

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. VII¹⁾

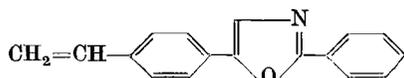
Polymerisationsfähige Derivate des 2,5-Diphenyl- und 2-Biphenyl-5-phenyl-oxazols

VON GÜNTHER DREFAHL UND KLAUS WINNEFELD

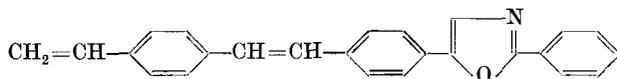
Inhaltsübersicht

Eine Darstellungsmethode für Vinyl- und Formyl-derivate von PPO und PBO wird beschrieben. Die UV-Absorptionsspektren der Vinylverbindungen werden angegeben.

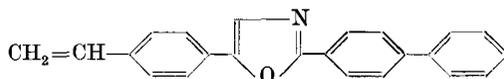
Als Substanzen für organische Szintillationszähler haben verschiedene 2,5-diaryl-substituierte Oxazole Bedeutung gewonnen. Diese Stoffe zeigen bei guten Löslichkeiten auch gute Szintillationseigenschaften. Vielfach finden sie Verwendung als „Wellenlängenschieber“ in Verbindung mit anderen szintillierenden Substanzen. Im Zusammenhang mit der Herstellung copolymerisierter Plastszintillatoren wurden folgende Verbindungen synthetisiert:



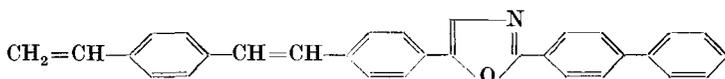
2-Phenyl-5-(4-vinylphenyl)-oxazol (I)



2-Phenyl-5-(4-vinylstilbenyl)-oxazol (II)



2-Biphenyl-5-(4-vinylphenyl)-oxazol (III)



2-Biphenyl-5-(4-vinylstilbenyl)-oxazol (IV)

Als präparative Methode zur Darstellung der Vinyl-derivate des Oxazols dient die WITTIG-Reaktion der Phosphoniumsalze mit Formaldehyd. Aus-

¹⁾ VI. Mittel.: G. DREFAHL u. K. WINNEFELD, J. prakt. Chem. [4] 28, 242 (1965).

gangssubstanzen sind 2-Aryl-5-(p-tolyl)-oxazole²), die sich in guten Ausbeuten mit N-Bromsuccinimid bromieren lassen. Die Weiterbehandlung der erhaltenen Brommethyl-derivate erfolgt nach der früher beschriebenen Methode¹).

UV-Absorptionsspektren

Alle UV-Absorptionsspektren wurden in Dioxan aufgenommen. Die Verlängerung des konjugationsfähigen Systems durch die Einführung einer Vinylgruppe bewirkt eine bathochrome Verschiebung der Hauptbande um 27 m μ (I) bzw. 20 m μ (III).

I, II und IV zeigen in der Hauptbande die Andeutung einer Feinstruktur:

- I: Schulter bei 320 m μ , 350 m μ , λ_{\max} 332 m μ
 II: Schulter bei 350 m μ , 390 m μ , λ_{\max} 366 m μ
 III: Schulter bei 360 m μ , 395 m μ , λ_{\max} 375 m μ .

Bei III und IV tritt neben der Hauptbande (III: 343 m μ , IV: 375 m μ) noch ein zweites Absorptionsmaximum geringerer Intensität auf (III: 278 m μ , IV: 265 m μ). In diesem Bereich beobachteten A. T. BALABAN und Mitarb.³) bei biphenylsubstituierten Oxazolen ebenfalls eine Bande, die sie einem isolierten Elektronenübergang im Biphenylsystem zuschreiben.

Beschreibung der Versuche

1. Derivate der PPO

2-Phenyl-5-(4-methylphenyl)-oxazolyl-phosphoniumbromid: 3,7 g 2-Phenyl-5-(p-tolyl)-oxazol²) werden mit 2,77 g N-Bromsuccinimid in 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von 0,1 g Dibenzoylperoxid während 15 Minuten bromiert. Vom Succinimid filtriert man ab, wäscht die Lösung mit warmem Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abdampfen im Vakuum sind 4 g Brommethylverbindung erhältlich, die in 80 cm³ Dimethylformamid mit 5 g Triphenylphosphin in der Siedehitze umgesetzt werden. Nach 2 Stunden läßt sich das Salz mit Äther ausfällen. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus absolutem Alkohol/Äther oder durch Umkristallisieren aus Wasser. Man isoliert 6 g (67% d. Th., bezogen auf die Methylverbindung) schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 284–286°.

C₃₄H₂₇NOP]Br (576,5) ber.: Br 13,87; gef.: Br 14,27.

2-Phenyl-5-(4-vinylphenyl)-oxazol (I): 4 g des Phosphoniumsalzes bringt man in 50 cm³ absolutem Alkohol mit Formaldehyd durch Zugabe der äquivalenten Menge Li-äthylat zur Reaktion. Nach einer Stunde werden 50 cm³ Wasser zugefügt und der Ansatz mit Eis/Kochsalz gekühlt. Es lassen sich 1,3 g (75% d. Th.) feine gelbe Nadeln gewinnen, die durch Chromatographieren einer benzolischen Lösung an basischem Aluminiumoxid gereinigt werden. Aus Alkohol/Wasser kristallisieren weiße Nadeln vom Schmp. 65–66°.

²) P. T. FRANGOPOL, A. T. BALABAN u. Mitarb., Tetrahedron [London] **16**, 59 (1961).

³) A. T. BALABAN u. Mitarb., Tetrahedron [London] **19**, 169 (1963).

UV-Absorptionsmaximum: λ 332 m μ ($\log \epsilon = 4,54$), (Schulter bei 320 m μ und 350 m μ).

$C_{17}H_{13}NO$ (247,3) ber.: C 82,57; H 5,30; N 5,66;
gef.: C 82,66; H 5,68; N 6,05.

2-Phenyl-5-(4-vinylstilbenyl)-oxazol (II): 2,9 g Phosphoniumsalz werden mit 1 g 4-Vinylbenzaldehyd⁴⁾ nach WITTIG in absolutem Alkohol umgesetzt. Die Vinylverbindung fällt sofort aus. 0,5 g (28,5% d. Th.) feine gelbe Blättchen kann man isolieren, die in Xylol mit Jod isomerisiert werden. Die chromatographische Reinigung erfolgt in Toluol. Während der Schmelzpunktbestimmung tritt sofort Polymerisation ein. Die Substanz läßt sich aus Alkohol oder Benzol umlösen (feine gelbe Blättchen).

UV-Absorptionsmaximum: λ 366 m μ ($\log \epsilon = 4,83$), (Schulter bei 350 m μ und 390 m μ).

$C_{25}H_{16}NO$ (349,4) ber.: C 85,94; H 5,48; N 4,01;
gef.: C 85,99; H 5,82; N 4,16.

2-Phenyl-5-(4-formylphenyl)-oxazol: 1,5 g 2-Phenyl-5-(p-tolyl)-oxazol werden mit N-Bromsuccinimid bromiert und das Rohbromid mit einem doppelten Überschuß an Urotropin umgesetzt. Nach 2stündigem Sieden am Rückfluß saugt man das Salz ab, wäscht mit Äther und zersetzt in 60 cm³ 60proz. Eisessig. Der Aldehyd kristallisiert in gelblich-grünen Nadeln aus. Aus Benzin (60–70°) umgelöst, erhält man 1 g (63% d. Th.) hellgelbe Blättchen vom Schmp. 124–126°.

$C_{16}H_{11}NO_2$ (249,3) ber.: C 77,08; H 4,45; N 5,62;
gef.: C 76,84; H 4,57; N 5,84.

Oxim: Schmp. 232–233° (Nitromethan/Methanol 1:1)

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ (264,3) ber.: N 10,60; gef.: N 10,55.

2. Derivate des PBO

2-Biphenyl-5-(4-methylphenyl)-oxazolyl-triphenyl-phosphoniumbromid: 22 g 2-Biphenyl-5-(p-tolyl)-oxazol³⁾ werden in 250 cm³ Tetrachlorkohlenstoff mit 12,6 g N-Bromsuccinimid zur Reaktion gebracht. Nach 10–20 Minuten gibt man 200 cm³ Chloroform dazu, filtriert vom Succinimid ab und wäscht die Lösung mit Wasser. Die getrocknete Lösung wird im Vakuum bis zur Trockne eindampft und das Bromid (25 g) mit 30 g Triphenylphosphin während 6 Stunden in 120 cm³ Dimethylformamid umgesetzt. Mit Äther läßt sich das Salz abscheiden. Aus absolutem Alkohol/Äther können 30 g (64% d. Th.), Phosphoniumsalz vom Schmp. 261–263° erhalten werden.

$C_{40}H_{31}NOP]Br$ (652,6) ber.: Br 12,25; gef.: Br 12,66.

2-Biphenyl-5-(4-vinylphenyl)-oxazol (III): 6,5 g des Phosphoniumsalzes werden mit Formaldehyd nach WITTIG umgesetzt. 5 Minuten nach dem Basenzusatz beginnt das Vinylderivat auszufallen. Ein Zusatz von 50 cm³ Wasser und Abkühlen auf –15° vervollständigen die Abscheidung. Es lassen sich 2,8 g (87% d. Th.) gelbe Blättchen isolieren. Die chromatographische Reinigung erfolgt an basischem Aluminiumoxid in Benzol. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, erhält man 2,5 g weiße, stark fluoreszierende Blättchen vom Schmp. 165–166,5°.

UV-Absorptionsmaxima: λ 345 m μ ($\log \epsilon = 4,78$), λ 305 m μ ($\log \epsilon = 4,29$), λ 275 m μ ($\log \epsilon = 4,13$).

$C_{23}H_{17}NO$ (323,4) ber.: C 85,43; H 5,30; N 4,33;
gef.: C 85,35; H 5,44; N 4,69.

⁴⁾ W. G. DALE, L. STARR u. CH. W. STROBEL, J. org. Chemistry **26**, 2225 (1961).

2-Biphenyl-5-(4-vinylstilbenyl)oxazol (IV): 6,5 g des entsprechenden Phosphoniumsalzes und 1,5 g 4-Vinylbenzaldehyd läßt man in 50 cm³ absolutem Dimethylformamid unter Zusatz von Li-äthylatlösung reagieren. Man erhält 3,9 g (91% d. Th.) Oxazol (IV), die in 150 cm³ Xylol isomerisiert werden. Das aus der Xylollösung auskristallisierende Derivat wird aus dem gleichen Lösungsmittel oder aus Dimethylformamid umgelöst.

Eine weitere Reinigung ist nur durch Heißchromatographie (80°) einer Lösung des Oxazols in Xylol möglich. Danach erhält man gelbgrüne Blättchen, die bei der Schmelzpunktbestimmung polymerisieren.

UV-Absorptionsmaxima: λ 375 m μ ($\log \epsilon = 4,76$), λ 265 m μ ($\log \epsilon = 4,14$)
(Schulter bei 360 m μ und 395 m μ).

C₃₁H₂₃NO (425,5) ber.: C 87,50; H 5,45; N 3,29;
gef.: C 87,81; H 5,51; N 3,75.

2-Biphenyl-5-(4-formylphenyl)oxazol: 4,5 g 2-Biphenyl-5-(p-tolyl)-oxazol werden wie oben beschrieben mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff bromiert. Die Bildung des Urotropiniumsalzes erfolgt durch 2stündiges Erhitzen des Rohbromides mit 4 g Urotropin. Man zersetzt mit wäbrigem Eisessig; der Aldehyd fällt beim Abkühlen in gelben Blättchen aus und kann aus verdünntem Eisessig oder Alkohol umkristallisiert werden. Ausbeute 3,3 g (52% d. Th.), Schmp. 157—158,5°.

C₂₂H₁₅NO₂ (325,3) ber.: C 81,22; H 4,65; N 4,31;
gef.: C 80,88; H 4,76; N 4,34.

Oxim: Gelbe Nadeln vom Schmp. 216,5—218° (aus Nitromethan).

C₂₂H₁₆N₂O₂ (340,4) ber.: C 8,23; gef.: N 8,16.

Alle vinylsubstituierten Oxazolderivate wurden einer Mischpolymerisation zusammen mit Styrol und anderen Vinylaromaten unterworfen. Über Szintillationseigenschaften dieser Plaste wird an anderer Stelle berichtet.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1964.