

Polyphenylhomologe des Tolans

Von GÜNTHER DREFAHL und KLAUSS THALMANN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Die Darstellung von p-Terphenyl-acetylenverbindungen aus den entsprechenden Stilben-derivaten und ihr spektrales Verhalten werden beschrieben.

Aus der Reihe der Polyphenylhomologen des Tolans sind bisher das p-Phenyltolan¹⁾ und das p,p'-Diphenyltolan²⁾ bekannt. Die entsprechenden p-Terphenyl-acetylene, das Phenyl-[p-terphenyl-(4)]-acetylen, das [Biphenyl-(4)]-[p-terphenyl-(4)]-acetylen und das Di-[p-terphenyl-(4)]-acetylen wurden zum Vergleich ihrer physikalischen Eigenschaften als weitere Glieder dieser Reihe dargestellt. Man erhielt sie in glatt verlaufender Reaktion aus den entsprechenden Dibromiden durch Bromwasserstoffabspaltung mit n-butanolischer Kalilauge. Schwierigkeiten bei der Bromierung, die durch die Schwerlöslichkeit der höheren trans-Terphenyläthylene hervorgerufen wurden, ließen sich umgehen durch Verwendung der entsprechenden leichter löslichen cis-Äthylenverbindungen.

Übersicht über die dargestellten p-Polyphenylacetylene

	Farbe	Schmp.	Fluoreszenz	
			in fest. Zust.	in Lösung
Tolan	farblos	60°	blau	blau
Phenyl-[biphenyl-(4)]-acetylen	farblos	163° ¹⁾	blau	blau
Phenyl-[p-terphenyl-(4)]-acetylen	farblos	172°	blau	blau
Di-[biphenyl-(4)]-acetylen	farblos	243–244° ²⁾	blau	blau
[Biphenyl-(4)]-[p-terphenyl-(4)]-acetylen	farblos	330–331°	blau (weiß leuchtend)	blau
Di-[p-terphenyl-(4)]-acetylen	schw. gelb	372–374°	grün	blau

¹⁾ G. DREFAHL u. E. AUERMANN, unveröffentlicht.

²⁾ G. H. COLEMAN u. R. D. MAXWELL, J. Amer. chem. Soc. **56**, 132 (1934).

UV-Absorptionsspektren

Die bei Zimmertemperatur noch gut ausgeprägte Feinstruktur des Tolans entspricht seinem relativ ebenen und starren Bau, während beim 4-Phenyltolan bereits durch einen substituierten Phenylkern die verwachsenen Banden auf starke Anregung der Torsionsschwingungen hinweisen. Bemerkenswert sind die annähernd gleichen Maxima der beiden Acetylene mit gleicher Phenylkernzahl: Phenyl-[p-terphenyl-(4)]-acetylen und Di-[biphenyl-(4)]-acetylen. (Abb.) Gleiche Maxima finden sich zum Beispiel nicht bei den entsprechenden Äthylenen. Hier differiert das Maximum der symmetrischen Verbindung (344 m μ) um 11 m μ von dem der unsymmetrischen Verbindung (334 m μ).

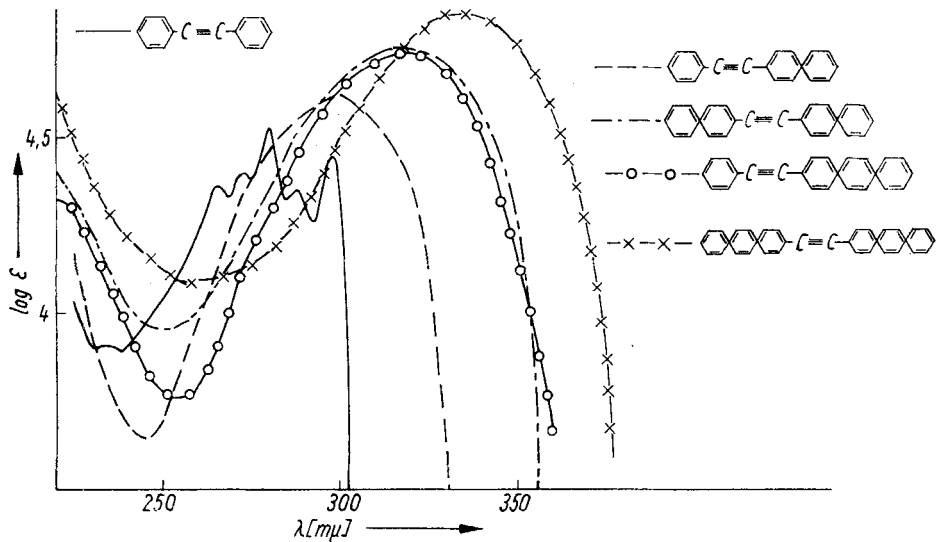


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren in Dioxan von $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_5$ Tolan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ Phenyl-[biphenyl-(4)]-acetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ Di-[biphenyl-(4)]-acetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ Phenyl-[p-terphenyl-(4)]-acetylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ Di-[p-terphenyl-(4)]-acetylen

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Bromide

Bei ausreichender Löslichkeit der trans-Äthylenen werden diese in einem geeigneten Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, Nitrobenzol) mit einem geringen Bromüberschuß bei nicht zu hoher Temperatur versetzt. Die schwerlöslichen Bromide fallen nach kurzer Zeit aus. Bei sehr schwer löslichen Äthylenen ist es vorteilhaft, die leichter löslichen cis-Formen zu bromieren. Die hierbei erhaltenen Bromide zeigen keine wesentlich abweichenden Schmelzpunkte gegenüber den Bromiden aus den trans-Formen.

Darstellung der Tolane

Die Bromide werden unter Rühren 4 Stunden mit dem 5–10fachen Überschuß an 30 bis 40proz. n-butanolischer Kalilauge auf 160–180° erhitzt. Das Bromid geht im Laufe der Reaktion in Lösung, während das entstandene Kaliumbromid ausfällt. Der Kohlenwasserstoff flockt aus, wenn die 5fache Menge Wasser und zur besseren Mischung etwas Äthanol zugegeben wird.

1-Phenyl-2-[p-terphenyl-(4)]-1,2-dibrom-äthan: Durch Bromierung des trans-1-Phenyl-2-[terphenyl-(4)]-äthylens³⁾ bei 150°. Farblose Nadeln vom Schmp. 266° (aus Dioxan); Ausbeute 88% d. Th.

$C_{26}H_{20}Br_2$ (492,3) ber.: Br 32,47;
gef.: Br 32,22.

1-Phenyl-2-[p-terphenyl-(4)]-acetylen: Aus der Bromverbindung in 90proz. Ausbeute. Farblose Blättchen vom Schmp. 172°.

UV-Absorptionsmaximum: λ 318 m μ ($\log \epsilon = 4,74$) in Dioxan

$C_{26}H_{18}$ (330,4) ber.: C 94,51; H 5,49;
gef.: C 94,76; H 5,63.

1-[Biphenyl-(4)]-2-[p-terphenyl-(4)]-1,2-dibrom-äthan: a) 2 g des entsprechenden trans-Stilbenderivates³⁾ werden bei 120° in 200 cm³ Tetrachloräthan innerhalb 3 Stunden portionsweise mit 0,8 g Brom in 10 cm³ Tetrachloräthan unter Rühren versetzt. Farblose Kristalle vom Schmp. 306–308° (Zers.); Ausbeute 65% d. Th.

b) Das cis-Äthylen (niederschmelzende Form³⁾) läßt sich in Chloroform bei 40° bromieren. Farblose Kristalle aus Nitrobenzol vom Schmp. 303° (Zers.); Ausbeute 90% d. Th.

$C_{32}H_{24}Br_2$ (568,4) ber.: Br 28,12;
gef.: Br 27,79.

[Biphenyl-(4)]-[p-terphenyl-(4)]-acetylen: Aus den Bromiden in 85proz. Ausbeute. Nach Umkristallisieren aus Xylol und α -Methylnaphthalin schwach blaugrün schillernde Blättchen vom Schmp. 330–331°.

UV-Absorptionsmaximum: λ 325 m μ ($\log \epsilon = 4,82$) in Dioxan

$C_{32}H_{22}$ (406,5) ber.: C 94,54; H 5,46;
gef.: C 94,82; H 5,47.

1,2-Di-[p-terphenyl-(4)]-1,2-dibrom-äthan: a) Aus dem entsprechenden trans-Äthylen, farblose Kristalle vom Schmp. 328–330°; Ausbeute 65% d. Th.

b) Durch Bromierung des cis-Isomeren (leichtlösliche Fraktion des Isomerengemisches bei der WITTIG-Reaktion³⁾) in Chloroform bei 40°. Schmp. 327–330°; Ausbeute 95% d. Th.

$C_{38}H_{28}Br_2$ (644,5) ber.: Br 24,80;
gef.: Br 24,76.

Di-[p-terphenyl-(4)]-acetylen: Aus den Bromiden in 85proz. Ausbeute. Nach dem Umkristallisieren aus α -Methylnaphthalin schwach grünblau schillernde Blättchen vom Schmp. 372–374°.

³⁾ G. DREFAHL u. K. THALMANN s. vorst. Mitteil.

UV-Absorptionsmaximum: λ 335 m μ ($\log \epsilon = 4,85$) in Dioxan

$C_{38}H_{26}$ (482,6) ber.: C 94,57; H 5,43;
gef.: C 94,60; H 5,22.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1962.