

Mitteilung aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England

1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen

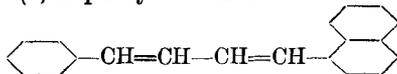
I. 1-Phenyl-4-(1)-naphthylbutadien

Von E. Friedmann und W. E. van Heyningen

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 18. Mai 1936)

1-Phenyl-4-(1)-naphthylbutadien:



wurde durch Kondensation von Zimtaldehyd mit 1-Naphthylessigsäure durch Essigsäureanhydrid mit Bleioxyd als Katalysator nach dem Verfahren von Kuhn und Winterstein¹⁾ dargestellt.

Die zur Reaktion benötigte 1-Naphthylessigsäure wurde nach den Angaben von Mauthner²⁾ aus dem durch Einwirkung von 1-Naphthaldehyd³⁾ auf Hippursäure von Kikkoji⁴⁾ und E. Friedmann⁵⁾ erhaltenen Azlacton bereitet.

Der Kohlenwasserstoff wurde spektroskopisch untersucht und seine Ultraviolettabsorption mit der des Diphenylbutadiens⁶⁾ verglichen.

¹⁾ Helv. chim. Acta **11**, 103 (1928).

²⁾ Dies. Journ. [2] **95**, 57 (1917).

³⁾ F. Bodroux, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 585 1904; W. Schlenk u. E. Bergmann, Ann. Chem. **479**, 42 (1930).

⁴⁾ Biochem. Ztschr. **35**, 67 (1911).

⁵⁾ Biochem. Ztschr. **242**, 269 (1931).

⁶⁾ H. Stobbe u. E. Ebert, Ber. **44**, 286 (1921).

Experimenteller Teil

6,6 g Zimtaldehyd, 9,3 g 1-Naphthylessigsäure, 8ccm Essigsäureanhydrid und 5,5 g Bleioxyd werden im Ölbad unter Rückflußkühlung 5 Stunden erhitzt. Während der ersten zwei Stunden wird die Temperatur des Bades bei 200°, während der folgenden 3 Stunden bei 230° gehalten. Nach dieser Zeit ist das Bleioxyd bis auf Spuren in Lösung gegangen. Die klare, dunkel gefärbte Lösung wird nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt und das ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Der mit Soda gewaschene, intensiv blau fluorescierende Ätherauszug wird über Natriumsulfat getrocknet und hinterläßt nach Abdestillieren des Äthers 11,3 g eines öligen Rückstandes. Dieser sondert nach kurzem Stehen Krystalle ab. Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt. Ausbeute 3,8 g, entspricht 24,9% d. Th.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus warmem Äther umgelöst.

4,214 mg Subst.: 14,455 mg CO₂, 2,390 mg H₂O.

C₂₀H₁₆ (256,2) Ber. C 93,6 H 6,3 Gef. C 93,55 H 6,35

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,474 mg Subst.: 5,586 mg Campher: Δ = 14°.

C₂₀H₁₆ Ber. Mol.-Gew. 256,2 Gef. Mol.-Gew. 248

1-Phenyl-4-(1)-naphthylbutadien krystallisiert in langen Nadeln, die scharf bei 109° (unkorr.) schmelzen. Sie sind in dicker Schicht schwach gelblich und fluorescieren im ultravioletten Licht grünlich. In dünner Schicht sind sie farblos und fluorescieren bei Belichtung mit ultraviolettem Licht blau. Ihre Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren im zerstreuten Tageslicht blau und intensiv blau im ultravioletten Licht.

Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol, Toluol und Xylol. Sie ist in der Kälte und in der Wärme in Methanol und Petroläther schwer löslich. In kaltem Äthanol, Äther, Äthylenglykolmonoäthyläther und Eisessig ist sie schwer löslich. Sie löst sich in diesen Lösungsmitteln in der Wärme und krystallisiert beim Erkalten.

Die Lösungen in Äthanol, Äther, Äthylenglykolmonoäthyläther, Aceton, Chloroform, thiophenfreiem Benzol und Xylol

sind farblos, die Lösungen in Eisessig und thiophenhaltigem Benzol sind gelb. Die Essigätherlösung ist hellgelb.

Die spektrophotometrische Untersuchung der Ultraviolettabsorption wurde mit Hilgers Spekker-Ultraviolett-Photometer ausgeführt.

Die Substanz war in Äthylalkohol gelöst.

$$c_M = \frac{0,01207 \times 8}{256,2 \times 10}, \quad l = 2 \text{ cm.}$$

Die Absorptionskurve zeigt ein dreibandiges Absorptionsspektrum:

log $\epsilon_{\text{max.}}$	Wellenlänge in Å
4,40	2360
4,30—4,33	2775—2855
4,35	3260—3370

Nach dem Verlauf der Kurve ist es ungewiß, ob das Absorptionsmaximum im Ultraviolett bei 2360 Å erreicht ist.

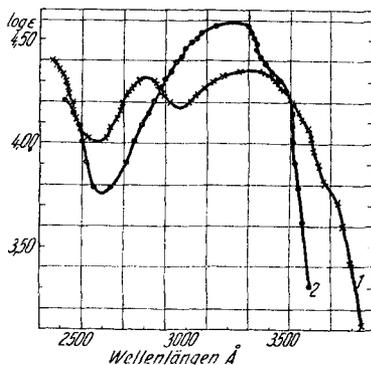
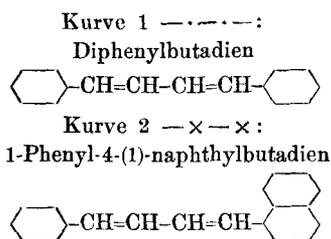


Fig. 1

Zum Vergleich wurde mit demselben Apparat die Absorptionskurve des Diphenylbutadiens im Ultraviolett aufgenommen.

Die Substanz war in Äthylalkohol gelöst.

$$c_M = \frac{0,01010 \times 5}{206,2 \times 10}, \quad l = 2 \text{ cm.}$$

Das Absorptionsspektrum ist zweibandig:

log $\epsilon_{\text{max.}}$	Wellenlänge in Å
4,21	2420
4,57—4,59	3305—3140

Die obenstehende Figur zeigt die erhaltenen Resultate.