

Untersuchungen über Stilbene. XLVII¹⁾

Aryläthylenverbindungen des p-Terphenyls

Von GÜNTHER DREFAHL und KLAUSS THALMANN

Inhaltsübersicht

Darstellung und Eigenschaften von trans- und cis-p-Terphenyläthylenen werden beschrieben.

Der von uns in der vorigen Mitteilung beschriebene p-Terphenylaldehyd wird nach verschiedenen Methoden mit einer Anzahl entsprechender Verbindungen zu Aryläthylenen umgesetzt. Neben der Grignardierung mit anschließender Dehydratisierung, der Benzoinkondensation mit Reduktion und Dehydratisierung wird vor allem die WITTIG-Reaktion verwendet. Bei ihrer Anwendung kann der Terphenylaldehyd auch durch p-Terphenylmethyl-triphenylphosphoniumbromid ersetzt werden, wenn die zugehörige Aldehydkomponente leicht zugänglich ist. Die Ausbeuten liegen bei 80 bis 85%, bei in Alkohol schwerer löslichen Aldehyden (unter 1⁰/₁₀₀) bei 65%. Dabei erhält man etwa $\frac{2}{3}$ trans- und $\frac{1}{3}$ cis-Verbindung. Während es möglich ist, das Gemisch der cis- und trans-Formen verlustlos unter dem katalytischen Einfluß von Jod in die reinen trans-Äthylene umzulagern, müssen zur Gewinnung der reinen cis-Äthylene die trans-Formen durch fraktionierte Kristallisation und anschließende Chromatographie abgetrennt werden. Außerdem können cis-Äthylene des Terphenyls durch partielle Hydrierung der Acetylene oder durch UV-Bestrahlung der trans-Formen gewonnen werden. Auch hierbei besteht das Hauptproblem in der Auftrennung der Fraktionen bzw. Abtrennung der Nebenprodukte.

UV-Spektren der trans-Verbindungen

Sämtliche Spektren wurden in Dioxan aufgenommen. Es erwies sich als bestes Lösungsmittel für die höheren Homologen. Das Spektrum der am schwersten löslichen Substanz, des trans-1,2-Di-[p-terphenyl-(4)]-äthylens wurde zur Kontrolle auch bei 80° vermessen.

¹⁾ XLVI. Mitteil.: G. DREFAHL, G. PLÖTNER u. I. WINNEFELD, Chem. Ber. **95**, 2788 (1962).

Tabelle 1
Übersicht über die dargestellten Äthylene

Verbindung	Schmp.	Farbe	Fluoreszenz	
			in festem Zustand	in Lösung
trans-1-Phenyl-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	316–317°	farblos	blau	blau
cis-1-Phenyl-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	167–168°	farblos	blau	blau
trans-1-[Biphenyl-(4)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	368–370°	schwach gelb	blau-grün	blau
cis-1-[Biphenyl-(4)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	208–209°	farblos	grünlich-blau	blau
trans-1, 2-Di-[p-terphenyl-(4)]-äthylen ²⁾	398–399°	schwach gelb	grün	blau
cis 1, 2-Di-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	289–291°	farblos	blau	blau
trans-1-[Naphthyl-(1)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	239°	farblos	blau	gelbgrün
cis-1-[Naphthyl-(1)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	177–178°	farblos	schwach blau	schwach blau
trans-1-[Pyrenyl-(3)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	309–310°	gelb	gelbgrün	grün
trans-1-[Anthracyl-(9)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	292–293°	gelb	gelbgrün	grün
cis-1-[Anthracyl-(9)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	218–219°	gelb	grün	—
1-Phenyl-4-[p-terphenyl-(4)]-butadien	300–301°	farblos	grün	blau
1-[Stilbenyl-(4)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	310–311°	schwach gelb	blaugrün	blau
1, 4-Bis-[p-terphenyl-äthenyl]-benzol	440–445°	schwach gelb	gelbgrün	blau
4, 4'-Bis-[p-terphenyl-äthenyl]-biphenyl	475–480°	schwach gelb	gelbgrün	blau
4, 4''-Distyryl-[p-terphenyl-(4)]	381–383°	schwach gelb	blaugrün	blau

Vom Stilben zu den höheren Polyphenyläthylenen zeigen die UV-Spektren stufenweise Veränderungen. Die langwelligste Absorption wird durch Elektronenübergänge in der Längsrichtung des Moleküls hervorgerufen und verschiebt sich erwartungsgemäß mit steigender Zahl der Phenylkerne bathochrom, wobei die Zunahme der Wellenlänge stark konvergiert (Tab. 2). Außerdem steigt die molare Extinktion mit der Größe des Moleküls. Die

²⁾ G. DREFAHL u. K. THALMANN, s. vorst. Mittel.

beim Stilben in der langwelligsten Bande angedeutete Feinstruktur ist bereits bei dem 1,2-[Biphenyl-(4)]-äthylen nicht mehr zu erkennen. Auch erscheint die zweite Absorption des Stilbens bei $215\text{ m}\mu$ bei den höheren Homologen nicht mehr als selbständige Bande. Die Form der Spektren der höheren Homologen gleicht mehr und mehr der der p-Polyphenyle.

Tabelle 2
Änderung der Maxima der trans-Äthylene im
UV mit steigender Phenylkernzahl

Äthylen	λ max ($\text{m}\mu$)	$\Delta\lambda$ max ($\text{m}\mu$)
Stilben ³⁾	294	2
1-Phenyl-2-biphenyl-äthylen ⁴⁾	319	25
1,2-Di-biphenyl-äthylen ⁴⁾	344	25
1-[Biphenyl-(4)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen	349	5
1,2-Di[p-terphenyl-(4)]-äthylen	352	3

UV-Spektren der cis-p-Polyphenyläthylene

Die Spektren der homologen cis-p-Polyphenyläthylene haben untereinander im Gegensatz zu den entsprechenden trans-Formen sehr unterschiedliche Kurvenverläufe. Während bei den trans-p-Polyphenyläthylenen mit steigender Zahl der Phenylkerne die Ausdehnung des Moleküls in Richtung seiner Längsachse praktisch eindimensional verläuft, erweitert sich das System bei den entsprechenden cis-Homologen zusätzlich noch senkrecht zur Moleküllängsachse. Der sich aus zusätzlichen Schwingungsmöglichkeiten ergebende „cis-peak“ tritt als zweite Bande im langwelligeren Bereich bei allen Vertretern, außer dem cis-Stilben selbst, mehr oder weniger stark in Erscheinung. Die sterischen Besonderheiten der cis-Stilbene gegenüber den trans-Formen resultieren aus dem gewinkelten Bau der cis-Anordnung und der Überschneidung der Wirkungsradien orthoständiger Phenylwasserstoffatome mit der Äthylenbrücke, wodurch die Phenylkerne aus dem Konjugationssystem herausgedreht werden.

Die langwelligste Bande der cis-Stilbene ist gegenüber den trans-Formen bei geringerer Intensität hypsochrom verschoben.

UV-Belichtungsversuche mit p-Polyphenyläthylenen

Die photochemische Isomerisierung der trans-p-Polyphenyläthylene in die cis-Form wurde am trans-1-Phenyl-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen auf prä-

³⁾ R. N. BEALE u. E. M. F. ROE, J. chem. Soc. (London) **1953**, 2755.

⁴⁾ G. DREFAHL u. K. PONSOLD, Chem. Ber. **93**, 472 (1960).

parative Verwendbarkeit untersucht. Aus einer 0,5proz. benzolischen Lösung wurde nach $2\frac{1}{2}$ Stunden UV-Belichtung 30% d. Th. isomere Verbindung isoliert. Der umgekehrte Vorgang, die photochemische Umwandlung von cis- in trans-Form, war bei allen Homologen des cis-Stilbens leicht nachweisbar. Aus gesättigter Lösung des cis-Äthylens fiel nach kurzer Belichtungszeit die schwerlösliche trans-Form aus.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der trans-Äthylene

p-Terphenyl-methyl-triphenyl-phosphoniumbromid: Die Reaktionslösung der Umsetzung von 4-Methyl-p-terphenyl mit N-Bromsuccinimid²⁾ wird auf wenig cm³ eingengt. Der Rückstand wird mit heißem Wasser behandelt und getrocknet. 20 g des rohen Bromids und 16 g Triphenylphosphin werden in 200 cm³ Toluol gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Salz bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Kristalle vom Schmp. 291°, Ausbeute 66% d. Th.

$C_{37}H_{30}BrP$ (585,5) ber.: C 75,89; H 5,16; Br 13,65;
gef.: C 75,61; H 5,32; Br 14,01.

trans-1-Phenyl-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: Eine GRIGNARD-Lösung aus 0,7 g Magnesium und 3,1 g Benzylchlorid wird mit 4 g p-Terphenylaldehyd-(4) in Benzol umgesetzt. Man erwärmt 15 Minuten, zersetzt mit verdünnter Salzsäure, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert das Carbinol aus Äthanol um.

Farblose Substanz vom Schmp. 263–266°.

Durch Dehydratisierung des rohen Carbinols beim Kochen in Xylol mit etwas Jod und Umkristallisieren aus Xylol erhält man das Äthylen in farblosen Blättchen vom Schmp. 316–317°, Ausbeute 75% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: λ 334 m μ ($\log \epsilon = 4,76$) in Dioxan

$C_{26}H_{20}$ (332,5) ber.: C 93,94; H 6,06;
gef.: C 94,04; H 5,98.

trans-1-[Biphenyl-(4)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: 1. 5 g Terphenylaldehyd-(4), 4,5 g Biphenyllessigsäure-(4), 3 g Bleidioxid und 4,5 cm³ Acetanhydrid werden unter Rühren langsam zum Sieden erhitzt. Nach 4 Stunden wird das feste Reaktionsprodukt mit Acetanhydrid ausgekocht, wobei der Kohlenwasserstoff zurückbleibt (etwa 25% d. Th.), während die Carbonsäure mit den restlichen Begleitstoffen in Lösung geht. Aus dem Filtrat lassen sich 4,8 g Carbonsäure isolieren, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Farblose Blättchen vom Schmp. 257–260°

$C_{33}H_{24}O_2$ (452,5) ber.: C 87,60; H 5,35;
gef.: C 87,86; H 5,52.

4,8 g der vorstehenden Säure werden mit 3 g Kupferbronze in 25 cm³ Chinolin 15 Minuten auf 190–200° erhitzt, das Chinolin mit Salzsäure abgetrennt und der Rückstand in Toluol und Xylol unter gleichzeitiger Isomerisierung mit Jod aufgearbeitet. Grünlich schillernde Blättchen vom Schmp. 368–370° (aus Toluol), Ausbeute 75% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: λ 349 m μ ($\log \epsilon = 4,90$) in Dioxan

C₃₂H₂₄ (408,5) ber.: C 94,08; H 5,92;
gef.: C 94,02; H 5,80.

2. Zu einer alkoholischen Lösung von 3 g Triphenyl-[p-terphenyl-methyl]-phosphoniumbromid und 1 g Biphenylaldehyd-(4) werden 30 cm³ 0,2n Lithiumäthylatlösung zugegeben. Der amorphe Niederschlag wird nach einer halben Stunde abfiltriert und mit 60proz. Äthanol gewaschen. Das mitentstandene cis-Äthylen wird durch Erhitzen mit Jod in α -Methylnaphthalin in die trans-Form umgelagert. Schmp. 368–370°, Ausbeute 75% d. Th.

trans-1,2-Di-[p-terphenyl-(4)]-äthylen²): Eine heiß gesättigte Äthanollösung von 1,4 g p-Terphenylaldehyd-(4) wird mit 3 g [p-Terphenyl-methyl]-triphenylphosphoniumbromid in Alkohol und 30 cm³ 2n Lithiumäthylatlösung versetzt. Nach einer Stunde wird der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und in α -Methylnaphthalin unter Zusatz von Jod isomerisiert. Nach dem Umkristallisieren aus α -Methylnaphthalin, grünlich schillernde Kristalle vom Schmp. 399°, Ausbeute 85% d. Th.

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

C₃₈H₂₈ (484,6) ber.: C 94,18; H 5,82;
gef.: C 94,32; H 6,00.

Die folgenden Verbindungen wurden aus Triphenyl-[p-terphenyl-methyl]-phosphoniumbromid und den entsprechenden Aldehyden in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Lithiumäthylat dargestellt. Alle Komponenten wurden in äquimolaren Mengen eingesetzt. Bei schwerer löslichen Aldehyden erfolgte die Umsetzung bei 60°. Der Niederschlag wurde mit 60proz. Äthanol gewaschen und das cis-trans-Gemisch entweder mit Jod in Xylol oder α -Methylnaphthalin isomerisiert, oder cis- und trans-Form wurden durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie getrennt.

trans-1-[Naphthyl-(1)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: Aus α -Naphthaldehyd und dem Phosphoniumsalz, farbl. Blättchen vom Schmp. 239° (aus α -Methylnaphthalin); Ausbeute 80% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: λ 344 m μ ($\log \epsilon = 4,67$) in Dioxan

C₃₀H₂₂ (382,5) ber.: C 94,20; H 5,80;
gef.: C 94,35; H 5,51.

trans-1-[Anthracyl (9)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: Aus Anthracenaldehyd-(9) und dem Phosphoniumsalz, gelbe Nadeln vom Schmp. 292–293° (aus α -Methylnaphthalin); Ausbeute 78% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 392 m μ ($\log \epsilon = 4,34$); λ 320 m μ ($\log \epsilon = 4,56$) in Dioxan

C₃₄H₂₄ (432,6) ber.: C 94,41; H 5,59;
gef.: C 94,25; H 5,76.

trans-1-[Pyrenyl-(3)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: Aus Pyrenaldehyd-(3) und dem Phosphoniumsalz, gelbe Nadeln vom Schmp. 309–310° (aus α -Methylnaphthalin); Ausbeute 83% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 385 m μ ($\log \epsilon = 4,78$); λ 318 m μ ($\log \epsilon = 4,68$) in Dioxan

C₃₆H₂₄ (456,6) ber.: C 94,70; H 5,30;
gef.: C 94,90; H 5,56.

1-Phenyl-4-[p-terphenyl-(4)]-butadien: Aus Zimtaldehyd (20proz. Überschuß) und dem Phosphoniumsalz, farblose Blättchen vom Schmp. 300–301° (aus Xylol), Ausbeute 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: λ 351 m μ ($\log \epsilon = 4,92$) in Dioxan

C₂₈H₂₂ (358,5) ber.: C 93,81; H 6,19;
gef.: C 93,72; H 5,95.

1-[Stilbenyl-(4)]-2-[terphenyl-(4)]-äthylen: Aus Stilbenaldehyd-(4) und dem Phosphoniumsalz, schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 310–311° (aus α -Methylnaphthalin); Ausbeute 80% d. Th.

C₃₄H₂₆ (434,6) ber.: C 93,97; H 6,03;
gef.: C 94,03; H 5,95.

1,4-Bis-[p-terphenyl-äthenyl]-benzol: Eine alkoholische Lösung von 3,5 g p-Xylylen-bis-[triphenylphosphoniumchlorid] und 2,6 g p-Terphenylaldehyd-(4) wird bei 50° mit 100 cm³, 0,2n Lithiumäthylatlösung versetzt. Nach einer Stunde wird der voluminöse Niederschlag abgesaugt, mit 60proz. Äthanol gewaschen, getrocknet und mit Toluol unter Erwärmen extrahiert, wobei der niedrigschmelzende Anteil in Lösung geht. Der Rückstand wird in größeren Mengen α -Methylnaphthalin durch Kochen mit Jod isomerisiert, umkristallisiert und bei 400°/0,01 Torr sublimiert.

Schwach gelbe, im Tageslicht grünlich erscheinende Kristalle vom Schmp. 440–445°; Ausbeute 65% d. Th.

C₄₆H₃₄ (588,7) ber.: C 94,17; H 5,84;
gef.: C 93,95; H 5,63.

Der Toluolextrakt wird eingeeengt und das ausfallende Produkt in Toluol über Aluminiumoxid chromatographisch gereinigt. Schwach gelbe Substanz vom Schmp. 352–356°, die sich mit Jod in die höherschmelzende Form umlagern läßt.

4,4'-Bis-[p-terphenyl-äthenyl]-biphenyl: Aus 3,6 g Biphenyl-4,4'-bis-[methyltriphenylphosphoniumbromid], 2,6 g Terphenylaldehyd-(4) und 100 cm³ 0,2n Lithiumäthylatlösung in Äthanol nach obiger Vorschrift. Nach Sublimation erhält man schwach gelbe, bei Tageslicht grünlich erscheinende Kristalle vom Schmp. 475–480°; Ausbeute 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: λ 350 m μ ($\log \epsilon = 515$) Farbkurve

C₅₂H₃₈ (662,8) ber.: C 94,22; H 5,78;
gef.: C 93,98; H 5,54.

Eine aus dem Toluolextrakt isolierte Form vom Schmp. 302–303° läßt sich in die höherschmelzende umlagern.

4,4''-Distyryl-p-terphenyl: 3 g 4,4''-Bis-phenylacetyl-terphenyl²⁾ werden mit 3 g feingepulvertem Aluminiumisopropylat verrieben und in der Hülse eines Sublimationsapparates langsam auf 200° erhitzt. Nach der Reduktion wird zur Dehydratisierung die Temperatur 1 Stunde auf 280–320° gesteigert und anschließend bei 300°/1 Torr sublimiert. Schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 381–383° (aus α -Methylnaphthalin); Ausbeute 70% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 332 m μ ($\log \epsilon = 4,88$); λ 292 m μ ($\log \epsilon = 4,75$) in Dioxan

C₃₄H₂₆ (434,6) ber.: C 93,97; H 6,03;
gef.: C 94,04; H 6,12.

Darstellung der cis-p-Polyphenyläthylene

a) Durch UV-Bestrahlung der trans-Form: cis-1-Phenyl-2-[biphenyl-(4)]-äthylen.

1 g trans-1-Phenyl-2-[biphenyl-(4)]-äthylen in 200 cm³ thiophenfreiem, absolutem Benzol werden 2½ Stunden in einem Quarzgefäß belichtet. Nach chromatographischer Reinigung mittels Aluminiumoxid wurden 0,31 g der cis-Form erhalten. (Schmp. 57°). Durch Erhitzen in Toluol mit einer Spur Jod konnte die trans-Form vom Schmp. 124° erhalten werden.

b) Durch partielle Hydrierung der Acetylene: cis-1-Phenyl-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen.

Durch Hydrierung des entsprechenden Acetylen⁵⁾ mit Palladium-Calciumcarbonat-Kontakt nach H. LINDLAR⁶⁾ in Dioxan bei 40–50° und Normaldruck. Abweichend von der Originalvorschrift wurde der Katalysator mit der dreifachen Menge Bleiacetat vergiftet. Farblose Nadeln aus Benzol-Petroläther vom Schmp. 167–168°; Ausbeute 85% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: λ 305 m μ ($\log \epsilon = 4,45$) in Dioxan

C₂₆H₂₀ (332,5) ber.: C 93,94; H 6,06;
gef.: C 94,05; H 6,15.

c) Durch Isolierung der cis-Form aus den Reaktionsprodukten der WITTIG-Synthese: Die cis-Äthylene wurden durch fraktionierte Kristallisationen isoliert und chromatographiert. Die Zonen waren durch unterschiedliche Fluoreszenz unter der Analysenlampe erkennbar.

cis-1-[Biphenyl-(4)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: Aus Benzol-Petroläther farbl. Kristalle vom Schmp. 208–209°; Ausbeute 25% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 322 m μ ($\log \epsilon = 4,47$); λ 282 m μ ($\log \epsilon = 4,50$) in Dioxan

C₃₂H₂₄ (408,5) ber.: C 94,08; H 5,92;
gef.: C 93,75; H 6,01.

cis-1,2-Di-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: Aus Benzol farbl. Kristalle vom Schmp. 289–291°; Ausbeute 25% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 330 m μ ($\log \epsilon = 4,55$); λ 292 m μ ($\log \epsilon = 4,75$) in Dioxan

C₃₈H₂₈ (484,6) ber.: C 94,18; H 5,82;
gef.: C 94,13; H 5,75.

cis-1-[Naphthyl-(1)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen: Aus Benzol farbl. Kristalle vom Schmp. 177–178°; Ausbeute 20% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 320 m μ ($\log \epsilon = 4,48$); λ 295 m μ ($\log \epsilon = 4,54$) in Dioxan

C₃₀H₂₂ (382,5) ber.: C 94,20; H 5,80;
gef.: C 94,05; H 5,98.

Versuche zur Darstellung von cis-1-[Anthracyl-(9)]-2-[p-terphenyl-(4)]-äthylen

Die WITTIG-Reaktion wird abweichend von der oben beschriebenen Darstellung des entsprechenden trans-Äthylens bei Zimmertemperatur und in etwas größerem Alkoholvolumen durchgeführt. Das an der Luft getrocknete Reaktionsprodukt wird 3 Minuten mit Benzol digeriert und vom Rückstand abgesaugt. Nach dem sofortigen Fällen aus dem Filtrat mit

⁵⁾ G. DREFAHL u. K. THALMANN, s. folg. Mittel.

⁶⁾ H. LINDLAR, Helv. chim. Acta **35**, 446 (1952).

Petroläther erhält man eine Substanz vom Schmp. 218–219°. Sie läßt sich in wenig Benzol bei Zimmertemperatur lösen, jedoch scheidet sich nach 20 Minuten beim Stehen im Dunkeln ein Niederschlag ab, der mit dem trans-1-[Terphenyl-(4)]-2-[anthracyl-(9)]-äthylen identisch ist.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1962.