

Georg Manecke und Sven Lüttke

## Über Synthesen einiger oligomerer substituierter Arylvinylene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 11. September 1969)



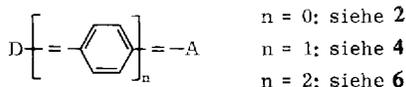
Oligomere Arylvinylene, die an den Enden der konjugierten Systeme unterschiedliche Substituenten — einerseits Elektronendonatoren, andererseits Elektronenakzeptoren — tragen, werden durch Aldolkondensationen oder *Wittig*-Reaktionen dargestellt.

### Syntheses of Some Oligomeric Substituted Arylenevinylenes

Oligomeric arylenevinylenes with two different terminal substituents — one as donator, the other as acceptor — were prepared by aldol condensation or by *Wittig* reaction.



Im Rahmen unserer Untersuchungen an organischen Verbindungen mit Halbleitereigenschaften schien es interessant, Substanzen des folgenden Typs darzustellen.



Als Elektronendonatoren (D) wurden die Reste 4-Methoxy-, 2,4-Dimethoxy-, 2,4,6-Trimethoxy-, 4-Dimethylamino-phenyl und Anthryl-(9) sowie Pyrenyl-(3) eingeführt. Als Elektronenakzeptoren (A) dienten 4-Nitro-, 2,4-Dinitro-, 2,4,6-Trinitro-, 2-Nitro-4-cyan- sowie 4-Cyan-phenylreste, die drei Letztgenannten jedoch nur bei der Substanzklasse 2.

Die unsubstituierten Verbindungen bis  $n=6$  ( $D = A = \text{C}_6\text{H}_5$ ) sowie die *p*-Mono- und Dimethylhomologen bis  $n=4$  wurden von *Drefahl* und *Plötner*<sup>1,2)</sup> auf verschiedenen Wegen dargestellt. Als beste Methode erwies sich bei der Bildung der C=C-Doppelbindungen die *Wittig*-Reaktion<sup>3)</sup>. Auf diese Weise stellten *Campbell* und *McDonald*<sup>4)</sup> *p*-Distyrylbenzol und einige seiner *p*-Substitutionsprodukte in Ausbeuten bis zu 80% dar.

Unter den möglichen Synthesewegen zur Bildung der C=C-Doppelbindung führte bei der von uns dargestellten Verbindungsklasse 2 die alkalikatalysierte Aldolkondensation<sup>5)</sup> am bequemsten zum Ziel. So synthetisierten wir durch Umsetzung der aromatischen Aldehyde **1 c**, **e** und **f** einerseits mit 4-Nitro-phenyl-, 2,4-Dinitro-phenyl-essigsäure, 2,4,6-Trinitro-toluol bzw. 2-Nitro-4-cyan-toluol andererseits unter der katalytischen Wirkung einiger Tropfen Piperidin bei 130–140° die entsprechenden

1) *G. Drefahl* und *G. Plötner*, Chem. Ber. **91**, 1274 (1958).

2) *G. Drefahl* und *G. Plötner*, Chem. Ber. **94**, 907 (1961).

3) *A. Maercker*, Org. Reactions **14**, 270 (1965).

4) *T. W. Campbell* und *R. N. McDonald*, J. org. Chemistry **24**, 1251 (1959).

5) *P. Pfeiffer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1777 (1915).

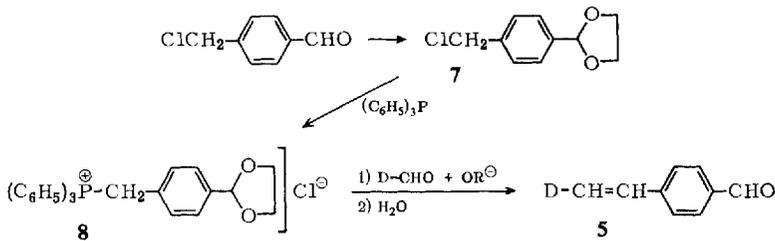


Bei der Darstellung der Substanzklasse **4** lieferte die *Wittig*-Reaktion zwischen den Aldehyden **1a–f** und den nitrosubstituierten Phosphoniumbromiden **3b, c** die besten Ausbeuten.

In analoger Reaktion konnte die Verbindungsklasse **6** durch Umsetzung der Stilbenaldehyde **5a–d** bzw. der anthracensubstituierten Verbindung **5e** mit den Phosphoniumbromiden **3b, c** dargestellt werden.

Die Aldehyde **5** wurden durch *Wittig*-Reaktion der Aldehyde **1a–e** mit Triphenyl-[4-(1,3-dioxolanyl-(2))-benzyl]-phosphoniumchlorid (**8**) und nachfolgende Verseifung der anfallenden Äthylenacetale gewonnen und durch IR- und Massenspektren charakterisiert.

Durch Verwendung des relativ hydrolysebeständigen Äthylenacetals **7** ließ sich das Salz **8** in guter Ausb. darstellen.



Mit dem Phosphoniumsalz **8** bietet sich eine Möglichkeit Stilbenaldehyde zu gewinnen, die im nichtformylierten Kern beliebig substituiert sein können; dieser Kern ist auch durch Heterocyclen oder andere Systeme ersetzbar. Durch Wiederholung der Umsetzung mit **8** kann der neue Aldehyd jeweils um eine weitere Styryleinheit verlängert werden.

Die bei den *Wittig*-Reaktionen anfallenden *cis-trans*-Isomerengemische wurden zur Umwandlung in die *all-trans*-Form unter Zusatz einiger Kristalle Jod in absol. Xylol oder 1-Methyl-naphthalin solange gekocht, bis eine Probe auf der Dünnschichtplatte das Verschwinden des *cis*-Flecks anzeigte. Beim Versuch, das Isomerengemisch eines Distyrylstilbens (**6h**) an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (neutral) zu trennen, erfolgte im Tageslicht bereits wieder partielle Umwandlung der *all-trans*-Form in ein Gemisch mit *cis*-Anteilen.

Zur weiteren Charakterisierung – neben Analyse und IR-Spektren – der durch Aldolkondensation und *Wittig*-Reaktion dargestellten oligomeren Arylvinylene wurden einige ausgewählte Verbindungen massenspektroskopisch untersucht (Tab. 1).

Die relativ scharfen Schmelzpunkte sowie die starke *trans*-CH-Bande (out of plane) bei 960–980/cm in den IR-Spektren sowie das Auftreten nur noch eines Flecks im Dünnschichtchromatogramm nach Jod/Xylol-Isomerisierung lassen auf das Vorliegen der *all-trans*-Konfiguration schließen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heiztisch bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR12-Gerät, die Massenspektren mit einem Varian M 66-Gerät aufgenommen. Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK 2A-Gerät aufgenommen. Die verdünnten Lösungen der 2,4-Dinitroverbindungen sind lichtempfindlich.

Tab. I. Massenspektren einiger dargestellter Verbindungen

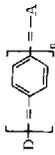
Verbindung	<i>m/e</i>
2c	405 (40), 196 (15), 195 (70), 181 (30), 180 (15), 179 (100), 178 (45), 167 (32), 165 (12), 163 (10), 152 (13), 151 (20), 150 (30), 149 (8), 139 (18), 121 (20).
2d	340 (100), 323 (18), 281 (12), 280 (12), 265 (10), 264 (11), 196 (10), 195 (55), 191 (16), 190 (10), 181 (40), 179 (80), 178 (33), 177 (20), 168 (18), 167 (17), 165 (17), 164 (17), 163 (10), 152 (10), 151 (18), 150 (22), 149 (10), 139 (15), 136 (15), 121 (18).
2m	295 (100), 265 (3), 250 (3), 190 (3), 179 (4), 178 (3), 177 (3), 166 (3), 165 (2), 164 (3), 151 (3), 147.5 ( $M^{2+}$ ; 4), 140 (3), 116 (4).
4b	415 (100), 251 (90), 250 (20), 237 (82), 236 (15), 178 (20), 165 (25), 164 (25), 149 (50), 148 (75), 135 (25), 134 (40), 133 (10), 132 (20).
4c	357 (100), 327 (5), 265 (5), 252 (5).
4d	402 (100), 370 (5), 265 (5), 238 (25), 165 (5).
4e	387 (100), 357 (8), 193.5 ( $M^{2+}$ ; 20).
4h	462 (100), 432 (7), 430 (8), 298 (33), 201 (5), 196 (8), 195 (5), 179 (9), 178 (5), 165 (7), 164 (9), 152 (6), 151 (5).
4i	427 (100), 426 (6), 397 (7), 380 (8), 379 (7), 213.5 ( $M^{2+}$ ; 5), 203 (7), 202 (14).
4l	496 (10), 332 (90), 331 (20), 303 (20), 302 (20), 246 (20), 230 (100), 229 (50), 227 (8), 226 (10), 202 (45), 201 (75), 200 (40), 164 (25), 151 (20), 150 (15).
6f	534 (bei 10 eV sehr schwach), 400 (8), 370 (70), 268 (100), 166 (45), 165 (50), 164 (20), 152 (15), 151 (15), 150 (10), 149 (20), 148 (15).
6j	574 (bei 10 eV kleiner peak), 410 (80), 409 (10), 308 (100), 307 (18), 279 (23), 278 (18), 277 (15), 276 (20), 206 (10), 205 (12), 203 (33), 202 (45), 178 (18), 176 (20), 164 (17), 138 (18).

1. „Zweikern“-Verbindungen durch Aldolkondensation (2a–k): Äquimolare Mengen der Aldehyde 1c, e und f einerseits und 4-Nitro-phenyl-, 2,4-Dinitro-phenylelessigsäure, 2,4,6-Trinitro-toluol und 2-Nitro-4-cyan-toluol andererseits werden unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin in einem Rundkolben mit Rückflußkühler auf 130–140° erwärmt (Ansätze mit Trinitrotoluol bei 90–100° halten) und 30–60 Min. bei dieser Temp. gehalten. Nach beendeter Reaktion (Aufhören der CO<sub>2</sub>-Entwicklung bei Ansätzen mit Phenylelessigsäuren) läßt man abkühlen, rührt mit wenig kaltem Äthanol durch, saugt den Kristallbrei ab und kristallisiert aus Äthanol (2a, 2c, 2k), Benzol (2b, 2d, 2f, 2g, 2i, 2j) oder Eisessig (2e, 2h) um (Tab. 2).

2. „Zweikern“-Verbindungen durch Wittig-Reaktion (2l–n): 0.1 Mol Triphenyl-[4-cyanbenzyl]-phosphoniumbromid (3a) wird jeweils mit 0.11 Mol der Aldehyde 1b–d in absol. Methanol gelöst und mit 250 ccm 0.4 *m* LiOCH<sub>3</sub> versetzt. Nach mehrfachem Umschütteln läßt man über Nacht stehen, gibt zur Vervollständigung der Fällung 50 ccm Wasser hinzu, kühlt 1 Stde. in Eis und saugt ab. Aus den Mutterlaugen erhält man durch weiteres Verdünnen auf 60% zusätzlich Substanz mit starken *cis*-Anteilen, die durch Isomerisierung mit *Jod/Xylol* in die *trans*-Form umgewandelt werden kann. 2l und 2m werden aus Äthanol, 2n aus Dioxan umkristallisiert (Tab. 2).

3. „Dreikern“-Verbindungen (4a–l): 0.1 Mol der Phosphoniumsalze 3b und 3c sowie 0.11 Mol der Aldehyde 1a–f werden in der notwendigen Menge absol. Methanol gelöst und bei Raumtemp. in einem Guß mit 250 ccm 0.4 *m* LiOCH<sub>3</sub> versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht werden die durchweg intensiv farbigen Verbindungen abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen.

Tab. 2. Charakteristische Daten der oligomeren Arylvinylene (Stilbene, Distyrylbenzole, Distyrylstilbene)



	Verbindung	Schmp.	Ausb. l%	Summenformel (Mol.-Gew.)	Farbe	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a)}$ (log $\epsilon$ )	Ber. Gef.	Analyse C H N
2a	4-Nitro-2,4',6'-trimethoxy-stilben	147—148°	74	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> (315.3)	gelb	390 (4.19)	64.76 64.85	5.42 5.65
2b	2,4-Dinitro-2,4',6'-trimethoxy-stilben	204—205°	83	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (360.3)	rot	429 (4.35)	56.67 56.19	4.47 4.40
2c	2,4,6-Trinitro-2,4',6'-trimethoxy-stilben	175—177°	35	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (405.3)	dunkelrot	438 (4.00)	50.37 50.16	3.73 3.75
2d	2-Nitro-2,4',6'-trimethoxy-4-cyan-stilben	204°	78	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (340.3)	rot	364b) (4.28)	63.53 63.76	4.73 4.92
2e	9-[4-Nitro-styryl]-anthracen	216—220 <sup>a</sup>	57	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (325.3)	dunkelgelb	393 (3.99)	81.25 81.59	4.62 4.77
2f	9-[2,4-Dinitro-styryl]-anthracen	264—266°	74	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (370.3)	orangerot	443 (3.81)	71.34 71.33	3.81 4.21
2g	9-[2-Nitro-4-cyan-styryl]-anthracen	238—240°	59	C <sub>23</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (350.3)	dunkelrot	414 (3.91)	78.84 79.34	4.02 3.87
2h	3-[4-Nitro-styryl]-pyren	212—215°	81	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (349.4)	orangerot	395 (4.43) 416 (4.44)	82.52 82.26	4.30 4.54
2i	3-[2,4-Dinitro-styryl]-pyren	294—297°	74	C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (394.4)	ziegelrot	452 (4.34)	73.10 72.81	3.55 3.42
2j	3-[2-Nitro-4-cyan-styryl]-pyren	264—265°	69	C <sub>25</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (374.4)	rot	426 (4.35)	80.21 80.10	3.74 3.84
2k	3-[2,4,6-Trinitro-styryl]-pyren	272—275°	40	C <sub>25</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (439.3)	violettrot	467 (4.08)	65.60 65.66	2.98 3.11
2l	2,4-Dimethoxy-4'-cyan-stilben	124—125°	32	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (265.3)	gelblich	337c) (4.07)	76.97 77.21	5.70 5.84
2m	2,4,6-Trimethoxy-4'-cyan-stilben	159—160°	68	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> (295.3)	hellgelb	338c) (4.03)	73.21 73.39	5.80 5.99
2n	4-Dimethylamino-4'-cyan-stilben	218°	70	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (248.3)	gelb	386d) (4.23)	82.23 82.03	6.50 6.63
4a	1-[4-Nitro-styryl]-4-[4-dimethylamino-styryl]-benzol	> 350°	43	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (370.4)	kupfern	432d) (4.63)	77.81 77.64	5.99 6.09
4b	1-[2,4-Dinitro-styryl]-4-[4-dimethylamino-styryl]-benzol	214—216°	38	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (415.4)	schwarzrot	456d) (4.51)	69.39 69.53	5.09 5.94
4c	1-[4-Nitro-styryl]-4-[4-methoxy-styryl]-benzol	249—251°	78	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> (357.4)	gelb	401 (4.65)	77.28 77.24	5.36 5.00

4d	1-[2,4-Dinitro-styryl]-4-[4-methoxy-styryl]-benzol	178—179 <sup>b</sup>	83	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (402,4)	orangerot	430 (4,50)	68,65	4,51	6,97
4e	1-[4-Nitro-styryl]-4-[2,4-dimethoxy-styryl]-benzol	175—177 <sup>c</sup>	75	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (387,4)	orangerot	410 (4,65)	78,58	4,41	6,88
4f	1-[2,4-Dinitro-styryl]-4-[2,4-dimethoxy-styryl]-benzol	207—208 <sup>c</sup>	73	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (432,4)	rot	439 (4,49)	74,64	5,21	3,61
4g	1-[4-Nitro-styryl]-4-[2,4,6-trimethoxy-styryl]-benzol	183—185 <sup>c</sup>	73	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (417,4)	orangerot	417 (4,65)	66,72	4,65	6,49
4h	1-[2,4-Dinitro-styryl]-4-[2,4,6-trimethoxy-styryl]-benzol	208—211 <sup>c</sup>	62	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (462,4)	dunkelrot	450 (4,45)	71,93	5,56	3,35
4i	1-[4-Nitro-styryl]-4-[2-(anthryl-(9))-vinyl]-benzol	251—252 <sup>d</sup>	68	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (427,5)	orange	404 (4,54)	84,28	4,96	3,28
4j	1-[2,4-Dinitro-styryl]-4-[2-(anthryl-(9))-vinyl]-benzol	257—261 <sup>c</sup>	61	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (472,5)	dunkelrot	415 (4,34)	84,27	4,55	3,47
4k	1-[4-Nitro-styryl]-4-[2-(pyrenyl-(3))-vinyl]-benzol	247—249 <sup>c</sup>	62	C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (451,5)	orangegelb	416 (4,735)	76,17	4,31	6,24
4l	1-[2,4-Dinitro-styryl]-4-[2-(pyrenyl-(3))-vinyl]-benzol	287,5—289 <sup>c</sup>	58	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (496,5)	dunkelrot	442 (4,56)	85,00	4,46	3,29
6a	4-[4-Nitro-styryl]-4'-[4-dimethylamino-styryl]-stilben	> 350 <sup>c</sup>	93	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (472,5)	ziegelrot	408 e)	77,40	4,06	5,64
6b	4-[2,4-Dinitro-styryl]-4'-[4-dimethylamino-styryl]-stilben	210 <sup>c</sup> (Zers.)	84	C <sub>32</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (517,5)	braun	408 (4,66)	74,26	5,26	8,12
6c	4-[2,4-Dinitro-styryl]-4'-[4-methoxy-styryl]-stilben	> 350 <sup>c</sup>	89	C <sub>31</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (459,5)	gelb	413 v)	74,55	4,95	7,99
6d	4-[2,4-Dinitro-styryl]-4'-[4-methoxy-styryl]-stilben	262—264 <sup>c</sup>	90	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (504,5)	orange	431 (4,61)	81,02	5,48	3,05
6e	4-[4-Nitro-styryl]-4'-[2,4-dimethoxy-styryl]-stilben	261—263 <sup>c</sup>	87	C <sub>30</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (489,5)	orange	416 (4,80)	73,80	4,80	5,56
6f	4-[2,4-Dinitro-styryl]-4'-[2,4-dimethoxy-styryl]-stilben	275—278 <sup>c</sup>	92	C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (534,5)	rot	438 (4,61)	78,51	5,56	2,86
6g	4-[4-Nitro-styryl]-4'-[2,4,6-trimethoxy-styryl]-stilben	246—248 <sup>c</sup>	85	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (519,6)	rot	419 (4,76)	76,29	5,63	2,70
6h	4-[2,4-Dinitro-styryl]-4'-[2,4,6-trimethoxy-styryl]-stilben	217—218 <sup>c</sup>	92	C <sub>33</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (564,6)	rotviolett	445 (4,52)	76,01	5,70	2,61
6i	4-[4-Nitro-styryl]-4'-[2-(anthryl-(9))-vinyl]-stilben	315—317 <sup>c</sup>	72	C <sub>38</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (529,6)	ockergelb	412 (4,84)	86,18	5,14	2,64
6j	4-[2,4-Dinitro-styryl]-4'-[2-(anthryl-(9))-vinyl]-stilben	326—328 <sup>c</sup>	63	C <sub>38</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (574,6)	rot	428 (4,65)	79,43	4,56	4,88

a) In Benzol, wenn nicht anders angegeben.

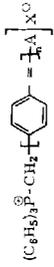
b) Schulter 395.

c) In Äthanol.

d) In DMF.

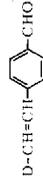
e) Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung wurde eine bei 25° gesättigte Lösung verwendet und deshalb keine Konzentration bestimmt.

Tab. 3. Dargestellte Triphenylphosphoniumhalogenide



Salz	Schmp.	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Farbe	Ber. Gef. C	H	Analysen N	Br(Cl)
<b>3a</b> Triphenyl-[4-cyano-benzyl]-phosphoniumbromid	319—321°	93	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> P]Br (457,3)	weiß	68,13 68,06	4,62 4,67	3,05 2,95	17,43 17,11
<b>3b</b> Triphenyl-[4-(4-nitro-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid	300° (Zers.)	92	C <sub>31</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> P]Br (580,5)	gelb				13,79 13,85
<b>3c</b> Triphenyl-[4-(2,4-dinitro-styryl)-benzyl]-phosphoniumbromid	272—275°	88	C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P]Br (623,5)	gelb	63,36 62,87	4,19 4,27	4,48 4,44	12,79 17,43
<b>8</b> Triphenyl-[4-(1,3-dioxolanyl-(2)-benzyl]-phosphoniumchlorid	260°	83	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> P]Cl (461,0)	weiß				7,70 8,00

Tab. 4. Substituierte Stilbencarbaldehyde



Verbindung	Schmp.	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Farbe	$\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ )	Massenspektrum [m/e]	IR-Daten $\nu_{\text{CO}}$	Ber. Gef. C	Analysen H	N
<b>5a</b> 4'-Methoxy-stilben-carbaldehyd-(4)	146—148°	65	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (238,3)	hell-gelb	345 <sup>a)</sup> (4,26)	238 (100), 237 (4), 209 (3), 165 (35), 152 (11)	1695	80,64 80,72	5,92 5,69	
<b>5b</b> 2',4'-Dimethoxy-stilben-carbaldehyd-(4)	101—102°	50	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (288,3)	gelb	357 <sup>a)</sup> (4,02)	268 (100), 225 (10), 165 (16), 152 (8)	1690	76,10 75,78	6,01 6,33	
<b>5c</b> 2',4',6'-Trimethoxy-stilben-carbaldehyd-(4)	132—134°	52	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (298,3)	gelb	359 <sup>a)</sup> (4,08)	298 (100), 165 (5), 152 (8)	1690	72,47 72,47	6,08 6,16	
<b>5d</b> 4'-Dimethylamino-stilben-carbaldehyd-(4)	216—218°	55	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> NO (281,3)	orange	404 <sup>b)</sup> (4,38)	278 (100), 307 (17), 279 (21), 171 (11), 165 (3)	1695	81,24 81,14	6,82 6,99	5,57 5,61
<b>5e</b> 9-[4-Formyl-styryl]-anthracen	156—158°	62	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O (308,4)	gelb	392 <sup>b)</sup> (4,15)	308 (100), 307 (14), 276 (16), 203 (22), 202 (32), 138 (16)	1697	89,60 89,33	5,23 5,21	

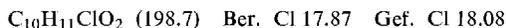
a) In Äthanol.

b) In CHCl<sub>3</sub>.

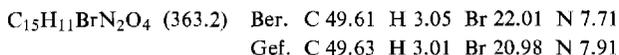
Zur Isomerisierung der anfallenden *cis*-Anteile werden die Verbindungen 4–8 Stdn. in absol. Xylol unter Zusatz einiger Kristalle *Jod* unter Rückfluß gekocht (Reinheitsprüfung durch Dünnschichtchromatographie) und nach der Isolierung aus Benzol (4d, 4e, 4f, 4g, 4h) oder DMF (4a, 4b, 4c, 4i, 4j, 4k, 4l) umkristallisiert (Tab. 2).

4. „Vierkern“-Verbindungen (6a–j): Wie vorstehend aus den *Aldehyden* 5a–e und den *Phosphoniumsalzen* 3b, c. Zur Isomerisierung wird mit etwas *Jod* 8 Stdn. in absol. Xylol oder bei den schwerlöslichen Verbindungen 6a, 6c, 6d, 6i und 6j in 1-Methyl-naphthalin gekocht. Zur Entfernung des Methyl-naphthalins wird nach dem Absaugen zunächst mit Benzol und danach mit Methanol gewaschen. 6a, 6c, 6d, 6e, 6i und 6j werden aus DMF, 6b, 6f, 6g und 6h aus Dioxan umkristallisiert (Tab. 2).

5. 4-Chlormethyl-benzaldehyd-äthylenacetal (7): 1 Mol 4-Chlormethyl-benzaldehyd<sup>6)</sup>, 1,2 Mol Äthylenglykol und 200 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden in 500 ccm Benzol bis zur Beendigung der Wasserbildung (ca. 4 Stdn.) unter Rückfluß an einem Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird schnell mit eiskalter Hydrogencarbonatlösung und danach mit Wasser gewaschen, die organische Phase mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet, das Benzol abgezogen und der Rückstand i. Vak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Ausb. 65% farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>9</sub> 151–153°.



6. 2,4-Dinitro-4'-brommethyl-stilben: 0.1 Mol 2,4-Dinitro-4'-methyl-stilben und 0.103 Mol staubtrockenes pulverisiertes *N*-Brom-succinimid werden unter wiederholtem Zusatz von insgesamt 300 mg *Dibenzoylperoxid* in 750 ccm absol. CCl<sub>4</sub> 8 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Den noch warmen Ansatz befreit man durch Filtrieren von der Hauptmenge Succinimid und engt ihn danach auf 1/3 seines Vol. ein. Man saugt die nach dem Abkühlen ausgefallene Brommethylverbindung ab und wäscht gut mit kaltem Wasser, um Reste von Succinimid zu entfernen. Aus Äthanol und Benzol erhält man 61% gelbe Nadelchen vom Schmp. 175–178°.



7. Triphenylphosphoniumhalogenide 3a–c, 8: Je 0.1 Mol Halogenmethylverbindung (4-Brommethyl-benzonitril, 4-Nitro-4'-brommethyl-stilben, 2,4-Dinitro-4'-brommethyl-stilben und 7) wird mit 0.11 Mol Triphenylphosphin in 300 ccm absol. Xylol 8 Stdn. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Salze abgesaugt, mit Benzol und danach mit Äther gewaschen und bei 100° i. Vak. getrocknet. 3b und 3c werden aus Methanol, 3a und 8 aus Äthanol/Äther umkristallisiert (Tab. 3).

8. Ungesättigte Aldehyde (5a–e): 0.1 Mol des *Phosphoniumsalzes* 8 wird mit jeweils 0.11 Mol der *Aldehyde* 1a–e in absol. Methanol gelöst und bei Raumtemp. mit 250 ccm 0.4*m* LiOCH<sub>3</sub> versetzt. Nach 24stdg. Stehenlassen wird noch 1 Stde. in Eis gekühlt, abgesaugt und mit 60proz. Methanol gewaschen. Danach erhitzt man die *Acetale* in 90proz. *Eisessig* 1–2 Stdn. unter Rückfluß und gibt dann bis zur bleibenden Trübung Wasser hinzu. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen gelben *Aldehyde* werden isoliert und aus Äthanol (5a–c) oder Benzol (5d, 5e) umkristallisiert (Tab. 4).

6) J. W. Baker, J. A. L. Brieux und D. G. Saunders, J. chem. Soc. [London] 1956, 404.

[353/69]