

p-Terphenylderivate

VON GÜNTHER DREFAHL UND KLAUSS THALMANN

Inhaltsübersicht

Es wird über Versuche zur direkten Umsetzung des p-Terphenyls berichtet. Die Darstellung von Methylderivaten und entsprechenden Aldehyden des p-Terphenyls und die Umsetzung von p-Terphenylaldehyd-(4) zu 4-Vinyl-p-terphenyl, 1,2-Di-[p-terphenyl-(4)]-äthylen und 1,4-Bis-[p-terphenyl-(4)]-butadien wird beschrieben.

Das aus den Destillationsrückständen der Biphenyldarstellung zugängliche p-Terphenyl ist nur schwer einer direkten Umsetzung fähig. In Übereinstimmung mit früheren Angaben¹⁾ gelang die Chlormethylierung nicht. Auch Synthesen nach VILSMEIER und nach GATTERMANN-KOCH zeigten keine verwertbaren Resultate. Lediglich die GATTERMANN-Aldehydsynthese mit flüssiger Blausäure in o-Dichlorbenzol führte in geringen Ausbeuten zu einem Gemisch von Aldehyden, aus dem über die 2,4-Dinitrophenyl-hydrazone der p-Terphenylaldehyd-(4) und der p-Terphenyldialdehyd-(4,4'') isoliert werden konnten. Das Verfahren besitzt jedoch keine praktische Bedeutung. Dagegen verläuft die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit Phenylessigsäurechlorid wesentlich besser. Man erhält mit Ausbeuten von jeweils 20% das 4-(Phenyl-acetyl)-p-terphenyl und das 4,4''-Bis-(phenyl-acetyl)-p-terphenyl.

Zur Darstellung des p-Terphenylaldehyd-(4) wurde auf Grund dieser Schwierigkeiten der Weg über die 4-Methylverbindung gewählt. Das 4-Methyl-p-terphenyl wurde bereits nach mehreren Verfahren^{1) 2) 3)} dargestellt, die jedoch z. T. schwer zugängliche Zwischenstufen oder unbefriedigende Ausbeuten einzelner Schritte ergaben. Wir synthetisierten die Verbindung durch Umsetzung von p-Tolylessigsäure mit Zimtaldehyd zu 1-Phenyl-4-p-tolyl-butadien⁴⁾, das mit Maleinsäureanhydrid in 85proz. Ausbeute die Diensynthese eingeht. Das erhaltene Tetrahydrophthalsäure-

¹⁾ J. v. BRAUN, G. IRMISCH u. J. NELLES, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1471 (1933).

²⁾ H. GILMAN u. E. A. WEIPERT, J. org. Chemistry **22**, 446 (1957); H. FRANCE, J. M. HELLBORN u. D. H. HEY, J. chem. Soc. (London), **141**, 1283 (1939).

³⁾ R. N. McDONALD u. T. W. CAMPBELL, J. org. Chemistry **24**, 1969 (1959).

⁴⁾ G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. **91**, 1285 (1958).

derivat gibt bei der Dehydrierung mit 70proz. Ausbeute die entsprechende p-Terphenylverbindung, die in Chinolin mit Kupferpulver beim Erhitzen unter CO_2 -Abspaltung das 4-Methyl-p-terphenyl mit 80proz. Ausbeute und hoher Reinheit liefert. Die Darstellung des p-Terphenylaldehyds erfolgt durch Bromierung¹⁾ des 4-Methyl-p-terphenyls mit N-Bromsuccinimid. Ohne Zwischenisolierung wird die Brommethylverbindung mit Urotropin umgesetzt und das Produkt in Eisessig zerlegt. Man erhält so den reinen Aldehyd mit 60proz. Ausbeute. Der Aldehyd wird bemerkenswert leicht oxydiert, so daß bei der üblichen Durchführung der Schmelzpunktsbestimmung die Schmelze unter Bildung der Säure wieder erstarrt.

Analog wird auch der 4,4''-p-Terphenyldialdehyd aus 4,4''-Dimethyl-p-terphenyl dargestellt. Beide Aldehyde dienen als Ausgangsstoffe zur Herstellung von konjugierten Systemen mit hohem Fluoreszenzvermögen.

Zur Darstellung des 4-Vinyl-p-terphenyl wird der p-Terphenyl-aldehyd-(4) mit Methylmagnesiumjodid zum 4-(α -Hydroxy-äthyl)-p-terphenyl umgesetzt, das mit Thionylchlorid zur α -Chlorverbindung weiterreagiert. Durch Erhitzen in Chinolin erhält man unter HCl-Abspaltung das 4-Vinyl-p-terphenyl, das durch Hochvakuumsublimation gereinigt wird. Diese Styrylverbindung ist im Gegensatz zum Biphenylderivat wesentlich weniger polymerisationsfreudig.

Die Synthese des 1,2-Di-[p-terphenyl-(4)-]äthylens erfolgt durch Umsetzung des p-Terphenylaldehyd-(4) in Alkohol mit Kaliumcyanid zum 4,4'-Di-[biphenyl-(4)]-benzoin, das in schwach gelben Blättchen anfällt. Das Benzoin wird in einer Schmelze von Phenylessigsäure bei Zusatz von Eisessig mit Zinn-II-chlorid zum Desoxybenzoin reduziert. Zur Darstellung der Diaryläthylenverbindung wird das Desoxybenzoin mit festem Aluminiumisopropylat verrieben und auf 200–280° erhitzt. Man erhält so die gesuchte Verbindung in einem Arbeitsgang unter Reduktion und gleichzeitiger Wasserabspaltung. Zur Reinigung wird das 1,2-Di-[p-terphenyl]-äthylen im Hochvakuum sublimiert. Die sehr stabile, stark fluoreszierende Verbindung hat einen Schmelzpunkt von etwa 400°.

Als Butadienderivat wurde das 1,4-Bis-[p-terphenyl-(4)]-butadien aus dem p-Terphenylaldehyd-(4) durch Kondensation mit Bernsteinsäure in Gegenwart von Bleidioxyd dargestellt. Durch Umkristallisation aus α -Methylnaphthalin erhielt man grünlich schillernde Blättchen vom Schmelzpunkt 380°. Auch diese Verbindung ist beim längeren Erhitzen stabil.

Beschreibung der Versuche

4-Phenyl-acetyl-p-terphenyl (I) und 4,4''-Bis-phenyl-acetyl-p-terphenyl (II): In 400 cm³ o-Dichlorbenzol werden 50 g p-Terphenyl in der Hitze gelöst, auf 40° abgekühlt, 60 g Aluminiumchlorid zugefügt und innerhalb 30 Minuten 29 g Phenylacetyl-

chlorid, mit etwas o-Dichlorbenzol verdünnt, zugetropft. Es wird noch eine Stunde auf 40–50° gehalten und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure wird die wäßrige Schicht abdekantiert, der Rückstand in 200 cm³ Toluol aufgenommen und heiß filtriert. Die Lösung wird auf 150 cm³ eingengt und zur vollständigen Fällung mit dem gleichen Volumen Äthanol verdünnt. Der Niederschlag wird erneut aus Xylol mit Äthanol umgefällt und bei 0,01 Torr fraktioniert. Es wird bei etwa 250° die erste Fraktion abgetrennt, bis 310° die zweite.

1. Fraktion: Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol erhält man (I) in farblosen Kristallen vom Schmp. 241–243°; Ausbeute 21% d. Th.

$C_{26}H_{20}O$ (348,4) ber.: C 89,62; H 5,79;
gef.: C 88,96; H 6,51.

2. Fraktion: Mehrfach aus Xylol umkristallisiert erhält man (II) in farblosen Blättchen vom Schmp. 294–295°; Ausbeute 18% d. Th.

$C_{34}H_{26}O_2$ (466,6) ber.: C 87,52; H 5,62;
gef.: C 87,57; H 5,46.

4-Methyl-p-terphenyl

3-Phenyl-6-(p-tolyl)-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid: 50 g 1-Phenyl-4-(p-tolyl)-butadien⁴⁾ werden unter Rühren in 300 g geschmolzenes Maleinsäureanhydrid eingetragen und $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in wenig heißem Eisessig gelöst und nach dem Erkalten zur vollständigen Fällung mit Methanol versetzt. Farblose Blättchen vom Schmp. 214–216° (aus Eisessig); Ausbeute 85% d. Th.

$C_{21}H_{18}O_3$ (318,4) ber.: C 79,23; H 5,70;
gef.: C 78,98; H 5,65.

3-Phenyl-6-(p-tolyl)-phthalsäure-anhydrid: 50 g des Anhydrids werden mit 10 g Schwefel intensiv vermischt, 10 Minuten auf 240° und anschließend 2 Minuten auf 300° erhitzt. Man löst in wenig heißem Xylol und läßt nach Zugabe des halben Volumens Eisessig auskristallisieren. Schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 206–207° (aus Xylol/Eisessig); Ausbeute 70% d. Th.

$C_{21}H_{14}O_3$ (314,3) ber.: C 80,24; H 4,49;
gef.: C 79,89; H 4,52.

4-Methyl-p-terphenyl: 15 g des Phthalsäurederivates, 35 g basisches Kupfercarbonat und 70 cm³ reines Chinolin werden unter Rühren langsam erhitzt und 3 Stunden auf 180 bis 190° gehalten. Nach dem Erkalten wird in 300 cm³ 20proz. Salzsäure gegossen, abfiltriert und mehrmals mit kochender verdünnter Salzsäure behandelt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 100° getrocknet und bei 180°/0,01 Torr sublimiert. Aus Eisessig farblose Kristalle vom Schmp. 207–208° (Lit. 207–208°²⁾) Ausbeute 80% d. Th. Bei größeren Ansätzen wird der rohe Rückstand mit Xylol ausgekocht, der Kohlenwasserstoff aus der eingengten Lösung mit Äthanol gefällt und bei 216°/0,01 Torr destilliert.

p-Terphenylaldehyd-(4)

20 g 4-Methyl-p-terphenyl werden in 600 cm³ CCl₄ mit 18 g N-Bromsuccinimid und 0,4 g frisch vorbereitetem Dibenzoylperoxyd 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird heiß filtriert und mit CCl₄ nachgewaschen. Bei Zugabe von 35 g Urotropin in 300 cm³ Chloroform

fällt das Urotropinsalz in farblosen Blättchen aus. Rohausbeute 32 g. Schmp. nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid 225–235° (Zers.).

19 g rohes Urotropin-Addukt werden unter Stickstoff in 300 cm³ Eisessig gelöst, langsam 80 cm³ Wasser zugesetzt und 2 Stunden unter Rühren gekocht. Der teilweise schon in der Hitze ausfallende Aldehyd wird aus Eisessig umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 203–204°. Ausbeute 55% d. Th.

$C_{19}H_{14}O$ (258,3) ber.: C 88,34; H 5,46;
gef.: C 88,10; H 5,51.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Aus einer Eisessig-Alkohol-Lösung des Aldehyds mit alkohol.-salzsaurem Dinitrophenylhydrazinlösung in geringem Überschuß. Aus Pyridin rote Kristalle vom Schmp. 295–298° (Zers.).

$C_{25}H_{18}N_4O_4$ (438,5) ber.: N 12,78;
gef.: N 12,65.

Aldazin: Eine heiße alkoholische Lösung des Aldehyds wird unter Rühren tropfenweise mit einer 10proz alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat in geringem Überschuß versetzt. Der amorphe Niederschlag bildet nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 352–354° (Zers.).

$C_{38}H_{28}N_2$ (512,7) ber.: N 5,46;
gef.: N 5,36.

p-Terphenyl-dialdehyd-(4,4')

5 g 4,4''-Dimethyl-p-terphenyl werden in 100 cm³ Chloroform mit 7,5 g N-Bromsuccinimid und 0,15 g frisch vorbereitetem Dibenzoylperoxyd 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und auf wenige cm³ eingengt. Das Kristallisat wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und in Chloroform mit 14 g Urotropin in 150 cm³ Chloroform versetzt. Das abgeschiedene Urotropin-Addukt wird nach 12 Stunden abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet und in 200 cm³ Eisessig und 30 cm³ Wasser 2 Stunden gekocht. Zur vollständigen Fällung des Dialdehyds versetzt man mit 50 cm³ Wasser, filtriert ab und kristallisiert aus Äthanol um. Lange Nadeln vom Schmp. 211–212°; Ausbeute 28% d. Th.

$C_{20}H_{14}O_2$ (286,3) ber.: C 83,90; H 4,93;
gef.: C 83,60; H 4,77.

Bis-[2,4-dinitrophenylhydrazon]: Aus dem Dialdehyd in Eisessig/Äthanol. Tiefrotes Kristallpulver aus Nitrobenzol vom Schmp. 340–345° (Zers.).

$C_{32}H_{22}N_8O_8$ (646,6) ber.: N 17,33;
gef. N 17,11.

4-Vinyl-p-terphenyl

4-[α -Hydroxy-äthyl]-p-terphenyl: Eine GRIGNARD-Lösung aus 1 g Magnesium und 5,6 g Methyljodid in 30 cm³ Äther wird unter Rühren und Kühlen mit 5 g in Benzol gelöstem p-Terphenylaldehyd-(4) umgesetzt. Nach kurzem Erwärmen wird mit verdünnter Salzsäure bei 15–20° zersetzt. Das in Benzol gelöste Carbinol wird nacheinander mit Natriumcarbonatlösung und Wasser geschüttelt und das Lösungsmittel abdestilliert. Farblose Kristalle vom Schmp. 214° (aus Benzol); Ausbeute 75% d. Th.

$C_{20}H_{15}O$ (274,4) ber.: C 87,56; H 6,61;
gef.: C 87,29; H 6,42.

4-[α -Chloräthyl]-p-terphenyl: 2 g des Carbinols werden unter Kühlung mit 50 cm³ Thionylchlorid übergossen, der Überschuß im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 198–199°; Ausbeute 90% d. Th.

$C_{20}H_{17}Cl$ (292,8) ber.: Cl 12,11;
gef.: Cl 12,45.

4-Vinyl-p-terphenyl: 2 g der Chlorverbindung werden in 50 cm³ Chinolin langsam auf 200° erhitzt und 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Der Kohlenwasserstoff kristallisiert beim Abkühlen aus, durch Zusatz von Alkohol kann aus dem Filtrat eine weitere Fraktion gewonnen werden. Es wird bei 0,01 Torr sublimiert und aus Benzol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 246–248°; Ausbeute 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: λ 300 m μ ($\log \epsilon = 5,25$) in Dioxan

$C_{20}H_{16}$ (256,3) ber.: C 93,71; H 6,29;
gef.: C 93,92; H 6,32.

trans-1,2-Di-[p-terphenyl-(4)]-äthylen

4,4'-Di-[p-biphenyl-(4)]-benzoin: Zu einer siedenden Lösung von 15 g p-Terphenylaldehyd-(4) in 1,81 Äthanol werden unter Rühren 11,25 g KCN in 190 cm³ Wasser zugegeben und 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 30 Minuten beginnt sich das gelbe Benzoin abzuscheiden. Zur vollständigen Kristallisation wird etwas Wasser zugefügt. Schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 306–308° (aus Pyridin); Ausbeute 55% d. Th.

$C_{38}H_{28}O_2$ (516,6) ber.: C 88,34; H 5,46;
gef.: C 88,05; H 5,36.

4,4'-Di-[biphenyl-(4)]-desoxybenzoin: In einer Schmelze von 160 g Phenyllessigsäure und 28 cm³ Eisessig wird bei etwa 110° 1 g des Benzoins gelöst und 0,24 g Zinn (II) chlorid in 1,5 cm³ konzentrierter Salzsäure sowie nach 15 Minuten weitere 3,5 cm³ Salzsäure zugesetzt. Nach 7stündigem Kochen wird die Reaktionslösung mit dem gleichen Volumen Äthanol verdünnt und abgekühlt. Aus Nitrobenzol schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 344–345°; Ausbeute 80% d. Th.

$C_{38}H_{28}O$ (500,6) ber.: C 91,17; H 5,64;
gef.: C 91,20; H 5,35.

1,2-Di-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: In einer Sublimationshülse wird eine innig verriebene Mischung von 2 g des Desoxybenzoins mit 2 g Aluminiumisopropylat auf 180–200° erhitzt. Nach der Reduktion wird zur Dehydratisierung 1 Stunde auf 280° gehalten und bei 350°/0,01 Torr sublimiert. Grünlichgelb schillernde Blättchen vom Schmp. 398–399° (aus α -Methylnaphthalin); Ausbeute 80% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: λ 352 m μ ($\log \epsilon = 5,01$) in Dioxan

$C_{38}H_{28}$ (484,6) ber.: C 94,18; H 5,82;
gef.: C 94,28; H 6,05.

1,4-Bis-[p-terphenyl-(4)]-butadien: 5 g p-Terphenylaldehyd-(4), 1,3 g Bernstein-säure, 3 g Bleidioxid und 4,5 cm³ Acetanhydrid werden langsam erhitzt und 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit heißem Acetanhydrid extrahiert und der

Rückstand aus α -Methylnaphthalin mehrmals umkristallisiert. Grünlich schillernde Blättchen vom Schmp. 377–380°; Ausbeute 25% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 365 m μ ($\log \epsilon = 5,04$); λ 299 m μ ($\log \epsilon = 5,00$) in Dioxan

C₄₀H₃₀ (510,7) ber.: C 94,08; H 5,92;
gef.: C 93,96; H 5,90.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1962.