

Ähnlich wurde die *Umlagerung des exo-cis-Anhydrids VIII in die trans-Säure IX* durchgeführt. Die erhaltene Säure erwies sich durch Schmp. und Misch-Schmp. mit IX identisch. Dasselbe gilt für den *Dimethylester*, Schmp. 74°.

$C_{16}H_{18}O_4$ (274.2) Ber. C 70.04 H 6.62 Gef. C 69.77 H 6.84

Anhydrid IIIB wurde nach TAKEDA und Mitarb.^{5,6)} aus dem β -Naphthol-Maleinsäureanhydrid-Addukt durch CLEMMENSEN-Reduktion gewonnen; Schmp. 197°.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.93 H 5.25

Der Misch-Schmp. mit IIIC zeigte eine erhebliche Depression.

Die *Umlagerung in die trans-Säure IX* wurde, wie oben angegeben, durchgeführt.

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.2) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.15 H 5.85

Der Misch-Schmp. mit aus IIIC gewonnener *trans-Säure IX* zeigte keine Depression.

GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER, WALTER HARTRODT und ROLF KÜHMSTEDT

Untersuchungen über Stilbene, XXXVIII¹⁾

1.4-Diaryl-butadiene und 1.1-Diphenyl-4-aryl-butadiene

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 24. März 1960)

Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungsklassen werden beschrieben
und die Ergebnisse der UV-spektroskopischen Untersuchung diskutiert.

Die leicht darstellbaren 1.4-Diaryl-butadiene beanspruchen in letzter Zeit wegen ihrer intensiven Fluoreszenz und ihrer Verwendbarkeit als Szintillatorsubstanzen besonderes Interesse. Eine Auswahl dieser Kohlenwasserstoffe, sowohl symmetrische wie auch unsymmetrische, sind bereits von Y. HIRSHBERG, E. BERGMANN und F. BERGMANN²⁾, sowie von S. ISRAELASHVILI, Y. GOTTLIEB, M. IMBER und A. HABAS³⁾ synthetisiert und spektroskopisch untersucht worden. Auch die Fluoreszenzspektren wurden von einer Reihe der Verbindungen aufgenommen²⁾. Bei unserer Suche nach fluoreszierenden Substanzen der Butadien-Reihe wurde speziell in den 1.1-Diphenyl-4-aryl-butadienen eine Substanzklasse gefunden, die sich durch gute Löslichkeit, bedingt durch den unsymmetrischen Bau, und intensive Fluoreszenz auszeichnet.

Zur Darstellung der 1.4-Diaryl-butadiene eignet sich neben der Kondensation nach R. KUHN und A. WINTERSTEIN⁴⁾ besonders die WITTIG-Reaktion⁵⁾. Nach der ersten Methode erhält man diese Kohlenwasserstoffe entweder durch Kondensation von β -Aryl-acroleinen mit Arylessigsäuren oder durch Kondensation von 2 Moll.

¹⁾ XXXVII. Mittel.: G. DREFAHL und H. ROGASCH, J. prakt. Chem. [4] 1960, im Druck.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 5117, 5120 [1950]. ³⁾ J. org. Chemistry **16**, 1519 [1951].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **11**, 87 [1928]. ⁵⁾ U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 262 [1959].

eines aromatischen Aldehyds mit Bernsteinsäure in Gegenwart von Bleioxyd und Acetanhydrid. Während Benzaldehyd so nur sehr geringe Ausbeuten an 1.4-Diphenylbutadien liefert, bewirkt schon die Hyperkonjugation der Methylgruppe im *p*-Toluylaldehyd eine erhöhte Reaktionsfähigkeit. Gleichen Einfluß auf die Kondensationsfreudigkeit der Carbonylgruppe übt die *p*-Substitution des Benzaldehyds mit Phenyl- und Styryl-Resten aus, was sich besonders bei der Darstellung des 1.4-Bis-[4-styrylphenyl]-butadiens in erheblicher Ausbeuteerhöhung zu erkennen gibt. Im Gegensatz dazu erschwert der elektrophile Charakter der Dreifachbindung im Tolanaldehyd-(4) die Reaktion mit Bernsteinsäure.

Durch Umsetzung von aromatischen Aldehyden mit Triphenylcinnamylphosphoniumbromid⁶⁾ und Lithiumäthylat in absol. äthanol. Lösung nach WITTIG erhält man unsymmetrische 1.4-Diarylbutadiene in 60–70-proz. Ausbeute. Die Synthese von symmetrischen Diarylbutadienen nach dieser Methode ist wegen der leichten Spaltung des bifunktionellen Ylens nicht möglich⁵⁾. Jedoch gelingt umgekehrt die Umsetzung von Triphenylarylmethylphosphoniumhalogeniden mit Glyoxal und Lithiumäthylat zu symmetrischen Diarylbutadienen.

Das 1-Phenyl-4-[4-styrylphenyl]-butadien ist bereits 1947 von P. L'ECUYER und F. TURCOTTE⁷⁾ nach der MEERWEIN-BÜCHNER-Methode dargestellt und von J. DALE⁸⁾ spektroskopisch untersucht worden. In größerer Reinheit und wesentlich besserer Ausbeute erhielten wir diese Verbindung sowohl nach der WITTIG-Reaktion mit Stilbenaldehyd-(4) als auch durch GRIGNARD-Reaktion des 1-Phenyl-4-[4-formylphenyl]-butadiens⁹⁾ mit Benzylmagnesiumchlorid und anschließende Dehydratisierung des Carbinols nach der Jod-Xylol-Methode. Analog den 1.4-Diarylbutadienen sind die 1.1-Diphenyl-4-arylbutadiene entweder nach R. KUHN und A. WINTERSTEIN⁴⁾ durch Kondensation von β,β -Diphenylacrolein und entsprechenden Arylessigsäuren in Gegenwart von Bleioxyd und Acetanhydrid leicht zugänglich, wobei bessere Ausbeuten als bei den analogen Kondensationen mit Zimtaldehyd erzielt werden, oder durch Umsetzung aromatischer Aldehyde mit Triphenyl-[3.3-diphenylallyl]-phosphoniumbromid und Lithiumäthylat in 60–70-proz. Ausbeuten zu erhalten. Die Wahl der Methode richtet sich nach den Darstellungsmöglichkeiten der Aldehyde und Arylessigsäuren.

Das 1.1.4-Triphenylbutadien, der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, wurde von H. STAUDINGER¹⁰⁾ aus Zimtaldehyd und Diphenylketen erhalten, von F. BERGMANN, S. ISRAELASHVILI und D. GOTTLIEB¹¹⁾ nach KUHN und WINTERSTEIN synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Die besten Ausbeuten liefert jedoch die Carbonyl-Olefinierung nach WITTIG.

In Übereinstimmung mit früheren Befunden¹²⁾ an Fulvenen zeigt das 1.1-Diphenyl-4.4-biphenylenbutadien im Gegensatz zu den strukturell nahestehenden Verbindungen keine Fluoreszenz.

6) K. FRIEDRICH und H. G. HENNING, Chem. Ber. **92**, 2756 [1959].

7) Canad. J. Res., Sect. B **25**, 575 [1947]. 8) Acta chem. scand. **11**, 971 [1957].

9) G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1285 [1958].

10) Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 4258 [1909].

11) J. chem. Soc. [London] **1952**, 2522.

12) G. DREFAHL, K. PONSOLD und E. GERLACH, Chem. Ber. **93**, 481 [1960].

Übersicht über die dargestellten 1,4-Diaryl-butadiene

	-butadien	Farbe	Schmp. °C	Fluoreszenz in fest. Zust. in Xylol	
I	1,4-Di- <i>p</i> -tolyl-	farblos	205	blauviolett	blauviolett
II	1,4-Bis-[biphenyl-(4)]-	gelbgrün	291—292	intensiv hellgrün	intensiv blau
III	1,4-Bis-[4-styryl-phenyl]-	chromgelb	331—333	gelb	intensiv blau
IV	1,4-Bis-[4-phenäthynyl-phenyl]-	gelb	279—280	gelbgrün	intensiv blau
V	1-Phenyl-4-[4-styryl-phenyl]-	gelbgrün	263—264	hellgrün	hellblau
VI	1-Phenyl-4-[4-phenäthynyl-phenyl]-	blaußgrün	203—204	hellgrün	intensiv blauviolett
VII	1-Phenyl-4-[acenaphthyl-(5)]-	orange gelb	156	gelb	intensiv blauviolett
VIII	1-Phenyl-4-[fluorenyl-(2)]-	blaußgelb	216—217	hellgrün	intensiv blau
IX	1-Phenyl-4-[anthracyl-(9)]-	orange gelb	152—153	gelb	gelb
X	1-Phenyl-4-[pyrenyl-(3)]-	orange	181—182	orange gelb	hellblau

Übersicht über die dargestellten 1,1-Diphenyl-4-aryl-butadiene

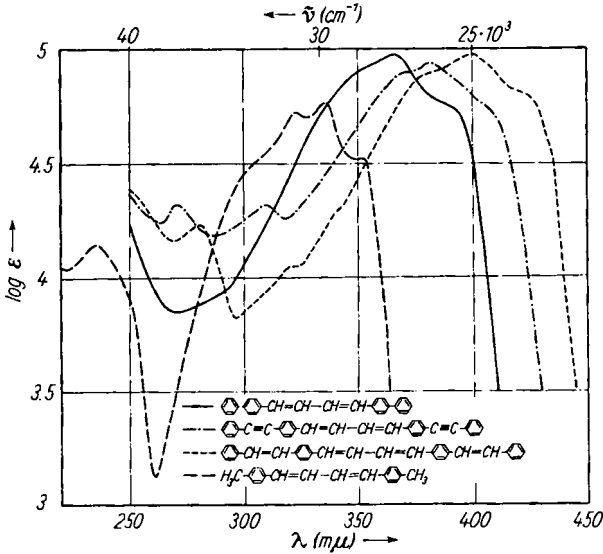
	-butadien	Farbe	Schmp. °C	Fluoreszenz in fest. Zust. in Benzol	
XI	1,1-Diphenyl-4- <i>p</i> -tolyl-	farblos	116—117	hellblau	blauviolett
XII	1,1-Diphenyl-4-[biphenyl-(4)]-	blaußgelb	142	hellgrün	blauviolett
XIII	1,1-Diphenyl-4-[4-styryl-phenyl]-	gelbgrün	159—160	gelbgrün	intensiv blau
XIV	1,1-Diphenyl-4-[naphthyl-(1)]-	gelb	119	hellgelb	intensiv blau
XV	1,1-Diphenyl-4-[naphthyl-(2)]-	blaußgelb	140	hellgrün	blau
XVI	1,1-Diphenyl-4-[acenaphthyl-(5)]-	orange gelb	164	gelb	intensiv blau
XVII	1,1-Diphenyl-4-[fluorenyl-(2)]-	hellgelb	153	gelbgrün	intensiv blau
XVIII	1,1-Diphenyl-4-[anthracyl-(9)]-	chromgelb	150	gelb	intensiv gelb
XIX	1,1-Diphenyl-4-[pyrenyl-(3)]-	orangerot	163	orange	intensiv grünblau
XX	1,4-Bis-[4,4-diphenyl-butadienyl]-benzol	chromgelb	235—237	gelb	schwach gelb
XXI	1,1-Diphenyl-4,4-biphenylen-	gelb	182	—	—

UV-Spektren

Die UV-Spektren der vorstehend aufgeführten Kohlenwasserstoffe wurden in Hexan mit einem „Uvispek“-Spektralphotometer aufgenommen, mit Ausnahme der schwerlöslichen Verbindungen II, III und IV, die in Chloroform vermessen wurden.

Bei den symmetrischen 1,4-Diaryl-butadienen verschwindet die bei der Di-*p*-tolyl-Verbindung (I) erkennbare Feinstruktur der Hauptbande, bedingt durch den relativ

starrten Bau, beim Übergang zu den biphenyl- (II), tolanil- (IV) und stilbenyl-substituierten (III) Verbindungen weitgehend, infolge Überlagerung von Eigenschwingungen der Reste. Gleichzeitig tritt die schon früher beobachtete bathochrome Verschiebung der Hauptbande auf¹³⁾ (s. Abbild. 1).



Abbild. 1. UV-Spektren von

- 1,4-Bis-[biphenyl-4]-butadien,
- - - 1,4-Bis-[4-phenäthynyl-phenyl]-butadien und
- 1,4-Bis-[4-styryl-phenyl]-butadien in Chloroform und von
- - - 1,4-Di-*p*-tolyl-butadien in Hexan

Die bei den vierkernigen konjugierten Kohlenwasserstoffen¹³⁾ auftretende charakteristische Bande bei 270–280 $m\mu$ ist auch bei den Spektren von 1,4-Bis-[4-styryl-phenyl]-butadien und 1,4-Bis-[4-phenäthynyl-phenyl]-butadien recht augenscheinlich. Beim 1,4-Bis-[biphenyl-4]-butadien tritt diese Bande nicht auf, da nicht alle Kerne über konjugierte Brücken verbunden sind.

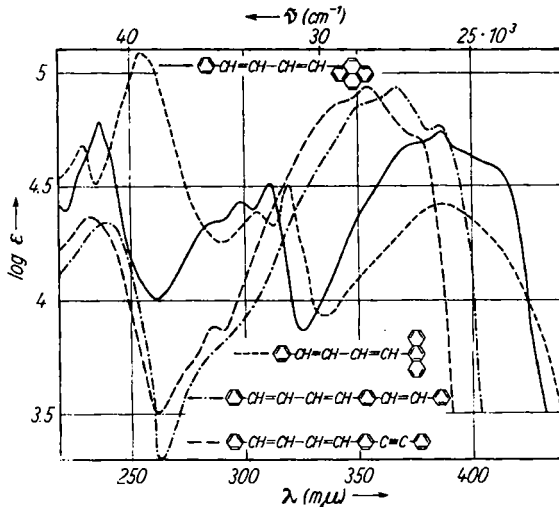
Ein Vergleich der Spektren mit denen der entsprechenden Äthylenderivate¹⁴⁾ zeigt weitgehende Übereinstimmung im Kurvenverlauf. Die längstwellige Bande der 1,4-Diaryl-butadiene ist in der Regel ca. 15–16 $m\mu$ bathochrom verschoben, bedingt durch die hinzugekommene konjugierte Doppelbindung.

Die Spektren unsymmetrischer 1,4-Diaryl-butadiene zeigen nahezu gleiche Strukturierung der Hauptbande. Im kürzerwelligen Bereich treten für den jeweils gebundenen Arylrest charakteristische Banden auf. Das 1-Phenyl-4-[anthracyl-(9)]-butadien hat wie das entsprechende Äthylenderivat eine Bande bei 255 $m\mu$ mit besonders hoher Extinktion ($\log \epsilon = 5.09$), die mit der β -Bande des Anthracens identisch ist. 1-Phenyl-4-[pyrenyl-(3)]-butadien hat eine Bande bei 237 $m\mu$, $\log \epsilon = 4.79$. Diese Bande ent-

¹³⁾ G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 93, 990 [1960].

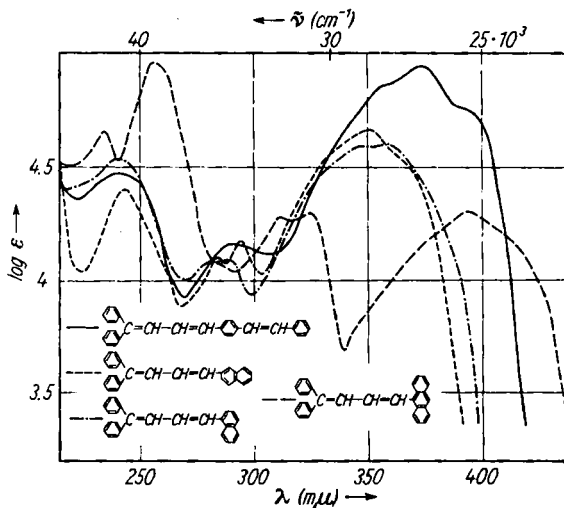
¹⁴⁾ G. DREFAHL und K. PONSOLD, Chem. Ber. 93, 472 [1960].

spricht der β' -Bande des Pyrens ($\lambda = 241 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.9$) (s. Abbild. 2). Auch der sehr ähnliche Kurvenverlauf und die Bandenlage entsprechender Biphenyl- und Fluorenyl- bzw. Naphthyl- und Acenaphthyl-Verbindungen, wie sie bei den 1.2-



Abbild. 2. UV-Spektren von

- 1-Phenyl-4-[pyrenyl-(3)]-butadien,
- - - 1-Phenyl-4-[anthracyl-(9)]-butadien,
- · - · 1-Phenyl-4-[4-styryl-phenyl]-butadien und
- - - 1-Phenyl-4-[4-phenäthynyl-phenyl]-butadien in Hexan



Abbild. 3. UV-Spektren von

- 1,1-Diphenyl-4-[4-styryl-phenyl]-butadien,
- - - 1,1-Diphenyl-4-[naphthyl-(2)]-butadien,
- · - · 1,1-Diphenyl-4-[naphthyl-(1)]-butadien und
- - - 1,1-Diphenyl-4-[anthracyl-(9)]-butadien in Hexan

Diaryl-äthylenen¹⁴⁾ beschrieben und durch die nahezu gleichen Elektronensysteme der verglichenen Aromaten erklärt werden, treten bei den gleichartig gebauten Diaryl-butadienen wieder auf.

Die längstwellige Bande der 1.1-Diphenyl-4-aryl-butadiene liegt im Vergleich zu der der entsprechenden 1-Phenyl-4-aryl-butadiene allgemein um 7–8 μ bathochrom verschoben. Die Strukturierung der Spektren tritt jedoch zurück (s. Abbild. 3).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. *1.4-Di-p-tolyl-butadien*: Eine Mischung aus 10 g *p-Toluyaldehyd*, 5 g *Bernsteinsäure*, 9 g Bleioxyd und 8 ccm Acetanhydrid wird langsam zum Sieden erhitzt, wobei unter Aufschäumen Lösung eintritt. Aus der rotbraunen Reaktionslösung kristallisieren nach etwa 4 Stdn. die ersten Flitter des Kohlenwasserstoffs aus. Nach insgesamt 6 stdg. Erhitzen wird abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Das Filtrat liefert nach weiterem 4 stdg. Kochen nochmals geringe Mengen der Verbindung. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumsublimation bei 175–180°/10⁻³ Torr und Umkristallisieren aus Eisessig. Farblose bis schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 205°. Ausb. 15% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 353 μ ($\log \epsilon = 4.52$), 336 μ ($\log \epsilon = 4.77$), 323 μ ($\log \epsilon = 4.72$) und 236 μ ($\log \epsilon = 4.15$).

C₁₈H₁₈ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.04 H 7.61

Maleinsäureanhydrid-Addukt: Aus 1 Tl. Kohlenwasserstoff und 10 Tln. Maleinsäureanhydrid durch 1 1/2 stdg. Erhitzen auf 140–150°. Die Schmelze wird mit heißem Eisessig digeriert, das kristalline Addukt aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 260–261°.

C₂₂H₂₀O₃ (332.4) Ber. C 79.49 H 6.07 Gef. C 79.31 H 5.79

II. *1.4-Bis-[biphenyl-(4)]-butadien*: Ein Gemisch von 4 g *Biphenyl-aldehyd-(4)*, 1.2 g *Bernsteinsäure*, 4 g Bleioxyd und 8 ccm Acetanhydrid wird langsam auf 140° erhitzt. Nach 6 Stdn. läßt man auf 40° abkühlen, saugt den ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff ab, wäscht mit Acetanhydrid, Eisessig und Methanol und kristallisiert aus Xylol um. Gelbgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 291–292°. Ausb. 15% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum bei 367 μ ($\log \epsilon = 4.97$).

C₂₈H₂₂ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.50 H 6.42

Maleinsäureanhydrid-Addukt: Farblose Nadeln vom Schmp. 279–281° (aus Dioxan oder Nitrobenzol).

C₃₂H₂₄O₃ (456.5) Ber. C 84.19 H 5.30 Gef. C 84.26 H 5.31

III. *1.4-Bis-[4-styryl-phenyl]-butadien*

a) Eine Mischung von 4 g *Stilben-aldehyd-(4)*¹⁵⁾, 1.2 g *Bernsteinsäure*, 1.5 g Bleioxyd und 4 ccm Acetanhydrid wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Unter Zugabe von 3–4 ccm Acetanhydrid wird der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff heiß abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus 1-Methyl-naphthalin umkristallisiert. Chromgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 331–333°.

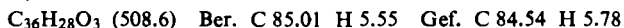
UV-Absorptionsmaxima bei 400 μ ($\log \epsilon = 4.98$) und 281 μ ($\log \epsilon = 4.24$).

C₃₂H₂₆ (410.6) Ber. C 93.62 H 6.38 Gef. C 93.75 H 6.70

¹⁵⁾ G. DREFAHL und W. HARTRODT, J. prakt. Chem. [4] 4, 124 [1956].

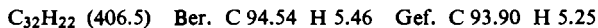
b) 10 g *Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumchlorid* in 80 ccm absol. Äthanol werden mit 5 ccm einer frisch bereiteten 10-proz. äthanol. *Glyoxallösung* vermischt und 100 ccm 0.2 m Lithiumäthylatlösung zugesetzt. Der eigelbe Niederschlag wird nach 2 Stdn. abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und in 1-Methyl-naphthalin mit Jod isomerisiert. Chromgelbe Blättchen vom Schmp. 331—333° (aus 1-Methyl-naphthalin). Ausb. 38—40% d. Th.

Maleinsäureanhydrid-Addukt: Farblose bis schwachgrüne Nadeln aus Dioxan vom Schmp. 283—285° (Zers.).



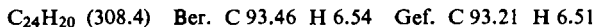
IV. *1.4-Bis-[4-phenäthynyl-phenyl]-butadien*: 2.1 g *Tolan-aldehyd-(4)*¹³⁾, 0.6 g *Bernsteinsäure* und 1.2 g Bleioxyd werden, gut vermischt mit 1.4 ccm Acetanhydrid, 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das Kondensationsprodukt in gelben Flittern aus der gelbbraunen Lösung abscheidet. Nach Abkühlen auf 40° wird abgesaugt, mit Eisessig, Methanol und Äther nachgewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 279—280°. Ausb. 8—10% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 382 m μ (log ϵ = 4.94), 310 m μ (log ϵ = 4.32) und 271 m μ (log ϵ = 4.32).

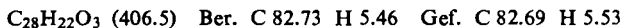


V. *1-Phenyl-4-[4-styryl-phenyl]-butadien*: Zu einer aus 1 g Magnesium und 6 g *Benzylchlorid* in 50 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 0.5 g *1-Phenyl-4-[4-formyl-phenyl]-butadien*⁹⁾ in 150 ccm Äther zutropfen. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit verd. Essigsäure zersetzt, die äther. Schicht mit Ammoniak und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende Carbinol wird durch 3stdg. Erhitzen mit einigen Körnchen Jod in 100 ccm Xylol dehydratisiert. Beim Einengen der Lösung auf 30 ccm kristallisiert der Kohlenwasserstoff aus. Gelbgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 263—264° (aus Xylol).

UV-Absorptionsmaxima bei 386 m μ (log ϵ = 4.77), 367 m μ (log ϵ = 4.94) und 241 m μ (log ϵ = 4.34).

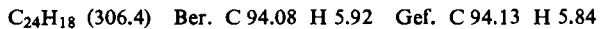


Maleinsäureanhydrid-Addukt: Farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 247 bis 248° (aus Acetanhydrid).



VI. *1-Phenyl-4-[4-phenäthynyl-phenyl]-butadien*: 3.6 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid*⁶⁾ und 2 g *Tolan-aldehyd-(4)* werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 50 ccm einer 0.2 m äthanol. Lithiumäthylatlösung versetzt. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich der Kohlenwasserstoff in winzigen, glänzenden Schuppen aus. Man erwärmt noch 2 Stdn., verdünnt mit 25 ccm Wasser, kühlt, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit verd. Äthanol. Zur Isomerisierung löst man den Rückstand in wenig Xylol, setzt ein Körnchen Jod zu und erhitzt 2 Stdn. zum Sieden. Dann wird in Äther aufgenommen, mit Natriumthiosulfatlösung vom Jod befreit, i. Vak. eingeengt und aus Äthanol umkristallisiert. Blaßgrüne Blättchen vom Schmp. 203—204°. Ausb. 38—40% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 355 m μ (log ϵ = 4.94), 286 m μ (log ϵ = 3.88) und 233 m μ (log ϵ = 4.37).



VII. *1-Phenyl-4-[acenaphthyl-(5)]-butadien*: Eine Mischung von 2 g *Acenaphthen-essigsäure-(5)*, 1.4 g *Zimtaldehyd*, 2.2 g Bleioxyd und 4 ccm Acetanhydrid wird 10 Stdn. auf 155 bis 165° erhitzt. Das rote, schmierige Kondensationsprodukt wird mit Eisessig und wenigen ccm

Xylol durchmischt und abgesaugt. Das zurückbleibende gelbe Pulver wird aus Essigester unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert. Orangegelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 156°. Ausb. 30% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 365 μ (log ϵ = 4.61), 294 μ (log ϵ = 4.25), 286 μ (log ϵ = 4.23) und 243 μ (log ϵ = 4.42).

C₂₂H₁₈ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 Gef. C 93.37 H 6.45

VIII. *1-Phenyl-4-[fluorenyl-(2)]-butadien*: Ein Gemisch von 2.2 g *Fluoren-essigsäure-(2)*, 1.4 g *Zimtaldehyd*, 2.2 g Bleioxyd und 5 ccm Acetanhydrid wird 6–8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 40–50° wird abgesaugt, mit Acetanhydrid, Eisessig, Methanol und Äther gewaschen und aus Xylol und Essigester umkristallisiert. Blaßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 216–217°. Ausb. 28% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 375 μ (log ϵ = 4.75), 355 μ (log ϵ = 4.9), 274 μ (log ϵ = 3.68), 267 μ (log ϵ = 3.67) und 230 μ (log ϵ = 4.25).

C₂₃H₁₈ (294.4) Ber. C 93.84 H 6.16 Gef. C 93.46 H 6.02

IX. *1-Phenyl-4-[anthracyl-(9)]-butadien*: 3.6 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid*⁶⁾ und 2 g *Anthracen-aldehyd-(9)* werden in 30 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 50 ccm einer 0.2 *m* äthanol. Lithiumäthylatlösung versetzt. Es wird, wie unter VI beschrieben, aufgearbeitet. Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 152–153° (aus Äthanol). Ausb. 63% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 388 μ (log ϵ = 4.42), 319 μ (log ϵ = 4.5), 305 μ (log ϵ = 4.39), 255 μ (log ϵ = 5.09) und 230 μ (log ϵ = 4.68).

C₂₄H₁₈ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.82 H 6.01

X. *1-Phenyl-4-[pyrenyl-(3)]-butadien*: 3.6 g *Triphenyl-cinnamyl-phosphoniumbromid* und 2.3 g *Pyren-aldehyd-(3)* werden in 40 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 50 ccm einer 0.2 *m* äthanol. Lithiumäthylatlösung versetzt. Es wird, wie unter VI beschrieben, aufgearbeitet. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 181–182° (aus Eisessig). Ausb. 62% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 387 μ (log ϵ = 4.74), 311 μ (log ϵ = 4.51), 298 μ (log ϵ = 4.43) und 237 μ (log ϵ = 4.79).

C₂₆H₁₈ (330.4) Ber. C 94.51 H 5.49 Gef. C 94.28 H 5.45

XI. *1.1-Diphenyl-4-p-tolyl-butadien*: Eine Mischung aus 4.5 g *p-Tolylessigsäure*, 6.3 g β . β -*Diphenyl-acrolein*, 3.2 g Bleioxyd und 8 ccm Acetanhydrid wird 6 Stdn. unter Rückfluß auf 160° erhitzt. Die noch heiße, braunrote Reaktionslösung wird in 200 ccm 50-proz. Essigsäure gegossen und einige Min. gekocht. Nach dem Erkalten wird der Rückstand abfiltriert, in Benzol aufgenommen und an Al₂O₃ chromatographiert. Das Eluat wird i. Vak. eingeengt und der Kohlenwasserstoff aus Äthanol umkristallisiert. Farblose, glänzende Spieße vom Schmp. 116–117°. Ausb. 40% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 339 μ (log ϵ = 4.6) und 242 μ (log ϵ = 4.16).

C₂₃H₂₀ (296.4) Ber. C 93.20 H 6.80 Gef. C 93.16 H 7.09

XII. *1.1-Diphenyl-4-[biphenyl-(4)]-butadien*: Eine Mischung aus 6.36 g *Biphenyl-essigsäure-(4)*, 6.24 g β . β -*Diphenyl-acrolein*, 3.2 g Bleioxyd und 8 ccm Acetanhydrid wird 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht, wie vorstehend beschrieben. Das nach dem Eluieren und Einengen erhaltene gelbe Öl wird beim Anreiben mit Benzin kristallin. Blaßgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 142° (aus Eisessig). Ausb. 42% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 355 μ (log ϵ = 4.83) und 226 μ (log ϵ = 4.32).

C₂₈H₂₂ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.82 H 6.26

XIII. *1.1-Diphenyl-4-[4-styryl-phenyl]-butadien*: Eine Mischung aus 3.7 g *4-Styryl-phenyl-essigsäure*, 3.2 g β,β -*Diphenyl-acrolein*, 1.7 g Bleioxyd und 4 ccm Acetanhydrid wird 6 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Der nach vorstehend beschriebener Aufarbeitung erhaltene orange-gelbe Sirup kristallisiert beim Anreiben mit Benzin. Hellgelbgrüne Nadeln vom Schmp. 159–160° (aus Eisessig/Benzin). Ausb. 33% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 375 m μ (log ϵ = 4.95), 292 m μ (log ϵ = 4.16) und 241 m μ (log ϵ = 4.48).

$C_{30}H_{24}$ (384.5) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.81 H 6.57

XIV. *1.1-Diphenyl-4-[naphthyl-(1)]-butadien*: Eine Mischung aus 5.6 g α -*Naphthyl-essigsäure*, 6.24 g β,β -*Diphenyl-acrolein*, 3.2 g Bleioxyd und 8 ccm Acetanhydrid wird 6 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Das nach beschriebener Aufarbeitung durch Anreiben mit Benzol/Benzin erhaltene Rohprodukt wird aus Essigester umkristallisiert. Gelbe, glänzende Nadelsterne vom Schmp. 119°. Ausb. 45% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 360 m μ (log ϵ = 4.6), 348 m μ (log ϵ = 4.6), 289 m μ (log ϵ = 4.09), 282 m μ (log ϵ = 4.08) und 242 m μ (log ϵ = 4.54).

$C_{26}H_{20}$ (332.5) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.57 H 6.27

Pikrat: Hellrote, glänzende Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 154–155°.

$C_{26}H_{20} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (561.6) Ber. N 7.48 Gef. N 7.30

XV. *1.1-Diphenyl-4-[naphthyl-(2)]-butadien*: Darstellung analog vorstehendem Verfahren mit β -*Naphthyl-essigsäure*. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 140° (aus Eisessig). Ausb. 40% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 351 m μ (log ϵ = 4.67), 295 m μ (log ϵ = 4.18), 284 m μ (log ϵ = 4.1) und 244 m μ (log ϵ = 4.41).

$C_{26}H_{20}$ (332.5) Ber. C 93.94 H 6.06 Gef. C 93.55 H 6.26

Pikrat: Glänzende, rote Prismen aus Essigester vom Schmp. 165–166°.

$C_{26}H_{20} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (561.6) Ber. N 7.48 Gef. N 7.48

XVI. *1.1-Diphenyl-4-[acenaphthyl-(5)]-butadien*: Eine Mischung aus 6.24 g *Acenaphthen-essigsäure-(5)*, 6.8 g β,β -*Diphenyl-acrolein*, 3.2 g Bleioxyd und 8 ccm Acetanhydrid wird 5 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Das nach beschriebener Aufarbeitung erhaltene feinkristalline Rohprodukt wird aus Benzin umkristallisiert. Orange-gelbe Nadeln vom Schmp. 164°. Ausb. 32% d. Th.

Absorptionsmaxima bei 371 m μ (log ϵ = 4.57), 296 m μ (log ϵ = 4.07) und 246 m μ (log ϵ = 4.52).

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.45 H 6.37

Pikrat: Tiefrote Nadeln aus Essigester vom Schmp. 173–174°.

$C_{28}H_{22} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (587.6) Ber. N 7.15 Gef. N 7.00

XVII. *1.1-Diphenyl-4-[fluorenyl-(2)]-butadien*: Eine Mischung aus 3.4 g *Fluoren-essigsäure-(2)*, 3.2 g β,β -*Diphenyl-acrolein*, 1.7 g Bleioxyd und 4 ccm Acetanhydrid wird 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach beschriebener Aufarbeitung wird der Kohlenwasserstoff aus Essigester umkristallisiert. Hellgelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 153°. Ausb. 32% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 364 m μ (log ϵ = 4.84), 275 m μ (log ϵ = 3.94) und 233 m μ (log ϵ = 4.34).

$C_{29}H_{22}$ (370.5) Ber. C 94.01 H 5.99 Gef. C 94.21 H 5.97

XIX. *1.1-Diphenyl-4-[pyrenyl-(3)]-butadien*: Eine Mischung aus 3.1 g *Pyren-essigsäure-(3)*, 2.46 g β,β -*Diphenyl-acrolein*, 1.25 g Bleioxyd und 5.15 ccm Acetanhydrid wird 6–8 Stdn.

auf 160–170° erhitzt. Das nach beschriebener Aufarbeitung erhaltene rotbraune Rohprodukt wird mehrmals aus Eisessig/Benzol umkristallisiert. Tieforangerote Spieße vom Schmp. 163°. Ausb. 32% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 396 μ ($\log \epsilon = 4.72$), 315 μ ($\log \epsilon = 4.28$), 291 μ ($\log \epsilon = 4.23$), 284 μ ($\log \epsilon = 4.23$) und 238 μ ($\log \epsilon = 4.75$).

$C_{32}H_{22}$ (406.5) Ber. C 94.55 H 5.45 Gef. C 94.62 H 5.56

Pikrat: Tiefbraune, glänzende Nadelsterne aus Eisessig vom Schmp. 219°.

$C_{32}H_{22} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (635.6) Ber. N 6.61 Gef. N 6.76

XX. 1.4-Bis-[4.4-diphenyl-butadienyl]-benzol: a) Eine Mischung aus 2 g *p*-Phenylen-diessigsäure, 4.2 g β . β -Diphenyl-acrolein, 5 g Bleioxyd und 10 ccm Acetanhydrid wird 4 Stdn. auf 160–170° erhitzt. Nach Abkühlen auf 30–40° wird der auskristallisierte Kohlenwasserstoff abgesaugt, mit Eisessig und Methanol gewaschen und mehrmals aus Acetanhydrid umkristallisiert. Chromgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 235–237°. Ausb. 30% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 396 μ ($\log \epsilon = 4.93$), 315 μ ($\log \epsilon = 4.15$) und 250 μ ($\log \epsilon = 4.49$).

$C_{38}H_{30}$ (486.7) Ber. C 93.79 H 6.21 Gef. C 93.82 H 6.37

b) 11 g Triphenyl-[3.3-diphenyl-allyl]-phosphoniumbromid (s. unten), in 40 ccm absol. Äthanol gelöst, werden mit einer Lösung von 1.3 g Terephthalaldehyd in 30 ccm Äthanol und 100 ccm einer 0.2 *m* äthanol. Lithiumäthylatlösung vermischt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter VI beschrieben. Chromgelbe Nadeln vom Schmp. 237° (aus Acetanhydrid). Ausb. 57% d. Th.

XXI. 1.1-Diphenyl-4.4-biphenylen-butadien: Eine Lösung von 0.6 g Natrium in 30 ccm absol. Äthanol wird mit 2 g Fluoren versetzt und bis zur völligen Lösung auf 50–60° erwärmt. Dann gibt man eine Lösung von 3.2 g β . β -Diphenyl-acrolein in 30 ccm absol. Äthanol auf einmal zu, worauf sich nach wenigen Minuten der intensiv gelbe Kohlenwasserstoff abscheidet. Er wird abgesaugt, mit Äthanol alkalifrei gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 182°. Ausb. 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 380 μ ($\log \epsilon = 4.62$) und 243 μ ($\log \epsilon = 4.6$).

$C_{28}H_{20}$ (356.5) Ber. C 94.35 H 5.65 Gef. C 94.51 H 5.83

Pikrat: Rote Prismen mit gelbgrünem Oberflächenglanz vom Schmp. 196–197° (aus Chloroform).

$C_{28}H_{20} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (585.6) Ber. N 7.18 Gef. N 7.07

Triphenyl-[3.3-diphenyl-allyl]-phosphoniumbromid: 27 g (0.1 Mol) 3.3-Diphenyl-allylbromid¹⁶⁾ werden mit einer Lösung von 40 g (0.15 Mol) Triphenylphosphin in 50 ccm Xylol vermischt und 4 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Schon nach 10 Min. beginnt das farblose Phosphoniumsalz auszufallen. Nach dem Erkalten saugt man das Salz ab und wäscht mehrmals mit absol. Äther. Schmp. 238–239°. Ausb. 93–95% d. Th.

$C_{33}H_{28}P]Br$ (535.5) Ber. Br 14.93 Gef. Br 15.09

1.1.4-Triphenyl-butadien: 5.5 g des Phosphoniumsalzes werden in 20 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 1 g Benzaldehyd vermischt und 50 ccm einer 0.2 *m* äthanol. Lithiumäthylatlösung zugegeben. Aus der orangeroten Lösung beginnt nach wenigen Minuten der Kohlenwasserstoff in feinen Nadeln auszufallen. Es wird, wie unter VI beschrieben, aufgearbeitet. Farblose Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 102° (Lit.¹⁰⁾: 101.5–102°), Ausb. 72% d. Th.

¹⁶⁾ K. ZIEGLER und P. TIEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3413 [1922].

XVIII. *1.1-Diphenyl-4-[anthracyl-(9)]-butadien*: 5.5 g des *Phosphoniumsalzes* in 20 ccm absol. Äthanol werden mit einer Lösung von 2 g *Anthracen-aldehyd-(9)* in 20 ccm Äthanol vermischt und 50 ccm einer 0.2 *m* Lithiumäthylatlösung zugesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter VI beschrieben.

Glänzende chromgelbe Blättchen vom Schmp. 150° (aus Benzol/Äthanol oder Essigester). Ausb. 62% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima bei 394 m μ (log ϵ = 4.3), 325 m μ (log ϵ = 4.3), 311 m μ (log ϵ = 4.29), 256 m μ (log ϵ = 4.97) und 234 m μ (log ϵ = 4.66).

C₃₀H₂₂ (382.5) Ber. C 94.20 H 5.80 Gef. C 94.02 H 5.91

Pikrat: Schwarze, glänzende Nadeln aus Essigester oder Eisessig vom Schmp. 169–170°.

C₃₀H₂₂ · C₆H₃N₃O₇ (611.6) Ber. N 6.87 Gef. N 7.00

GÜNTHER DREFAHL und HEINZ ZIMMERMANN

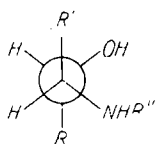
Aminoalkohole, XI¹⁾

Der Einfluß der Konstellation auf die Komplexbildung von 1.2-disubstituierten 2-Aminoalkoholen

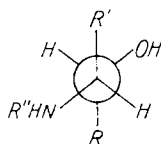
Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 24. März 1960)

Auf Grund der unterschiedlichen Komplexbildungstendenz werden Aussagen über die Konstellationsverhältnisse acyclischer Aminoalkohole möglich.

Die Wechselwirkung nicht unmittelbar miteinander verbundener Atome eines Moleküls führt zu einer Behinderung der freien Drehbarkeit um die C–C-Bindung. Die Bildung von Wasserstoffbrücken, Dipolanziehung oder -abstoßung und die Raumerfüllung können die Ursachen sein für diese Rotationshemmung. Bestimmte Konstellationen eines Moleküls sind daher gegenüber anderen energetisch begünstigt.



threo



erythro

I: R = C₆H₅; R' = CH₃; R'' = H
 II: R = C₆H₅; R' = CH₃; R'' = CH₃
 III: R = R' = C₆H₅; R'' = H

Auf Grund der Ergebnisse der Acylwanderung N→O und der Oxazolinbildung nehmen die meisten Autoren an, daß im Norephedrin (I)²⁾, Ephedrin (II)³⁾ und

¹⁾ X. Mitteil.: G. DREFAHL und K. PONSOLD, Chem. Ber. 93, 519 [1960].

²⁾ W. N. NAGAI und S. KANAO, Liebigs Ann. Chem. 470, 157 [1929]; M. C. REBSTOCK, G. W. MOERSCH, A. C. MOORE und J. M. VANDENBELT, J. Amer. chem. Soc. 73, 3666 [1951].

³⁾ L. H. WELSH, J. Amer. chem. Soc. 71, 3500 [1949]; G. FODOR, Acta chim. Acad. Sci. hung. 1, 377 [1951].