

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, 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 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, XX¹⁾

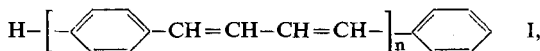
Polyphenyl-polybutadiene

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. REBUFFAT²⁾ durch Kondensation von Phenylessigsäure mit Zimtaldehyd und Decarboxylierung durch Destillation in geringer Ausbeute erhalten.

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

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

Durch Zusatz von Bleioxyd verläuft die Decarboxylierung wesentlich leichter, und R. KUHN und A. WINTERSTEIN³⁾ steigerten so die Ausbeute auf 35%. Auch die *cis-trans*-Form und die *cis-cis*-Verbindung⁴⁾ konnten durch partielle Reduktion der entsprechenden Acetylenverbindungen unter Lichtabschluß erhalten werden. Alle diese Verbindungen beanspruchen ein besonderes Interesse auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften und der aus den spektroskopischen Untersuchungen abzuleitenden Aussagen über die Bindungsverhältnisse derartiger Systeme.

Zur Erweiterung dieser Vorstellung auf langkettige, mesomeriefähige Polyphenylpolyene wurden 1,4-Bis-[4-phenyl-butadienyl]-benzol (I, $n = 2$) und 1,4-Bis-[4-(4-phenyl-butadienyl)-phenyl]-butadien (I, $n = 3$) dargestellt und UV-spektroskopisch untersucht.

I, $n = 2$, wurde bereits von A. LÜTTRINGHAUS und G. SCHILL⁵⁾ durch Kondensation von Phenyllessigsäure mit *p*-Phenyl-bis-acrolein dargestellt und in einem Vortrag erwähnt. In guter Ausbeute erhält man die Verbindung durch Kondensation von Zimtaldehyd mit *p*-Phenyl-diessigsäure in Acetanhydrid bei Gegenwart von Bleioxyd in Form intensiv chromgelber Blättchen mit auffälligem Oberflächenglanz.

Zur Darstellung von I, $n = 3$, wurde zunächst durch Kondensation von *p*-Tolyl-essigsäure mit Zimtaldehyd unter gleichzeitiger Decarboxylierung 1-Phenyl-4-*p*-tolyl-butadien dargestellt und analog der Darstellung des Stilben-aldehyds-(4)⁶⁾ über die Brommethylverbindung nach SOMMELET in das 1-Phenyl-4-[4-formyl-phenyl]-butadien übergeführt. Der gelbliche Aldehyd wurde unter den üblichen Bedingungen mit Bernsteinsäure bei gleichzeitiger Decarboxylierung zum orangefarbenen I, $n = 3$, umgesetzt. Zur Reinigung mußte die Verbindung zweimal im Vakuum sublimiert werden.

UV-SPEKTREN

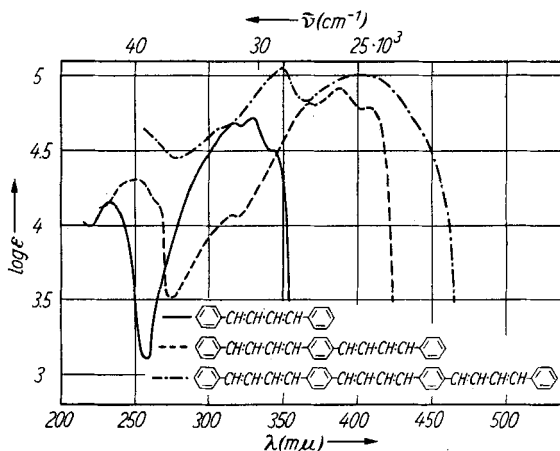
Bei einer Betrachtung der UV-Spektren (s. Abbild. 1 und 2) fällt insbesondere die geringe Wellenlängenverschiebung der Hauptbande mit wachsender Kettenlänge des konjugierten Systems auf. So gleicht das 1,4-Bis-[4-phenyl-butadienyl]-benzol (I, $n = 2$) sehr dem 1,8-Diphenyl-octatetraen trotz konjugiert eingebautem Benzolring. Die drei Maxima des Diphenyloctatetraens (404, 384, 363 $m\mu$) sind im Bis-phenylbutadienylbenzol lediglich um 7 $m\mu$ bathochrom verschoben. Kurvenform und Extinktion sind nahezu gleich. Der kleine „peak“ bei 317 $m\mu$ veranlaßt zu der Annahme, daß die Substanz nicht vollständig in der *trans*-Form vorliegt, sondern auch *cis*-Konfigurationen mit enthält. Dies bestätigt sich durch das Anwachsen dieses „peak“ bei Belichtung hochverdünnter Lösungen in Pyridin (10^{-5} Mol/l) durch mehrstündiges Stehenlassen im diffusen Tageslicht. Die nach 6 und 9 stdg. Belichtung aufgenommenen Kurven zeigen eine Abnahme der Extinktion der Hauptbande (rechts vom isosbestischen Punkt) und das Anwachsen der Extinktion des „*cis*-peak“ (links vom isosbestischen Punkt) und weisen eindeutig auf eine *trans-cis*-Umlagerung hin. Bei Belichtung hoch-

³⁾ Helv. chim. Acta **11**, 103 [1928].

⁴⁾ F. STRAUS, Liebigs Ann. Chem. **342**, 254 [1905]. ⁵⁾ Angew. Chem. **69**, 137 [1957].

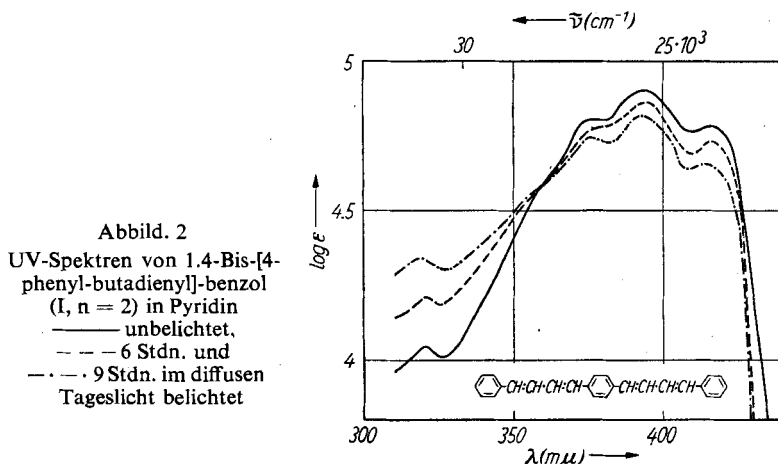
⁶⁾ G. DREFAHL und W. HARTRODT, J. prakt. Chem. [4] **276**, 124 [1957].

verdünnter Lösungen in Dekalin wurde eine derartige Umlagerung nicht beobachtet, obwohl nach Untersuchungen von A. SANDOVAL und L. ZECHMEISTER⁷⁾ am Diphenylbutadien in Hexan nach Belichtung von wenigen Minuten *trans-cis*-Umlagerung eintritt.



Abbild. 1
UV-Spektren von
— 1,4-Diphenyl-
butadien (I, n = 1)
in Hexan,
- - - 1,4-Bis-[4-phenyl-
butadienyl]-benzol
(I, n = 2)
in Dekalin und
- · - · 1,4-Bis-[4-(4-phenyl-
butadienyl)-phenyl]-
butadien (I, n = 3)
in Chloroform

Das Spektrum von I (n = 3) läßt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Normal-spektren liefernden Lösungsmitteln nicht aufnehmen. Das Spektrum der Lösung in Chloroform zeigt wenig Ähnlichkeit mit denen der niederen Glieder der Reihe. Die Feinstruktur ist weitgehend verwaschen. Das Auftreten der starken Bande bei 350 mμ



Abbild. 2
UV-Spektren von 1,4-Bis-[4-
phenylbutadienyl]-benzol
(I, n = 2) in Pyridin
— unbelichtet,
- - - 6 Stdn. und
- · - · 9 Stdn. im diffusen
Tageslicht belichtet

weist hier noch verstärkt auf anteilige *cis*-Konfiguration hin. Unterschiedlich zum Bisphenylbutadienyl-benzol haben wir hier im Zentrum des konjugierten Systems an Stelle des die Umlagerung hemmenden Benzolringes zwei gleichwertige Doppelbin-

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 553 [1947].

dungen, die zur Umlagerung fähig sind. Nimmt man *cis*-Konfiguration dieser zentralen Doppelbindungen an, so läßt die bei der Untersuchung der Photoisomerisation der Carotinoide⁸⁾ gefundene Beziehung zwischen der Lage der *cis*-Doppelbindung und der Extinktion des „*cis*-peak“ in konjugierten Systemen in diesem Falle einen besonders ausgeprägten „*cis*-peak“ erwarten.

Das Vorliegen von *cis*-Doppelbindungen erklärt auch die weit geringere Farbigkeit von I ($n = 3$) (orange-gelb) im Vergleich zum Diphenyl-dodecahexaen (braunorange), während eigentlich durch den Anteil der eingebauten Phenylreste eine weitere Rotverschiebung eintreten müßte. Die Einschränkung der Mesomerie durch Aufhebung der Planarität des Gesamtmoleküls bedingt eine relative Erhöhung der Energiedifferenzen angeregter Zustände und somit eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellenlängen. Auch die mit der Kettenlänge abnehmende Fluoreszenz findet hierdurch ihre Erklärung.

Über photoelektrische Eigenschaften sowie einen Vergleich quantenmechanischer Berechnungen mit gemessenen Werten wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.4-Bis-[4-phenyl-butadienyl]-benzol ($I, n = 2$): 20 g Acetanhydrid, 4 g *p*-Phenylendieessigsäure, 6 g Zimtaldehyd und 10 g Bleioxid werden 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Sieden tritt zunächst Gelbfärbung des Lösungsmittels ein, dann geht der Bodenkörper unter Gasentwicklung langsam in Lösung, und nach etwa 2 Stdn. fallen die ersten schillernden Blättchen des intensiv gelben Kondensationsproduktes aus. Mit Fortschreiten der Reaktion nimmt das Lösungsmittel tief braungelbe Farbe an. Der entstandene Kohlenwasserstoff scheidet sich am Rande des Kölbchens ab. Nach Abkühlung auf 40° wird er abgesaugt, mit heißem Eisessig gewaschen, mit Methanol und Äther nachgewaschen und schließlich aus Pyridin bzw. Xylol umkristallisiert. Man erhält das *Bis-phenylbutadienylbenzol* in intensiv chromgelben Blättchen, die im UV-Licht gelb fluoreszieren. Schmp. 288°, Ausb. 25% d. Th. Der Kohlenwasserstoff ist lösl. in siedendem Xylol, Pyridin, Dioxan, Chloroform. Sehr schwer lösl. in Benzol, Aceton, Äther.

$C_{26}H_{22}$ (334.4) Ber. C 93.37 H 6.63 Gef. C 93.05 H 6.69

1.4-Bis-[4-(4-phenyl-butadienyl)-phenyl]-butadien ($I, n = 3$)

1-Phenyl-4-p-tolyl-butadien: 30 g *p*-Tolylessigsäure, 27 g Zimtaldehyd, 22 g Bleioxid und 30 g Acetanhydrid werden 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Erhitzen löst sich das PbO unter Aufschäumen, und die Reaktionslösung färbt sich orangerot. Nach 4 stdg. Kochen unterbricht man die Reaktion, kühlt ab und saugt die Blättchen des ausgefallenen Kohlenwasserstoffs ab. Das Filtrat wird 2–3 Stdn. weiter erhitzt, wobei noch 2–3 g Kohlenwasserstoff anfallen. Der Niederschlag wird mit Eisessig und Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Schillernde, farbl. Blättchen mit blauvioletter Fluoreszenz. Schmp. 159–160°; Ausb. 35% d. Th.

$C_{17}H_{16}$ (220.3) Ber. C 92.68 H 7.32 Gef. C 92.83 H 7.37

1-Phenyl-4-[4-formyl-phenyl]-butadien: 42 g *1-Phenyl-4-p-tolyl-butadien* werden in 800 ccm CCl_4 in der Hitze gelöst, mit 35 g gut getrocknetem *N-Brom-succinimid* und 0.5 g *Benzoyl-*

⁸⁾ L. ZECHMEISTER und A. POLGÁR, J. Amer. chem. Soc. 66, 137 [1944].

peroxyd versetzt und 5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird die filtrierte heiße CCl_4 -Lösung mit einer Lösung von 100 g *Urotropin* in 300 ccm Chloroform versetzt und kräftig geschüttelt. Nach wenigen Min. fällt das gelbweiße *Urotropin-Salz* feinkristallin aus. Aus Äthanol umkristallisiert, erhält man es als blaßgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 220° (Zers.).

Das Urotropin-Salz wird in 300 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und der siedenden Lösung soviel Wasser zugesetzt, bis eine leichte Trübung bleibt. Nun wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der entstehende *Aldehyd* fällt teilweise schon während der Reaktion aus der siedenden Lösung aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig und Äthanol erhält man ihn in blaßgelben Nadelchen vom Schmp. $155-156^\circ$; Ausb. 45% d. Th.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ (234.3) Ber. C 87.14 H 6.03 Gef. C 87.20 H 6.33

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Durch Zusammengeben einer heißen alkoholischen Lösung des *Aldehyds* und einer überschüss. Menge alkoholisch-salzsaurer *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung erhält man das *Dinitrophenylhydrazon* als voluminösen, tiefroten Niederschlag. Aus Pyridin kristallisiert diese Verbindung in purpurfarbenen, winzigen Schuppen mit braungelbem Oberflächenglanz. Schmp. $292-293^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ (414.4) Ber. N 13.52 Gef. N 13.18

2.6 g des vorstehenden *Aldehyds*, 0.6 g *Bernsteinsäure*, 1.2 g Bleioxyd und 2.5 ccm Acetanhydrid werden unter Rückfluß langsam bis zum Sieden erhitzt und 3-4 Stdn. weitergekocht. Der Bodenkörper löst sich zum Teil unter Aufschäumen, der Rest erst nach längerem Kochen. Die Lösung nimmt hierbei tief braunrote Farbe an. Nach $1/2$ stdg. Erhitzen scheiden sich schon die ersten Flitter des orangefarbenen Kondensationsproduktes aus und setzen sich im Laufe der Reaktion mehr und mehr am Rande des Reaktionsgefäßes ab. Nach etwa 3 Stdn. ist die Reaktionsflüssigkeit nahezu verschwunden und das Kölbchen mit dem orangefarbenen *Kohlenwasserstoff I* ($n = 3$) angefüllt. Er wird heiß abgesaugt, mit heißem Acetanhydrid, siedendem Eisessig und schließlich mit Methanol und Äther nachgewaschen. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln selbst in der Siedehitze unlösl., so daß seine Reinigung nur durch Sublimation bei $290-300^\circ/0.01$ Torr möglich ist. Schmp. $355-356^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}$ (462.6) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.82 H 6.53