

wird mit warmem Pyridin gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Reinigung erfolgt durch Sublimation des trockenen Produktes bei $270^{\circ}/10^{-4}$ Torr. Chromgelbe Blättchen vom Schmp. $320-322^{\circ}$ (Zers.) (aus Nitrobenzol). Ausb. 30% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 386 m μ ($\log \epsilon = 4.17$), λ 248 m μ ($\log \epsilon = 4.36$), Schulter bei λ 408–415 m μ und λ 268–273 m μ .

$C_{28}H_{22}N_2$ (386.5) Ber. C 87.01 H 5.74 N 7.25 Gef. C 86.61 H 5.88 N 7.15

Hydrochlorid: Rote Nadeln aus methanol. HCl.

b) Durch Umsetzung von *Stilben-4,4'-bis-[methyl-triphenylphosphoniumbromid]* mit α -*Pyridinaldehyd* und Lithiumäthylat in absol. Äthanol analog III, $n = 2$, unter b). Reinigung erfolgt durch Sublimation bei $260^{\circ}/10^{-4}$ Torr. Chromgelbe Blättchen vom Schmp. 322° (Zers.) (aus Nitrobenzol). Ausb. 56% d. Th.

GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER und HEIN HERTZER

Untersuchungen über Stilbene, XLI¹⁾

Konjugierte Tolazole

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 29. November 1960)

Es wird die Darstellung von Tolazolen aus den entsprechenden Stilbazolen beschrieben und ihr spektroskopisches Verhalten untersucht.

In Analogie zu den Polyphenyl-polyinen²⁾ lag es nahe, aus einer Anzahl der beschriebenen „Stilbazole“ die entsprechenden Tolazole zu synthetisieren, da die Untersuchung ihrer Eigenschaften für eine eventuelle Verwendbarkeit als Szintillator-substanzen von Interesse ist. Die Grundkörper dieser Substanzklasse sind bekannt, jedoch sind mehrkernige „Tolazole“ unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben.

Das α -Tolazol wurde 1929 von G. SCHEUING und L. WINTERHALTER³⁾ durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus α -Stilbazoldibromid mit alkoholischer Kalilauge dargestellt. J. M. SMITH JR. und Mitarbb.⁴⁾ erhielten 1948 auf dem gleichen Wege erstmalig das γ -Tolazol sowie sein *p*-Chlor-Derivat, die wegen ihrer kontaklinsektiziden Eigenschaft Interesse fanden. Die einfachen Dipyridyl-acetylene wurden kürzlich von D. JERCHEL und W. MELLOH⁵⁾

¹⁾ XL. Mitteil.: G. DREFAHL, G. PLÖTNER und G. BUCHNER, Chem. Ber. **94**, 1824 [1961], vorstehend.

²⁾ G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1280 [1958].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **473**, 126 [1929].

⁴⁾ J. M. SMITH, H. W. STEWART, B. ROTH und E. H. NORTHEY, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3997 [1948].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **622**, 53 [1959].

Tab. 1. UV-Absorptionsmaxima (λ_{\max}) der Tolazole und der entsprechenden Tolan-Kohlenwasserstoffe

Tolane	λ_{\max}	Tolazole	λ_{\max}
$C_6H_5 \cdot C : C \cdot C_6H_5$	298 $m\mu$, 280 $m\mu$	$\gamma\text{-}C_5H_4N \cdot C : C \cdot C_6H_5$ $\alpha\text{-}C_5H_4N \cdot C : C \cdot C_6H_5$ $\alpha\text{-}C_5H_4N \cdot C : C \cdot C_5H_4N$	300 $m\mu$, 280 $m\mu$ 301 $m\mu$, 293 $m\mu$, 286 $m\mu$ 300 $m\mu$, 292 $m\mu$
$C_6H_5 \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_2 \cdot H$	320 $m\mu$	$\gamma\text{-}C_5H_4N \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_2 \cdot H$ $\alpha\text{-}C_5H_4N \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_2 \cdot H$ $\alpha\text{-}C_5H_4N \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_5H_4N$	320 $m\mu$ 320 $m\mu$ 327 $m\mu$
$C_6H_5 \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_3 \cdot H$	343 $m\mu$, 259 $m\mu$	$\gamma\text{-}C_5H_4N \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_3 \cdot H$ $\alpha\text{-}C_5H_4N \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_3 \cdot H$ $\gamma\text{-}C_5H_4N \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_2 \cdot C : C \cdot C_5H_4N$ $\alpha\text{-}C_5H_4N \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_2 \cdot C : C \cdot C_5H_4N$	352 $m\mu$, 230 $m\mu$ 354 $m\mu$, 228 $m\mu$ 350 $m\mu$, 226 $m\mu$ 352 $m\mu$, 229 $m\mu$
$C_6H_5 \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_4 \cdot H$	355 $m\mu$, 280 $m\mu$	$\gamma\text{-}C_5H_4N \cdot [C : C \cdot C_6H_4]_3 \cdot C : C \cdot C_5H_4N$	360 $m\mu$, 285 $m\mu$

Hex = Hexan

Di = Dioxan

dargestellt und spektroskopisch untersucht. Während Dipyridyl-(2)-acetylen, Pyridyl-(2)-pyridyl-(3)-acetylen und Pyridyl-(2)-pyridyl-(4)-acetylen in guter Ausbeute aus den entsprechenden bromierten Dipyridyl-äthylenen dargestellt werden konnten, erhielten die Verff. vom Pyridyl-(3)-pyridyl-(4)-äthylen und Dipyridyl-(4)-äthylen keine definierten Bromierungsprodukte, so daß die entsprechenden Acetylene noch unbekannt sind.

Zum Zwecke der Überführung in Tolazole bromierten wir eine Anzahl Stilbazole. Die Bromaddition ist dabei nicht allein auf die Äthylendoppelbindung beschränkt. Es entstehen vielmehr meist orange bis rotbraune Perbromide, die erst beim Erhitzen in Eisessig in die monosubstituierten Stilbazol-hydrobromide übergehen.

Diese sind Salze mit den dafür typischen Löslichkeitseigenschaften in Wasser, Alkohol; bei den mehrkernigen Homologen besonders in mehrwertigen Alkoholen wie Äthylenglykol. Die Umwandlung der Perbromide in die salzartigen Bromsubstitutionsprodukte beim Erhitzen in Eisessig erfolgt bei den niederen Vertretern unter vollständiger Auflösung. Beim Erkalten kristallisiert das Salz aus. Bei den mehrkernigen Homologen ist die Löslichkeit dieser Salze in Eisessig so gering, daß keine Auflösung erfolgt und die Umwandlung nur an einer Farbaufhellung des gebildeten Niederschlages zu erkennen ist. Zur Bromwasserstoffabspaltung verwendeten wir wie bei den Polyphenyl-polyinen²⁾ n-butanolische Kalilauge.

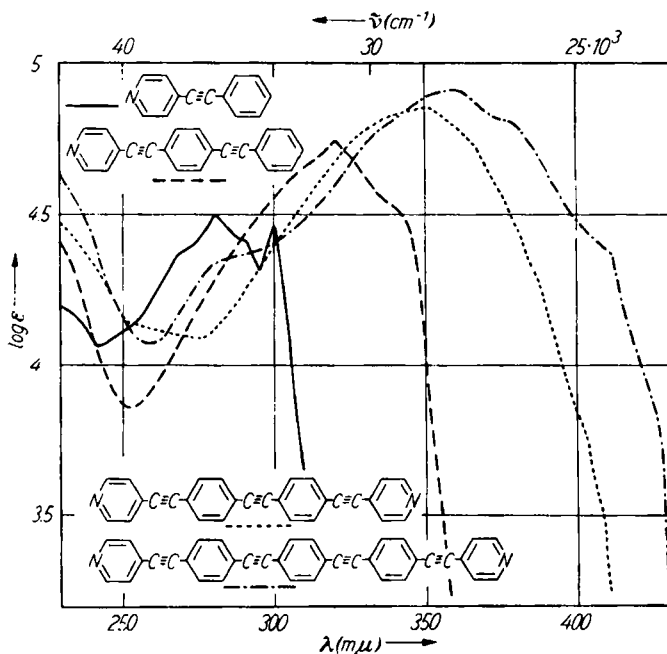
An dreikernigen Tolazolen erhielten wir auf diesem Wege:

4-[Pyridyl-(2)- und 4-[Pyridyl-(4)-äthynyl]-tolan und 1.4-Bis-[pyridyl-(2)-äthynyl]-benzol.

Das 1,4-Bis-[pyridyl-(4)-vinyl]-benzol läßt sich zwar mit Brom in Eisessig leicht bromieren, jedoch erhält man bei der Behandlung des Tetrabromids mit n-butanolischer Kalilauge in jedem Falle das Stilbazol zurück. Schmelzpunkt, Farbe und UV-Spektrum der Substanz stimmen vor und nach dem Versuch überein. Es zeigt sich hier eine gewisse Analogie zum Di-[pyridyl-(4)]-äthylen.

Von den vierkernigen Tolazolen wurden 4,4'-Bis-[pyridyl-(2)- und 4,4'-Bis-[pyridyl-(4)-äthynyl]-tolan sowie 4-[Pyridyl-(2)- und 4-[Pyridyl-(4)-äthynyl]-4'-phenäthynyl-tolan dargestellt.

Als einziges fünfkerniges Tolazol wurde das 1,4-Bis-[4-(pyridyl-(4)-äthynyl)-phenäthynyl]-benzol erhalten.



UV-Spektren von — γ -Tolazol, --- 4-[Pyridyl-(4)-äthynyl]-tolan, ----- 4,4'-Bis-[pyridyl-(4)-äthynyl]-tolan und - - - 1,4-Bis-[4-(pyridyl-(4)-äthynyl)-phenäthynyl]-benzol, in Dioxan

Die synthetisierten Tolazole lassen sich am besten durch Hochvakuumsublimation reinigen. Die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Molekülgröße rasch ab. Während die dreikernigen Tolazole noch gut in Xylol löslich sind, muß man bei den vierkernigen Homologen Chloroform, Dioxan oder Pyridin wählen. Das fünfkernige Tolazol ist nur noch in heißem Nitrobenzol oder α -Methyl-naphthalin löslich. Die Tolazole fluoreszieren in Lösung blauviolett bis intensiv hellblau. Die Farbe der Verbindung verschiebt sich innerhalb der Reihe von Farblos über Blaußgrün, Gelbgrün nach Gelb. Die Schmelz- und Sublimationspunkte liegen tiefer als die der entsprechenden Stilbazole. Die höheren Glieder beginnen vorzeitig zu sintern und schmelzen unter Zersetzung. Feinverteilt an der Luft, werden die Tolazole wie die Stilbazole allmählich

gelb bis orange. Diese Verfärbung beruht auf der oberflächlichen Bindung geringster Spuren Chlorwasserstoff, denn in stark verdünnter Ammoniakatmosphäre bleiben die Substanzen selbst bei höherer Temperatur unverändert.

UV-ABSORPTIONSSPEKTREN

Die UV-Spektren der Tolazole (s. Tab. 1) in Dioxan wurden mit einem Uvispektralphotometer (Fa. Hilger & Watts, London) aufgenommen. Sie zeigen analog den Tolan-Kohlenwasserstoffen eine deutliche Konvergenz der bathochromen Verschiebung bei wachsender Kettenlänge (s. Abbild.). Während die UV-Spektren von α -Tolazol, γ -Tolazol sowie der Di-pyridyl-acetylene wie das Tolan noch deutliche Andeutungen einer Schwingungsstruktur zeigen, verschwindet diese auch hier beim Übergang zu mehrkernigen Homologen. Ein Vergleich der Spektren von Stilbazolen und entsprechenden Tolazolen zeigt eine analoge hypsochrome Verschiebung, wie wir sie beim Übergang von den Polyphenylpolyenen zu den Polyphenylpolyinen fanden; sie resultiert vermutlich aus der Einschränkung der Beweglichkeit und Konjugation der π -Elektronen der Dreifachbindung infolge der wechselnden C—C-Abstände und der zu überwindenden größeren Energieschwellen. Die π -Elektronen befinden sich in der Umgebung einer Dreifachbindung durch den geringen Abstand der C-Atome in einem Bereich besonders niedrigen Potentials. Die Ausbildung mesomerer Strukturen ist dadurch erschwert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Hydrobromide

10 g Stilbazol werden unter Erwärmen in 200 ccm Eisessig gelöst (bei den höheren Homologen entsprechend mehr) und tropfenweise mit einer Lösung der berechneten Menge Brom in 20 ccm Eisessig versetzt. Anschließend wird bis zum Sieden erhitzt und unter Beibehaltung der Temperatur noch 30 Min. gerührt. Dabei wandelt sich der anfangs ausgefallene orange bis tiefrote Niederschlag des Perbromids unter Aufhellung in das bromsubstituierte Hydrobromid um, ohne daß vorher vollständige Auflösung eintritt. Es wird abgesaugt, mit Eisessig und Petroläther gut ausgewaschen und i. Vak. bei 40–60° über Ätzkali getrocknet. Die Bromide der höheren Homologen sind wenig löslich in Äthanol und Eisessig. In Pyridin und Dimethylformamid erfolgt zwar Auflösung in der Wärme, jedoch fallen beim Abkühlen nur braune, unlösliche Produkte aus, die durch teilweise Bromabspaltung entstehen. In Äthylenglykol sind diese Hydrobromide unzerstört löslich, kristallisieren aber schlecht. Die Halogenanalysenwerte der bei der Bromierung anfallenden Rohprodukte schwanken in den Grenzen von ± 1 –1.5% um den theoretischen Wert. Beim Erwärmen tritt leicht Halogenabspaltung ein, worauf besonders bei der Trocknung dieser Substanzen zu achten ist. Die Ausbeuten liegen bei 70–90% d. Th.

Nach dieser Vorschrift wurden folgende Hydrobromide dargestellt:

1,4-Bis-[α -brom- β -pyridyl-(4)-vinyl]-benzol-dihydrobromid: Durch Bromierung von 1 g *1,4-Bis-[β -(pyridyl-(4))-vinyl]-benzol* mit 1.13 g Brom in 20 ccm Eisessig. Orangefarbenes, feinkristallines Pulver. Ausb. 75% d. Th.

1,4-Bis-[α -brom- β -pyridyl-(2)-vinyl]-benzol-dihydrobromid: Aus 1 g *1,4-Bis-[β -(pyridyl-(2))-vinyl]-benzol* und 1.13 g Brom in 20 ccm Eisessig. Hellgelbes, krist. Pulver. Ausb. 70% d. Th.

4-[α -Brom- β -pyridyl-(4)-vinyl]- α,α' -dibrom-bibenzyl-hydrobromid: Aus 1 g 4-[β -(Pyridyl-(4))-vinyl]-stilben und 1.13 g Brom in 20 ccm Eisessig. Farbl. Kristalle vom Schmp. 215° (Zers.). Ausb. 65% d. Th.

4-[α -Brom- β -pyridyl-(2)-vinyl]- α,α' -dibrom-bibenzyl-hydrobromid: Aus 1 g 4-[β -(Pyridyl-(2))-vinyl]-stilben und 1.13 g Brom in 20 ccm Eisessig. Farbl. Kristalle vom Schmp. 197° (Zers.). Ausb. 72% d. Th.

4,4'-Bis-[α -brom- β -pyridyl-(4)-vinyl]- α,α' -dibrom-bibenzyl-dihydrobromid: Aus 1 g 4,4'-Bis-[β -(pyridyl-(4))-vinyl]-stilben und 1.25 g Brom in 70 ccm Eisessig. Orangegelbes krist. Pulver. Ausb. 90% d. Th.

4,4'-Bis-[α -brom- β -pyridyl-(2)-vinyl]- α,α' -dibrom-bibenzyl-dihydrobromid: Aus 1 g 4,4'-Bis-[β -(pyridyl-(2))-vinyl]-stilben und 1.25 g Brom in 70 ccm Eisessig. Hellgelbes krist. Pulver. Ausb. 87% d. Th.

4-[α -Brom- β -pyridyl-(4)-vinyl]-4'-[α,β -dibrom- β -phenäthyl]- α,α' -dibrom-bibenzyl-hydrobromid: Aus 1 g 4-[β -(Pyridyl-(4))-vinyl]-4'-styryl-stilben und 1.24 g Brom in 100 ccm Eisessig. Farbl. Kristalle vom Schmp. 254° (Zers.). Ausb. 90% d. Th.

4-[α -Brom- β -pyridyl-(2)-vinyl]-4'-[α,β -dibrom- β -phenäthyl]-dibrom-bibenzyl-hydrobromid: Aus 1 g 4-[β -(Pyridyl-(2))-vinyl]-4'-styryl-stilben und 1.24 g Brom in 100 ccm Eisessig. Farbl. Kristalle vom Schmp. 212° (Zers.). Ausb. 85% d. Th.

1,4-Bis-{ α,β -dibrom- β -(4-(α -brom- β -pyridyl-(4)-vinyl)-phenyl)-äthyl}-benzol-dihydrobromid: Aus 1 g 1,4-Bis-{4-[β -(pyridyl-(4))-vinyl]-styryl}-benzol und 1.31 g Brom in 150 ccm Eisessig. Hellbraunes Pulver. Ausb. 80% d. Th.

2. Darstellung der Tolazole (Tab. 2)

1 g Bromverbindung wird unter Rühren in 4–6 ccm 60–80° warmer 40-proz. n-Butanol. Kalilauge (ca. 6–8 facher Überschuß) eingetragen. Anschließend rührt man die Mischung noch 5–10 Min. bei 140–160°. Längere Reaktionsdauer liefert dunklere Rohprodukte und verschlechtert die Ausbeute. Die Reaktionsmischung wird in wäbr. Alkohol gegossen und gut durchgerührt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit wenig Äthanol gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Xylol oder Nitrobenzol. Die Ausbeuten liegen bei 45–60% d. Th.

Nach dieser Vorschrift wurden folgende Tolazole dargestellt:

a) 4-[Pyridyl-(2)-äthynyl]-tolan: Farbl., glänzende Blättchen vom Schmp. 160–161° (aus Benzol/Äthanol). Ausb. 62% d. Th.

λ_{\max} 320 m μ (log ϵ = 4.63) in Dioxan.

C₂₁H₁₃N (279.3) Ber. C 90.29 H 4.69 N 5.02 Gef. C 90.08 H 4.78 N 5.18

Hydrochlorid: Gelbgrüne Blättchen aus methanolischer Salzsäure.

b) 4-[Pyridyl-(2)-äthynyl]-4'-phenäthynyl-tolan: Gelbgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 267–268° (aus Xylol). Sublimation bei 210–220°/10⁻² Torr. Ausb. 50% d. Th.

λ_{\max} 354 m μ (log ϵ = 4.85), 228 m μ (log ϵ = 4.48) in Dioxan.

C₂₉H₁₇N (379.4) Ber. C 91.88 H 4.52 N 3.70 Gef. C 92.03 H 4.81 N 3.51

Hydrochlorid: Gelbe Nadeln aus methanolischer Salzsäure.

c) 1,4-Bis-[pyridyl-(2)-äthynyl]-benzol: Blaßgrüne Blättchen vom Schmp. 209–210° (aus Xylol). Reinigung durch Sublimation bei 120–130°/10⁻² Torr. Ausb. 53% d. Th.

λ_{\max} 327 m μ (log ϵ = 4.58) in Dioxan.

C₂₀H₁₂N₂ (280.3) Ber. C 85.70 H 4.32 N 9.98 Gef. C 85.29 H 4.51 N 9.53

Hydrochlorid: Chromgelbe Blättchen aus methanol. Salzsäure.

d) 4,4'-Bis-[pyridyl-(2)-äthynyl]-tolan: Gelbgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 256 bis 258° (aus Xylol). Sublimation bei $210^{\circ}/10^{-2}$ Torr. Ausb. 56% d. Th.

λ_{\max} 352 m μ (log ϵ = 4.84), 229 m μ (log ϵ = 4.42) in Dioxan.

C₂₈H₁₆N₂ (380.4) Ber. C 88.40 H 4.24 N 7.36 Gef. C 88.72 H 4.50 N 7.03

Hydrochlorid: Chromgelbe Nadeln aus methanol. Salzsäure.

e) 4-[Pyridyl-(4)-äthynyl]-tolan: Farbl., glänzende Blättchen vom Schmp. 214–215° (aus Xylol/Äthanol). Ausb. 60% d. Th.

λ_{\max} 320 m μ (log ϵ = 4.64) in Dioxan.

C₂₁H₁₃N (279.3) Ber. C 90.29 H 4.69 N 5.02 Gef. C 90.12 H 4.82 N 5.14

Hydrochlorid: Gelbgrüne Blättchen aus methanol. Salzsäure.

f) 4-[Pyridyl-(4)-äthynyl]-4'-phenäthynyl-tolan: Gelbgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 281–283° (Zers.) aus Xylol. Sublimation bei $230^{\circ}/10^{-2}$ Torr. Ausb. 45% d. Th.

λ_{\max} 352 m μ (log ϵ = 4.86), 230 m μ (log ϵ = 4.45) in Dioxan.

C₂₉H₁₇N (379.4) Ber. C 91.88 H 4.52 N 3.70 Gef. C 91.99 H 4.78 N 3.47

Hydrochlorid: Gelbe Nadeln aus methanol. Salzsäure.

g) 4,4'-Bis-[pyridyl-(4)-äthynyl]-tolan: Gelbgrüne Nadeln, die ab 292° sintern und von 298–300° unter Zers. schmelzen. Das Rohprodukt wird bei $240^{\circ}/10^{-2}$ Torr sublimiert. Ausb. 50% d. Th.

λ_{\max} 350 m μ (log ϵ = 4.85), 226 m μ (log ϵ = 4.49) in Dioxan.

C₂₈H₁₆N₂ (380.4) Ber. C 88.40 H 4.24 N 7.36 Gef. C 88.66 H 4.37 N 7.32

Hydrochlorid: Orangefarbene Nadeln aus methanol. Salzsäure.

h) 1,4-Bis-[4-(pyridyl-(4)-äthynyl)-phenäthynyl]-benzol: Gelbe Nadeln, die von 330–335° sintern und unter Zersetzung schmelzen. Sie werden bei $270^{\circ}/10^{-3}$ Torr sublimiert und mehrfach aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ausb. 42% d. Th.

λ_{\max} 360 m μ (log ϵ = 4.95), 285–295 m μ (log ϵ = 4.05) (Schulter) in Dioxan.

C₃₆H₂₀N₂ (480.5) Ber. N 5.83 Gef. N 5.57

Hydrochlorid: Orangerote Kristalle aus methanol. Salzsäure.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Tolazole

Verbindung	Farbe	Schmp.	Fluoreszenz	
			in festem Zustand	in Lösung
a)	farblos	160–161°	hellblau	blauviolett
b)	gelbgrün	267–268° (Zers.)	grüngelb	blau
c)	blaugrün	209–210°	hellgrün	blauviolett
d)	gelbgrün	257–258°	grüngelb	blau
e)	farblos	214–215°	hellblau	blauviolett
f)	gelbgrün	281–283° (Zers.)	grün	blau
g)	gelbgrün	298–300° (Zers.)	grüngelb	blau
h)	gelb	333–335° (Zers.)	gelb	blau