

Karl Dimroth, Hartmut Follmann¹⁾ und Gerhard Pohl²⁾

Synthese und Eigenschaften substituierter Divinyläther und Divinylthioäther

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 2. August 1965)

Die Synthese von β,β' -disubstituierten Divinyläthern und Divinylthioäthern durch Wittig-Reaktion wird beschrieben. Die entstehenden *cis.trans*-Isomeren werden getrennt und durch ihre IR- und NMR-Spektren charakterisiert. Die arylsubstituierten Divinyläther sind beständige Verbindungen und werden selbst durch Kochen mit starken Säuren nicht oder nur langsam gespalten.

Offenkettige Divinyläther mit aromatischen Resten in β,β' -Stellung sind bisher nicht bekannt und dürften mit den Verfahren zur Synthese aliphatischer Divinyläther — z. B. durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus α,α' - oder β,β' -Dichlor-äthern³⁾ — auch nicht ohne weiteres zu gewinnen sein. Wir haben daher mit der vorstehend⁴⁾ beschriebenen Wittig-Reaktion aus Dimethyläther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromid (**1**) einige solcher Divinyläther dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht.

1. β,β' -Disubstituierte Divinyläther

Dimethyläther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromid (**1**) läßt sich in wasserfreien Alkoholen in Gegenwart von Alkoholat mit zwei Mol eines aromatischen Aldehyds oder Methylketons **2a–f** zu β,β' -Diaryl-divinyläthern **3a–f** umsetzen. Seine Reaktion in Äther mit Butyllithium und Benzaldehyd ergibt dagegen Benzalacetophenon⁴⁾. Aus Cyclohexanon (**4**) als Carbonylkomponente entsteht Bis-cyclohexylidenmethyläther (**5**). Aromatische Ketone wie Benzophenon setzen sich nicht mit dem wenig reaktiven Ylen um. Die meisten aliphatischen Carbonylverbindungen reagieren in dem alkoholathaltigen Reaktionsgemisch bevorzugt unter Aldolkondensation.

Die durch Destillieren i. Vak. oder Umkristallisieren gereinigten Aryldivinyläther sind farblose, hochsiedende Flüssigkeiten bzw. kristallisieren gut. Tab. 1 unterrichtet über die Ausbeuten und Eigenschaften der Aryldivinyläther **3a–f** sowie **5**. Ihre Struktur wird durch ihre Infrarot- und Kernresonanzspektren, durch Hydrierung und Bromierung der Doppelbindungen und die Hydrolyse zu Carbonylverbindungen bewiesen.

In Analogie zu anderen Wittig-Reaktionen in polaren Lösungsmitteln⁵⁾ bilden sich von den drei möglichen stereoisomeren Divinyläthern vorwiegend diejenigen mit

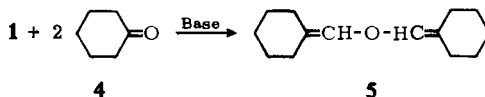
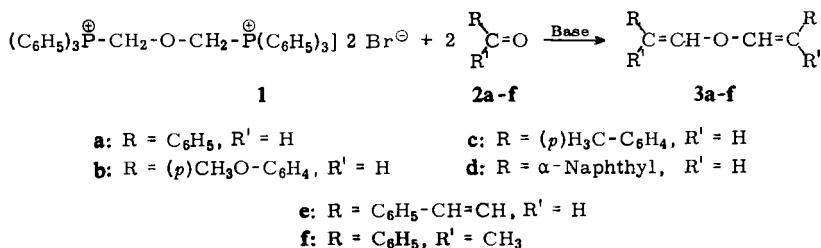
¹⁾ H. Follmann, Dissertat., Univ. Marburg (Lahn) 1964.

²⁾ G. Pohl, Dissertat., Univ. Marburg (Lahn) 1961.

³⁾ B. T. Gillis und K. F. Schimmel, J. org. Chemistry **25**, 2187 (1960); L. Brandsma und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 33 (1962).

⁴⁾ K. Dimroth, G. Pohl und H. Follmann, Chem. Ber. **99**, 634 (1966), vorstehend.

⁵⁾ G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **88**, 1654 (1955). L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin, Angew. Chem. **76**, 113 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 250 (1964).

Tab. 1. Dargestellte Divinyläther **3a–f** und **5**

	R	R'	Konfiguration	% Ausb.	Schmp.
3a	C ₆ H ₅	H	<i>cis.cis</i>	62	flüssig
3a'	C ₆ H ₅	H	<i>cis.trans</i>		44–45°, unbeständig
3b	(<i>p</i>)CH ₃ O–C ₆ H ₄	H	<i>cis.trans</i>	50	137–138°
3b'	(<i>p</i>)CH ₃ O–C ₆ H ₄	H	<i>trans.trans</i>		85–86°, unbeständig
3c	(<i>p</i>)H ₃ C–C ₆ H ₄	H	<i>cis.trans</i>	44	109–110°
3d	α-Naphthyl	H	<i>cis.cis</i>	45	152–153°
3e	C ₆ H ₅ –CH=CH	H	<i>all-trans</i>	30	130–132° (Zers.)
3f	C ₆ H ₅	CH ₃		20	flüssig
5				62	flüssig

cis-Konfiguration einer oder beider Doppelbindungen. Distyryläther (**3a**) und Bis-[2-anisyl-vinyl]-äther (**3b**) ließen sich in zwei einheitlichen Stereoisomeren isolieren. Von diesen sind die in etwa 15% der Gesamtausbeute gefundenen Äther **3a'** und **3b'** bei Raumtemperatur sehr wenig haltbar. Die Äther **3a–d** und **3f** sind in reinem Zustand beständig. Wahrscheinlich entsteht auch bei der Darstellung des Bis-[2-(*p*-tolyl)-vinyl]-äthers (**3c**) und des Bis-[2-(α-naphthyl)-vinyl]-äthers (**3d**) zuerst ein Isomerengemisch, aus dem aber nur je ein beständiges Hauptprodukt zu isolieren ist.

Eine gegenseitige Umwandlung von Stereoisomeren wurde in keinem Falle beobachtet; Licht oder Jodspuren sind ohne Einfluß. Der vierfach ungesättigte Bis-[4-phenyl-butadien-(1.3)-yl]-äther (**3e**) neigt ebenso wie Methyl-[4-phenyl-butadien-(1.3)-yl]-äther⁶⁾ zur Polymerisation und ist bei Raumtemperatur nur wenige Wochen haltbar.

UV-, IR- und NMR-Spektren

Die aromatischen Divinyläther vom Typ des Distyryläthers haben im ultravioletten Spektralbereich intensive Absorptionsbanden bei 279–285 nm; Bis-[2-(α-naphthyl)-vinyl]-äther besitzt ein Maximum bei 314 nm, Bis-[4-phenyl-butadien-(1.3)-yl]-äther bei 324 nm (Tab. 2).

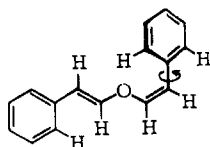
⁶⁾ G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

Tab. 2. UV-Absorptionsmaxima der Aryldivinyläther **3** in Äthanol

	3a	3a'	3b	3b'	3c	3d	3e	3f	
λ_{\max}	279	281	284	285	283	314	324	279	nm
ϵ	15600	31600	37100	37700	34200	18500	61400	15400	

Wie ein Vergleich mit der UV-Absorption von Styrol (249 nm, $\epsilon = 15500$) bzw. 1-Phenyl-butadien-(1.3) (280 nm, $\epsilon = 29000$) zeigt, führt der Äthersauerstoff nicht zu einer Trennung der konjugierten Doppelbindungssysteme wie etwa eine CH_2 -Gruppe.

Bei annähernd gleicher Lage der Absorptionsbanden lassen sich die stereoisomeren Aryldivinyläther **3a–d** und **3f** in zwei Gruppen einteilen, eine mit niedriger und eine mit etwa doppelt so hoher molarer Extinktion. Die geringere entspricht den *cis*-Verbindungen; sie läßt sich auf eine sterische Hinderung der Koplanarität des Moleküls zurückführen. Nach dem Modell muß sich in der *cis*-Konfiguration der Phenylring aus der Ebene der Doppelbindung herausdrehen. Bei der *trans*-Konfiguration ist diese Behinderung nicht vorhanden.



Die Aryldivinyläther sind ein Beispiel dafür, daß der Ersatz von *trans*- durch *cis*-Doppelbindungen nicht zwangsläufig zu einer hypsochromen Verschiebung führt⁷⁾, denn die Maxima von **3a** und **3a'**, **3b** und **3b'** sowie die der unten beschriebenen Distyrylthioäther **12** und **12'** liegen praktisch an der gleichen Stelle.

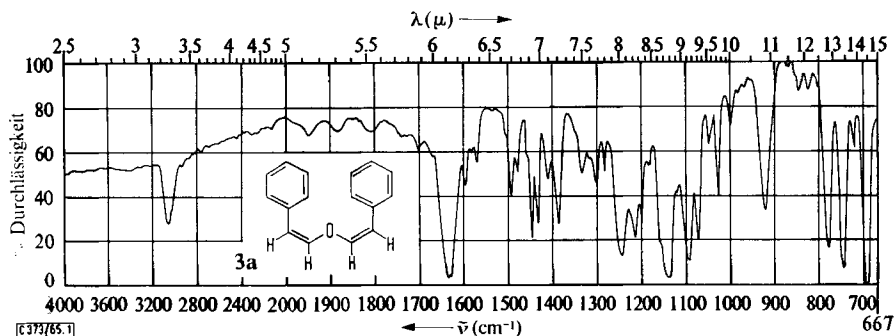
Einen weiteren Hinweis auf die Verdrehung der *cis*-Phenylringe enthält das IR-Spektrum des Distyryläthers **3a** (Abbild. 1). Neben den charakteristischen Banden monosubstituierter Benzole bei 694 und 746/cm zeigt es eine zusätzliche intensive Absorption bei 780/cm, wie sie für Phenylverbindungen mit sterisch bedingter Verdrehung von Molekülteilen beschrieben wurde⁸⁾. Diese Absorption fehlt im IR-Spektrum des Bis-[4-phenyl-butadien-(1.3)-yl]-äthers (**3e**).

Die IR-Spektren der Aryldivinyläther enthalten ferner eine intensive Absorption zwischen 1630 und 1642/cm, die wir der Enolätherdoppelbindung zuschreiben; **3e** hat eine Doppelbande bei 1600 und 1640/cm. Die *cis*- oder *trans*-Substitution der Doppelbindungen ist an Banden unterschiedlicher Intensität bei 1390–1430/cm bzw. 940–1000/cm zu erkennen; z. B. beweist die starke ungestörte Absorption bei 973/cm die *trans*-Struktur des Bis-phenylbutadienyl-äthers **3e**. Dagegen finden sich im Bereich von 1150–1250/cm, der für das System $=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ als charakteristisch angegeben wird⁹⁾, meist mehrere starke Banden; nur **3f** und **5** haben hier lediglich eine starke Absorptionsbande bei 1180/cm.

⁷⁾ vgl. E. Heilbronner und R. Gerdil, Helv. chim. Acta 39, 1996 (1956).

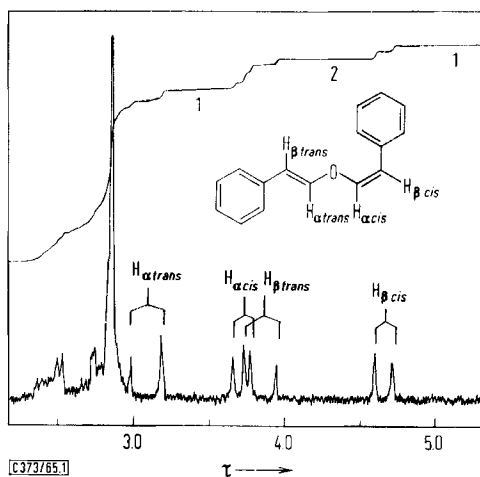
⁸⁾ W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 668, 184 (1963).

⁹⁾ H. Tschamler, Mh. Chem. 83, 1502 (1952).



Abbild. 1. IR-Spektrum des *cis,cis*-Distyryläthers (3a) als Film

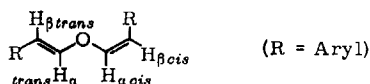
Die Kernresonanzspektren der Aryldivinyläther zeigen die aromatischen und Vinylprotonen gut voneinander getrennt. Bei Symmetrie des Moleküls geben die Olefinprotonen zwei Dubletts, von denen das bei kleinerem τ -Wert den dem Sauerstoff benachbarten α -Protonen zukommt. Unsymmetrische Divinyläther haben erwartungsgemäß ein NMR-Spektrum mit 4 Dubletts (Abbild. 2). Die für die ganze Reihe von Verbindungen gleichen Kopplungskonstanten von $J_{cis} = 7.0$ Hz und $J_{trans} = 12.5$ Hz erlauben die sterische Zuordnung der Isomeren. Die *trans*-Verbindungen lassen sich auch an der stärkeren chemischen Verschiebung der entsprechenden Dubletts erkennen¹⁰. Im *cis,trans*-Bis-[2-anisyl-vinyl]-äther (3b) sind sogar die Methoxygruppen nicht gleichwertig; das Signal der Methylprotonen bei $\tau = 6.22$ ppm ist um etwa 1 Hz aufgespalten, bei dem symm. Isomeren 3b' dagegen nicht (Tab. 3).



Abbild. 2. NMR-Spektrum des *cis,trans*-Distyryläthers (3a') bei 60 MHz in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard

¹⁰ H. R. Warner und W. Lands, J. Amer. chem. Soc. 85, 60 (1963).

Tab. 3. Chemische Verschiebung τ der Olefinprotonen in den NMR-Spektren der stereoisomeren Aryldivinyläther **3a–d** bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard ($\tau = 10$). Alle Signale sind Dubletts mit $J_{cis} = 7.0$ Hz bzw. $J_{trans} = 12.5$ Hz

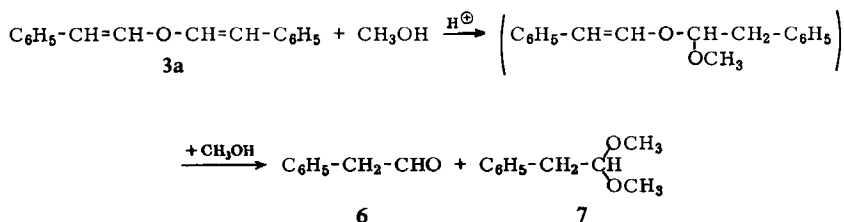


H-Atom	α_{trans}	β_{trans}	α_{cis}	β_{cis}	Lösungs- mittel
3a	—	—	3.75	4.67	CCl_4
3a'	3.08	3.83	3.72	4.65	CCl_4
3b	3.1	3.82	3.65	4.62	$CDCl_3$
3b'	3.05	3.88	—	—	$CDCl_3$
3c	2.9	3.71	3.52	4.52	$CDCl_3$
3d	—	—	3.30	3.91	$CDCl_3$

Chemisches Verhalten

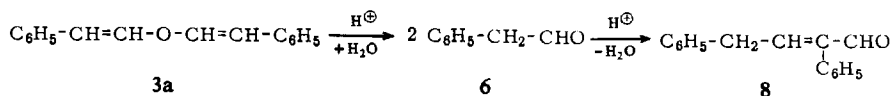
Die Reaktionsfähigkeit der aromatisch substituierten Divinyläther unterscheidet sich stark von der einfacher aliphatischer Enoläther. Nur die katalytische Hydrierung und die Halogenierung der Doppelbindungen verlaufen rasch. Aus den beiden Isomeren des Distyryläthers (**3a** und **3a'**) erhielten wir bei der Hydrierung mit Raney-Nickel in Dioxan 75% Bis- $[\beta$ -phenäthyl]-äther. Unter den gleichen Bedingungen wurde im Bis-phenylbutadienyl-äther **3e** die Ätherbindung gespalten, doch ergab die Hydrierung in absol. Äthanol mit Pd/Kohle Bis- $[\delta$ -phenyl-butyl]-äther. Beim Behandeln der Aryldivinyläther mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff werden 2 Moll. Brom addiert unter Bildung kristalliner, zersetzlicher Bis- $[\alpha$ - β -dibrom- β -aryl-äthyl]-äther. Aus ihnen läßt sich mit Zinkstaub der ungesättigte Äther, allerdings in geringer Ausbeute, zurückgewinnen.

Die säurekatalysierte Addition polarer Verbindungen, der aliphatische Vinyläther in hohem Maße zugänglich sind¹¹⁾, gelang uns an Aryldivinyläthern nicht. Trockener Chlor- oder Bromwasserstoff werden bei 0 oder -40° nicht an Distyryläther addiert; bei längerer Einwirkung polymerisiert die Verbindung zu einem halogenfreien hochviskosen Öl. Auch wasserfreie Essigsäure reagiert nicht unter Säurekatalyse mit Distyryläther. Bei 15 Min. Erhitzen von **3a** in Methanol mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure erhält man unter Spaltung der Ätherbindung 20% eines Gemisches von Phenylacetaldehyd (**6**) und Phenylacetaldehyd-dimethylacetal (**7**), während restliches **3a** unverändert bleibt.



11) W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **601**, 84 (1956).

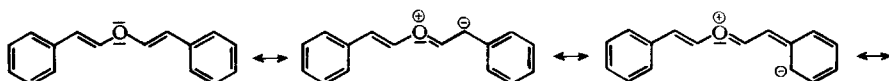
Noch langsamer erfolgt die Hydrolyse. In konz. wäbr. Säuren verändern sich Aryl-divinyläther überhaupt nicht. In Methanol mit 10-proz. wäbr. Schwefelsäure wird Distyryläther bei 10stdg. Kochen erst zu 40% in Phenylacetaldehyd (**6**) gespalten. Bei der Hydrolyse in Eisessig mit Schwefelsäure läßt sich nicht **6**, aber dessen Kondensationsprodukt 2,4-Diphenyl-crotonaldehyd (**8**) als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachweisen.



Unter den gleichen Bedingungen konnten wir **6** in 74% des ungesättigten Aldehyds **8** überführen; die Kondensation von **6** mit anderen sauren Katalysatoren¹²⁾ liefert dagegen nur geringe Ausbeuten an **8**.

Die Äther **3d** und **3f** werden unter ähnlichen Bedingungen wie Distyryläther zu den substituierten Acetaldehyden hydrolysiert. Dagegen gelang es weder beim Erwärmen in Eisessig mit 20-proz. Schwefelsäure noch in Äther mit 70-proz. Perchlorsäure, Bis-anisylvinyl-äther **3b** und Bis-*p*-tolylvinyl-äther **3c** zu hydrolysieren. Bis-cyclohexyldenmethyl-äther (**5**) zerfällt als aliphatischer Enoläther schon mit verdünnter Säure in Hexahydrobenzaldehyd. Ähnlich säurebeständig wie Distyryläther sind auch andere Vinyläther, in denen sich Sauerstoffatom und Doppelbindung in Konjugation mit mehreren aromatischen Ringen befinden. Während Styryl-alkyl-äther und auch Bis-[α -phenyl-vinyl]-äther¹³⁾ leicht durch Säuren gespalten werden, zeigen Methyl-[β,β -diphenyl-vinyl]-äther⁶⁾, Styryl-phenyl-äther¹⁴⁾ und [β,β -Diphenyl-vinyl]-phenyl-äther¹⁵⁾ geringe Reaktivität.

Wir führen die herabgesetzte Nucleophilie des Äthersauerstoffs in den β,β' -Aryl-divinyläthern auf eine Mesomeriestabilisierung zurück. Als vinyloge Diphenyläther dürften die Aryldivinyläther zu einer solchen Mesomerie, die in geringem Maße auch für aliphatische Vinyläther nachgewiesen wurde¹⁶⁾, besonders befähigt sein:



Die durch Messung der Verbrennungswärme ermittelten Mesomerieenergien von *cis*-*trans*-Distyryläther (**3a'**) und Bis-[2-(*p*-tolyl)-vinyl]-äther (**3c**) betragen 107 bzw. 111 ± 11 kcal/Mol. Die Mesomerieenergie des Distyryläthersystems übersteigt also diejenige zweier isolierter Styrolsysteme um mindestens 20 kcal und die des Diphenyläthers um 12 kcal.

2. β,β' -Substituierte Divinylthioäther

Auch zweifach ungesättigte Thioäther lassen sich durch Wittig-Reaktion synthetisieren. Das Dimethylthioäther- α,α' -triphenylphosphoniumsalz (**11**) entsteht beim Erhitzen von Triphenylphosphin (**9**) in α,α' -Dichlor-dimethylthioäther (**10**) zu 30%

¹²⁾ W. Treibs, Chem. Ber. **85**, 1116 (1952).

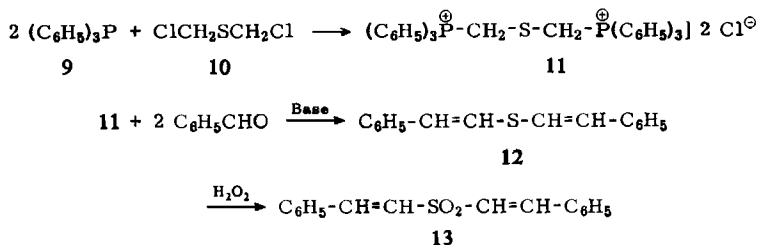
¹³⁾ V. A. Mikhalev, Antibiotiki **4**, 21 (1959), C. A. **54**, 5546 (1960).

¹⁴⁾ R. Stoermer, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1961 (1905).

¹⁵⁾ H. Scheibler, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2154 (1935).

¹⁶⁾ R. C. Cass, S. E. Fletcher, C. T. Mortimer, H. D. Springall und T. R. White, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1406.

neben viel Triphenylphosphinsulfid. Das Dibromid von **11** schmilzt bei 302–304° und ist wie das Dimethylätherderivat **1** empfindlich gegen wäßriges Alkali. Durch Umsetzung mit Natriummethylat und Benzaldehyd in Methanol ließ sich aus **11** Distyrylthioäther (**12**) mit 70% Ausb. darstellen. Außer den Kristallen vom Schmp. 97° (**12**) isolierten wir in geringerer Menge ein zweites Isomeres vom Schmp. 42–43° (**12'**).



Beide Isomeren sind bei Raumtemperatur beständig. Nach Infrarot- und Kernresonanzspektrum kommt **12** die *cis.trans*- und **12'** die *trans.trans*-Struktur zu. Die UV-Spektren beider Isomeren haben ein Absorptionsmaximum bei 319 nm ($\epsilon = 32000$) und – genau wie beim *cis.trans*- und *trans.trans*-Bis-[2-anisyl-vinyl]-äther (**3b**) – praktisch gleiche Intensität. Die beiden Isomerenpaare **3b**, **3b'** und **12**, **12'** gleichen sich auch in dem ungewöhnlichen niedrigeren Schmelzpunkt und der hohen Löslichkeit der *trans.trans*-Verbindung gegenüber dem höher schmelzenden und wenig löslichen *cis.trans*-Isomeren.

Wie Distyryläther (**3a**) ist auch Distyrylthioäther (**12**) gegen Hydrolyse sehr wenig empfindlich. Beim Erwärmen in einer sauren äthanolischen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin bleibt er unverändert. Durch Oxydation mit H_2O_2 in Eisessig entsteht aus **12** Distyrylsulfon (**13**) vom Schmp. 92°.

Beschreibung der Versuche

Spektren im UV und IR wurden mit den Geräten Beckman DK 2 bzw. R 4 NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Messung der Verbrennungswärme der Äther **3a'** und **3c** bei konst. Vol. geschah in einer Kalorimeterbombe¹⁾, die Berechnung der Mesomerieenergie nach dem System von Klages¹⁷⁾.

Dimethyläther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromid (**1**) vgl. I. c.⁴⁾.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Aryldivinyläther **3**: Im Dreihalskolben werden 36 g (50 mMol) gut getrocknetes *Bis-phosphoniumsalz* **1**⁴⁾ in 100 ccm absol. Methanol gelöst und mit 110 mMol Natriummethylat in Methanol versetzt. In Stickstoffatmosphäre wird unter Rühren 100 mMol Carbonylverbindung zugetropft und anschließend 8–12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Reaktionsablauf kann an der Abnahme der Basenkonzentration in entnommenen Proben verfolgt werden; die Basizität sinkt nicht unter etwa 15% des Anfangswertes. Nach Abkühlen und wiederholtem Einengen der Reaktionsmischung kristallisieren die Äther **3b**, **3b'**, **3d** und **3e** völlig sowie **3c** teilweise aus und werden abgetrennt.

¹⁷⁾ F. Klages, Chem. Ber. **82**, 358 (1949).

Zur Gewinnung von **3a**, **3a'**, **3c** und **3f** wird nach Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand in Äther aufgenommen, mit einigen ccm Methyljodid versetzt, nach mehrstdg. Stehenlassen in der Kälte vom ausgefallenen Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid abfiltriert und der Rückstand i. Vak. destilliert.

Distyryläther (3a): Aus **1** und 10.6 g *Benzaldehyd*. Gelbliches Öl vom Sdp._{0,4} 148–153° bzw. Sdp.₁ 170–175°; Sdp.₇₆₀ über 250° (Zers.). Ausb. 6.8 g (62%), n_D 1.6398.

Nach 1–2 Wochen bei 0° kristallisiert **3a** zu einer farblosen Masse, die größtenteils bei 5° wieder schmilzt. Der feste Teil (ca. 10%) wird auf einem Frittenröhrchen abgesaugt und gibt aus wenig Methanol Nadeln vom Schmp. 44–45° (**3a'**). Das Öl (**3a**) scheidet bei längerem Stehenlassen in der Kälte weiteres **3a'** ab und enthält nach dem NMR-Spektrum auch dann noch etwas **3a'**. Die Kristalle von **3a'** färben sich allmählich gelb und zerfließen in wenigen Tagen.

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 **3a**: Gef. C 86.27 H 6.33
3a': Gef. C 86.29 H 6.48

Bis-[2-anisyl-vinyl]-äther (3b): Aus **1** und 13.6 g *Anisaldehyd*. Nach geringem Einengen der Reaktionsmischung scheiden sich 6 g fast analysenreines **3b** ab: glänzende, schwerlösliche Blätter vom Schmp. 137–138° (aus Aceton). Nach stärkerem Einengen kristallisieren in der Kälte etwa 1 g kleine glänzende Nadeln von **3b'**, Schmp. 85–86° (aus Äthanol). Gesamtausb. 7 g (50%).

$C_{18}H_{18}O_3$ (282.3) Ber. C 76.58 H 6.43 **3b**: Gef. C 76.60 H 6.38
3b': Gef. C 76.79 H 6.53

Bis-[2-(p-tolyl)-vinyl]-äther (3c): Aus **1** und 12.0 g *p-Tolylaldehyd*. Nach Einengen der Reaktionsmischung fallen ca. 3 g **3c** aus; durch Destillation des Rückstandes erhält man neben 3 g nicht umgesetztem *p-Tolylaldehyd* 2.5 g gelbliches Öl vom Sdp._{0,1} 137–140°, das beim Stehenlassen in der Kälte weitere 1.5 g kristallines **3c** vom Schmp. 109–110° (aus Methanol) abscheidet und ein zweites, nicht in reiner Form isoliertes Isomeres enthält. Ausb. 5.5 g (44%).

$C_{18}H_{18}O$ (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 86.29 H 7.41

Bis-[2-(α -naphthyl)-vinyl]-äther (3d): Aus **1** und 15.6 g α -Naphthaldehyd. Ausb. 7.2 g (45%). Schwerlösliche farblose Kristalle vom Schmp. 152–153° (aus Isopropylalkohol), sublimiert i. Hochvak. zu kleinen Blättchen.

$C_{24}H_{18}O$ (322.4) Ber. C 89.41 H 5.62 Gef. C 89.36 H 5.30

Bis-[4-phenyl-butadien-(1.3)-yl]-äther (3e): Aus **1** und 13.2 g *Zimtaldehyd*. Die gelbbraune Reaktionsmischung wird nur 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und vorsichtig eingeengt. Das abfiltrierte Rohprodukt muß sogleich mehrfach umkristallisiert werden, da es nur in reinem Zustand einige Zeit haltbar ist. Aus Äthanol gelbliche, zimtartig riechende, feine Nadeln vom Schmp. 130–132°(Zers.), die Lösungsmittel festhalten, aber nicht bei erhöhter Temperatur getrocknet werden dürfen. Rohausb. 4.1 g (30%). Die Lösung enthält noch ein um 90° schmelzendes, sehr unbeständiges Isomeres, das nicht unzersetzt gereinigt werden kann.

$C_{20}H_{18}O$ (274.4) Ber. C 87.55 H 6.61 Gef. C 86.76 H 6.88

Bis-[2-methyl-2-phenyl-vinyl]-äther (3f): Aus **1** und 12.0 g *Acetophenon*. Auch nach 25stdg. Kochen unter Rückfluß ist die Basizität noch nicht auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken und bei Destillation des braunen Reaktionsgemisches werden 4–5 g Acetophenon zurückgewonnen. Der Rückstand liefert ein gelbliches zähes Öl vom Sdp._{0,01} 140–145°, das nicht kristallisiert. n_D 1.6145, Ausb. 2.5 g (20%).

$C_{18}H_{18}O$ (250.3) Ber. C 86.36 H 7.25 Gef. C 85.66 H 7.28

Bis-cyclohexylidenmethyl-äther (**5**): Zur Suspension von 55 g (75 mMol) **1** in 500 ccm absol. tert.-Butylalkohol werden unter Rühren die Lösung von 6.0 g (0.15 g-Atom) *Kalium* in 150 ccm *tert.-Butylalkohol* und dann 14.7 g *Cyclohexanon* (0.15 Mol) getropft. Es wird 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen, filtriert, und der Rückstand aus dem Ätherextrakt 2mal i. Vak. destilliert. Man erhält **5** als farbloses Öl vom Sdp.₂ 114–116°. n_D 1.5123, Ausb. 9.6 g (62%).

$C_{14}H_{22}O$ (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 Gef. C 81.42 H 10.37

Hydrierungen: 1.34 g (6.0 mMol) *Distyryläther* (**3a**) werden in Dioxan mit Raney-Nickel bei 30° hydriert. Innerhalb 4 Stdn. werden 292 ccm *Wasserstoff* (92%) aufgenommen. Nach Entfernen des Katalysators gibt die Destillation i. Vak. als Vorlauf eine geringe Menge β -Phenyläthylalkohol vom Sdp.₁₁ 95–98° (Phenylurethan: Schmp. 77–79°) und als Hauptfraktion *Bis-[\beta-phenäthyl]-äther* vom Sdp.₁₁ 182–185°, Ausb. 1.0 g (75%). Zum gleichen Ergebnis führt die Hydrierung von 0.33 g (1.5 mMol) **3a'** vom Schmp. 44–45°.

Hydriert man *Bis-[4-phenyl-butadien-(1.3)-yl]-äther* (**3e**) unter diesen Bedingungen, so werden nur 70% der für vier Doppelbindungen ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen, und die Destillation i. Vak. gibt ein Substanzgemisch vom Sdp.₁₁ 120–140°, das *4-Phenylbutanol-(1)* (Phenylurethan: Schmp. 50–51°) enthält.

Hydriert man 0.30 g (1.1 mMol) **3e** in absol. Äthanol mit Pd/Kohle-Katalysator bei 28°, so werden in 2 Stdn. ohne Haltepunkt 102 ccm (88%) der ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators gibt Destillation i. Vak. *Bis-[4-phenyl-butyl]-äther* als aromatisch riechendes Öl vom Sdp._{0,2} 100°, n_D 1.5120, Ausb. 0.17 g (55%). Das IR-Spektrum stimmt mit einer starken Ätherbande bei 1110/cm praktisch mit dem von *Bis-[\beta-phenäthyl]-äther* überein.

Bromierungen: Aus den Aryldivinyläthern **3a–c**, in CCl_4 gelöst oder suspendiert, entstehen beim Behandeln mit der ber. Menge *Brom* in CCl_4 *Bis-[\alpha,\beta-dibrom-\beta-aryl-äthyl]-äther* als gelbe Öle, die beim Verreiben mit wenig Methanol in der Kälte kristallisieren.

Aus **3a**: *Bis-[1.2-dibrom-2-phenyl-äthyl]-äther*, Schmp. 174–175° (aus Methanol);

Aus **3b**: *Bis-[1.2-dibrom-2-(p-methoxy-phenyl)-äthyl]-äther*,
Schmp. 180–182° (Zers.) (aus Dimethylformamid/Wasser);

Aus **3c**: *Bis-[1.2-dibrom-2-(p-tolyl)-äthyl]-äther*, Schmp. 129–130°
(aus Isopropylalkohol).

$C_{16}H_{14}Br_4O$ (541.9) Ber. Br 58.99 Gef. Br 58.30

$C_{18}H_{18}Br_4O_3$ (602.0) Ber. Br 53.10 Gef. Br 53.09

$C_{18}H_{18}Br_4O$ (570.0) Ber. Br 56.08 Gef. Br 55.06

Hydrolyse: Die Aryldivinyläther werden in Methanol oder Eisessig unter Stickstoff mit 10- oder 20-proz. *Schwefelsäure* 2 Stdn. erwärmt und die Lösung mit *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* geprüft. Im Falle von **3b**, **3c** und **3e** ist keine Carbonylverbindung nachzuweisen, bei **3a**, **3d** und **3f** fallen *2.4-Dinitro-phenylhydrazone* aus.

Aus **3a** in Methanol: *Phenylacetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*,
Schmp. 120–121°;

in Eisessig: *2.4-Diphenyl-crotonaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*,
Schmp. 202–204°;

Aus **3d** in Eisessig: *\alpha-Naphthyl-acetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*,
Schmp. 181–183°;

Aus **3f** in Methanol: *Hydratropaaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*,
Schmp. 133–134°.

Zur Isolierung von Phenylacetaldehyd werden 2.2 g (10 mMol) **3a** in 50 ccm Methanol mit 5 ccm 10-proz. Schwefelsäure 6 Stdn. gekocht, dann wird mit Wasser verdünnt, neutralisiert, ausgeäthert und der Ätherextrakt i. Vak. destilliert. Man erhält 0.85 g (35%) *Phenylacetaldehyd* vom Sdp.₁₂ 88–92°; aus dem Rückstand destilliert unveränderter Distyryläther.

Bis-cyclohexylidenmethyl-äther (5) gibt mit phosphorsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung sofort das gelbe *Hexahydrobenzaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* vom Schmp. 174°, mit *Semicarbazid-hydrochlorid* nach kurzem Erwärmen das *Hexahydrobenzaldehyd-semicarbazon* vom Schmp. 167°.

2,4-Diphenyl-crotonaldehyd (8) aus Phenylacetaldehyd (6): 5 ccm **6** werden in 80 ccm Essig mit 15 ccm 10-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. gekocht. Dann wird die Essigsäure abgedampft, der Rückstand neutralisiert, ausgeäthert und nach Abziehen des Äthers das zurückbleibende gelbe Öl i. Vak. destilliert. Ausb. 3.7 g (74%) **8** vom Sdp.₁₂ 195–200°.

Bisher nicht beschriebenes orangefarbenes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 202 bis 204° (aus Äthanol/Essigester).

$C_{22}H_{18}N_4O_4$ (402.4) Ber. C 65.67 H 4.51 N 13.93 Gef. C 65.91 H 4.48 N 13.92

Distyryläther und Chlorwasserstoff: In die Lösung von 2.2 g (10 mMol) **3a** in trockenem Äthylchlorid wird bei 0 oder –40° 4 Stdn. trockener *Chlorwasserstoff* geleitet. Anschließend Destillation gibt ein gelbrotes viskoses Öl vom Siedebereich 140–230°/0.1 Torr, das kein Halogen enthält. Im IR-Spektrum ist die C=C-Bande bei 1640/cm zurückgegangen und eine neue bei 2940/cm (–CH₂–) aufgetreten.

Distyryläther und Methanol: 2.2 g (10 mMol) **3a** werden in 10 ccm trockenem Benzol mit 0.7 g (20 mMol) *Methanol* und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 15 Min. auf 50° erwärmt, mit etwas Natriummethylat neutralisiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels destilliert. Man erhält 0.45 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 80–100°, n_D 1.50, die nach Siedebereich, Brechzahl und IR-Spektrum (Carbonyl- und Ätherbanden) ein Gemisch aus *Phenylacetaldehyd* und dessen *Dimethylacetal* ist. 1.5 g **3a** gehen unverändert über.

Dimethylthioäther- α,α' -bis-triphenylphosphoniumbromid (11, Br statt Cl): 105 g (0.40 Mol) *Triphenylphosphin* und 26.2 g (0.20 Mol) α,α' -Dichlor-dimethylthioäther¹⁸⁾ werden in einem Weithalskolben unter Rühren mit einem Glasstab langsam auf 150° erhitzt und die braune, bald erstarrende Masse 45 Min. bei dieser Temperatur belassen. Das Reaktionsprodukt wird 3mal mit je 300 ccm HCl-saurem Wasser ausgekocht, wobei Triphenylphosphinsulfid ungelöst bleibt. Die filtrierten Lösungen werden mit Aktivkohle behandelt; mit gesätt. *KBr*-Lösung fällt man in der Kälte das Dibromid **11**. Nach Umlösen aus Wasser und mehrtäg. Trocknen i. Vak. 45 g (30%) farblose Kristalle vom Schmp. 302–304°.

$C_{38}H_{34}P_2S_2Br_2$ (744.5) Ber. C 61.30 H 4.60 Br 21.47 S 4.31
Gef. C 61.92 H 4.62 Br 21.21 S 4.42

Distyrylthioäther (12): Im Dreihalskolben werden 37.2 g (50 mMol) gut getrocknetes **11** in 750 ccm absol. Methanol größtenteils gelöst, 10.6 g (100 mMol) *Benzaldehyd* zugegeben, auf 0° gekühlt und 110 mMol *Natriummethylat* in methanol. Lösung zugetropft. Der *Distyrylthioäther* scheidet sich kristallin ab. Nach 3stdg. Rühren und kurzem Erwärmen auf 60° engt man auf die Hälfte ein und filtriert nach Abkühlen auf 0° etwa 6 g **12** vom Schmp. 97° ab. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand 2mal mit Äther durchgeschüttelt, wobei Triphenylphosphinoxid auskristallisiert, der Ätherextrakt i. Vak. destilliert und das Substanzgemisch vom Sdp.₁ 170–190° durch fraktionierte Kristallisation

18) F. Mann und W. Pope, J. chem. Soc. [London] 123, 1173 (1923).

aus Äthanol getrennt. Neben Triphenylphosphin erhält man *Distyrylthioäther* (**12**) in schwerlöslichen Blättchen vom Schmp. 97° und leichter lösliche Nadeln vom Schmp. 42–43° (**12'**). Ausb. 7.2 g Blättchen + 1.8 g Nadeln = 90%.

$C_{16}H_{14}S$ (238.4) Ber. C 80.63 H 5.92 S 13.45 **12**: Gef. C 80.43 H 5.87 S 13.67
· **12'**: Gef. C 80.56 H 6.01 S 13.56

Mol.-Gew. 243 (kryoskop. in Benzol)

Distyrylsulfon (**13**): **12** wird unter Erwärmen in Eisessig gelöst und mit überschüss. 30-proz. *Wasserstoffperoxid* 1 Stde. auf 100° erwärmt. Man gießt in Wasser und erwärmt, bis der Niederschlag zusammenballt und sich filtrieren läßt. Farblose Nadeln vom Schmp. 92° (aus Äthanol).

UV (Äthanol): λ_{max} 276 nm ($\epsilon = 26000$).

$C_{16}H_{14}O_2S$ (270.4) Ber. C 71.08 H 5.22 S 11.86 Gef. C 70.96 H 5.11 S 11.69

[373/65]