

GÜNTHER DREFAHL, GERHARD PLÖTNER und
KLAUS WINNEFELD

Untersuchungen über Stilbene, XLII¹⁾

[4-Vinyl-styryl]-Aromaten

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 16. Januar 1961)

Die Darstellungen von 4-Vinyl-styryl-Derivaten des Naphthalins, Anthracens, Terphenyls und des Stilbens werden beschrieben und ihre spektroskopischen Daten angegeben.

Im Anschluß an die Untersuchung der Vinylderivate des Stilbens, Tolans, Biphenyls und 1,4-Diphenyl-butadiens²⁾ stellten wir eine Reihe von Kohlenwasserstoffen vom Bautyp $R-CH=CH-C_6H_4-CH=CH_2$ dar, die wegen ihrer Eigenschaften (z. B. Fluoreszenz und Polymerisationsfähigkeit) von besonderem Interesse sind. Zur Darstellung dieser Verbindungen²⁾ wählten wir sowohl eine mehrstufige Methode über Grignard-Reaktionen als auch die Wittig-Reaktion.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Verbindungen

Verbindung	Farbe	Schmp.	Fluoreszenz	
			fest	in Lösung
4-[4-Vinyl-styryl]-biphenyl	hellgelb	222–225° (polym.)	blau	blauviolett
1-[4-Vinyl-styryl]-naphthalin	gelb	79–81°	gelb	blauviolett
9-[4-Vinyl-styryl]-anthracen	gelb	polymerisiert	gelbgrün	gelbgrün
4-[4-Vinyl-styryl]-terphenyl	gelbgrün	233–238° (polym.)	int. blau	blauviolett
4-[4-Vinyl-styryl]-stilben	gelb	282–283° (polym.)	gelbgrün	blauviolett
1,4-Bis-[4-vinyl-styryl]-benzol	gelb	polymerisiert	gelb	blau

Nach der ersten werden durch Umsetzung aromatischer Aldehyde (Biphenylaldehyd-(4), Naphthaldehyd-(1)) mit *p*-Xylmagnesiumchlorid und anschließende Dehydratisierung der entstandenen Carbinole die 4-Methyl-styryl-Verbindungen erhalten, die sich mit *N*-Brom-succinimid in der Methylgruppe bromieren lassen. Die Reaktion nach Sommelet führt die Brommethyl-derivate leicht in die entsprechenden Aldehyde über, die mit Methylmagnesiumjodid zu den α -Hydroxyäthyl-Verbindungen reagieren. Durch Einwirkung von Thionylchlorid in der Kälte erhält man quantitativ die α -Chloräthyl-Derivate, die bei kurzem Erhitzen in gereinigtem Chinolin die 4-Vinyl-styryl-Verbindungen liefern.

¹⁾ XLI. Mitteil.: G. DREFAHL, G. PLÖTNER und H. HERTZER, Chem. Ber. 94, 1833 [1961].

²⁾ G. DREFAHL, G. PLÖTNER und F. RUDOLPH, Chem. Ber. 93, 998 [1960].

Tab. 2. Maxima im UV der dargestellten Vinyl-derivate, verglichen mit denjenigen der Stammkohlenwasserstoffe
(Uvispek-Spektrophotometer von Hilger & Watts)

Stammkohlenwasserstoff	λ_{max} (m μ)	gelöst in	Vinyl-Verbindung	λ_{max} (m μ)	gelöst in	Verschiebung (m μ)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 4-Styryl-biphenyl	320	Hexan	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ 4-[4-Vinyl-styryl]-biphenyl	335	Hexan	15
$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 1-Styryl-naphthalin	323	Hexan	$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ 1-[4-Vinyl-styryl]-naphthalin	334	Hexan	11
$\text{C}_{14}\text{H}_9 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 9-Styryl-anthracen	386	Dioxan	$\text{C}_{14}\text{H}_9 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ 9-[4-Vinyl-styryl]-anthracen	395	Dioxan	9
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 4-Styryl-terphenyl	333	Dioxan	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ 4-[4-Vinyl-styryl]-terphenyl	345	Dioxan	12
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 1.4-Bis-[styryl]-benzol	353	Dioxan	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ 4-[4-Vinyl-styryl]-stilben	364	Dioxan	11
			$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ 1.4-Bis-[4-vinyl-styryl]-benzol	376	Dioxan	23

Der zweite Weg bedient sich einer zweimaligen Wittig-Reaktion. Naphthalin, Anthracen, Terphenyl und Stilben lassen sich leicht in ihre Chlormethyl- bzw. Brommethyl-Derivate überführen, die mit Triphenylphosphin in Chloroform oder Xylol in guter Ausbeute die Triphenyl-[aryl-methyl]-phosphoniumhalogenide bilden. Die Umsetzung der Phosphoniumsalze mit 4-Brommethyl-benzaldehyd³⁾ und Lithium- bzw. Natriumäthylat in äthanolischer Lösung führt zu den 4-Brommethyl-styryl-Verbindungen, die sich wiederum leicht mit Triphenylphosphin in ihre Phosphoniumsalze überführen lassen. In äthanolischer Lösung setzen sich diese mit Formaldehyd und Lithiumäthylat zu den gesuchten 4-Vinyl-styryl-Verbindungen um.

Ein dritter Syntheseweg führt in einer Stufe vom aromatischen Aldehyd zur Vinyl-styryl-Verbindung. 4-Brommethyl-benzaldehyd läßt sich mit Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid und Lithiumäthylat in absol. Äthanol in das 4-Brommethyl-styrol, ein gelbliches Öl, das leicht Bromwasserstoff abspaltet und zur Polymerisation neigt, überführen. In Chloroform bildet es mit Triphenylphosphin in geringer Ausbeute Triphenyl-[4-vinyl-benzyl]-phosphoniumbromid. Mit aromatischen Aldehyden setzt sich dieses Phosphoniumsalz in Gegenwart von Lithiumäthylat zu den 4-Vinyl-styryl-Verbindungen um.

UV-Spektren: Wie Tab. 2 zeigt, nimmt auch bei Styryl-Kohlenwasserstoffen der Betrag der Verschiebung der Hauptbande bei Substitution durch eine Vinylgruppe mit zunehmender Größe des gesamten konjugierten Systems ab. Die Spektren selbst behalten im übrigen die charakteristischen Eigenschaften ihrer Grundkörper.

Herrn Dipl.-Chem. R. SCHMIDT und Dipl.-Chem. W. GLÄNZER danken wir für die experimentelle Bearbeitung von Teilfragen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Brommethyl-styrol: Zu einer Lösung von 20 g *4-Brommethyl-benzaldehyd* und 36 g *Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid* in 50 ccm absol. Äthanol gibt man 50 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat und läßt den Ansatz 1 Stde. stehen. Dann wird das Äthanol i. Vak. abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl in kaltem Petroläther aufgenommen. Lithiumbromid und Triphenylphosphinoxyd bleiben ungelöst. Diese Lösung wird zur Entfernung nicht umgesetzten Aldehyds nach Zusatz weniger ccm Äthanol mit einer wäbr. Natriumhydrogensulfid-Lösung 1 Stde. geschüttelt. Die äther. Schicht wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und schließlich an Al₂O₃ chromatographiert. Nach dem Abdunsten des Petroläthers bleibt das *4-Brommethyl-styrol* als stark zu Tränen reizendes, gelbliches Öl zurück, das auch im Ölpumpenvak. nicht unzersetzt destilliert werden kann. Sdp.₁₂ 139–140° (Zers.). Ausb. 40% d. Th.

C₉H₉Br (197.1) Ber. C 54.84 H 4.61 Br 40.57 Gef. C 55.34 H 4.18 Br 38.82

Triphenyl-[4-vinyl-benzyl]-phosphoniumbromid: 10 g des rohen *4-Brommethyl-styrols* und 17 g *Triphenylphosphin* werden in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst und unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Phosphoniumsalz bei Zugabe von Äther als weißer, schmieriger Niederschlag aus, der alsbald erstarrt. Die zerkleinerte Masse löst sich gut in Äthanol und kristallisiert nach Zusatz von Äther in farbl. Nadeln aus. Schmp. 246–247°. Ausb. 10% d. Th.

C₂₇H₂₄BrP (459.4) Ber. Br 17.40 Gef. Br 17.39

³⁾ G. DREFAHL und G. PLÖTNER, Chem. Ber. 94, 907 [1961].

4-[4-Vinyl-styryl]-biphenyl

Durch Dehydrohalogenierung

a) 4-[4-Methyl-styryl]-biphenyl: Einer aus 5 g Magnesium und 28 g *p*-Xylolchlorid in 160 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen eine äther. Lösung von 17.5 g Biphenyl-aldehyd-(4) zutropfen. Zur vollständigen Umsetzung wird der Ansatz noch 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch Zugabe von Eis und verd. Salzsäure wird der Ansatz schonend zersetzt. Anschließend wäscht man die äther. Lösung mit Natriumcarbonatlösung und Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Der beim Abdestillieren des Äthers verbleibende, schmierige Rückstand wird zur Entfernung des mitentstandenen Dimethyl-dibenzyls mit Wasserdampf destilliert. Das zurückbleibende Carbinol erstarrt beim Abkühlen und liefert beim Umkristallisieren aus Benzol/Benzin farbl. Kristalle vom Schmp. 111°.

Zur Wasserabspaltung löst man das erhaltene Carbinol in 200 ccm Xylol und erhitzt nach Zugabe einiger Jodkristalle 5 Stdn. zum Sieden. Durch Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure wird die Wasserabspaltung beschleunigt. Aus der konz. Lösung scheidet sich das 4-[4-Methyl-styryl]-biphenyl beim Abkühlen kristallin ab. Aus Benzol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, erhält man farbl. Blättchen vom Schmp. 219–220°. Ausb. 60% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 322 m μ (log ϵ = 4.53) in Hexan.

C₂₁H₁₈ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 93.50 H 6.80

b) 4-[4-Formyl-styryl]-biphenyl: 37 g 4-[4-Methyl-styryl]-biphenyl werden in 1 l trockenem, äthanolfreiem Chloroform unter Erwärmen gelöst, mit 25 g *N*-Brom-succinimid und 0.5 g Dibenzoylperoxyd versetzt und 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von geringen Mengen nicht umgesetztem Kohlenwasserstoff abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des Succinimids mehrmals mit Wasser geschüttelt. Aus der eingeengten Chloroformlösung scheidet sich das Brommethylderivat bei Zugabe von Methanol als weißer Niederschlag ab. Farbl. Blättchen vom Schmp. 210–212° (aus Benzol). Zur Darstellung der Formylverbindung kann man auf eine Isolierung der Brommethylverbindung verzichten. Man versetzt die ursprüngliche Reaktionslösung mit einem Überschuß *Urotropin* in Chloroform und läßt den Ansatz mehrere Stdn. auf einem warmen Wasserbad stehen. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Urotropinsalz als feinkristalliner Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, an der Luft getrocknet und zur Zersetzung in 300 ccm heißen Eisessig unter Rühren portionsweise eingetragen. Die Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert der Aldehyd aus. Gelbe Spieße vom Schmp. 200–202° (aus Eisessig/Wasser). Ausb. 50% d. Th.

C₂₁H₁₆O (284.3) Ber. C 88.61 H 5.67 Gef. C 88.61 H 5.82

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus der essigsäuren Lösung des Aldehyds fällt mit salzsaurer, äthanol. 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung ein roter Niederschlag, der aus Nitrobenzol umkristallisiert wird. Rote Nadeln vom Schmp. 307° (Zers.).

C₂₇H₂₀N₄O₄ (464.5) Ber. N 12.07 Gef. N 11.69

c) 4-[4-(*a*-Hydroxy-äthyl)-styryl]-biphenyl: Eine aus 1 g Magnesium und 5.5 g Methyljodid in 50 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung wird nach dem Abdestillieren des Äthers in 50 ccm Xylol aufgenommen und mit einer Lösung von 3 g des Aldehyds in Xylol unter Rühren und Kühlen umgesetzt. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird der Ansatz bei Eiskühlung mit verd. Salzsäure zersetzt. Das Carbinol scheidet sich flockig aus. Aus wenig Dioxan umkristallisiert, ergeben sich farbl. Kristalle vom Schmp. 237°. Ausb. 65% d. Th.

C₂₂H₂₀O (300.4) Ber. C 87.90 H 6.71 Gef. C 87.72 H 6.58

d) *4-[4-Vinyl-styryl]-biphenyl*: 10 g des *Carbinols* werden unter Eiskühlung langsam mit 50 ccm *Thionylchlorid* versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt. Nach Abdestillieren des überschüssigen *Thionylchlorids* i. Vak. wird der gelbgrüne Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Farbl. Nadeln vom Schmp. 235–240° (unter Sintern und Zers.). Ausb. 85% d. Th.

Zur HCl-Abspaltung wird das *Chlorid* in der 10fachen Menge Chinolin gelöst und 15 Min. auf 160–180° erhitzt. Der beim Eingießen der rotbraunen Reaktionslösung in 2 n HCl ausfallende Kohlenwasserstoff wird aus Benzol umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 222–225°. Ausb. 75% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 335 m μ ($\log \epsilon = 4.59$), λ 235 m μ ($\log \epsilon = 4.34$) in Dioxan.

C₂₂H₁₈ (282.4) Ber. C 93.58 H 6.42 Gef. C 93.31 H 6.61

Durch Wittig-Reaktion: Einer Lösung von 9.2 g *Triphenyl-[4-vinyl-benzyl]-phosphoniumbromid* und 3.6 g *Biphenyl-aldehyd-(4)* in 100 ccm absol. Äthanol werden unter Rühren 140 ccm einer 0.3 m äthanol. Lithiumäthylatlösung zugesetzt. Die beim Vermischen auftretende Orangefärbung verschwindet unter Abscheidung eines gelblichen Niederschlages. Nach 1 Stde. gibt man 80 ccm Wasser hinzu und saugt ab. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Äthanol gewaschen, getrocknet und bei 140°/10⁻³ Torr sublimiert. Das gelbe Sublimat kristallisiert aus Benzol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 222–225°. Ausb. 70% d. Th.

1-[4-Vinyl-styryl]-naphthalin

a) *1-[4-Methyl-styryl]-naphthalin*: Einer aus 25 g Magnesium und 150 g *p-Xylylchlorid* in 600 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Rühren und Kühlen 130 g *α -Naphthaldehyd*, in 500 ccm Äther gelöst, zutropfen. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird anschließend noch 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung erfolgt bei Eiskühlung mit verd. Salzsäure. Die äther. Schicht wird mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein gelber Sirup, der zur Entfernung von Nebenprodukten mit Wasserdampf destilliert wird. Den Rückstand nimmt man in Äther auf. Beim Einengen der Lösung bleibt das *Carbinol* als zähflüssiges Produkt zurück, das nur sehr schwierig zur Kristallisation gebracht werden kann.

Zur Wasserabspaltung löst man das rohe *Carbinol* in 300 ccm Xylol, versetzt die Lösung mit einigen Jodkristallen und erhitzt 3–4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Der Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure beschleunigt die Wasserabspaltung. Beim Stehenlassen der stark konz. Lösung über Nacht tritt Kristallisation ein. Der Niederschlag wird mit wenig Benzol gewaschen und mehrmals aus Äthanol/Benzin umkristallisiert. Farbl. Blättchen vom Schmp. 86–87°. Ausb. 35% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 325 m μ ($\log \epsilon = 4.35$), λ 267 m μ ($\log \epsilon = 4.14$), λ 230 m μ ($\log \epsilon = 4.55$) in Hexan.

C₁₉H₁₆ (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.37 H 6.82

Pikrat: Orangerote Blättchen aus der äthanol. Lösung der Komponenten. Schmp. 138–139°.

C₁₉H₁₆·2C₆H₃N₃O₇ (702.5) Ber. N 11.96 Gef. N 12.05

b) *1-[4-Brommethyl-styryl]-naphthalin*: 12.2 g *1-[4-Methyl-styryl]-naphthalin* werden in 200 ccm getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit 8.9 g *N-Brom-succinimid* und 0.5 g Dibenzoylperoxyd versetzt und auf dem Wasserbad 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom ausgeschiedenen Succinimid abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit Wasser geschüttelt und getrocknet. Das beim Einengen erhaltene Rohprodukt wird aus Benzin (Sdp. 60–80°) umkristallisiert. Mehrfaches Umkristallisieren ist unangebracht, da das Halogen wie beim 4-Brommethylstilben sehr locker gebunden ist. Farbl. Blättchen vom Schmp. 84–86° (aus Benzin). Ausb. 40% d. Th.

C₁₉H₁₅Br (323.2) Ber. C 70.60 H 4.55 Br 24.03 Gef. C 70.19 H 5.01 Br 24.34

c) *1-[4-Formyl-styryl]-naphthalin*: Ohne vorherige Isolierung der Brommethylverbindung wird der Bromierungsansatz nach Entfernung des Succinimids mit einer heißen Lösung von 10 g *Urotropin* in 60 ccm Chloroform versetzt. Man läßt die Mischung mehrere Stdn. auf einem warmen Wasserbad stehen, wobei sich das Urotropinsalz allmählich kristallin ausscheidet. Dieses wird an der Luft getrocknet und unter Rühren in 100 ccm heißen Eisessig eingetragen. In der Siedehitze gibt man Wasser bis zur Trübung hinzu und läßt dann langsam abkühlen. Der auskristallisierte Aldehyd wird mit Wasser gewaschen und unter Zusatz von Aktivkohle aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 96–97°. Ausb. 35% d. Th. (berechnet auf eingesetzten Kohlenwasserstoff).

$C_{19}H_{14}O$ (258.3) Ber. C 88.35 H 5.48 Gef. C 88.16 H 5.71

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Rote Nadeln vom Schmp. 291–293° (Zers.) aus Nitrobenzol.

$C_{25}H_{18}N_4O_4$ (438.4) Ber. N 12.78 Gef. N 12.93

d) *1-[4-(α -Hydroxy-äthyl)-styryl]-naphthalin*: Einer aus 2 g Magnesium und 10 g *Methyljodid* in 100 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung läßt man unter Kühlen und Rühren 5 g des Aldehyds, in 500 ccm Äther gelöst, zutropfen. Anschließend wird der Ansatz noch 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure zersetzt. Die Ätherlösung wird nacheinander mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonatlösung, Natriumthiosulfatlösung und Wasser geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen fällt das Carbinol als gelbliches Rohprodukt an, das unter Zusatz von Aktivkohle aus wäbr. Äthanol umkristallisiert wird. Farbl. Nadeln vom Schmp. 98–99°. Ausb. 75% d. Th.

$C_{20}H_{18}O$ (274.3) Ber. C 87.56 H 6.61 Gef. C 87.25 H 6.78

e) *1-[4-Vinyl-styryl]-naphthalin*: 4 g des Carbinols werden portionsweise in 50 ccm eiskühles Thionylchlorid eingetragen und $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° gerührt. Hierbei löst sich die Substanz vollständig. Das überschüss. Thionylchlorid wird i. Vak. abdestilliert. Als Rückstand verbleibt ein braunes, zähes Produkt, das nur schwer zur Kristallisation zu bringen ist. Beim Eingießen einer konz. benzolischen Lösung der Chlorverbindung in niedrigsiedenden Petroläther erhält man ein graues Pulver, das bei 100° unter Gasentwicklung und Polymerisation schmilzt. Zur HCl-Abspaltung löst man die rohe Chlorverbindung in 25 ccm Chinolin und erhitzt diese Lösung 10 Min. auf 180°. Noch heiß wird die Reaktionsmischung in überschüss. 2 n HCl gegossen und unter häufigem Umrühren 1 Stde. stehengelassen. Während das Chinolin als Hydrochlorid in Lösung geht, scheidet sich der Kohlenwasserstoff in bräunlichen Flocken ab, die mit verd. Salzsäure gewaschen und i. Vak. über KOH getrocknet werden. Die benzolische Lösung des Rohprodukts wird an Al_2O_3 chromatographiert. Nach dem Einengen des Eluats i. Vak. erhält man das *1-[4-Vinyl-styryl]-naphthalin* in gelben Blättchen vom Schmp. 80–81°. Ausb. 50% d. Th. (berechnet auf eingesetztes Carbinol).

UV-Absorptionsmaxima: λ 334 μ ($\log \epsilon = 4.50$), λ 283 μ ($\log \epsilon = 4.21$), λ 233 μ ($\log \epsilon = 4.60$) in Hexan.

$C_{20}H_{16}$ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.44 H 6.45

Pikrat: Orangerote Blättchen vom Schmp. 153–154° (aus Essigester/Äthanol).

$C_{20}H_{16} \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$ (714.5) Ber. N 11.75 Gef. N 12.20

Durch Wittig-Reaktion

a) *Triphenyl-[naphthyl-(1)-methyl]-phosphoniumchlorid*: 4.4 g *1-Chlormethyl-naphthalin* und 6.6 g *Triphenylphosphin* werden in 27 ccm Xylol gelöst und unter Rühren 5–6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt das Salz kristallin auszufallen. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen aus absol. äthanol. Lösung umgefällt. Farbl. Schuppen vom Schmp. 298°. Ausb. 80% d. Th.

$C_{29}H_{24}ClP$ (438.9) Ber. Cl 8.08 Gef. Cl 8.33

b) *1-[4-Brommethyl-styryl]-naphthalin*: Einer Lösung von 7.5 g des *Phosphoniumsalzes* und 3.4 g *4-Brommethyl-benzaldehyd* in 50 ccm Äthanol werden unter Rühren 75 ccm 0.2 *m* äthanol. Lithiumäthylat zugesetzt. Die beim Vermischen auftretende, rotbraune Färbung verschwindet allmählich. Nach etwa 20 Min. gibt man 80 ccm Wasser zur Reaktionsmischung und kühlt mit Eis/Kochsalz-Mischung. Hierbei fällt das Brommethylderivat als gelber Niederschlag aus. Dieser wird zentrifugiert und nach Dekantieren der klaren Lösung mit kaltem 60-proz. Äthanol ausgewaschen. Der gelbe Rückstand wird in Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen der Lösung erhält man das *1-[4-Brommethyl-styryl]-naphthalin* in farb. Blättchen vom Schmp. 86°.

c) *Triphenyl-[4-(naphthyl-(1)-vinyl)-benzyl]-phosphoniumbromid*: 10 g der *Brommethylverbindung* und 15 g *Triphenylphosphin* werden in 300 ccm Xylol gelöst und unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das Phosphoniumsalz fällt hierbei als bräunliches, schmieriges Produkt aus, das nach mehrstdg. Stehenlassen erstarrt und leicht abgetrennt werden kann. Durch mehrmaliges Umfällen aus Äthanol/Äther erhält man hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 268–271°. Ausb. 83% d. Th.

$C_{37}H_{30}BrP$ (585.5) Ber. Br 13.66 Gef. Br 14.02

d) *1-[4-Vinyl-styryl]-naphthalin*: Eine Lösung von 5 g des *Phosphoniumsalzes* in 120 ccm Äthanol wird mit 20 ccm einer 15-proz. äthanol. *Formaldehyd*-Lösung versetzt und die Reaktion durch Zugabe von Lithiumäthylat eingeleitet. Nach etwa 15 Min. gibt man zu der anfangs rotbraunen Mischung 100 ccm Wasser und kühlt stark. Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff wird abgesaugt und aus Äthanol mit Wasser und aus benzolischer Lösung mit Petroläther umgefällt. Anschließendes Chromatographieren der benzolischen Lösung an Al_2O_3 liefert die Vinyl-styryl-Verbindung beim Einengen des Eluats als feinkristallines, gelbes Pulver vom Schmp. 79–80°. Ausb. 46% d. Th.

9-[4-Vinyl-styryl]-anthracen

Durch Wittig-Reaktion

a) *Triphenyl-[anthranyl-(9)-methyl]-phosphoniumchlorid*: Eine Lösung von 4.9 g *9-Chlor-methyl-anthracen* und 5.9 g *Triphenylphosphin* in 40 ccm Xylol wird unter Rühren und Rückfluß 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene, gelbe Phosphoniumsalz wird abgesaugt, mit Benzol und Äther gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft aus absol. äthanol. Lösung mit Äther gefällt. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 282–283°. Ausb. 75% d. Th.

$C_{33}H_{26}ClP$ (489.0) Ber. Cl 7.25 Gef. Cl 7.36

b) *9-[4-Brommethyl-styryl]-anthracen*: Einer Lösung von 6.5 g des *Phosphoniumsalzes* und 2.7 g *4-Brommethyl-benzaldehyd* in 80 ccm absol. Äthanol wird eine überschüssige Menge äthanol. Lithiumäthylatlösung zugesetzt. Die beim Vermischen auftretende Orangefärbung verschwindet allmählich unter Abscheidung der Brommethylverbindung als gelber, flockiger Niederschlag. Nach dem Zusatz von 40 ccm Wasser und Kühlung wird abgesaugt und der Rückstand mit Äthanol und Äther gewaschen. Da ein Umkristallisieren leicht zu Bromverlust führt, wird das Rohprodukt zur Phosphoniumsalzbildung eingesetzt.

c) *Triphenyl-[4-(anthranyl-(9)-vinyl)-benzyl]-phosphoniumbromid*: Eine Lösung von 7.5 g der rohen *Brommethylverbindung* und 10 g *Triphenylphosphin* in 150 ccm Xylol wird unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Phosphoniumsalz mit Benzol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Gelbe Blättchen vom Schmp. 285 bis 287° (aus Äthanol/Äther). Ausb. 55% d. Th.

$C_{41}H_{32}BrP$ (635.6) Ber. Br 12.58 Gef. Br 12.63

d) *9-[4-Vinyl-styryl]-anthracen*: 6 g des *Phosphoniumsalzes* werden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst, 20 ccm einer 15-proz. äthanol. *Formaldehyd*-Lösung hinzugegeben und unter

Rühren durch Zusatz überschüss. äthanol. Lithiumäthylatlösung die Reaktion eingeleitet. Nach kurzem Stehenlassen versetzt man mit 50 ccm Wasser und kühlt im Eisbad. Der ausgefallene Kohlenwasserstoff wird mit wenig 50-proz. Äthanol gewaschen und getrocknet. Durch Chromatographieren der Hexanlösung des Rohprodukts an Al_2O_3 erhält man nach Abdunsten des Lösungsmittels gelbe Nadelchen, die bereits ab 120° rasch polymerisieren. Ausb. 27% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 406 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.59$), 320 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.47$), 308 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.54$), 257 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 5.36$) in Dioxan.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ (306.4) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.62 H 5.98

4-[4-Vinyl-styryl]-terphenyl

Durch Wittig-Reaktion

a) 4-[4-Brommethyl-styryl]-terphenyl: Einer Lösung von 7.5 g Triphenyl-[4-p-biphenyl-benzyl]-phosphoniumbromid und 2.6 g 4-Brommethyl-benzaldehyd in 60 ccm absol. Äthanol werden unter Rühren 65 ccm 0.2 *m* äthanol. Lithiumäthylat zugesetzt. Die beim Vermischen auftretende Rotorangefärbung verschwindet unter gleichzeitiger Abscheidung des schwerlöslichen Reaktionsproduktes. Dieses wird nach kurzem Stehenlassen abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und aus Xylol umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 238 bis 240° . Ausb. 40% d. Th.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Br}$ (425.4) Ber. Br 18.78 Gef. Br 18.51

b) Triphenyl-[4-(p-terphenyl-vinyl)-benzyl]-phosphoniumbromid: 3 g des Bromids und 6 g Triphenylphosphin werden in 140 ccm Xylol gelöst und unter Rühren 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Gegen Ende der Umsetzung destilliert man die Hälfte des Lösungsmittels ab. Das Phosphoniumsalz kommt dadurch gut zur Abscheidung. Es wird mit Benzol und Äther gewaschen und aus Äthanol/Äther umgefällt. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 274 – 276° . Ausb. 69% d. Th.

$\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{BrP}$ (687.6) Ber. Br 11.62 Gef. Br 11.35

c) 4-[4-Vinyl-styryl]-terphenyl: 2.6 g des Phosphoniumsalzes werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 10 ccm einer 15-proz. äthanol. Formaldehyd-Lösung vermischt und 25 ccm einer 0.2 *m* äthanol. Lithiumäthylatlösung hinzugegeben. Nach kurzem Stehenlassen scheidet sich der Kohlenwasserstoff bei Zugabe von 40 ccm Wasser und Abkühlung auf -10° flockig ab. Er wird abgesaugt und mit wenig kaltem 50-proz. Äthanol gewaschen. Beim Eindunsten der Benzol-Lösung des Rohprodukts erhält man ein gelbes Kristallpulver, das schon unterhalb des Schmelzpunktes glasig polymerisiert. Durch Einbringen der Schmelzprobe in den vorgeheizten Schmelzpunktsapparat schmilzt diese Verbindung bei 233 – 238° . Aus Eisessig umkristallisiert, ergeben sich grünlichgelbe Blättchen, die nicht fluoreszieren und bei 207 – 208° schmelzen. Erhitzt man dieses Produkt 1 Stde. in Xylol mit einer katalyt. Menge Jod, entfärbt die Lösung dann mit gepulvertem Natriumhydrogensulfid, filtriert und engt i. Vak. ein, so erhält man das ursprüngliche, gelbe Kristallpulver vom Schmp. 233 – 238° zurück. Ausb. 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima der hochschmelzenden (*trans*)-Form: λ 345 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.62$), λ 235 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.46$) in Dioxan.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ (358.5) Ber. C 93.80 H 6.19 Gef. C 93.51 H 6.14

4-[4-Vinyl-styryl]-stilben

2 g Triphenyl-[4-(4-styryl-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid³⁾ werden in 20 ccm absol. Äthanol unter Erwärmen gelöst, mit 10 ccm 15-proz. äthanol. Formaldehyd-Lösung vermischt und 25 ccm 0.2 *m* Lithiumäthylat zugegeben. Aus dem rotbraun gewordenen Ansatz fällt

nach 2 Min. ein gelber Niederschlag aus. Die Abscheidung wird durch Kühlung auf -10° vervollständigt, der Niederschlag mit kaltem Äthanol gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Die Vinylverbindung kristallisiert in gelben Blättchen, die im vorgeheizten Schmelzpunktsapparat bei $282-283^{\circ}$ schmelzen. Ausb. $82-83\%$ d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 364 μ ($\log \epsilon = 4.69$), λ 236 μ ($\log \epsilon = 4.21$) in Dioxan.

$C_{24}H_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.19 H 6.58

1.4-Bis-[4-vinyl-styryl]-benzol

a) *1.4-Bis-[4-brommethyl-styryl]-benzol*: 20 g *p*-Xylylen-bis-triphenylphosphoniumchlorid⁴⁾ und 12 g *p*-Brommethyl-benzaldehyd werden in 200 ccm absol. Äthanol gelöst und die Reaktion durch Zugabe von 200 ccm 0.3 *m* äthanol. Lithiumäthylat eingeleitet. Nach 15 Min. gibt man 150 ccm Wasser zur Reaktionsmischung und saugt den Niederschlag ab. Das gelbe Rohprodukt wird mit 50-proz. Äthanol gewaschen und nach dem Trocknen an der Luft zur Phosphoniumsalzbildung eingesetzt. Ausb. 25% d. Th.

b) ω - ω' -*Bis-triphenylphosphonio-1.4-bis-[4-methyl-styryl]-benzol-dibromid*: 2 g der rohen *Bis-brommethylverbindung* und 2 g *Tripheylphosphin* werden in 15 ccm Dimethylformamid 2 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Phosphoniumsalz bei Zugabe von Äther schmierig gelb aus und erstarrt nach kurzer Zeit. Durch mehrmaliges Umfällen aus absol. äthanol. Lösung mit Äther erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 360° (Zers.). Ausb. 55% d. Th.

$C_{60}H_{50}Br_2P_2$ (992.8) Ber. Br 16.10 Gef. Br 15.82

c) *1.4-Bis-[4-vinyl-styryl]-benzol*: 2 g des *Phosphoniumsalzes* werden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 10 ccm 10-proz. äthanol. *Formaldehyd-Lösung* versetzt und eine überschüss. Menge Lithiumäthylatlösung zugegeben. Der Kohlenwasserstoff fällt sofort als gelber Niederschlag aus. Nach kurzem Stehenlassen wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Tiefgelbes, feinkristallines Pulver, das außerordentlich leicht polymerisiert. Ausb. 60% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 376 μ ($\log \epsilon = 4.75$), λ 239 μ ($\log \epsilon = 4.30$) in Dioxan.

$C_{26}H_{22}$ (334.4) Ber. C 93.38 H 6.63 Gef. C 93.04 H 6.72

1.4-Bis-[4-formyl-styryl]-benzol: 1.5 g des rohen *1.4-Bis-[4-brommethyl-styryl]-benzols* und 5 g *Urotropin* werden in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst und 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Das ausgeschiedene Urotropinsalz wird nach dem Abkühlen abgesaugt und an der Luft getrocknet. Das trockene Produkt wird in 100 ccm Eisessig in der Siedehitze gelöst, bis zur Trübung mit Wasser versetzt und unter Rückfluß 2 Stdn. erhitzt. Beim Abkühlen fällt der Dialdehyd als schleimiger, gelber Niederschlag aus, der sich als amorphes, gelbes Pulver aus einer Mischung Chloroform/Methanol (1 : 1) abscheidet. Schmp. $214-216^{\circ}$. Ausb. 55% d. Th.

$C_{24}H_{18}O_2$ (338.4) Ber. C 85.18 H 5.36 Gef. C 84.93 H 5.58

Bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Rotbraune Kristalle mit grünlichem Oberflächenglanz. Schmp. $306-307^{\circ}$ (Zers.).

⁴⁾ T. W. CAMPBELL und R. N. McDONALD, J. org. Chemistry **24**, 1246 [1959].