

90. Wittig-Reaktionen von sulfonierten Phosphoniomethylstyrylaromaten mit aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden

von Michael Märky

Division Farbstoffe und Chemikalien, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Herrn Dr. Dr. h.c. Willy G. Stoll zum 70. Geburtstag

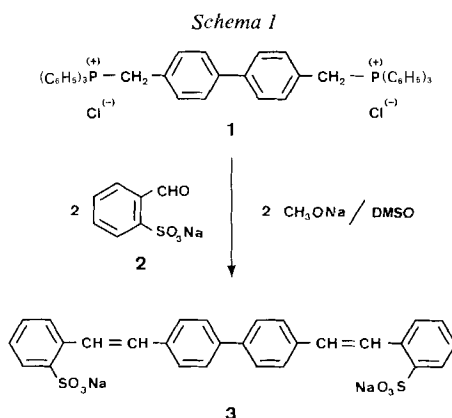
(25. XI. 80)

Wittig Reactions of Phosphoniomethylaryl Compounds with Sulfonated Aromatic and Heteroaromatic Aldehydes

Summary

Bis(triphenylphosphoniomethyl)aryl dichloride derivatives react with aromatic or heteroaromatic aldehydes which have a sulfonic or carboxylic group attached to the ring system, to yield stilbene compounds of a betaine-type structure. These betaines are reacted further with various aromatic or heteroaromatic aldehydes yielding asymmetrically substituted derivatives in excellent yields. This new method is widely applicable to the preparation of water-soluble, fluorescent whitening agents of the bis-stilbene type.

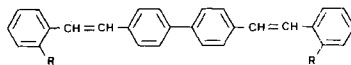
Problemstellung. - Beim Umsatz von 4,4'-Bis(triphenylphosphoniomethyl)-biphenyl-dichlorid (**1**) mit 2 Mol-Äquiv. Natrium (2-formylbenzolsulfonat) (**2**) und 2 Mol-Äquiv. Natriummethylat in Dimethylsulfoxid wird in Ausbeuten von über 90% ein Isomeregemisch von Dinatrium-(4,4'-distyrylbiphenyl-2'',2'''-disulfonat)



(3) erhalten, aus dem durch Umkristallisation aus 10proz. NaCl-Lösung (*Z,E*)-3 isoliert werden kann (*Schema 1*). Gewünscht war, 3 als reines (*E,E*)-Isomer herzustellen, da 3 einen bekannten Waschmittel-Aufheller darstellt [1]. Alle Spektral-daten des erhaltenen Produktes sprachen jedoch für das (*Z,E*)-Isomer von 3.

UV. (DMF/H₂O 1:1): 344 nm ($\epsilon = 42300$). - ¹H-NMR. (DMSO-d₆, 100 MHz): 6,66 ppm ($J_{cis} = 12$ Hz, 1H). Das Absorptionsmaximum von 344 nm (für (*E,E*)-3: 360 nm ($\epsilon = 70000$)) als auch die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstante zeigen, dass es sich um das (*Z,E*)-Isomer von 3 handelt. Zum Vergleich wurden aus 1 mit Benzaldehyd, *o*-Tolylaldehyd und 2-Chlorbenzaldehyd die entsprechenden Bistilbenyl-Verbindungen 4, 5 und 6 hergestellt und mit den Daten aus der Literatur verglichen.

Die Verbindung (*Z,E*)-4 hat im UV.-Spektrum (Äthanol) ein Absorptionsmaximum bei 337 nm ($\epsilon = 52300$), (*Z,E*)-5 ein solches von 335 nm ($\epsilon = 51600$) und (*Z,E*)-6 ein Maximum bei 343 nm ($\epsilon = 52500$).



(*E,Z*)-4: R = H Smp.: 192-193° (Lit. [2]: (*E,E*)-4 330-331°)
 (*E,Z*)-5: R = CH₃ Smp.: 129-130° (Lit. [3]: (*E,E*)-5 233-234°)
 (*E,Z*)-6: R = Cl Smp.: 131-132° (Lit. [4]: (*E,Z*)-6 131,5-132,0°)

Da es unmöglich war, (*Z,E*)-3 in (*E,E*)-3 zu isomerisieren, wurde die *Wittig*-Reaktion an Verbindungen vom Typ 1 systematisch untersucht.

2. Resultate. - Um die einzelnen Stufen der zweifachen *Wittig*-Reaktion besser untersuchen zu können, wurde 4,4'-Bis(chlormethyl)biphenyl (7) mit nur 1 mol Triphenylphosphin (8) umgesetzt, das entstandene 4-Chlormethyl-4'-triphenylphosphoniomethylbiphenyl-chlorid (9) anschliessend mit einem Aldehyd unter *Wittig*-Bedingungen kondensiert und wieder mit Triphenylphosphin umgesetzt. Es gelang auf diese Art, spezifisch substituierte Distyrylbiphenyl-Systeme aufzubauen, die jedoch als Stereoisomeren-Gemische anfielen (*Schema 2*).

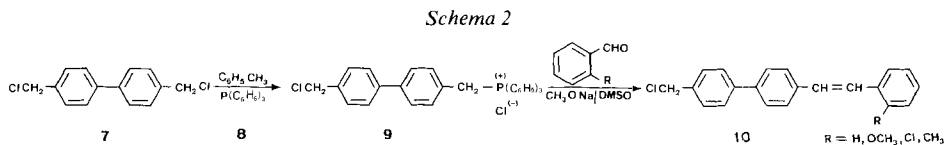
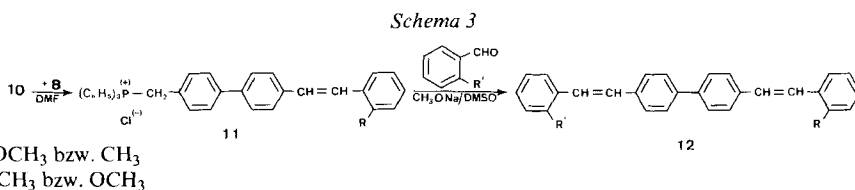


Tabelle 1. Relatives *Z/E*-Verhältnis von 10 und chemische Verschiebungen (δ in ppm) der *ortho*-Substituenten im ¹H-NMR.-Spektrum von 10b und 10d

Verbindung	Verhältnis <i>Z/E</i> ^{a)}	Chem. Verschiebung	
		(<i>Z</i>)-Isomer	(<i>E</i>)-Isomer
10a: R = H	86/14	-	-
10b: R = OCH ₃	72/28	3,83	3,91
10c: R = Cl	90/10	-	-
10d: R = CH ₃	54/46	2,32	2,47

^{a)} Gas-chromatographisch bestimmt und auf 100 normiert. Das so bestimmte *Z/E*-Verhältnis deckt sich mit dem aus dem ¹H-NMR.-Spektrum bestimmten Integral des *ortho*-Substituenten.

Bei der Reaktion von **10b** bzw. **10d** mit je 1 mol Triphenylphosphin (**8**) wurden 4-(2''-Methylstyryl)- bzw. 4-(2''-Methoxystyryl)-4'-triphenylphosphonio-methylbiphenyl-chlorid (**11b** bzw. **11d**) in Ausbeuten von über 98% erhalten. Die Verbindung **11b** wurde mit *o*-Tolylaldehyd, **11d** mit *p*-Methoxybenzaldehyd zu 4-(2''-Methoxystyryl)-4'-(2'''-methylstyryl)biphenyl (**12**) umgesetzt und die Anteile an (*Z,Z*)-**12**, (*Z,E*)-**12** und (*E,E*)-**12** gas-chromatographisch bestimmt. Aus **11b** (*Z/E* = 72:28) wurden 41,6% (*Z,Z*)-**12**, 41,1% (*Z,E*)-**12** und 17,3% (*E,E*)-**12**, aus **11d** (*Z/E* = 54:46) 36,9% (*Z,Z*)-**12**, 46,4% (*Z,E*)-**12** und 16,7% (*E,E*)-**12** erhalten. Diese Werte stimmen mit den berechneten Werten (39% (*Z,Z*)-**12**, 48% (*Z,E*)-**12** und 13% (*E,E*)-**12**) recht gut überein und lassen den Schluss zu, dass das Stereoisomeren-Verhältnis unter den gegebenen Bedingungen hauptsächlich von der Natur des eingesetzten Aldehyds abhängig ist (s. *Schema 3*).



Mit der angegebenen Reaktionsführung gelingt es zwar, unsymmetrisch aufgebaute 4,4'-Distyrylbiphenyle (bzw. 1,4-Distyrylbenzole) aufzubauen, sie fallen jedoch wie erwartet als (*E,E*)-, (*E,Z*)-, (*Z,E*)- und (*Z,Z*)-Gemische an. Nur wenn die Verbindungen keine Sulfon- oder Carbonsäure-Gruppen tragen, gelingt es, diese Gemische durch Erhitzen in 1,2-Dichlorbenzol unter Zusatz von Jod in reine (*E,E*)-Isomere zu verwandeln [5].

Da die Überführung der gewünschten wasserlöslichen 4,4'-Distyrylbiphenyl-Derivate in die (*E,E*)-Isomere nicht gelang, wurde aus mechanistischen Überlegungen Triphenylphosphin (**8**) durch Trialkylphosphine wie Tricyclohexylphosphin (**13**), Tributylphosphin (**14**) oder Triisopropylphosphin (**15**) ersetzt.

Nach dem allgemein akzeptierten Mechanismus der *Wittig*-Reaktion (vgl. [6]) bilden die eingesetzten Bis(triphenylphosphonium)-Verbindungen nach Deprotonierung mittelreaktive oder semistabilisierte Ylide. Werden die Phenylgruppen durch Alkylgruppen ersetzt, so werden die entsprechenden Ylide zusätzlich stabilisiert, so dass die Abspaltung von Trialkylphosphinoxid der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird, während alle vorgelagerten Schritte reversibel werden. Nach dem *Hammond*-schen Prinzip wird somit das thermodynamisch stabilere (*E*)-Olefin bevorzugt, d.h. die Reaktion wird thermodynamisch und nicht mehr kinetisch kontrolliert.

Alle mechanistischen Untersuchungen wurden aber bisher nur an Monophosphonium-Verbindungen ausgeführt. Es war daher interessant festzustellen, ob die beobachteten, mechanistischen Veränderungen auch beim Ersatz von Phenyl- durch Alkylgruppen am Phosphor für die Diphosphonium-Verbindungen gelten.

Aus diesem Grund wurde 4,4'-Distyrylbiphenyl (**4**) auf zwei Arten synthetisiert: *Weg A* mit 2 mol Monophosphonium-Verbindung **16** und 1 mol Dialdehyd **17**; *Weg B* mit 2 mol Benzaldehyd und 1 mol Diphosphonium-Verbindung **18** (s. *Schema 4*). Die Ausbeuten der beiden Synthesewege A und B sind in *Tabelle 2* dargestellt und mit der Reaktion von 2 Mol-Äquiv. Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und 1 Mol-Äquiv. **17** verglichen (*Weg C*).

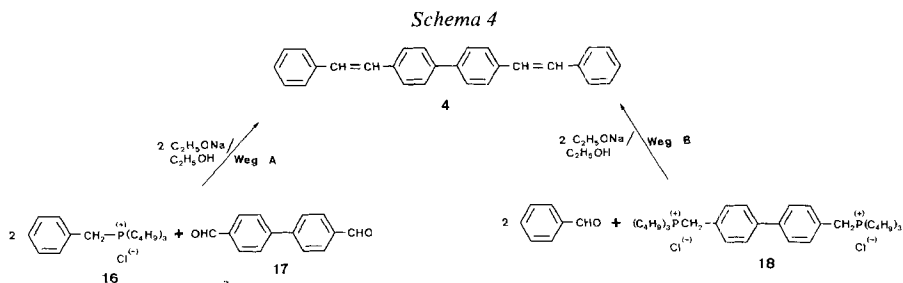


Tabelle 2. Ausbeuten (in %) von (Z,Z)-, (Z,E)- und (E,E)-4 nach den drei Wegen A, B und C

Weg	(Z,Z)-4	(Z,E)-4	(E,E)-4	$K_{Z/E1}$	$K_{Z/E2}$
A	0,9	13,4	86,5	0,09	
B	5,9	52,4	41,7	1,5	0,05
C	24,7	48,6	26,7	1,0	0,8

Aus *Tabelle 2* geht hervor, dass die mechanistischen Schlussfolgerungen für den Weg A gut zutreffen, dass jedoch der Weg B mit zwei konsekutiven Wittig-Reaktionen des Salzes **18** mit 2 mol eines Aldehyds nicht zu dem gewünschten hohen Anteil an (E,E)-4 führt, sondern ähnlich wie bei den zuvor untersuchten Triphenylphosphoniomethyl-Verbindungen einen hohen (Z,E)-4 Anteil liefert. Daraus folgt, dass die zuerst reagierende Tributylphosphoniomethyl-Gruppe in **18** in ihrer Reaktivität einer Triphenylphosphoniomethyl-Gruppe annähernd gleichkommt.

Wie aus *Tabelle 1* zu entnehmen ist, hat aber auch die Reaktivität des eingesetzten Aldehyds einen starken Einfluss auf das Z/E-Verhältnis der Olefine. Wurde dementsprechend **18** mit 2 Mol-Äquiv. Natrium (2-formylbenzol)sulfonat (**2**) in Äthanol umgesetzt (*Schema 4*), so wurde **3** als fast reines (E,E)-Isomer erhalten. Diese Beobachtung veranlasste uns, **18** stufenweise zuerst mit **2** und anderen sulfonierten Aldehyden umzusetzen, um auf diesem Weg zu unsymmetrisch substituierten (E,E)-Distyrylbiphenylen zu gelangen.

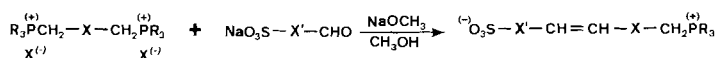
3. Herstellung der Phosphoniosulfonate und Phosphoniocarboxylate. - Als Ausgangsmaterial diente neben **1** und **18** noch 4,4'-Bis(tri(cyclohexyl)phosphoniomethyl)biphenyl-dichlorid (**19**), 4,4'-Bis(triisopropylphosphoniomethyl)biphenyl-dichlorid (**20**), welche stets durch Umsatz von 4,4'-Bis(chlormethyl)biphenyl (**21**) und Tri(cyclohexyl)phosphin (**13**) bzw. Triisopropylphosphin (**15**) in Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoff erhalten wurden. Analog wurden auch die 1,4-substituierten Bis(trialkylphosphoniomethyl)benzol-dichloride durch Umsatz von 1,4-Bis(chlormethyl)benzol (**22**) mit Tributylphosphin (**14**) zu Verbindung **23**, mit **13** zu **24** sowie 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dichlorid (**25**) mit **22** und **8** hergestellt. Die Ausbeuten an **1**, **18-20** sind in *Tabelle 3* zusammengestellt (s. *Schema 5*). Die Bisphosphoniumsalze werden anschliessend in Methanol (bzw. 2-Methoxyäthanol) suspendiert und mit einem Mol-Äquiv.

Tabelle 3. Ausbeuten an Bis(trialkyl- bzw. triarylphosphoniomethyl)aryl-Verbindungen

Verb.	Strukturformel	Ausb. %	Verb.	Strukturformel	Ausb. %
1		93,5	23		90,7
18		87,8	24		46,6
19		56,9	25		96,5
20		87,7			

Natriummethylat und Aldehyd zu den Phosphoniosulfonaten, bzw. Phosphonocarboxylaten umgesetzt (s. *Schema 5*). Auf analoge Weise wurden auch zwei Phosphoniumcarboxylate erhalten, indem man Formylbenzoesäuren einsetzte (s. *Schema 6*). Die hergestellten Phosphoniosulfonate sind mit der Angabe von Schmelzpunkten und Ausbeuten in den *Tabellen 4, 5* und *6*, die Phosphonocarboxylate in der *Tabelle 7* zusammengestellt.

Schema 5. Herstellung von Phosphoniosulfonaten



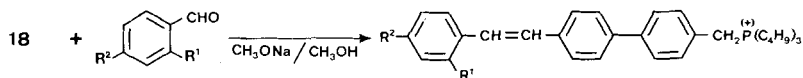
X = *p*-Phenylen oder 4,4'-biphenylen

X' = *o*-Phenylen (2)

6-Chlor-1,3-phenylen (26)

Furan-2,5-diyl (27)

Schema 6. Herstellung der Phosphonocarboxylate



41 R¹ = COO⁽⁻⁾ R² = H

42 R¹ = H R² = COO⁽⁻⁾

Erwartungsgemäss zeigen die meisten Verbindungen eine Kopplungskonstante von 16,0–16,5 Hz zwischen den beiden Protonen der (*E*)-Doppelbindung. Ebenfalls erscheint die ³¹P–C–¹H-Kopplung in der Phosphoniomethyl-Gruppe mit einer Kopplungskonstante von 14–15 Hz. Die gesamten Daten der ¹H-NMR.-Spektren der Verbindungen 28–42 sind in *Tabelle 8* zusammengefasst.

Die Biphenylderivate 28–31, 35, 41 und 42 haben ein λ_{max} von etwa 330 nm mit ε-Werten von 20–48 000, die Benzol-Derivate 32–34 und 36 zeigen λ_{max}-Werte bei 315–323 nm mit ε-Werten von 26–34 000. Dagegen zeigen die einen Furanring enthaltenden Verbindungen 37–40 mehr Banden, wobei das Hauptmaximum um fast 20 nm bathochrom verschoben ist (λ_{max} 345–350 nm (mit ε-Werten 16–34 000)). Die genauen Angaben sind in *Tabelle 9* zusammengefasst.

Tabelle 4. Produkte der Umsetzung der Verbindungen der Tabelle 3 mit Natrium(2-formylbenzolsulfonat) (2)

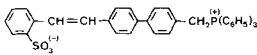
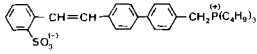
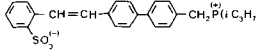
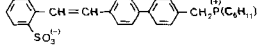
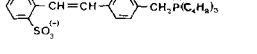
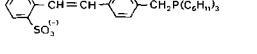
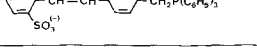
Verb.	Strukturformel	Reaktant	Ausbeute %	Smp. °C
28		1	84,0	> 360
29		18	91,1	> 360
30		19	39,3	> 360
31		20	55,7	229-232
32		23	68,5	286-291
33		24	81,7	> 360
34		25	87,3	> 360

Tabelle 5. Produkte der Umsetzung der Verbindung 18 und 23 mit Natrium(2-Chlor-5-formylbenzolsulfonat) (26)

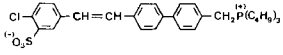
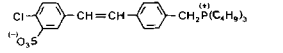
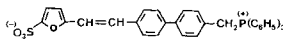
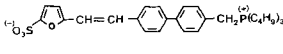
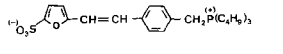
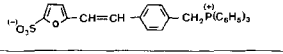
Verb.	Strukturformel	Reaktant	Ausbeute %	Smp. °C
35		18	65,7	360
36		23	28,2	310-318

Tabelle 6. Produkte der Umsetzung einiger Bis(phosphoniomethyl)arylverbindungen mit Natrium(5-formylfuran-2-sulfonat) (27)

Verb.	Strukturformel	Reaktant	Ausbeute %	Smp. °C
37		1	91,2	167-255 ^{a)}
38		18	93,4	360
39		23	68,9	360
40		25	91,1	360

^{a)} 37 liegt als (E/Z)-Gemisch vor.

Tabelle 7. Produkte der Umsetzung der Verbindung **18** mit 1-Mol-Äquiv. 2- bzw. 4-Formylbenzoesäure

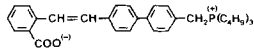
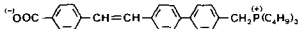
Verb.	Strukturformel	Reaktant	Ausbeute %	Smp. °C
41		18	36,5	330
42		18	26,9	260-261

 Tabelle 8. ¹H-NMR.-Daten der Phosphoniosulfonate und -carboxylate

Verb.	Lösungs- mittel	H _α (J in Hz)	H _β (J in Hz)	Arom. H	-CH ₂ -P [⊕] (J in Hz)	Alkylreste
28	DMF-d ₇ /D ₂ O	8,63 <i>d</i>	7,21 <i>d</i> (16,0)	8,1-7,2 <i>m</i> (27 H)	5,39 <i>d</i> (15)	-
29	DMSO-d ₆	8,41 <i>d</i>	7,02 <i>d</i> (16,0)	7,9-7,0 <i>m</i> (12 H)	3,81 <i>d</i> (15)	2,4-2,0 <i>m</i> (6 H); 1,7-1,2 <i>m</i> (12 H); 0,8 <i>t</i> -artiges <i>m</i> (9 H), Butylgruppen
30	DMSO-d ₆	8,38 <i>d</i>	7,01 <i>d</i> (16,5)	7,9-7,1 <i>m</i> (12 H)	3,92 <i>d</i> (14,5)	3,0-2,6 <i>m</i> (3 H, C(2) der Isopropyl- gruppe), 1,25 <i>qa</i> -art. <i>m</i> (18 H, CH ₃ -Gruppen)
31	DMSO-d ₆	8,36 <i>d</i>	7,10 <i>d</i> (16,0)	7,9-7,0 <i>m</i> (12 H)	4,01 <i>d</i> (15,0)	2,7-2,2 <i>m</i> ; 2,1-1,0 <i>m</i> (33 H, Cyclo- hexylgruppen)
32	DMSO-d ₆	8,40 <i>d</i>	7,02 <i>d</i> (16,0)	8,1-7,2 <i>m</i> (8 H)	3,82 <i>d</i> (15,0)	2,2-2,1 <i>m</i> (6 H); 1,5-1,3 <i>m</i> (12 H); 0,9 <i>t</i> -art. <i>m</i> (9 H), Butylgruppen
33	CDCl ₃	8,52 <i>d</i>	6,85 <i>d</i> (16,0)	8,3-6,9 <i>m</i> (8 H)	3,90 <i>d</i> (15,0)	2,7-0,9 <i>m</i> (33 H), Cyclohexyl- gruppen
34	DMSO-d ₆	8,26 <i>d</i>	6,85 <i>d</i> (16,5)	8,0-7,0 <i>m</i> (23 H)	5,17 <i>d</i> (15,0)	-
35	CF ₃ COOD	6,91 <i>d</i>	6,77 <i>d</i> (16,5)	8,15 <i>s</i> (1 H, H an C-2') 7,6-7,15 <i>m</i> (10 H)	3,60 <i>d</i> (14,0)	2,3-2,0 <i>m</i> (6 H); 1,7-1,5 <i>m</i> (12 H); 1,0 <i>t</i> -art. <i>m</i> (9 H), Butylgruppen
36	DMSO-d ₆	7,29 <i>d</i>	7,21 <i>d</i> (16,0)	8,12 <i>d</i> (1 H, J _{meta} = 2,5, H-C(2')) 7,68 <i>d</i> (2 H, (15,0) J _{ortho} = 8, H-C(2,6) 7,52 <i>d</i> × <i>d</i> (1 H, J _{ortho} = 8, J _{meta} = 2,5, H-C(6')), 7,4-7,3 <i>m</i> (3 H)		2,2-2,1 <i>m</i> (6 H); 1,5-1,3 <i>m</i> (12 H); 0,9 <i>t</i> -art. <i>m</i> (9 H), Butylgruppen
37	DMSO-d ₆	nicht erkennbar		8,0-7,0 <i>m</i> (25 H) (23 arom. H + 2 vinyl. (15,0) H) 6,45 <i>AB</i> -System (2 H, H-C(3) und H-C(4) des Furan- rings)	5,32 <i>d</i> (15,0)	-
38	DMF-d ₇	8,00 <i>s</i>	7,14 <i>s</i>	7,9-7,5 <i>m</i> (8 H) 6,50 (<i>AB</i> -System, 2 H, H-C(3) und H-C(4) des Furanrings)	4,08 <i>d</i> (15,0)	2,6-2,2 <i>m</i> (6 H); 1,8-1,3 <i>m</i> (12 H); 0,9 <i>t</i> -art. <i>m</i> (9 H), Butylreste

Tabelle 8. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Phosphoniosulfonate und -carboxylate

Verb.	Lösungs- mittel	H _{α} (J in Hz)	H _{β} (J in Hz)	Arom. H	$-\text{CH}_2-\overset{\ominus}{\text{P}}\text{O}_2^-$ (J in Hz)	Alkylreste
39	DMSO- d_6	7,42 <i>d</i>	6,95 <i>d</i> (16,0)	7,5-7,3 (AA'BB'- System, 4 H); 6,46 (AB-System, 2 H, H-C(3) und H-C(4) des Furanrings)	3,84 <i>d</i> (15,0)	2,4-2,0 <i>m</i> (6 H); 1,7-1,2 <i>m</i> (12 H); 0,9 <i>t</i> -art. <i>m</i> (9 H), Butylreste
40	DMSO- d_6 (<i>E/Z</i> - Ge- misch) (7:3)		6,17 <i>s</i> (0,3 H)	8,0-6,9 <i>m</i> (20,7 H; 19 arom. H mit 1,7 <i>E</i> -vinyl. H) 6,40 (AB-System, 2 H, H-C(3) und H-C(4) des Furanrings)	5,15 <i>d</i> (1,4 H), (<i>E</i> -Isomer) (15,0); 5,13 <i>d</i> (0,6 H), (<i>Z</i> -Isomer) (15,0)	
41	DMSO- d_6	8,32 <i>d</i>	7,00 <i>d</i> (16,5)	7,8-7,1 <i>m</i> (12 H)	3,86 <i>d</i> (15,0)	2,3-2,0 <i>m</i> (6 H); 1,7-1,2 <i>m</i> (12 H); 0,9 <i>t</i> -art. <i>m</i> (9 H), Butylreste
42	DMSO- d_6	7,67 <i>s</i>	7,15 <i>s</i>	8,1-7,2 <i>m</i> (12 H)	3,39 <i>d</i> (15,0)	2,4-2,0 <i>m</i> (6 H); 1,7-1,2 <i>m</i> (12 H); 0,9 <i>t</i> -art. <i>m</i> (9 H), Butylreste

Tabelle 9. UV.-Absorptionen der Phosphoniosulfonate und -carboxylate

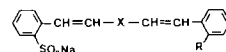
Verb.	Lösungsmittel	λ_{max} (ϵ) in nm
28	EtOH	268 (17600); 275 (17600); 329 (20400)
29	DMF	333 (29600)
30	DMF	330 (30200)
31	DMF/H ₂ O 1:1	330 (29400)
32	EtOH	303 (30500); 315 (28800)
33	EtOH	306 (30880); 317 (29400)
34	EtOH	307 (27000); 315 (26200)
35	DMF	336 (52200)
36	DMF	310 (30100); 323 (34300); 338 (24700)
37	DMF	354 (22000)
38	EtOH	237 (9360); 261 (12800); 345 (34000)
39	EtOH	235 (8400); 329 (29000); 346 (23600)
40	EtOH	268 (7900); 275 (8200); 332 (18900); 350 (16200)
41	EtOH	327 (41360)
42	EtOH	334 (48600)

4. Herstellung von (*E,E*)-distyryl- und analogsubstituierten Benzolen und Biphenylen. - Die Herstellung verschieden substituierter Distyryl-Verbindungen erfolgte nach [7] bis anhin meistens durch die gleichzeitige Zugabe der beiden Aldehydkomponenten zu Bisphosphonaten. In den meisten Fällen ist eine umständliche und verlustreiche Abtrennung der symmetrischen, unerwünschten Komponenten unvermeidlich. Handelt es sich gar um verschieden substituierte Disulfonsäuren, so versagt die Methode gänzlich.

4.1. *Sulfonsäuregruppen enthaltende Distyrylaromate*. In *Tabelle 10* sind Kondensationen von verschiedenen Benzaldehyd-Derivaten mit den Phosphoniosulfonaten **29-31** zusammengestellt. Neben den Ausbeuten sind auch die Absorptionsmaxima ihrer UV.-Spektren in DMF/H₂O 1:1 angegeben. *Tabelle 11* enthält die Angaben der aus den gleichen Benzaldehyd-Derivaten und den Phosphoniosulfonaten **35** und **36** hergestellten Verbindungen.

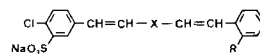
4.2. *Triazolylvinyl-substituierte Stilbensulfonsäuren*. Die Produkte der Umsetzung der Phosphoniosulfonate **29** und **32** mit 2-Phenyl-2*H*-1,2,3-triazol-4-carbaldehyd bzw. 2-Phenyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-triazol-4-carbaldehyd sind in *Tabelle 12* aufgeführt. Die Verbindungen **35** und **36** wurden ebenfalls mit 2-Phenyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-triazol-4-carbaldehyd zu **59** und **60** umgesetzt (Rohausbeute an **59**: 94,4%, nach Umkrist. 83,3%; UV.-Spektrum (DMF/H₂O = 1:1): λ_{max} 362 nm (76 300). Ausbeute an **60** nach Umkristallisation: 43,2%. UV.-Spektrum (DMF/H₂O = 1:1): λ_{max} 362 nm (53 000).

Tabelle 10. *Produkte der allgemeinen Formel*



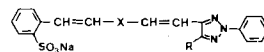
Verb.	X	R	Reaktant	Ausbeute (%)		λ _{max} (ε)
				roh	umkrist.	
43	C ₁₂ H ₈	H	29, 30, 31	81,6	45,7	352 (69800)
44	C ₁₂ H ₈	Cl	29	67,8	40,5	353 (67400)
45	C ₁₂ H ₈	CH ₃	29	72,3	37,0	352 (67200)
46	C ₁₂ H ₈	OCH ₃	29	51,1	16,3	358 (62000)
47	C ₆ H ₄	Cl	32	57,1	-	355 (49800)
48	C ₆ H ₄	OCH ₃	32	54,3	-	362 (51000)

Tabelle 11. *Produkte der allgemeinen Formel*



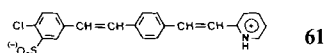
Verb.	X	R	Reaktant	Ausbeute (%) roh		λ _{max} (ε)
49	C ₁₂ H ₈	H	35	89,9		356 (77000)
50	C ₁₂ H ₈	Cl	35	56,6		355 (72800)
51	C ₁₂ H ₈	CH ₃	35	81,8		356 (77300)
52	C ₁₂ H ₈	OCH ₃	35	82,4		360 (77000)
53	C ₆ H ₄	Cl	36	44,1		360 (62500)
54	C ₆ H ₄	OCH ₃	36	61,3		365 (58000)

Tabelle 12. *Produkte der allgemeinen Formel*

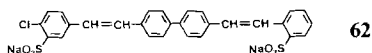


Verb.	X	R	Reaktant	Ausbeute (%)		λ _{max} (ε)
				roh	umkrist.	
55	C ₁₂ H ₈	H	29	-	85,9	355 (73000)
56	C ₁₂ H ₈	CH ₃	29	84,4	44,8	359 (73000)
57	C ₆ H ₄	H	32	84,3	-	357 (45000)
58	C ₆ H ₄	CH ₃	32	-	23,6	360 (46900)

Verbindung **36** wurde auch mit Pyridin-2-carbaldehyd zum 4-(2-Pyridiniovinyll)-4'-chlorstilben-3'-sulfonat (**61**) kondensiert (Ausbeute: roh 92,4%, nach Umkristallisation: 42,1%); UV.-Spektrum (DMF/H₂O = 1:1): λ_{\max} 360 nm (50400).

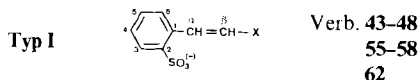


Als einzige, unsymmetrische Disulfonsäure wurde das Dinatrium [4-(4'-Chlorstyryl)-4'-styrylbiphenyl-3'', 2'''-disulfonat] (**62**) hergestellt.

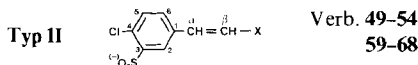


(Ausbeute: 89,8%, λ_{\max} (DMF/H₂O 1:1) = 355 (66500)).

4.3. 360-MHz-¹H-NMR.-Spektren. Die Verbindungen **43-62** lassen sich in zwei Typen aufteilen:



H-C(α) = 8,35 ± 0,05
H-C(β) = 7,16 ± 0,04 J_{trans} = 16,5 Hz



H-C(2) = 8,12 ± 0,03, J_{meta} = 2,5 Hz
H-C(α) = 7,45 ± 0,1
H-C(β) = 7,3 ± 0,1 J_{trans} = 16,0-16,5 Hz

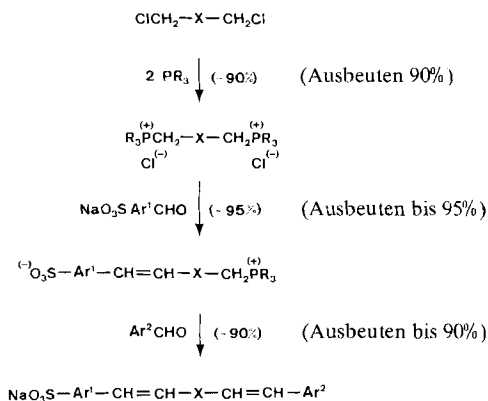
Wie aus den chemischen Verschiebungen von H-C(α) ersichtlich ist, hat die Sulfogruppe an C(2) einen stark abschirmenden Effekt auf H-C(α) (~ +0,9 ppm). Dieser Effekt geht erwartungsgemäss bei den Verbindungen des Typs II vollständig verloren und die Signale für H-C(α) und H-C(β) erscheinen in der erwarteten Region für die Vinylprotonen in (*E*)-Stilbenverbindungen.

Tabelle 13. Chemische Verschiebungen der ortho-Methyl- bzw. Methoxygruppe bei (*E*)- und (*Z*)-Isomeren

Verb.	CH ₃		OCH ₃	
	<i>E</i>	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>
45	2,54	-	-	-
46			3,88	-
48			3,88	-
52			3,89	-
54			3,88	-
58	2,55	-		
59	2,53	2,15		
60	2,52	2,13		
10d	-	2,32		
10b			-	3,83

fonaten umgesetzt werden können. Diese betainartigen Verbindungen sind stabil, können gereinigt werden und sind zum Umsatz mit einem weiteren Aldehyd befähigt. Durch diese Modifikation von Weg B wurde eine Stufe eingespart und gleichzeitig hohe Ausbeuten ermöglicht (s. *Schema 8*). Wenn (*E, E*)-Distyrylaryl-

Schema 8. *Der neue Weg*



sulfonate mit hoher sterischer Reinheit erwünscht sind, so muss R = Alkyl- oder Cycloalkylrest sein, wie es schon lang aus der Literatur bekannt ist (vgl. [5]). Als Lösungsmittel eignen sich für die erste Stufe Methanol, Äthanol oder Methylcellosolve, für die zweite, wegen seines hohen Siedepunkts, Äthylenglykol (vgl. [11]). Da besonders in der letzten Stufe Temperaturen von 140° über längere Zeit benötigt werden, sind alkalilabile, heterocyclische Aldehyde nur in sehr schlechten Ausbeuten umsetzbar. Werden aber die Hydrogensulfit-Addukte eingesetzt, so ergeben sich gute bis sehr gute Ausbeuten (vgl. [12]). Zudem wird auch eine etwas bessere sterische Reinheit der (*E, E*)-Produkte erreicht.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von A. Müller und H. Schwarz)

1. Allgemeine Bemerkungen. Alle Versuche wurden unter N₂ durchgeführt. Die *Dünnschichtchromatogramme* (DC.) wurden auf *Merck*-Fertigplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄, in CHCl₃/Aceton/DMF/Alkohol 24:5:1:4 als Laufmittel durchgeführt, um die Reaktion zu verfolgen. Alle Substanzen sind im UV₂₅₄ und besonders im UV₃₆₆ sehr stark fluoreszierend. Die *Schmelzpunkte* wurden auf einer *Büchi-510* Schmelzpunktapparatur bestimmt und sind unkorrigiert. - *UV.-Spektren*: in DMF/Wasser 1:1, wenn nichts anderes vermerkt, λ_{max} in nm (ε). - *¹H-NMR.-Spektren*: wenn nichts anderes vermerkt, in DMSO-d₆, bei 100 oder 360 MHz, chemische Verschiebungen (Bereiche der Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard (=0 ppm): s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quadruplett, m = Multiplett; J = Kopplungskonstante in Hz.

2. Herstellung der Diphosphoniumsalze. - 2.1. *4,4'-Bis(triphenylphosphoniomethyl)biphenyl-dichlorid* (**1**) (vgl. [13]). In 1500 ml Dimethylformamid (DMF) werden 1251,2 g (1.0 mol) **21** und 525,0 g (2.0 mol) **8** gelöst und über Nacht bei 100° gerührt. Die weisse Suspension wird auf 20° abgekühlt und das Produkt auf der Nutsche trocken abgesaugt. Anschliessend wird 3mal mit je 700 ml siedend-

dem Benzin (80°) gewaschen und das Produkt i.V. über Nacht bei 100° getrocknet. Ausbeute: 725,0 g **1** als farbloses Pulver entsprechend 93,5%. - UV. (H₂O): 267 (36500); 274 (35000). - ¹H-NMR. (60 MHz): 8,0-7,2 (*m*, 30 H, 6 C₆H₅); 7,37 (*d*, *J*_{ortho} = 8, 4 H, 4 Biphenyl-H); 6,93 (*d*, *J*_{ortho} = 8, 4 H, 4 Biphenyl-H); 5,33 (*d*, *J*_{P-C-H} = 15, 4 H, H₂C-C(4) und H₂C-C(4')).

C ₅₀ H ₄₂ Cl ₂ P ₂	Ber. C 77,42	H 5,46	Cl 9,14	P 7,99%
(775,74)	Gef. ,, 76,75	,, 5,68	,, 9,21	,, 7,87%

2.2. 4,4'-Bis(tributylphosphoniomethyl)biphenyl-dichlorid (**18**). Durchführung analog 2.1 mit **21** und **14**. Ausbeute: 87,8% an **18** als farbloses Pulver. - UV.: 264 (26350). - ¹H-NMR. (100 MHz): 7,76 (*d*, *J*_{ortho} = 8, 4 H, 4 Biphenyl-H); 7,51 (*d*, *J*_{ortho} = 8, 4 H, 4 Biphenyl-H); 4,04 (*d*, *J*_{P-C-H} = 15, 4 H, H₂C-C(4) und H₂C-C(4')); 2,5-2,1 (*m*); 1,7-1,2 (*m*); 0,9 (*t*-artiges *m*, 54 H, 6 C₄H₉).

C ₃₈ H ₆₆ Cl ₂ P ₂	Ber. C 69,60	H 10,14	Cl 10,81	P 9,45%
(655,80)	Gef. ,, 69,40	,, 10,19	,, 10,79	,, 9,44%

2.3. 4,4'-Bis(cyclohexyl)phosphoniomethyl)biphenyl-dichlorid (**19**). Durchführung analog 2.1 mit **21** und **13**. Ausbeute: 56,9% an **19** als farbloses Pulver. - UV. (DMF): 271 (26250). - ¹H-NMR. (100 MHz): 7,83 (*d*, *J*_{ortho} = 8, 4 H, 4 Biphenyl-H); 7,50 (*d*, *J*_{ortho} = 8, 4 H, 4 Biphenyl-H); 4,17 (*d*, *J*_{P-C-H} = 15, 4 H, H₂C-C(4) und H₂C-C(4')); 2,9-2,3 (*m*); 2,0-0,9 (*d*-artiges *m*, 66 H, 6 C₆H₁₁).

C ₅₆ H ₇₈ Cl ₂ P ₂	Ber. C 73,96	H 9,68	Cl 8,73	P 7,63%
(812,03)	Gef. ,, 73,8	,, 9,5	,, 8,6	,, 7,6%

2.4. 4,4'-Bis(triisopropylphosphoniomethyl)biphenyl-dichlorid (**20**). Durchführung analog 2.1 mit **21** und **15**. Ausbeute: 87,7% an **20** als farbloses Pulver. - UV. (H₂O): 261 (27800). - ¹H-NMR. (100 MHz): 7,77 (*d*, *J*_{ortho} = 8, 4 H, 4 Biphenyl-H); 7,35 (*d*, *J*_{ortho} = 8, 4 H, 4 Biphenyl-H); 4,21 (*d*, *J*_{P-C-H} = 15, 4 H, H₂C-C(4) und H₂C-C(4')); 2,91 (*q* × *q*, *J*_{CH-CH₃} = 7, 6 H, 6 (CH₃)₂CH); 2,39 (*d*, *J*_{CH₃-CH} = 7, 18 H, 6 CH₃); 2,23 (*d*, *J*_{CH₃-CH} = 7, 18 H, andere 6 CH₃).

C ₃₂ H ₅₄ Cl ₂ P ₂	Ber. C 67,24	H 9,52	Cl 12,40	P 10,84%
(571,64)	Gef. ,, 66,9	,, 9,5	,, 12,1	,, 10,8%

2.5. 1,4-Bis(tributylphosphoniomethyl)benzol-dichlorid (**23**). Durchführung analog 2.1 mit **22** und **14**. Ausbeute: 90,7% an **23** als farbloses Pulver. - Smp.: 275-278°. - UV.: keine spezifische Absorption > 220 nm. - ¹H-NMR. (100 MHz): 7,48 (*s*, 4 H, arom. H); 4,04 (*d*, *J*_{P-C-H} = 15, 4 H, H₂C-C(1) und H₂C-C(4)); 2,5-2,0 (*m*); 1,7-1,2 (*m*); 0,9 (*t*-artiges *m*, 54 H, 6 C₄H₉).

C ₃₂ H ₆₂ Cl ₂ P ₂	Ber. C 66,30	H 10,78	Cl 12,23	P 10,69%
(579,70)	Gef. ,, 66,52	,, 10,89	,, 12,21	,, 10,92%

2.6. 1,4-Bis(tri(cyclohexyl)phosphoniomethyl)benzol-dichlorid (**24**) (vgl. [16]). Durchführung analog 2.1 mit **22** und **13**. Ausbeute: 46,6% an **24** als farbloses Pulver, Smp. 337-339°. - UV.: keine spezifische Absorption oberhalb 220 nm. - ¹H-NMR. (100 MHz): 7,52 (*s*, 4 H, arom. H); 4,21 (*d*, *J*_{P-C-H} = 14, 4 H, H₂C-C(1) und H₂C-C(4)); 2,9-2,3 (*m*); 2,3-1,0 (*m*, 66 H, 6 C₆H₁₁).

C ₄₄ H ₇₄ Cl ₂ P ₂	Ber. C 71,81	H 10,14	Cl 9,64	P 8,42%
(735,93)	Gef. ,, 69,7	,, 10,3	,, 9,3	,, 8,3%

2.7. 1,4-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dichlorid (**25**) (vgl. [13a]). Durchführung analog 2.1 mit **22** und **8**. Ausbeute: 96,5% an **25** als farbloses Pulver. - UV. (DMF): 275 (7250). - ¹H-NMR. (100 MHz): 8,0-7,5 (*m*, 30 H, 3 C₆H₅); 6,80 (*s*, 4 H, C₆H₄); 5,21 (*d*, *J*_{P-C-H} = 14, 4 H, H₂C-C(2) und H₂C-C(4)).

C ₄₄ H ₃₈ Cl ₂ P ₂	Ber. C 75,54	H 5,48	Cl 10,13	P 8,85%
(699,64)	Gef. ,, 72,8	,, 5,4	,, 9,8	,, 8,9%

3. Herstellung der Styrylphosphoniomethylarylsulfonate (Betaine). - 3.1. 4-(Styryl)-4'-(tributylphosphoniomethyl)biphenyl-2''-sulfonat (**29**). In 750 ml wasserfreiem Methanol werden 163,9 g (0,25 mol) **18**, 52,0 g (0,25 mol) **2** und 16,2 g (0,3 mol) festes Natriummethylat suspendiert und über Nacht unter Rühren und unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird bei Siedetemp. langsam mit 1250 ml Wasser versetzt und 1 Std. weiter erhitzt. Das Produkt fällt langsam als kristallines, farbloses Pulver an, wird abgenutscht und mit viel siedend heissem Wasser nachgewaschen. Nach Trocknen über

Nacht i.V. bei 100° wird **29** als farbloses, kristallines Pulver erhalten, das ziemlich elektrostatisch ist. Ausbeute 91,1% (bezogen auf **18**). - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR. s. *Tabelle 8*.

C ₃₃ H ₄₃ O ₃ PS	Ber. C 71,97	H 7,87	P 5,62	S 5,82%
(550,74)	Gef. „ 71,53	„ 7,94	„ 5,69	„ 6,03%

3.2. 4-(Styryl)-4'-(triphenylphosphoniomethyl)biphenyl-2''-sulfonat (**28**). Durchführung analog 3.1 mit **1** und **2**. Ausbeute: 84,0% an **28** als leicht beiges Pulver. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₉ H ₃₁ O ₃ PS	Ber. C 76,70	H 5,12	P 5,07	S 5,25%
(610,71)	Gef. „ 73,34	„ 5,29	„ 5,22	„ 5,00%

3.3. 4-Styryl-4'-(triisopropylphosphoniomethyl)biphenyl-2''-sulfonat (**30**). Durchführung analog 3.1 mit **19** und **2**. Ausbeute: 39,3%, farbloses Pulver. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₀ H ₃₇ O ₃ PS	Ber. C 70,84	H 7,33	P 6,09	S 6,30%
(508,66)	Gef. „ 69,0	„ 7,6	„ 6,0	„ 5,9%

3.4. 4-Styryl-4'-(tri(cyclohexyl)phosphoniomethyl)biphenyl-2''-sulfonat (**31**). Durchführung analog 3.1 mit **20** und **2**. Ausbeute: 55,7%, farbloses Pulver, Smp. 229-232°. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₉ H ₄₉ O ₃ PS	Ber. C 74,49	H 7,85	P 4,93	S 5,10%
(628,85)	Gef. „ 72,3	„ 7,7	„ 4,8	„ 5,1%

3.5. 1-Styryl-4-(tributylphosphoniomethyl)benzol-2'-sulfonat (**32**). Durchführung analog 3.1 mit **23** und **2**. Ausbeute: 68,5%, farbloses Pulver, Smp. 286-291°. - UV. s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₂₇ H ₃₉ O ₃ PS	Ber. C 68,32	H 8,28	P 6,53	S 6,75%
(474,64)	Gef. „ 68,38	„ 8,34	„ 6,79	„ 6,82%

3.6. 1-Styryl-4-(tri(cyclohexyl)phosphoniomethyl)benzol-2'-sulfonat (**33**). Durchführung analog 3.1 mit **24** und **2**. Ausbeute: 81,7%, farbloses Pulver. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₃ H ₄₅ O ₃ PS	Ber. C 71,71	H 8,21	P 5,60	S 5,80%
(552,75)	Gef. „ 69,1	„ 8,0	„ 5,5	„ 5,7%

3.7. 1-Styryl-4-(triphenylphosphoniomethyl)benzol-2'-sulfonat (**34**). Durchführung analog 3.1 mit **25** und **2**. Ausbeute: 87,3%, farbloses Pulver. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₃ H ₂₇ O ₃ PS	Ber. C 74,14	H 5,09	P 5,79	S 6,00%
(534,61)	Gef. „ 73,8	„ 5,2	„ 6,1	„ 5,9%

3.8. 4-(4''-Chlorstyryl)-4'-(tributylphosphoniomethyl)biphenyl-3''-sulfonat (**35**). In 200 ml 2-Methoxy-äthanol werden 32,8 g (0,05 mol) **18** und 11,3 g (0,05 mol) Natrium (4-Chlor-2-formyl-benzolsulfonat) (**26**) suspendiert und mit 3,0 g (0,06 mol) festem Natriummethylat versetzt. Die Suspension wird unter Rühren über Nacht erhitzt und dann langsam mit 300 ml siedendem dest. Wasser versetzt und noch 1 Std. weiter erhitzt. Das dabei als farbloses, kristallines Pulver ausfallende **35** wird abgesaugt, mit viel siedendem dest. Wasser nachgewaschen und bei 100° i.V. über Nacht getrocknet. Ausbeute: 19,2 g (65,7%). - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₃ H ₄₂ ClO ₃ PS	Ber. C 67,73	H 7,23	Cl 6,05	P 5,29	S 5,48%
(585,18)	Gef. C 67,65	„ 7,25	„ 6,05	„ 5,36	„ 5,49%

3.9. 1-(4'-Chlorstyryl)-4-(tributylphosphoniomethyl)benzol-3'-sulfonat (**36**). Durchführung analog 3.8 mit **23** und **26**. Ausbeute: 28,2%, farbloses Pulver, Smp. 310-318°. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₂₇ H ₃₈ ClO ₃ PS	Ber. C 63,70	H 7,52	Cl 6,96	P 6,08	S 6,30%
(509,09)	Gef. „ 63,93	„ 7,65	„ 7,04	„ 6,16	„ 6,23%

3.10. 5-(4'-Tributylphosphoniomethylstyryl)furan-2-sulfonat (**39**). In 250 ml abs. Methanol werden 29,0 g (0,05 mol) **23** und 10,0 g (0,05 mol) Natrium(5-formylfuran-2-sulfonat) suspendiert und mit 3,0 g (0,06 mol) festem Natriummethylat versetzt. Die Suspension wird unter Rühren über Nacht erhitzt, anschließend 100 ml Methanol abdestilliert und die Suspension mit 250 ml siedendem dest. Wasser versetzt, noch 1 Std. weitererhitzt und nochmals langsam mit 100 ml dest. Wasser versetzt.

Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit viel siedendem Wasser gewaschen und i.V. über Nacht bei 100° getrocknet. Ausbeute: 16,0 g (68,9%), grünliches Pulver. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₂₅ H ₃₇ O ₄ PS (464,60)	Ber. C 64,63 Gef. „ 63,9	H 8,03 „ 8,2	P 6,67 „ 6,8	S 6,90% „ 6,6%
---	-----------------------------	-----------------	-----------------	-------------------

3.11. 1-[β-(5'-Furyl)vinyl]-4-(triphenylphosphoniomethyl)biphenyl-2''-sulfonat (37). Durchführung analog 3.10 mit **1** und **27**. Ausbeute: 91,2%, leicht gelbliches Pulver. - Smp. 167-255° (E/Z-Gemisch). - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₇ H ₂₉ O ₄ PS (600,67)	Ber. C 73,99 Gef. „ 73,4	H 4,87 „ 4,7	P 5,16 „ 5,0	S 5,34% „ 5,5%
---	-----------------------------	-----------------	-----------------	-------------------

3.12. 1-[β-(5'-Furyl)vinyl]-4-(tributylphosphoniomethyl)biphenyl-2''-sulfonat (38). Durchführung analog 3.10 mit **18** und **27**. Ausbeute: 93,4%, grünliches Pulver. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₁ H ₄₃ O ₄ PS (542,72)	Ber. C 68,61 Gef. „ 68,4	H 7,99 „ 8,0	P 5,71 „ 6,0	S 5,91% „ 5,6%
---	-----------------------------	-----------------	-----------------	-------------------

3.13. 5-(4'-Triphenylphosphoniomethylstyryl)furan-2-sulfonat (40). Durchführung analog 3.10 mit **25** und **27**. Ausbeute: 91,9%, grünliches Pulver. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₁ H ₂₅ O ₄ PS (524,57)	Ber. C 70,98 Gef. „ 71,1	H 4,80 „ 5,1	P 6,11 „ 5,9	S 5,90% „ 5,9%
---	-----------------------------	-----------------	-----------------	-------------------

3.14. 4-(Tributylphosphoniomethyl)-4'-biphenyl-2''-carboxylat (41). In 250 ml abs. Methanol werden 16,8 g (0,025 mol) **18** und 3,75 g (0,025 mol) 2-Formylbenzoesäure suspendiert, mit 3,0 g (0,06 mol) festem Natriummethylat versetzt und über Nacht unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Anschliessend werden 50 ml Methanol abdestilliert und 100 ml siedendes dest. Wasser zugegeben. Nach dem Erhalten der Suspension wird das Produkt abgesaugt und mit heissem dest. Wasser nachgewaschen. Verbindung **41** wird über Nacht i.V. bei 100° getrocknet und stellt farblose Nadeln dar. Ausbeute: 9,4 g (36,5%). - ¹H-NMR.-Spektrum. s. *Tabelle 9*. - UV.-Spektrum: s. *Tabelle 10*.

C ₃₄ H ₄₃ O ₂ P (514,69)	Ber. C 79,34 Gef. „ 78,6	H 8,42 „ 8,4	P 6,02% „ 5,8%
--	-----------------------------	-----------------	-------------------

3.15. 4-(Tributylphosphoniomethyl)-4'-styrylbiphenyl-4''-carboxylat (42). Durchführung analog 3.14 mit **18** und 4-Formylbenzoesäure. Ausbeute: 26,9%, leicht beiges Pulver, Smp. 260-261°. - UV.: s. *Tabelle 9*. - ¹H-NMR.: s. *Tabelle 8*.

C ₃₄ H ₄₃ O ₂ P (514,69)	Ber. C 79,34 Gef. „ 78,9	H 8,42 „ 8,3	P 6,02% „ 5,9%
--	-----------------------------	-----------------	-------------------

4. p-Distyrylsubstituierte Benzole bzw. Biphenyle mit mindestens einer Sulfonsäuregruppe im Styrylteil. - 4.1. *Natrium(1,4-distyrylbiphenyl-2''-sulfonat) (43)* (vgl. [14]). In 200 ml Äthylenglykol werden 11,2 g (0,02 mol) **29** und 2,32 ml (0,022 mol) Benzaldehyd suspendiert und mit 11 ml

2N NaOH in Äthylenglykol (0,022 Mol-Äquiv.) versetzt. Unter Rühren wird auf 140° erhitzt. Nach ca. 2 Std. ist die Lösung annähernd neutral und es werden erneut 1,0 ml Benzaldehyd und 5 ml 2N NaOH in Äthylenglykol zugegeben. Diese Operation wird nach weiteren 3 Std. wiederholt. Nach Rühren bei 140° über Nacht, wird das meiste Äthylenglykol i.V. abdestilliert und das restliche Äthylenglykol durch Zugabe von 30 ml Diphenyläther azeotrop entfernt. Der Rückstand wird 1mal mit 100 ml siedendem Ligroin (110-140°) und 2mal mit je 100 ml siedendem Toluol ausgewaschen und 3 Tage in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol extrahiert. Ausbeute (roh): 7,5 g (81,6%), leicht beiges Produkt. Das getrocknete Rohprodukt wird in 700 ml siedendem DMF/H₂O 2:8 gelöst und mit 50 ml 20proz. NaCl-Lösung ausgefällt. Es wird unter Rühren erkalten gelassen, der Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig 2proz. NaCl-Lösung nachgewaschen und über Nacht i.V. bei 100° getrocknet. - UV.: s. *Tabelle 10*. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,35 (d, J_{trans} = 16,5, 1H, H-C(α)); 7,9-7,2 (m, 19H, 17 arom. H + 4 C(α') und H-C(β')); 7,16 (d, J_{trans} = 16,5, 1H, H-C(β)).

C ₂₈ H ₂₁ NaO ₃ S · 1,4 H ₂ O (485,75)	Ber. C 69,24 Gef. „ 69,29	H 4,94 „ 4,98	Na 4,73 „ 4,70	S 6,60% „ 6,78%
---	------------------------------	------------------	-------------------	--------------------

4.2. Natrium[1,4-distyrylbiphenyl-2''-sulfonat] (**44**) (vgl. [14]). Durchführung analog 4.1 mit **29** und 2-Chlorbenzaldehyd (ohne Extraktion in Soxhlet-Apparatur). Ausbeute: s. Tabelle 10, hellbeige Kristalle. - UV.: s. Tabelle 10. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,36 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(α)); 6,0-7,2 (m, 18 H, 16 arom. H + H-C(α') + H-C(β')); 7,17 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(β)).

$C_{28}H_{20}ClNaO_3S$	Ber. C 67,94	H 4,07	Cl 7,16	S 6,48%
(494,97)	Gef. ,, 67,77	,, 3,65	,, 6,72	,, 6,45%

4.3. Natrium[4-(2''-methylstyryl)-4'-styrylbiphenyl-2'''-sulfonat] (**45**) (vgl. [14]). Durchführung analog 4.2 mit **39** und *o*-Tolylaldehyd. Ausbeute: s. Tabelle 10, hellbeiges Pulver. - UV.: s. Tabelle 10. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,36 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(α)); 7,9-7,2 (m, 16 H, arom. H); 7,47 (d, J_{trans} = 16,0, 1 H, H-C(α')); 7,18 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(β)); 7,17 (d, J_{trans} = 16,0, 1 H, H-C(β')); 2,54 (s, 3 H, H₃C-C(2'')).

$C_{29}H_{23}NaO_3S \cdot H_2O$	Ber. C 70,72	H 5,12	Na 4,67	S 6,51%
(492,57)	Gef. ,, 70,82	,, 5,11	,, 4,31	,, 6,60%

4.4. Natrium[4-(2''-methoxystyryl)-4'-styrylbiphenyl-2'''-sulfonat] (**46**) (vgl. [14]). Durchführung analog 4.2 mit **29** und 2-Methoxybenzaldehyd. Ausbeute: s. Tabelle 10, hellbeige Kristalle. - UV.: s. Tabelle 10. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,37 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(α)); 7,9-6,9 (m, 16 H, arom. H); 7,48 (d, J_{trans} = 16,0, 1 H, H-C(α')); 7,29 (d, J_{trans} = 16,0, 1 H, H-C(β')); 7,16 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(β)); 3,88 (s, 3 H, CH₃O-C(2'')).

$C_{29}H_{23}NaO_4S \cdot H_2O$	Ber. C 68,49	H 4,96	Na 4,52	S 6,30%
(508,57)	Gef. ,, 68,95	,, 4,97	,, 4,43	,, 6,33%

4.5. Natrium[1-(2'-chlorstyryl)-4-styrylbenzol-2''-sulfonat] (**47**) (vgl. [7]). Durchführung analog 4.2 mit **32** und 2-Chlorbenzaldehyd. Ausbeute: s. Tabelle 10. Umkristallisation aus Wasser/DMF 9:1 ergibt **47** als feine, beige Kristalle. - UV.: s. Tabelle 10. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,33 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(α)); 7,9-7,7 (m, 3 H, arom. H); 7,6 (AB-System, 4 H, arom. H des mittleren Benzolkerns); 7,5-7,2 (m, 5 H, arom. H); 7,47 (d, J_{trans} = 16, 1 H, H-C(α')); 7,33 (d, J_{trans} = 16, 1 H, H-C(β')); 7,13 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(β)).

$C_{22}H_{16}ClNaO_3S$	Ber. C 63,09	H 3,85	Cl 8,46	Na 5,49	S 7,65%
(418,87)	Gef. ,, 62,57	,, 3,84	,, 8,71	,, 5,31	,, 7,95%

4.6. Natrium[1-(2'-methoxystyryl)-4-styrylbenzol-2''-sulfonat] (**48**) (vgl. [7]). Durchführung analog 4.2 mit **32** und 2-Methoxybenzaldehyd. Das Rohprodukt wird 3mal mit Toluol/Ligroin 1:1 extrahiert, **48** bleibt als braunes Pulver zurück und kristallisiert aus DMF/H₂O 1:1 in blassgelben Kristallen. Ausbeute: s. Tabelle 10. - UV.: s. Tabelle 10. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,31 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(α)); 7,9-6,9 (m, 12 H, arom. H); 7,45 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(α')); 7,24 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(β')); 7,12 (d, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(β)); 3,88 (s, CH₃O-C(2'')).

$C_{23}H_{19}NaO_4S$	Ber. C 66,65	H 4,62	Na 5,55	S 7,73%
(414,45)	Gef. ,, 66,35	,, 4,68	,, 5,63	,, 7,78%

4.7. Natrium[4-(4'-chlorstyryl)-4'-styrylbiphenyl-3''-sulfonat] (**49**) (vgl. [14]). Die Suspension von 11,7 g (0,02 mol) **35** und 2,32 ml (0,022 mol) Benzaldehyd in 200 ml Äthylenglykol wird mit 11 ml 2N NaOH in Äthylenglykol (0,022 Mol-Äquiv.) versetzt und unter Rühren auf 140° erhitzt. Nach 15 Min. werden nochmals 1,05 ml Benzaldehyd und 5 ml 2N NaOH in Äthylenglykol zugegeben. Desgleichen nach weiteren 4 Std. Es wird über Nacht bei 140° weitergerührt, dann auf 70-80° abgekühlt, das Produkt abgesaugt und mit kaltem Äthanol gewaschen, bis das Filtrat klar abläuft. Nach Trocknen über Nacht i.V. bei 100° wurde **49** als leicht gelbliches Pulver erhalten, das ohne Umkristallisation analysenrein ist. Ausbeute: 8,9 g (89,9%). - UV.: s. Tabelle 11. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,12 (d, J_{meta} = 2, 1 H, H-C(2'')); 7,8-7,2 (m, 17 H, 15 arom. H, H-C(α') und H-C(β')); 7,39 (d, J_{trans} = 16,0, 1 H, H-C(α)); 7,26 (d, J_{trans} = 16,0, 1 H, H-C(β)).

$C_{28}H_{20}ClNaO_3S$	Ber. C 67,94	H 4,07	Cl 7,16	Na 4,64	S 6,48%
(494,97)	Gef. ,, 68,27	,, 4,12	,, 7,17	,, 4,78	,, 6,69%

4.8. *Natrium*[4-(4'-chlorstyryl)-4'-(2'''-chlorstyryl)biphenyl-3''-sulfonat] (50). Durchführung analog 4.7 mit **35** und 2-Chlorbenzaldehyd. Ausbeute: s. *Tabelle 11*, gelbgrüne Kristalle. - UV.: s. *Tabelle 11*. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,12 (*d*, $J_{meta}=2,5$, 1 H, H-C(2'')); 7,9-7,3 (*m*, 14 H, arom. H); 7,51 (*d*, $J_{trans}=16$, 1 H, H-C(α)); 7,35 (*d*, $J_{trans}=16$, 1 H, H-C(α')); 7,34 (*d*, $J_{trans}=16$, 1 H, H-C(β')); 7,26 (*d*, $J_{trans}=16$, 1 H, H-C(β)).

C ₂₈ H ₁₉ Cl ₂ NaO ₃ S	Ber. C 63,53	H 3,62	Cl 13,39	Na 4,34	S 6,06%
(529,41)	Gef. ,, 65,11	,, 3,81	,, 13,45	,, 3,87	,, 5,86%

4.9. *Natrium*[4-(4'-chlorstyryl)-4'-(2'''-methylstyryl)biphenyl-3''-sulfonat] (51). Durchführung analog 4.7 mit **35** und *o*-Tolylaldehyd. Ausbeute: s. *Tabelle 11*, gelbliches Pulver. - UV.: s. *Tabelle 11*. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,12 (*d*, $J_{meta}=2$, 1 H, H-C(2'')); 7,8-7,2 (*m*, 16 H, 14 arom. H, H-C(α') und H-C(β')); 7,47 (*d*, $J_{trans}=16$, 1 H, H-C(α)); 7,17 (*d*, $J_{trans}=16$, 1 H, H-C(β)); 2,43 (*s*, 3 H, H₃C-C(2'')).

C ₂₉ H ₂₂ ClNaO ₃ S	Ber. C 68,43	H 4,36	Cl 6,97	Na 4,52	S 6,30%
(509,00)	Gef. ,, 68,4	,, 4,4	,, 6,9	,, 4,5	,, 6,8%

4.10. *Natrium*[4-(4'-chlorstyryl)-4'-(2'''-methoxystyryl)biphenyl-3''-sulfonat] (52). Durchführung analog 4.7 mit **35** und 2-Methoxybenzaldehyd. Ausbeute: s. *Tabelle 11*, gelbgrüne Kristalle. - UV.: s. *Tabelle 11*. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,12 (*d*, $J_{meta}=2,5$, 1 H, H-C(2'')); 7,8-7,0 (*m*, 16 H, 14 arom. H und 2 vinyl. H); 7,48 (*d*, $J_{trans}=16,5$, 1 H, H-C(α)); 7,38 (*d*, $J_{trans}=16,5$, 1 H, H-C(β)); 3,89 (*s*, 3 H, CH₃O-C(2'')).

C ₂₉ H ₂₂ ClNaO ₄ S	Ber. C 66,35	H 4,22	Cl 6,75	Na 4,38	S 6,11%
(524,99)	Gef. ,, 66,43	,, 4,42	,, 6,73	,, 4,40	,, 6,24%

4.11. *Natrium*[1-(4'-chlorstyryl)-4-(2''-chlorstyryl)benzol-3'-sulfonat] (53). Durchführung analog 4.7 mit **36** und 2-Chlorbenzaldehyd. Ausbeute: s. *Tabelle 11*, fast farbloses Pulver. - UV.: s. *Tabelle 11*. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,30 (*d*, $J_{meta}=2,5$, 1 H, H-C(2'')); 8,09 (*d* \times *d*, $J_{ortho}=8$, $J_{meta}=2,5$, 1 H, H-C(6'')); 7,86 (*AB*-System, 4 H, arom. H); 7,8-7,4 (*m*, 8 H, 5 arom. H und 3 vinyl. H); 7,45 (*d*, $J_{trans}=16,5$, 1 H, H-C(α)).

C ₂₂ H ₁₅ Cl ₂ NaO ₃ S	Ber. C 58,29	H 3,34	Cl 15,64	Na 5,07	S 7,07%
(453,32)	Gef. ,, 58,92	,, 3,50	,, 15,71	,, 4,75	,, 7,00%

4.12. *Natrium*[1-(4'-chlorstyryl)-4-(2''-methoxystyryl)benzol-3'-sulfonat] (54). Durchführung analog 4.7 mit **36** und 2-Methoxybenzaldehyd. Ausbeute: s. *Tabelle 11*, farbloses Pulver. - UV.: s. *Tabelle 11*. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,09 (*d*, $J_{meta}=2,5$, 1 H, H-C(2'')); 7,7-6,9 (*m*, 12 H, 10 arom. H und 2 vinyl. H); 7,45 (*d*, $J_{trans}=16,5$, 1 H, H-C(α)); 7,33 (*d*, $J_{trans}=16,5$, 1 H, H-C(β)); 3,88 (*s*, 3 H, CH₃O-C(2'')).

C ₂₃ H ₁₈ ClNaO ₄ S	Ber. C 61,54	H 4,04	Cl 7,90	Na 5,12	S 7,14%
(448,90)	Gef. ,, 62,7	,, 4,3	,, 7,9	,, 4,92	,, 7,2%

4.13. *Natrium*[4-styryl-4'-(1'''-[2'''-phenyl-1''', 2''', 3'''-triazol-4'''-yl]-äthen-2'''-yl)biphenyl-2''-sulfonat] (55) (vgl. [8]). In 45 ml Äthylenglykol werden 5,50 g (0,01 mol) **29** und 2,22 g (0,008 mol) des Hydrogensulfit-Addukts des 2-Phenyl-2*H*-1,2,3-triazol-4-carbaldehyds suspendiert und mit 5,5 ml 2*N* NaOH in Äthylenglykol (0,011 Mol-Äquiv.) versetzt. Die Suspension wird auf 140° erhitzt, nach 15 Min. mit 0,5 g des Hydrogensulfit-Addukts versetzt und 4 Std. bei 140° gerührt. Anschliessend wird das Äthylenglykol möglichst vollständig abdestilliert, der Rückstand mit 100 ml Wasser/DMF 9:1 versetzt und zum Sieden erhitzt. Die heisse Lösung wird filtriert, das Filtrat wieder zum Sieden erhitzt und portionenweise mit 12-14 g NaCl versetzt. Das ausgefallene, grünlichgelbe Produkt wird abgenutscht, mit 15 ml 10proz. NaCl-Lösung nachgewaschen und über Nacht i. V. bei 100° getrocknet. Ausbeute: s. *Tabelle 12* (grünlichgelbe Kristalle). Das Produkt enthält noch ca. 5% NaCl. - UV.: s. *Tabelle 12*. - ¹H-NMR. (100 MHz): 8,46 (*d*, $J_{trans}=16$, 1 H, H-C(α)); 8,44 (*s*, 1 H, H-C(5''')); 8,2-7,2 (*m*, 19 H, 17 arom. H und 2 vinyl. H); 7,19 (*d*, $J_{trans}=16$, 1 H, H-C(β)).

C ₃₀ H ₂₂ NaN ₃ O ₃ S	Ber. C 68,30	H 4,20	Na 4,36	N 7,96	S 6,08%
(527,56)	Gef. ,, 67,89	,, 4,56	,, 4,05	,, 7,98	,, 6,07%

4.14. *Natrium*[4-styryl-4'-(1'''-[2'''-phenyl-5'''-methyl-1''', 2''', 3'''-triazol-4'''-yl]-äthen-2'''-yl)biphenyl-2''-sulfonat] (56) (vgl. [8]). Durchführung analog 4.13 mit **29** und 2-Phenyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-

triazol-4-carbaldehyd. Ausbeute: s. *Tabelle 12*, leicht gelblichgrünes Pulver. - UV.: s. *Tabelle 12*. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,35 (*d*, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(α)); 8,05-7,2 (*m*, 19 H, 17 arom. H und 2 vinyl. H); 7,18 (*d*, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(β)); 2,55 (*s*, 3 H, H₃C-C($5''''$)).

C ₃₁ H ₂₄ NaN ₃ O ₃ S	Ber. C 68,75	H 4,47	Na 4,25	N 7,76	S 5,92%
(541,55)	Gef. ,, 68,09	,, 4,56	,, 4,04	,, 8,05	,, 5,88%

4.15. *Natrium*[styryl-1-(1''-[2'''-phenyl-1''', 2''', 3'''-triazol-4''''-yl]-äthen-2''-yl)-4-styrylbenzol-2'-sulfonat] (**57**) (vgl. [15]). Durchführung analog 4.13 mit **32** und 2-Phenyl-2*H*-1,2,3-triazol-4-carbaldehyd. Ausbeute: s. *Tabelle 12*, beiges Pulver. - UV.: s. *Tabelle 12*. - ¹H-NMR. (100 MHz): 8,43 (*s*, 1 H, H-C($5''''$)); 8,38 (*d*, J_{trans} = 16, 1 H, H-C(α)); 8,1-7,2 (*m*, 17 H, 15 arom. H und 2 vinyl. H); 7,16 (*d*, J_{trans} = 16, 1 H, H-C(β)).

C ₂₄ H ₁₈ NaN ₃ O ₃ S · 2 H ₂ O	Ber. C 59,13	H 4,55	Na 4,72	N 8,62	S 6,57%
(487,51)	Gef. ,, 58,66	,, 4,69	,, 4,95	,, 8,68	,, 6,51%

4.16. *Natrium*[1-(1''-[2'''-phenyl-5'''-methyl-1''', 2''', 3'''-triazol-4''''-yl]-äthen-2''-yl)-4-styrylbenzol-2'-sulfonat] (**58**). Durchführung analog 4.13 mit **32** und 2-Phenyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-triazol-4-carbaldehyd. Ausbeute: s. *Tabelle 12*, beiges Pulver. - UV.: s. *Tabelle 12*. - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,33 (*d*, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(α)); 8,0-7,1 (*m*, 13 H, arom. H); 7,39 und 7,31 (2 *d*, J_{trans} = 16,5, 2 H, H-C(α') und H-C(β')); 7,14 (*d*, J_{trans} = 16,5, 1 H, H-C(β)); 2,55 (*s*, 3 H, H₃C-C($5''''$)).

C ₂₅ H ₂₀ NaN ₃ O ₃ S	Ber. C 64,51	H 4,33	Na 4,94	N 9,03	S 6,89%
(465,50)	Gef. ,, 64,09	,, 4,34	,, 4,67	,, 9,07	,, 7,03%

4.17. *Natrium*[4-(4''-chlorstyryl)-4'-(1''-[2'''-phenyl-5'''-methyl-1''', 2''', 3'''-triazol-4''''-yl]-äthen-2''-yl)biphenyl-3''-sulfonat] (**59**). Durchführung analog 4.13 mit **35** und 2-Phenyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-triazol-4-carbaldehyd. Ausbeute: 94,4% (53,3% nach Umkristallisation), gelbliches Pulver (*E/Z*-Gemisch 4:1). - UV.: 362 (76300). - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,13 (*d*, J_{meta} = 2, 1 H, H-C(2'')); 8,05-7,2 (*m*, 17 H, 15 arom. H, H-C(α') und H-C(β')); 7,56 (*d*, J_{trans} = 16, 0,8 H, H-C(α)); 7,16 (*d*, J_{trans} = 16, 0,8 H, H-C(β)); 6,92 (*d*, J_{cis} = 12,5, 0,2 H, H-C(α)); 6,59 (*d*, J_{cis} = 12,5, 0,2 H, H-C(β)); 2,53 (*s*, 2,4 H, H₃C-C($5''''$) in (*E*)-**59**); 2,15 (*s*, 0,6 H, H₃C-C($5''''$) in *Z*-**59**).

C ₃₁ H ₂₃ ClN ₃ NaO ₃ S · 0,5 H ₂ O	Ber. C 63,73	H 4,13	Cl 6,07	N 7,19	Na 3,94	S 5,49%
(584,33)	Gef. ,, 63,36	,, 4,33	,, 6,04	,, 7,42	,, 3,78	,, 5,56%

4.18. *Natrium*[4-(4''-Chlorstyryl)-1-(1''-[2'''-phenyl-5'''-methyl-1''', 2''', 3'''-triazol-4''''-yl]-äthen-2''-yl)-benzol-3''-sulfonat] (**60**). Durchführung analog 4.13 mit **36** und 2-Phenyl-5-methyl-2*H*-1,2,3-triazol-4-carbaldehyd. Ausbeute: 43,2%, farbloses Pulver (*E/Z*-Gemisch 4:1). - UV.: 362 (53000). - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,11 (*d*, J_{meta} = 2,5, 1 H, H-C(2'')); 8,01 (*d*, J_{ortho} = 8, 2 H, H-C(2''', 6''')) des Phenylkerns an N(2''); 7,8-7,2 (*m*, 12 H, 9 arom. H und 3 vinyl. H); 7,25 (*d*, J_{trans} = 16,5, 0,8 H, H-C(β) in *E*-**60**); 2,52 (*s*, 2,4 H, H₃C-C($5''''$) in *E*-**60**); 2,13 (*s*, 0,6 H, H₃C-C($5''''$) in *Z*-**60**).

C ₂₅ H ₁₉ ClN ₃ NaO ₃ S · <0,38 H ₂ O>	Ber. C 59,25	H 3,94	Cl 6,99	N 8,29	Na 4,54	S 6,33%
(506,80)	Gef. ,, 58,88	,, 3,99	,, 7,06	,, 8,22	,, 4,52	,, 6,29%

4.19. 1-(4''-Chlorstyryl)-4-(1''-[pyridinio-(2''')]-äthen-2''-yl)benzol-3''-sulfonat (**61**). Durchführung analog 4.11 mit **36** und Pyridin-2-carbaldehyd. Ausbeute (roh): 92,4%, gelblichbraunes Pulver. Nach Umkristallisation aus Wasser/DMF. 42,1%. - UV.: 360 (50400). - ¹H-NMR. (360 MHz): 8,12 (*d*, J_{meta} = 2,5, 1 H, H-C(2)); 7,9-7,2 (*m*, 14 H, 10 arom. H und 4 vinyl. H).

C ₂₁ H ₁₆ ClNO ₃ S	Ber. C 63,39	H 4,05	Cl 8,91	N 3,52	S 8,06%
(397,87)	Gef. ,, 63,45	,, 4,16	,, 8,67	,, 3,70	,, 8,05%

4.20. *Dinatrium*[4-(4''-Chlorstyryl)-4'-styrylbiphenyl-3''-disulfonat] (**62**). In 45 ml Äthylenglykol werden 5,50 g (0,01 mol) **29** und 2,26 g (0,01 mol) **26** suspendiert, mit 5,5 ml 2*N* NaOH in Äthylenglykol (0,011 Mol-Äquiv.) versetzt, unter Rühren auf 140° erhitzt und über Nacht bei 140° gehalten. Der grösste Teil des Äthylenglykols wird i.V. destilliert, der Rückstand mit 100 ml siedendem Toluol ausgewaschen, das Toluol heiss abdekantiert und der Rückstand mit 100 ml Wasser/DMF 9:1 versetzt. Zuerst werden die letzten Reste Toluol azeotrop entfernt, durch Zugabe von wenig DMF das ganze Produkt in Lösung gebracht, filtriert und das heisse Filtrat durch Zugabe von ca. 50 ml

20proz. NaCl-Lösung ausgefällt. Nach dem Abkühlen der Suspension wird das Produkt abgesaugt, mit wenig 10proz. NaCl-Lösung gewaschen und über Nacht i.V. bei 100° getrocknet: es resultieren 5,36 g (89,8%) **62** als gelbliches Pulver.

Das gleiche Produkt wird auch beim Umsatz von **35** mit **2** erhalten. Ausbeute: 73,9%. – UV. 355 (66500). – ¹H-NMR. (360 MHz): 8,32 (*d*, $J_{trans} = 16,5$, 1 H, H-C(α')); 8,12 (*d*, $J_{meta} = 12,5$, 1 H, H-C($2''$)); 7,8–7,2 (*m*, 16 H, 14 arom. H und 2 vinyl. H); 7,16 (*d*, $J_{trans} = 16,5$, 1 H, H-C(β)).

$C_{28}H_{19}ClNa_2O_6S_2$ (597,02)	Ber. C 56,33 Gef. „ 56,5	H 3,21 „ 3,37	Cl 5,94 „ 6,0	Na 7,70 „ 7,75	S 10,74% „ 10,96%
--	-----------------------------	------------------	------------------	-------------------	----------------------

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Ciba-Geigy AG*, Schweiz. Pat. 554821 vom 20.8.1968.
- [2] *A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer & K. Weber*, *Helv. Chim. Acta.* 52, 2521 (1969).
- [3] *Ciba-Geigy AG*, Schweiz. Auslegungsschrift 7000/70 vom 3.10.1967.
- [4] Persönliche Mitteilung von Dr. *K. Weber*, *Ciba-Geigy AG*.
- [5] a) *M. Schlosser*, in: 'The Stereochemistry of the Wittig-Reaction', E. L. Eliel & N. L. Allinger Eds., 'Topics in Stereochemistry' Vol. 5, Interscience, N.Y. 1970, S. 1; b) *T. W. Campbell & R. N. McDonald*, *J. Org. Chem.* 24, 1246 (1959); c) *M. Schlosser & K. F. Christmann*, *Liebigs Ann. Chem.* 708, 1 (1967); d) *M. Schlosser, A. Piskala, C. Tarchini & H. B. Tuong*, *Chimia* 29, 341 (1975).
- [6] a) *A. S. Arora & I. K. Ugi*, in: 'Methoden der Organischen Chemie', Houben-Weyl, 5, 1b, S. 872ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972; b) *H. J. Bestmann & O. Kratzer*, *Chem. Ber.* 95, 1894 (1962).
- [7] *Ciba-Geigy AG*, Schweiz. Pat. 540233 vom 5.6.1969.
- [8] Deutsch. Offenlegungsschrift 2262633 vom 30.12.1971.
- [9] *C. C. Leznoff & J. Y. Wong*, *Can. J. Chem.* 51, 3756 (1973).
- [10] *K. H. Friedrich & H. G. Henning*, *Chem. Ber.* 92, 2944 (1959).
- [11] a) *G. Aksnes & F. Y. Khalil*, *Phosphorus* 3, 37 (1973); b) *G. Aksnes & F. Y. Khalil*, *ibid.* 3, 109 (1973).
- [12] *G. Koszmehl & B. Bohn*, *Angew. Chem.* 85, 230 (1973).
- [13] a) *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 985 (1973); b) *G. Drefahl, G. Plötner & F. Rudolph*, *Chem. Ber.* 93, 998 (1960); c) *A. Maercher*, in: 'Organic Reactions', Vol. 14, 396, J. Wiley & Sons, N.Y. 1965.
- [14] *Ciba-Geigy AG*, Deutsch. Offenlegungsschrift 2012779 vom 27.3.1969.
- [15] *Mitsui Toatsu, Chem. Inc.*, Japan Kokai 81, 826/76 vom 14.1.1975; *Chem. Abstr.* 85, P110109e (1976).
- [16] *C. A. Dornfeld*, Amer. Pat. 2884461 vom 8.4.1959.