Torr sublimiert. Blaß gelbgrüne Nadelbüschel vom Schmp. 276–278°. Ausb. 85 % d. Th. *I* ( $n = 3$ ) ist lösl. in siedendem Xylol, Nitrobenzol, Dioxan, wenig lösl. in  $\text{CHCl}_3$ , Hexan, Eisessig, unlösl. in Wasser.

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}$  (378.4) Ber. C 95.20 H 4.80 Gef. C 94.79 H 5.17

## GÜNTHER DREFAHL und GERHARD PLÖTNER

Untersuchungen über Stilbene, XX<sup>1)</sup>

### Polyphenyl-polybutadiene

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.

Der Grundkörper einer Reihe von Verbindungen mit gleichartigem Bauprinzip, das 1,4-Diphenyl-butadien (*I*,  $n = 1$ ),



wurde bereits 1885 von O. REBUFFAT<sup>2)</sup> durch Kondensation von Phenylessigsäure mit Zimtaldehyd und Decarboxylierung durch Destillation in geringer Ausbeute erhalten.

<sup>1)</sup> XIX. Mittel.: G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1280 [1958], vorstehend.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. **15**, 105 [1885]; **20**, 154 [1890].