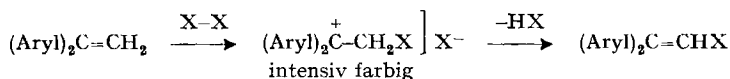


### 143. Synthese einiger auxochromhaltiger $\alpha, \alpha$ -Diaryläthylene und Stilbene

von Yousef Al-Attar<sup>1)</sup> und Robert Wizinger

(23. III. 63)

In den Jahren 1924 und 1925 formulierte WIZINGER<sup>2)</sup> einige umfassende einfache Regeln über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe. Diese Regeln ermöglichten es ihm bald darauf, die Farbreaktionen einiger auxochromhaltiger  $\alpha, \alpha$ -Diaryläthylene mit Brom oder Jod, mit welchen er sich auf Anregung von P. PFEIFFER in seiner Dissertation<sup>3)</sup> beschäftigt hatte, aufzuklären. Halogene reagieren mit  $\alpha, \alpha$ -Diaryläthylenen im Prinzip nach folgendem Schema<sup>4)</sup>:



Damit war erstmalig nachgewiesen, dass die normale Halogensubstitution an Doppelbindungssystemen über eine ionoide Zwischenstufe verläuft.

Die Lebensdauer des ioniden Additionsproduktes schwankt innerhalb weitester Grenzen. Beim Diphenyläthylen zerfällt es ausserordentlich rasch. Durch Einführung von Auxochromen lassen sich die ionoiden Additionsprodukte mehr und mehr stabilisieren, so dass man sie einige Zeit beobachten oder sogar bequem isolieren kann.

Wie WIZINGER mit mehreren Mitarbeitern zeigen konnte und wie MEERWEIN<sup>5)</sup> es schon 1925 postuliert hatte, verlaufen ganz allgemein die heute als elektrophile Substitutionen bezeichneten Reaktionen wie Nitrierung, Azokuppelung, Sulfurierung usw. nach dem gleichen Schema<sup>6)</sup>.

Die  $\alpha, \alpha$ -Diaryläthylene sind nun nicht nur brauchbar als Modellsubstanzen zum Studium von Substitutionsreaktionen, sondern auch wichtig als Ausgangsmaterialien für mancherlei Synthesen. So sind z. B. Diarylnitroäthylene (und deren Reduktionsprodukte), Halogenderivate, Sulfosäuren, Äthylenazofarbstoffe, ungesättigte Adlehyde (nach der Vilsmeiermethode) u. a. m. zugänglich. Ferner lassen sich die  $\alpha, \alpha$ -Diaryläthylene in sauren Medien mit aromatischen Aldehyden, mit Orthoameisensäureester, unter schärferen Bedingungen auch mit Ketonen, Cumarinen, Pyronen u. ä. kondensieren, was den Weg zu einer grossen Zahl von Methin-farbstoffen öffnete<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Ein Teil dieser Arbeit wurde an der Universität Minnesota durchgeführt mit Unterstützung der INTERNATIONAL COOPERATION ADMINISTRATION im Rahmen des wissenschaftlichen Forschungsprogrammes der NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES der Vereinigten Staaten von Amerika.

<sup>2)</sup> R. WIZINGER, Z. angew. Chem. 39, 564 (1926); Habilitationsschrift Bonn 1927; Organische Farbstoffe, Dümmlers Verlag Bonn, 1933.

<sup>3)</sup> R. WIZINGER, Diss. Bonn 1924.

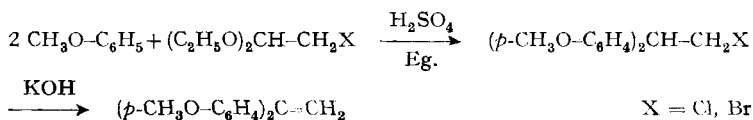
<sup>4)</sup> P. PFEIFFER & R. WIZINGER, Liebigs Ann. Chem. 467, 132 (1929).

<sup>5)</sup> H. MEERWEIN, Z. angew. Chem. 38, 816 (1925).

<sup>6)</sup> Zusammenfassende Darstellungen: R. WIZINGER, J. pr. [2] 154, 1 (1939); Chimia 7, 273 (1953).

Aus diesen Gründen erschien es nützlich, auch für grössere Ansätze brauchbare, verhältnismässig einfache Verfahren zur Darstellung von  $\alpha,\alpha$ -Diaryläthylenen zu suchen. Meist wurden bisher GRIGNARD-Reaktionen angewandt: Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzophenone und von Arylmagnesiumbromiden auf Essigester oder Acetophenone. Diese Verfahren sind relativ teuer; grössere Ansätze erfordern z. T. besondere Vorsichtsmassnahmen.

Aufbauend auf Arbeiten von WIZINGER mit CORR<sup>7)</sup>, DREYFUSS<sup>8)</sup>, KNIPP<sup>9)</sup> und RIEMER<sup>10)</sup> haben wir die Kondensation von auxochromhaltigen aromatischen Verbindungen mit Chlor- oder Bromacetal in saurem Medium zu  $\alpha,\alpha$ -Diaryl- $\beta$ -halogenäthanen, gefolgt von Halogenwasserstoff-Abspaltung, zu einem oft befriedigenden Verfahren ausarbeiten können, z. B.:



In  $\beta$ -Stellung zweifach und dreifach halogenierte  $\alpha,\alpha$ -Diaryläthane sind bekanntlich durch Kondensation von Aromaten mit Dichloracetaldehyd, Chloral, Bromal u. a. m. in grösserer Zahl dargestellt worden, und daraus Mono- und Dihalogen-diaryläthylene. Es sei nur erinnert an die Arbeiten über DDT und verwandte Schädlingsbekämpfungsmittel.

Die Kondensation von Chlor- bzw. Bromacetal mit auxochromhaltigen Komponenten ist unseres Wissens aber nicht beschrieben worden. Sie führte bisher zum Erfolg bei Anisol, Phenetol, Veratrol, Thioanisol, Pyrogalloltrimethyläther, *p*-Kresolmethyläther, 2,5-Dimethoxytoluol,  $\alpha$ -Naphtholäthyläther und  $\beta$ -Naphthol.

CORR hatte schon 1932 die Darstellung von Dianisyläthylenen aus Anisol und Chlor- bzw. Bromacetal kurz beschrieben<sup>7)</sup>. Das Dianisylchlormethan wurde nicht isoliert, sondern das mit unverbrauchtem Anisol vermischte Rohprodukt wurde direkt mit alkoholischem KOH behandelt. Das Dianisylbromäthan wurde kristallisiert, aber nicht völlig rein gefasst. Die Ausbeuten bezogen auf Anisol betragen 40–45%. Wir haben nun durch sorgfältiges Ausarbeiten der Reaktionsbedingungen die Ausbeuten über das Chloräthan auf 70–75%, über das Bromäthan auf 75–80% steigern können. Ausserdem haben wir das  $\alpha,\alpha$ -Dianisyl- $\beta$ -chloräthan und das  $\alpha,\alpha$ -Dianisyl- $\beta$ -bromäthan in reiner Form erhalten.

Beim Versuch, die Chlorwasserstoffabspaltung aus Dianisylchloräthan in Amylalkohol durchzuführen, erhielt CORR seinerzeit anstelle des  $\alpha,\alpha$ -Dianisyläthylens überraschenderweise das  $\alpha,\beta$ -Isomere, das 4,4'-Dimethoxystilben. Diese Reaktion haben wir näher untersucht. In siedendem Amylalkohol erfolgt die Chlorwasserstoffabspaltung mit Umlagerung bemerkenswerterweise auch ohne Zusatz von Alkali; sie geht sogar in siedendem Eisessig vor sich. Nach 15 stündigem Sieden scheidet sich das Stilben in einer Ausbeute von rund 50% ab. Wesentlich rascher wandelt sich das Dianisylbromäthan in Dimethoxystilben um. Die schon nach 45 Mi-

<sup>7)</sup> H. CORR, Diss. Bonn 1933.

<sup>8)</sup> P. DREYFUSS, Diss. Bonn. 1933.

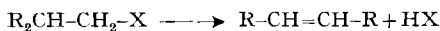
<sup>9)</sup> R. KNIPP, 1932, unveröffentlicht.

<sup>10)</sup> K. RIEMER, Diss. Bonn 1938.

nuten beginnende Stilbenabscheidung ist nach rund sechs Stunden praktisch quantitativ.

In der Erwartung, dass das  $\alpha,\alpha$ -Dianisyl- $\beta$ -jodäthan noch besser reagieren dürfte, stellen wir dieses durch Umsatz von Dianisylbromäthan mit Jodnatrium in Aceton her. Tatsächlich geht das Dianisyljodäthan schon durch 3std. Erhitzen in Äthanol praktisch quantitativ in 4,4'-Dimethoxystilben über. Für die präparative Darstellung des Dimethoxystilbens ist der Weg über das Bromäthan am praktischsten.

Umwandlungen von  $\alpha,\alpha$ -Diaryl- $\beta$ -chloräthanen in Stilbene sind schon sehr lange bekannt. Bereits 1873 hatte HEPP<sup>11)</sup> die Bildung von Stilben aus Diphenylchloräthan beobachtet, doch war es hierzu nötig, das Chloräthan trocken zu destillieren:



1)  $R = C_6H_5$ ,  $X = Cl$ : trockene Destillation

2)  $R = p-CH_3O-C_6H_4$ ,  $X = J$ : siedender Alkohol

Die Einführung von Auxochromen sowie der Ersatz von Chlor durch Brom und Jod begünstigen offensichtlich die Stilbenbildung in starkem Masse (s. 2. Beispiel). Daraus lassen sich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ziehen.

Ausgehend von Phenetol lassen sich ganz analog  $\alpha,\alpha$ -Diphenetyläthylen und 4,4'-Diäthoxystilben gewinnen. Dies war zu erwarten. Wir haben uns daher mit wenigen Vorversuchen begnügt, bei denen wir nur das rohe Diphenetyl bromäthan einsetzten. Die Ausbeuten erreichten, auch ohne Ausarbeitung der optimalen Bedingungen, ca. 65% an  $\alpha,\alpha$ -Diphenetyläthylen und 60% an 4,4'-Diäthoxystilben bezogen auf Phenethol.

Im Hinblick auf das Studium der nur lückenhaft untersuchten Wirkung der Methylmercaptogruppe auf Farbe und Reaktionsfähigkeit wurde aus Thioanisol das  $\alpha,\alpha$ -Di-*p*-thioanisyl- $\beta$ -bromäthan dargestellt, und daraus durch Behandeln mit einem Gemisch von Benzol und alkoholischem Kali das  $\alpha,\alpha$ -Di-*p*-thioanisyläthylen (Ausbeute rund 75%). In Amylalkohol ergab das Bromäthan fast quantitativ das 4,4'-Dimethylmercaptostilben.

Ein  $\alpha,\alpha$ -Diaryläthylen bzw. ein Stilben mit zwei *o*-ständigen Methoxyl-Gruppen wurde erhalten ausgehend von *p*-Kresolmethyläther und Bromacetal. Zur Stilbenbildung wurde das entsprechende Bromäthan sechs Stunden in Amylalkohol zum Sieden erhitzt.

Die Versuche zur Darstellung von Tetramethoxyderivaten führten bisher erst beim Veratrol zu befriedigendem Erfolg. DREYFUSS<sup>8)</sup> hat schon Diveratryläthylen aus Veratrol und Chloracetal hergestellt. Die Darstellung von ganz reinem Diveratrylchloräthan gelang ihm jedoch nicht. Das Rohprodukt lieferte mit alkoholischem KOH ein durchaus brauchbares Äthylen in 55–65% Ausbeute bezogen auf Veratrol, aber die völlige Reinigung gestaltete sich sehr verlustreich. Wir haben nun festgestellt, dass mit Chloracetal leicht doppelte Kondensation eintritt, sehr wahrscheinlich unter Bildung eines Dihydroanthracenderivates. Mit Bromacetal dagegen lässt sich unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen reines Diveratrylbromäthan (Ausbeute ca. 80%) erhalten. Damit sind auch das reine Divera-

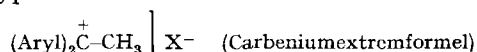
<sup>11)</sup> E. HEPP, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 1439 (1873).

tryläthylen und 3,3',4,4'-Tetramethoxystilben gut zugänglich geworden. Zur Stilbenbildung genügt dreistündiges Erhitzen des Bromäthans in Amylalkohol.

Während die Schwierigkeiten bei der Kondensation von Hydrochinondimethyläther noch nicht überwunden sind, sind beim homologen 2,5-Dimethoxytoluol die Ausbeuten an Bromäthan und dem entsprechenden  $\alpha,\alpha$ -Diaryläthylen befriedigend (ca. 80%), die an Stilben (aus reinem Bromäthan) praktisch quantitativ.

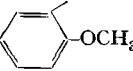

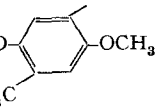
Ausgehend von Trimethoxybenzolen wurden bis jetzt nur aus Pyrogalloltrimethyläther über das Bromäthan (als Rohprodukt verwandt) ein Di-trimethoxyphenyl-äthylen und ein Hexamethoxystilben hergestellt. Ob die Kondensation in 4- oder 5-Stellung erfolgt, muss noch abgeklärt werden.

Auxochromhaltige  $\alpha,\alpha$ -Diaryläthylene geben mit konz. Schwefelsäure intensive Halochromie, die auf der Protonierung der  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}<$ -Gruppe beruht. Es bilden sich Farbsalze des Typus



Bläst man über die festen Präparate Bromdampf, so treten ebenfalls intensive Färbungen auf; es bilden sich, wie eingangs erwähnt, Brombromide (bzw. Bromperbromide).

In den hier vorliegenden Fällen verblassen die Färbungen rasch wieder unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bildung der Bromsubstitutionsprodukte. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über diese Farbreaktionen (die römischen Zahlen beziehen sich auf die Angaben des experimentellen Teils):

	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	in konz. Schwefelsäure	mit Bromdampf
IV	$\text{R} = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	rotorange	violett
VI	$\text{R} = p\text{-C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_4$	rotorange	violett
IX	$\text{R} = p\text{-CH}_3\text{S-C}_6\text{H}_4$	tief violettblau	schwach grün
XII	$\text{R} = \text{CH}_3$ - 	intensiv rotstichig blau	grün
XV	$\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ - 	blaustichig rot	grün
XVIII	$\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ - 	tiefblau	grün
XX	$\text{R} = \textit{vic}\text{-(CH}_3\text{O)}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$	tief blaustichig rot	violett

Bemerkenswert sind die starke Wirkung der Methylmercapto-Gruppe sowie die tiefen Halochromiefarben bei XVIII und XX. Hierüber soll an anderer Stelle noch gesprochen werden.

Die entsprechenden Stilbene V, VII, X, XIII, XVI, XIX und XXI zeigen keine so typischen Farbreaktionen. Mit konz. Schwefelsäure treten keine oder nur blasse Farbeffekte auf. Lediglich das 4,4'-Dimethylmercaptostilben löst sich blau, die Färbung wird allmählich intensiver. Das Dimethoxy- und das Diäthoxystilben

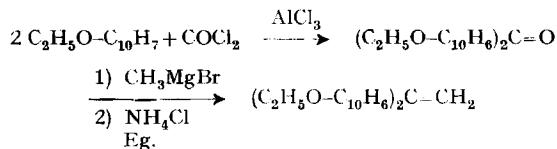
werden mit Bromdampf rasch vorübergehend blassgrün, das 3,3',4,4'-Tetramethoxystilben färbt sich braunschwarz.

Die  $\alpha,\alpha$ -Diaryl- $\beta$ -halogenäthane der vorliegenden Reihe sprechen im festen Zustand auf Bromdampf nicht oder nur ganz schwach an. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich bei Zimmertemperatur farblos oder mit heller Farbe, die sich in der Regel allmählich vertieft. Dies dürfte wohl auf die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure zurückzuführen sein:

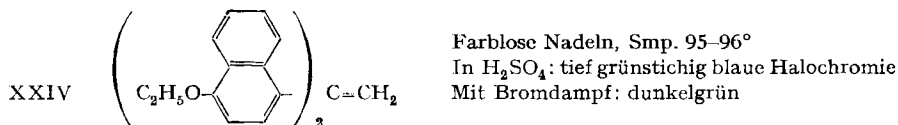
	$R_2CH-CH_2-Hlg$	in konz. Schwefelsäure
I	$\alpha,\alpha$ -Di- <i>p</i> -anisyl- $\beta$ -chloräthan	farblos
II	$\alpha,\alpha$ -Di- <i>p</i> -anisyl- $\beta$ -bromäthan	farblos, dann rosa
III	$\alpha,\alpha$ -Di- <i>p</i> -anisyl- $\beta$ -jodäthan	hellorangerot, dann rot
VIII	$\alpha,\alpha$ -Di- <i>p</i> -thioanisyl- $\beta$ -bromäthan	farblos
XI	$\alpha,\alpha$ -Di-(2-methoxy-5-methylphenyl)- $\beta$ -bromäthan	farblos
XIV	$\alpha,\alpha$ -Diveratryl- $\beta$ -bromäthan	hell weinrot, dann intensiv
XVII	$\alpha,\alpha$ -Di-(2,5-dimethoxy-4-methyl-phenyl)- $\beta$ -bromäthan	mässig intensiv rotviolett

Als Ausgangsmaterialien der Naphtalin-Reihe benutzten wir vor allem den  $\alpha$ -Naphtoläthyläther und das  $\beta$ -Naphtol.

1938 hatte RIEMER<sup>10)</sup> das  $\alpha,\alpha$ -Di-(4-äthoxy-1-naphtyl)-äthylen darzustellen versucht durch Kondensation von Chloracetal mit  $\alpha$ -Naphtoläthyläther zum entsprechenden Chloräthan und anschliessende Abspaltung von HCl mit alkoholischem KOH. Er stellte das Chloräthan nicht analysenrein dar, sondern verwandte das mit Alkohol ausgewaschene Rohprodukt (Ausbeute rund 70%). Gefasst wurde aber nicht das erwartete Äthylen, sondern das isomere 4,4'-Diäthoxy-dinaphtostilben. Variationen der Versuchsbedingungen ergaben keine wesentliche Änderung: bei einigen Versuchen enthielt das Stilben mässige Mengen des unsymmetrischen Äthylens. So wurde dieses schliesslich von RIEMER auf folgendem Weg synthetisiert:

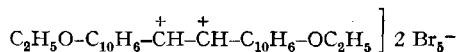


Wir haben nun das  $\alpha,\alpha$ -Di-(7-äthoxy-1-naphtyl)-äthylen (XXIV) doch auf dem ursprünglich vorgesehenen Weg erhalten, und zwar durch Kondensation des  $\alpha$ -Naphtoläthers mit Bromacetal zum  $\alpha,\alpha$ -4,4'-Diäthoxydinaphtyl- $\beta$ -bromäthan und Behandlung des letzteren mit einem Gemisch von Pyridin und alkoholischem KOH:



Offensichtlich ist das Gemisch von Pyridin mit alkoholischem KOH viel wirksamer als letzteres allein. Die Ausbeuten erreichen 80%. Die Ausbeuten an Di-(äthoxy-naphtyl)-chlor- und -bromäthan, die beide analysenrein erhalten wurden (XXII, XXIII), liegen bei etwa 90%. Beide Verbindungen ergeben beim Erhitzen in Amyl-

alkohol praktisch quantitativ 4,4'-Diäthoxy-dinaphtostilben (XXV). Somit ist dieses Präparat nunmehr sehr leicht zugänglich (die bisherige Methode nach ELBS<sup>12</sup>): Reduktion von Diäthoxydinaphtyltrichloräthan mit alkoholischem Ammoniak und verkupferten Zinkstaub, ergab nur bestenfalls 50%). In konz. Schwefelsäure gibt dieses Stilben eine braunrote Lösung, mit Bromdampf wird es blauschwarz; die Färbung bleibt längere Zeit bestehen. Bei dem blauschwarzen Produkt handelt es sich nach LÜCKER & WIZINGER<sup>6</sup>)<sup>13</sup>) um ein Dicarbeniumpolybromid:

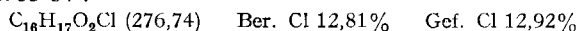


Die Kondensation von Bromacetal mit  $\beta$ -Naphthol ergibt Brommethylindinaphtoxanthen. Bromwasserstoffabspaltung daraus führt zum recht interessanten Methylendinaphtoxanthen. Die Bildung eines Stilbenderivates (Siebener-Ring) aus Brommethylkörper konnte hier nicht beobachtet werden. Die Naphthyl-Gruppen sind durch den Xanthen-Ringschluss festgelegt. Darüber wurde bereits früher berichtet<sup>14</sup>).

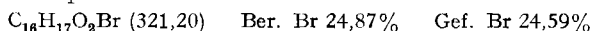
Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

### Experimenteller Teil

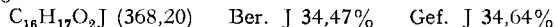
$\alpha, \alpha$ -Di-p-anisyl- $\beta$ -chloräthan (I). Zu Gemisch von 30,5 g Chloracetal und 43,2 g Anisol bei guter Kühlung unter kräftigem Rühren vorgekühltes Gemisch von 80 g konz. Schwefelsäure und 50 g Eisessig innerhalb 45 Min. fließen lassen. Temperatur darf +15° nicht übersteigen. 30 Min. weiterrühren, in Eiswasser giessen. Ausgeschiedenes Öl in 150 ml Äther aufnehmen, ätherische Lösung mit Sodalösung neutralisieren und mit Chlorcalcium trocknen. Nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Masse erstarrt nach 3tägigem Stehen im Eisschrank fast vollständig. Auf Ton abpressen. Ausbeute an weiter verwendbarem Rohprodukt 80%. Aus Äther farblose Kristalle vom Smp. 53–54°.



$\alpha, \alpha$ -Dianisyl- $\beta$ -bromäthan (II). Analog dem Vorigen aus 43,2 g Anisol und 39,4 g Bromacetal, wobei Temperatur +10° nicht überschreiten soll. Rohprodukt erstarrt meist schon nach eintägigem Stehen; für die Weiterverarbeitung hinreichend rein, Ausbeute 85–90%. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Smp. 68–69°.



$\alpha, \alpha$ -Dianisyl- $\beta$ -jodäthan (III). 3 g Dianisylbromäthan II mit einer Lösung von 4 g Jodnatrium in 20 ml Aceton 6 Std. unter Rückfluss erhitzen; ausgeschiedenes Bromnatrium abfiltrieren, 2 Std. weiter erhitzen, nochmals abfiltrieren und das Aceton bis auf 7 ml abdestillieren. An der Luft völlig eindunsten lassen; festen Rückstand mit Wasser auswaschen. Wässrige Lösung mit wenig Äther ausschütteln; ätherischen Auszug mit festem Rückstand vereinigen und den Äther verdunsten lassen. Das zurückbleibende braune Rohprodukt ergibt durch mehrfaches Umkristallisieren aus Äther farblose Kristalle vom Smp. 75°. Bei längerem Liegen Braunfärbung durch Jodabspaltung.



$\alpha, \alpha$ -Dianisyläthylen (IV). Das nach I erhaltene rohe Dianisylchloräthan in 100 ml Äthanol lösen, Lösung von 17 g KOH in 17 ml Wasser und 180 ml Äthanol zugeben und unter Rückfluss 2 Std. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten auskristallisiertes Dianisyläthylen absaugen, mehrfach mit Wasser, dann mit wenig Äthanol und Äther auswaschen. Umkristallisieren aus Methanol. Völlig analog auch aus rohem  $\alpha, \alpha$ -Dianisyl- $\beta$ -bromäthan (II) darstellbar. Ausbeuten an Reinprodukt 70–75%, bzw. 75–80%, bezogen auf Anisol. Identisch mit dem Präparat nach L. GATTERMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1131 (1889). Farblose glänzende Kristalle vom Smp. 142–143°.

<sup>12</sup>) K. ELBS, J. pr. (2) 47, 44 (1893).

<sup>13</sup>) O. LÜCKER, Diss., Bonn 1929.

<sup>14</sup>) Y. AL-ATTAR, Diss. Universität Zürich 1946; R. WIZINGER & Y. AL-ATTAR, Helv. 30, 819 (1947).

*4,4'-Dimethoxystilben (V).* – a) 5 g reines Dianisylchloräthan I in 75 ml Amylalkohol oder Eisessig unter Rückfluss zum Sieden erhitzen. Nach 15 Stg. Sieden scheidet sich das Stilben in einer Ausbeute von rund 50% aus. Aus Benzol farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 212°. Lösung in konz. Schwefelsäure blassgelb. – b) 5 g reines Bromäthan II mit 25 ml Amylalkohol unter Rückfluss erhitzen. Nach 6 Std. ist die Reaktion beendet. Umkristallisieren wie unter a). Ausbeute praktisch quantitativ. – c) Lösung von Dianisyljodäthan III in der eben hinreichenden Menge Äthanol unter Rückfluss 3 Std. zum Sieden erhitzen. Weiterverarbeitung wie unter a). Ausbeute praktisch quantitativ. Identisch mit dem Präparat nach ELBS<sup>12)</sup>.

$\alpha, \alpha$ -Diphenetyläthylen (VI). Zum Gemisch von 24,4 g Phenetol, 19,7 g Bromacetal und 15 ml Eisessig auf 10° abgekühlte Mischung von 40 g konz. Schwefelsäure und 20 ml Eisessig innerhalb einer Std. tropfen lassen. Temperatur soll 20° nicht übersteigen. Eine Std. unter Kühlung weiter rühren, dann eine Std. in Eis stehenlassen. Gemisch in Eiswasser giessen; rohes Reaktionsprodukt in 150 ml Äther aufnehmen; ätherische Lösung mit Sodalösung neutralisieren und mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen. Das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende rohe Diphenethylbromäthan wie bei Dianisyläthylen IV angegeben auf Diphenetyläthylen verarbeiten. Aus Äthanol farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 140°. Ausbeute an Reinprodukt ca. 65%. Identisch mit dem Präparat nach L. GATTERMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 1133 (1887).

*4,4'-Diäthoxystilben (VII).* Rohes Diphenethylbromäthan (aus 24,4 g Phenetol) wird mit 60 ml Amylalkohol 6 Std. zum Sieden erhitzt. Am andern Morgen absaugen, mit Äther auswaschen und aus Benzol umkristallisieren. Ausbeute rund 60%. Farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 207°. Mit Bromdampf rasch vorübergehende Grünfärbung. In konz. Schwefelsäure hellgelbe Lösung. Identisch mit dem Präparat nach H. WIECHELL, Liebigs Ann. Chem. 279, 343 (1894).

$\alpha, \alpha$ -Dithioanisyl- $\beta$ -bromäthan (VIII). Zu einem Gemisch von 24,8 g Thioanisyl, 19,7 g Bromacetal und 50 ml Eisessig unter gutem Rühren eine auf 5° abgekühlte Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 50 ml Eisessig innerhalb einer halben Stunde fließen lassen. Nach einer halben Stunde Stehen unter Eiskühlung Reaktionsgemisch in Eiswasser geben, durchrühren und absaugen. Erst gründlich mit Wasser, anschließend mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung auswaschen und aus Äthanol umkristallisieren. Produkt für die Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 75–80%. Durch weiteres Umkristallisieren aus Äthanol farblose Kristalle vom Smp. 73°.

$C_{16}H_{17}S_2Br$  (353,33) Ber. C 54,39 H 4,81% Gef. C 54,13 H 4,84%

$\alpha, \alpha$ -Dithioanisyläthylen (IX). Zu einer Lösung von 26 g Dithioanisylbromäthan VIII in 30 ml Benzol und 50 ml Äthanol Lösung von 26 g KOH in 160 ml Äthanol geben und unter Rückfluss 1 Std. zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten absaugen, mehrfach mit Wasser auswaschen. Aus Äthanol oder Eisessig farblose Blättchen vom Smp. 132–133°. Ausbeute rund 75%. Mit Bromdampf vorübergehende schwache grüne Färbung. Lösung in konz. Schwefelsäure tief violettblau.

$C_{16}H_{16}S_2$  (272,40) Ber. C 70,57 H 5,92 S 23,50% Gef. C 70,28 H 5,94 S 23,55%

*4,4'-Dimethylmercapto-stilben (X).* 3 g reines Dithioanisylbromäthan VIII in 20 ml Amylalkohol 6 Std. unter Rückfluss erhitzen. Am andern Morgen absaugen, mit Wasser auswaschen, trocknen und aus Aceton umkristallisieren. Ausbeute fast quantitativ. Farblose Kristalle vom Smp. 207–208°.

$C_{16}H_{18}S_2$  (272,40) Ber. C 70,57 H 5,92% Gef. C 70,41 H 5,94%

$\alpha, \alpha$ -Di-(2-methoxy-5-methyl-phenyl)- $\beta$ -bromäthan (XI). Zu Gemisch von 24,5 g *p*-Kresolmethyläther, 19,7 g Bromacetal und 50 ml Eisessig unter kräftigem Rühren eine auf 5° abgekühlte Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 50 ml Eisessig innerhalb einer halben Stunde fließen lassen. Nach 1 Std. Stehen in Eiswasser giessen. Rohprodukt erstarrt nach kurzer Zeit kristallin. Mit viel Wasser, dann mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung auswaschen. Aus Aceton oder aus Äthanol/Benzol (1:1) fast farblose Kristalle vom Smp. 98°. Ausbeute ca. 75%.

$C_{18}H_{21}O_2Br$  (349,26) Ber. C 61,88 H 6,01% Gef. C 61,85 H 6,11%

$\alpha, \alpha$ -Di-(2-methoxy-5-methyl-phenyl)-äthylen (XII). Zur Lösung von 5 g reinem Bromäthan XI in 15 ml Benzol Lösung von 5 g KOH in 35 ml Äthanol geben und 8 Std. unter Rückfluss erhitzen. Äthanol-Benzol-Gemisch abdestillieren, Rückstand mit Wasser auswaschen, in Äther aufnehmen, ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen, Äther abdestillieren. Zurückbleibende ölige Masse in wenig Petroläther lösen; beim Stehen im Eisschrank kristallisiert das Äthylen aus. Ausbeute an kristallinem Rohprodukt 75%. Aus Petroläther farblose Kristalle vom

Smp. 45–46°. Mit Bromdampf rasch vorübergehende Grünfärbung. Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv rotstichig blau.

$C_{18}H_{20}O_2$  (268,34) Ber. C 80,56 H 7,51 Gef. C 80,66 H 7,75%

*2,2'-Dimethoxy-5,5'-dimethyl-stilben* (XIII). 3 g reines Bromäthan XI in 15 ml Amylalkohol 6 Std. unter Rückfluss erhitzen. Lösung wird nach kurzer Zeit gelb. Am andern Morgen ist das Stilben auskristallisiert. Aus Aceton Kristalle vom Smp. 163°. Mit Bromdampf keine Farbreaktion. In konz. Schwefelsäure schwach bräunlichgelb.

$C_{18}H_{20}O_2$  (268,34) Ber. C 80,56 H 7,51% Gef. C 80,27 H 7,56%

$\alpha$ , $\alpha$ -Diveratryl- $\beta$ -bromäthan (XIV). Zu Gemisch von 55,2 g Veratrol, 39,4 g Bromacetal, 30 ml Eisessig auf 10° abgekühlte Mischung von 20 ml Eisessig und 35 ml konz. Schwefelsäure innerhalb einer Stunde tropfen lassen; Temperatur auf 15° halten. Reaktionsgemisch färbt sich rot. Nach einer halben Stunde Stehen unter Eiskühlung in Eiswasser giessen. Ausgeschiedenes Öl in 200 ml Äther aufnehmen, mit verd. Sodalösung entsäuern, mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen, Hälfte des Äthers abdestillieren: Diveratrylbromäthan kristallisiert aus (zur weiteren Verarbeitung genügend rein). Ausbeute 80–85%. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Smp. 93–94°. Lösung in konz. Schwefelsäure schwach weinrot, dunkelt rasch nach.

$C_{18}H_{21}BrO_7$  (381,3) Ber. Br 20,95% Gef. Br 20,69%

$\alpha$ , $\alpha$ -Diveratryl-äthylen (XV). Lösung von 60 g Diveratryl-bromäthan XIV in 200 ml Äthanol mit Lösung von 25 g KOH in 25 ml Wasser und 200 ml Äthanol 2 Std. unter Rückfluss erhitzen. 200 ml Äthanol abdestillieren. Nach Stehen über Nacht auskristallisiertes Diveratryläthylen absaugen und mit Wasser gründlich auswaschen. Aus Äthanol/Wasser (3:1) farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 103°.

$C_{18}H_{20}O_4$  (300,34) Ber. C 71,96 H 6,72% Gef. C 71,71 H 6,63%

*3,4,3',4'-Tetramethoxy-stilben* (XVI). 5 g reines Diveratrylbromäthan XIV mit 20 ml Amylalkohol unter Rückfluss 3 Std. erhitzen. Nach dem Erkalten absaugen, mit Äthanol/Wasser (2:1) auswaschen und aus dem gleichen Gemisch umkristallisieren. Farblose Kristalle vom Smp. 155°. Identisch mit Präparat nach W. FEUERSTEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 416 (1901).

$\alpha$ , $\alpha$ -Di-(2,5-dimethoxy-4-methyl-phenyl)- $\beta$ -bromäthan (XVII). Zu Gemisch von 30,4 g 2,5-Dimethoxytoluol, 19,7 g Bromacetal, 50 ml Eisessig auf 10° abgekühlte Mischung von 35 g konz. Schwefelsäure und 30 ml Eisessig unter gutem Rühren innerhalb 15 Min. tropfen lassen. Kondensationsprodukt scheidet sich kristallin aus. In Eiswasser giessen, nach 1 Std. absaugen, mit viel Wasser und verd. Kaliumcarbonatlösung waschen, trocknen. Ausbeute an kristallinem Rohprodukt 85–90%. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Smp. 135°.

$C_{20}H_{25}O_4Br$  (409,32) Ber. C 58,67 H 6,10% Gef. C 58,40 H 6,23%

$\alpha$ , $\alpha$ -Di-(2,5-dimethoxy-4-methyl-phenyl)-äthylen (XVIII). 5 g Bromäthan XI mit 10 ml Pyridin 10 Min. zum Sieden erhitzen; Lösung von 5 g KOH in 25 ml Äthanol hinzugeben und noch 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzen. Nach dem Erkalten Wasser zugeben, mit Äther aufnehmen. Ätherische Lösung mit etwas Tierkohle schütteln, filtrieren, Äther bis auf einige ml abdampfen: Äthylen kristallisiert in langen Nadeln aus. Aus Petroläther oder Aceton farblose Kristalle vom Smp. 86°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Mit Bromdampf vorübergehende grüne Färbung. In konz. Schwefelsäure tief blau.

$C_{20}H_{24}O_4$  (328,39) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 72,89 H 7,42%

*2,2',5,5'-Tetramethoxy-4,4'-dimethyl-stilben* (XIX). 3 g reines Bromäthan XI in 20 ml Amylalkohol 6 Std. unter Rückfluss erhitzen. Am andern Morgen Stilben abfiltrieren und aus Amylalkohol umkristallisieren. Ausbeute fast quantitativ. Smp. 163°. Weder mit Bromdampf noch mit Schwefelsäure Farbreaktion.

$C_{20}H_{24}O_4$  (328,39) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 73,11 H 7,23%

vic- $\alpha$ , $\alpha$ -Di-(trimethoxy-phenyl)-äthylen (XX). 33,6 g Pyrogalloltrimethyläther und 19,7 g Bromacetal in 100 ml Eisessig zu einem auf 10° vorgekühlten Gemisch von 55 g konz. Schwefelsäure und 60 ml Eisessig im Laufe einer Stunde unter kräftigem Rühren geben. Temperatur soll 20° nicht übersteigen. In Eiswasser giessen, mit Äther extrahieren, mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen und abdampfen. 22 g dieses Rückstandes (rohes Bromäthan) in 30 ml Benzol lösen und mit Lösung von 25 g KOH in 150 ml Äthanol 12 Std. unter Rückfluss erhitzen. Hauptmenge der Lösungsmittel abdestillieren, Wasser zusetzen, öliges Rohprodukt in Äther aufnehmen,



mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen, Äther abdestillieren. Zurückbleibende ölige Masse wird beim Anreifer mit wenig Äthanol kristallin. Ausbeute an Rohprodukt ca. 80%. Aus Petroläther farblose Kristalle vom Smp. 78–79°. Mit Bromdampf vorübergehende tiefviolette Färbung. Tief bläulich in konz. Schwefelsäure löslich.

$C_{20}H_{24}O_6$  (360,39) Ber. C 66,65 H 6,71% Gef. C 66,55 H 6,74%

*vic-Hexamethoxy-stilben (XXI)*. 4 g rohes Bromäthan XX in 50 ml Amylalkohol 7 Std. unter Rückfluss erhitzen. Nach 4-tägigem Stehen ist das Stilben in Würfeln auskristallisiert. Absaugen, mit verdünntem Äthanol nachwaschen. Aus Aceton farblose Würfel vom Smp. 172°. Mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie.

$C_{20}H_{24}O_6$  (360,39) Ber. C 66,65 H 6,71% Gef. C 66,39 H 6,70%

*$\alpha, \alpha$ -Di-(4-äthoxy-naphthyl)- $\beta$ -chloräthan (XXII)*. Zu Gemisch von 34,4 g  $\alpha$ -Naphtoläthyläther, 15,25 g Chloracetal und 50 ml Eisessig ein mit Eis vorgekühltes Gemisch von 50 ml Eisessig und 40 ml konz. Schwefelsäure innerhalb 15 Min. geben. Noch eine halbe Stunde bei 30–35° weiter-rühren, dann auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Mit Eiswasser ausfällen, gründlich mit Wasser, dann mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung und zuletzt mit wenig Äthanol auswaschen. Rohprodukt schon sehr rein. Ausbeute 90%. Aus Aceton farblose Kriställchen vom Smp. 162–163° (Farbänderung nach Gelbgrün). Mit konz. Schwefelsäure hell gelbgrün. Mit Bromdampf keine Farbreaktion.

$C_{26}H_{25}ClO_2$  (404,91) Ber. C 77,22 H 6,18% Gef. C 76,95 H 6,02%

*$\alpha, \alpha$ -Di-(4-äthoxy-naphthyl)- $\beta$ -bromäthan (XXIII)*. Kondensation wie bei XXII durchführen (34,4 g  $\alpha$ -Naphtoläthyläther, 19,7 g Bromacetal). Kondensationsprodukt scheidet sich als zähe grüne Masse aus. Überstehende Flüssigkeit abgiessen. Gründlich mit Wasser und verd. Kaliumcarbonatlösung durchkneten, dann mit Äther vorreiben bis Produkt in weisses Pulver umgewandelt ist. Ausbeute über 90%. Aus Aceton farblose Kriställchen vom Smp. 132–133° (unter Farbänderung nach Gelbgrün). Mit konz. Schwefelsäure hell gelbgrün, allmählich nachdunkelnd.

$C_{26}H_{25}BrO_2$  (449,38) Ber. C 69,49 H 5,56% Gef. C 69,58 H 5,53%

*$\alpha, \alpha$ -Di-(4-äthoxy-naphthyl)-äthylene (XXIV)*. 18 g Bromäthan II in 100 ml Pyridin in der Wärme lösen, sofort Lösung von 17 g KOH in 60 ml Äthanol zugeben und unter gutem Rühren 1 Std. unter Rückfluss erhitzen. Dann bis auf etwa 60 ml eindampfen, mit Wasser ausfällen. Öliges Rohprodukt in Äther aufnehmen, mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen, grössten Teil des Äthers abdampfen, wenig Alkohol zugeben, in Eis stellen: Äthylene kristallisiert aus (noch bräunlich gefärbt). Ausbeute über 80%. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Smp. 95–96°. Mit konz. Schwefelsäure tief grünstichig blau. Mit Bromdampf dunkelgrün.

$C_{26}H_{24}O_2$  (368,45) Ber. C 84,74 H 6,57% Gef. C 84,80 H 6,68%

*4,4'-Diäthoxy-dinaphthostilben (XXV)*. 10 g Bromäthan II mit 60 ml Amylalkohol 1½ Std. zum Sieden erhitzen. Nach Stehen über Nacht absaugen, mit Äthanol auswaschen. Ausbeute an fast reinem Rohprodukt praktisch quantitativ. Aus Benzol blässgelbe, stark blaugrün fluoreszierende Blättchen vom Smp. 185–186°. Mit konz. Schwefelsäure hell grünlichblau, dann Verfärbung nach Braunrot. Mit Bromdampf blauschwarz. In gleicher Weise erhältlich aus dem Chloräthan XXII. Erhitzungsdauer 3 Std. Ausbeute praktisch quantitativ. Identisch mit dem nach ELBS<sup>12)</sup> dargestellten Präparat.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Anisol, Phenetol, Thioanisol, *p*-Kresolmethyläther, Veratrol, 2,5-Dimethoxytoluol, Pyrogalloltrimethyläther,  $\alpha$ -Naphtoläthyläther werden mit Chlor- bzw. Bromacetal zu  $\alpha, \alpha$ -Diaryl- $\beta$ -halogenäthanen kondensiert, aus denen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mit alkoholischem KOH die analogen  $\alpha, \alpha$ -Diaryl-äthylene in meist guter Ausbeute erhalten werden. Die auxochromhaltigen  $\alpha, \alpha$ -Diaryl- $\beta$ -halogenäthane, in höher siedenden Lösungsmitteln bei Abwesenheit von Alkali erhitzt, spalten Halogenwasserstoff unter Umlagerung in Stilbene ab; die Ausbeuten sind vielfach praktisch quantitativ.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel