

Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz,
D-65 Mainz, BRD und Sonderforschungsbereich 41,
Chemie und Physik der Makromoleküle, Sektion Mainz

Darstellung und Charakterisierung von einigen neuen Bis(1-phenylvinyl)-Verbindungen

Günter Lattermann^{*)} und Hartwig Höcker

(Eingangsdatum: 1. Februar 1974)

ZUSAMMENFASSUNG:

Einige neue Bis(1-phenylvinyl)-Verbindungen (**1b**, **c** und **2a–d**) wurden aus den entsprechenden Diacetylverbindungen und Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Ihre IR-, NMR- und Massenspektren werden diskutiert.

SUMMARY:

Some new bis(1-phenylvinyl) compounds (**1b**, **c** and **2a–d**) were prepared from the corresponding diacetyl compounds and phenyl magnesium bromide. Their IR, NMR and mass spectra are discussed.

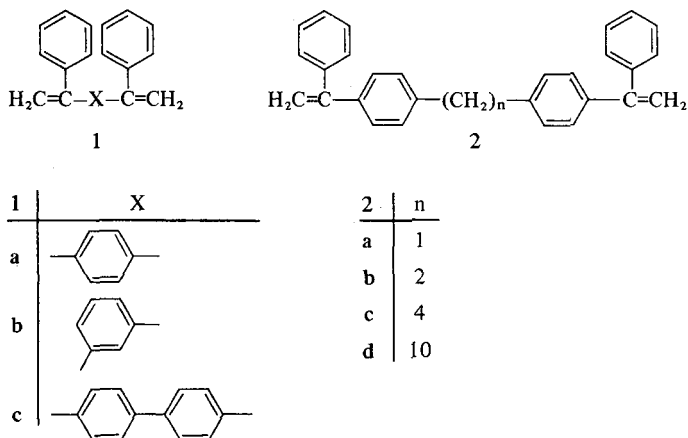
Einleitung

Divinylverbindungen des Typs **1** und **2** sind anionisch nicht homopolymerisierbar. Sie enthalten in ihrem Molekül zweimal die funktionelle Gruppe des 1,1-Diphenyläthylens und sollten wie dieses mit Elektronenüberträgern und Carbanionen reagieren^{1–3)}, jedoch in bifunktioneller Weise.

Für 1,4-Bis(1-phenylvinyl)benzol (**1a**) wurden Darstellung, Charakterisierung und Reaktion mit Elektronenüberträgern im Sinne einer neuen Polykombinationsreaktion schon früher beschrieben⁴⁾.

Hier soll über die Darstellung und Charakterisierung einiger neuer Substanzen berichtet werden, die durch ein anderes Mesomerieverhalten und durch einen größeren Abstand der funktionellen Gruppen im Molekül ein modifiziertes Verhalten in der Reaktion mit Elektronenüberträgern erwarten lassen.

^{*)} Teil der Dissertation, Universität Mainz 1974.



Folgende Verbindungen wurden dargestellt: 1,3-Bis(1-phenylvinyl)benzol (**1b**), 4,4'-Bis(1-phenylvinyl)biphenyl (**1c**), Bis[4-(1-phenylvinyl)phenyl]methan (**2a**), 1,2-Bis[4-(1-phenylvinyl)phenyl]äthan (**2b**), 1,4-Bis[4-(1-phenylvinyl)phenyl]butan (**2c**) und 1,10-Bis[4-(1-phenylvinyl)phenyl]decan (**2d**). Die Verbindung **1b** unterscheidet sich von dem früher dargestellten **1a** durch *m*-Substitution des mittelständigen Benzolringes und die dadurch erzielte Unterbrechung der Mesomerie. In Verbindung **1c** ist dagegen die Mesomerie durch Einbau der 4,4'-Biphenylen-Gruppe erhöht. In den Verbindungen **2a** bis **2d** wird die Mesomerie durch Methylengruppen zwischen den beiden mittelständigen Phenylengruppen unterbrochen, wobei mit zunehmender Zahl der Methylengruppen der Abstand der endständigen funktionellen Gruppen ansteigt.

Über die Umsetzung der hier dargestellten Diphenylvinylverbindungen mit Elektronenüberträgern wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet.

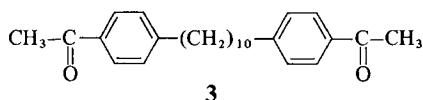
Darstellung der Verbindungen

Analog der Darstellung von **1a**⁴⁾ wurde das jeweilige Diketon $\text{H}_3\text{COC}-\text{X}-\text{COCH}_3$ im Molverhältnis 1 : 2 mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Das nach Hydrolyse entstandene Carbinol wurde durch Vakuumdestillation dehydratisiert. Aus der jeweiligen Hauptfraktion wurden die gewünschten Substanzen nach mehrmaligem Umkristallisieren rein erhalten. In einigen Fällen waren die erzielten Ausbeuten relativ gering. Dies lag in den Darstellungs- und Aufarbeitungsverfahren begründet. In allen Fällen mußte die Arbeitsweise gegenüber derjenigen für die Darstellung von **1a** abgewandelt werden,

um das Diketon mit der Grignard-Verbindung umsetzen zu können. So wurde bei der Darstellung der Grignard-Verbindung eine geringe Menge an Brom zugesetzt, um MgBr_2 zu bilden, das in den Grignard-Komplex eintreten kann und so seine Bildung sterisch erleichtert. Außerdem wurde die Reaktionstemperatur erhöht und die Konzentration der jeweiligen Diacetylverbindung erniedrigt. Bei der Darstellung sind es im wesentlichen zwei Faktoren, die die Ausbeute vermindern: erstens die erschwerte Bildung des sehr voluminösen bifunktionellen Grignardkomplexes und zweitens Nebenreaktionen, die bei der angewendeten höheren Reaktionstemperatur eintreten können. Bei der Aufarbeitung verringert die hohe Temperatur der Vakuumdestillation die Ausbeute zusätzlich, indem sich ein Teil der Substanz im Sumpf zersetzt.

Die verwendeten Diacetylverbindungen wurden, soweit sie nicht käuflich sind, durch Friedel-Crafts-Acetylierung aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten.

Hierbei wurde ein von *Korshak*⁵⁾ beschriebenes Verfahren in abgewandelter Form benutzt. Um eventuelle Nebenreaktionen an der aliphatischen Kette der betreffenden Diacetylverbindungen zu vermeiden⁶⁾, wurde als Lösungsmittel Dichloräthan verwendet, das stärker polar ist als der meist verwendete Schwefelkohlenstoff. 1,10-Bis(4-acetylphenyl)decan (**3**) wurde zum erstenmal dargestellt.



Die für die Darstellung der Diacetylverbindungen notwendigen α,ω -Diphenylalkane wurden, soweit sie nicht käuflich waren, durch Wurtz-Fittig-Synthese nach einer Vorschrift ähnlich wie sie von *Van Alphen*⁷⁾ und *Sirks*⁸⁾ angegeben wird, dargestellt.

Charakterisierung der dargestellten Verbindungen

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Bis(1-phenylvinyl) (BPV)-Verbindungen sind einander sehr ähnlich.

1b zeigt die Banden der *meta*-Substitution bei 805 und 700 cm⁻¹; die Banden der mono-Substitution und der Vinylidengruppe sind vergleichbar mit den Banden von **1a**⁴⁾. Die Spektren von **1c** und **1a** sind ebenfalls sehr ähnlich.

In den Spektren der übrigen BPV-Verbindungen **2a–d** treten zusätzlich die Banden der Methylengruppen auf: im Bereich zwischen 2930 und 2860 cm⁻¹ die CH-Valenzschwingungen und im Bereich zwischen 1465 und 1455 cm⁻¹ die CH₂-Deformationsschwingungen. Mit steigender Zahl an CH₂-Gruppen wächst die Intensität dieser Banden.

Das IR-Spektrum von **3** ist denen der übrigen Diacetylverbindungen sehr ähnlich, wobei es im Vergleich die stärksten Banden für die Methylengruppen aufweist; sie liegen bei 2925 und 2852 cm⁻¹ für die CH-Valenzschwingungen, bei 1468 cm⁻¹ für die CH₂-Deformationsschwingungen und bei 725 cm⁻¹ für die CH₂-Rocking-Schwingungen. Die Banden der Carbonyl-Absorption befinden sich bei 1675 und 1272 cm⁻¹, die der Methylgruppe bei 2925, 2852 und 1365 cm⁻¹.

NMR-Spektren

Die Protonenresonanzen der BPV-Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Aus ihr wird ersichtlich, daß die Verschiebungen der Protonen des monosubstituierten Benzolrings, mit Ausnahme von **1c**, bei dem Wert des reinen Benzols ($\tau = 2,73$ ppm) liegen. Bei **1c** bewirkt der zusätzliche Benzolring die Verschiebung nach tieferem Feld. Die Resonanzen des disubstituierten Benzolrings zeigen bei **1b** keine Verschiebung nach höherem Feld, wie dies bei **1a** der Fall war⁴⁾. Das AB₂M-System von **1b** ergibt lediglich eine entsprechende Peakverbreiterung. Die Protonen der *para*-substituierten Benzolkerne in **1c** sind durch jeweils einen elektrophilen Phenylsubstituenten merklich zu tieferem Feld hin verschoben. Die Unterschiedlichkeit der *p*-Substituenten ergibt das Multiplett eines AA'BB'-Systems. Für **2a–d** bewirken die nucleophileren Alkylreste eine Verschiebung zu höherem Feld; auch hier bewirkt die Unterschiedlichkeit der *p*-Substituenten ein AA'BB'-System mit allerdings etwas geringerer Aufspaltung. Die chemische Verschiebung der Vinylidenprotonen zeigt, daß die verschiedenen Substituenten des einen Benzolkerns keinen großen Einfluß mehr ausüben; lediglich der weitere Benzolkern in **1c** bewirkt eine Verschiebung nach tieferem Feld und damit verbunden eine verstärkte Aufspaltung des AB-Systems. Die Werte für die Resonanzen der verschiedenen Methylengruppen liegen bei umso höherem

Tab. 1. Protonenresonanzen der Bis(1-phenylvinyl)-Verbindungen. 60 MHz; Lösungsmittel: CCl₄; innerer Standard: TMS

Verbindung	Monosubst. Kern τ in ppm	Di-subst. Kern τ in ppm	Vinyliden τ in ppm	α -Methylen τ in ppm	β -Methylen τ in ppm	Methylen τ in ppm
1a ^{b)}	2,73	s	4,60	s	—	—
1b	2,73	s	4,60	s	—	—
1c ^{e)}	2,68	s	4,51	q	—	—
2a	2,75	s	4,65	s	6,05	—
2b ^{e)}	2,73	s	4,60	s	7,07	—
2c	2,73	s	4,64	s	7,38	quint.
2d	2,71	s	4,63	s	7,41	quint.
					8,33	8,71
					8,45	m

^{a)} M = Multiplizität; s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, quint. = Quintett, m = Multipllett.

^{b)} cf. 4).

^{e)} Lösungsmittel: CCl₄.

Feld, je weiter sie von den Benzolkernen entfernt sind. So sind auch z. B. die Methylenprotonen in α -Stellung zu umso höherem Feld hin verschoben, je größer die Anzahl der benachbarten Methylengruppen ist.

Im NMR-Spektrum von **3** findet man für die aromatischen Protonen ein AA'BB'-System mit dem Zentrum bei $\tau = 2,55$ ppm, wobei die relative chemische Verschiebung zwischen den einzelnen Phenylprotonen, bedingt durch die größere Unterschiedlichkeit der Substituenten deutlich stärker ist als bei den BPV-Verbindungen. Die Methylprotonen treten bei $\tau = 7,54$ ppm in Resonanz. Die Methylenprotonen in α -Stellung zum Benzolkern zeigen ein Triplet bei $\tau = 7,38$ ppm, in β -Stellung ein Quintett bei $\tau = 8,41$ ppm, das überlagert wird vom Signal für die restlichen Protonen bei 8,74 ppm.

Die Verhältnisse der durch Integration erhaltenen Linienintensitäten stimmen gut mit den berechneten Protonenverhältnissen überein.

Schmelzpunkt

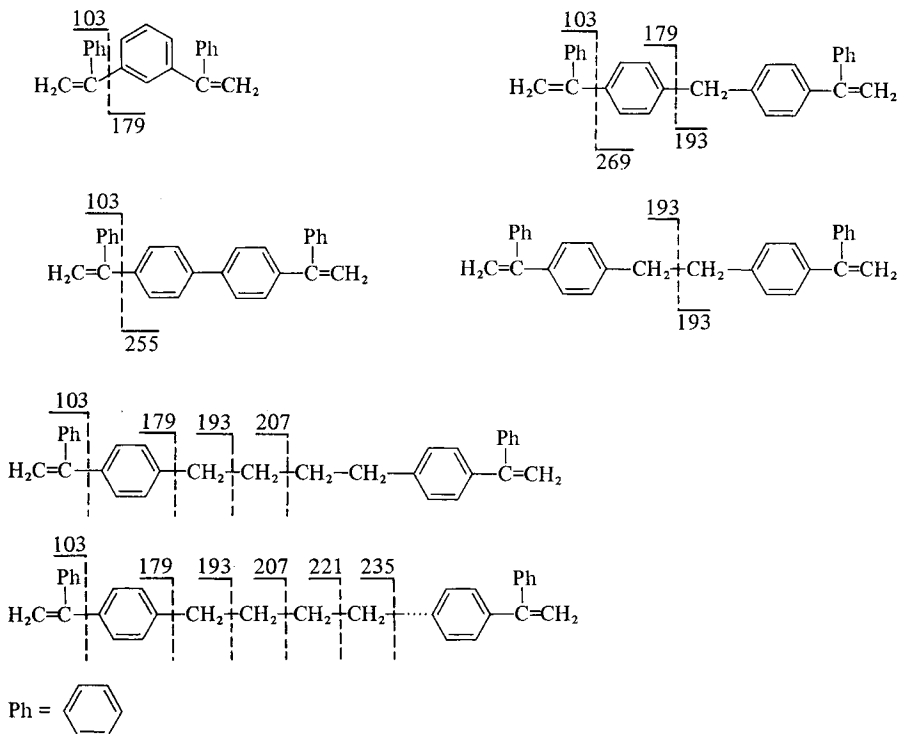
1b ist eine ölige Flüssigkeit. Im Vergleich hierzu hat **1a** einen Schmelzpunkt von 137°C. Dies steht in Übereinstimmung mit der Regel, daß bei den disubstituierten Benzolen die Schmelzpunkte stets in der Reihe $p > o > m$ abnehmen⁹⁾. Die Schmelzpunkte der BPV-Verbindungen vom Typ **2** nehmen im untersuchten Bereich mit wachsender Methylenkette ab, wobei auch hier das bekannte Alternieren der Schmelzpunkte in den homologen Reihen aliphatischer Verbindungen auftritt: für eine gerade Zahl von Methylengruppen ist der Schmelzpunkt jeweils höher als für eine ungerade Zahl (Tab. 4). Das gleiche gilt auch für die jeweiligen Diacetylverbindungen (Tab. 2).

Massenspektren

In den bei einer Beschleunigungsspannung von 18 eV aufgenommenen Massenspektren der dargestellten Substanzen tritt der jeweilige Molekülpeak mit relativ hoher Intensität auf; bei **1c**, **2a** und **2c** ist er sogar der jeweils stärkste aller vorhandenen Peaks. Dies läßt auf eine große Stabilität der Moleküle schließen.

Neben den folgenden Fragmenten, die durch einfache Spaltreaktionen entstehen, treten auch noch solche auf, die aus verschiedenen Umlagerungsreaktionen stammen.

Darstellung und Charakterisierung einiger Bis(1-phenylvinyl)-Verbindungen



Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte: 1,4-Dibrombutan und 1,10-Dibromdecan (von Merck-Schuchardt, München) wurden in Substanz bzw. als ätherische Lösung im Schütteltrichter mit wenig Wasser gewaschen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren und ggf. nach dem Abziehen des Äthers wurde unter Zugabe einiger Körnchen Kaliumbromid über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert und die Hauptfraktion bei möglichst tiefer Temp. aufbewahrt.

Acetylchlorid und Dichloräthan wurden über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

Aluminiumchlorid wurde im Mörser möglichst fein zerstoßen, bevor es eingesetzt wurde.

Diphenylmethan (von Merck-Schuchardt, München), Dibenzyl (von Aldrich-Janssen, Düsseldorf) und *p*-Diacetyldiphenyl (von K & K Laboratories Serva, Heidelberg) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die übrigen Lösungsmittel und Ausgangssubstanzen wurden wie früher beschrieben gereinigt⁴⁾.

1,4-Diphenylbutan (DPB) und 1,10-Diphenyldecan (DPD) wurden in ähnlicher Weise wie von Van Alphen⁷⁾ und Sirks⁸⁾ angegeben dargestellt. Die Wurtz-Fittig-Reaktion wurde unter Stickstoff ausgeführt. Bei Beginn des Zutropfens der Halogenverbindungen wurde kurz erwärmt und dann während der gesamten Eintropfzeit mit Eiswasser gekühlt. Nach dem Ende des Eintropfens wurde 2 h auf dem Wasserbad erhitzt.

Tab. 2. Darstellung der Diacetylverbindungen

Bis(4-acetylphenyl)-	Diphenyl- verbindung	Substanzmenge in mol Acetyl- chlorid	AlCl_3	Menge Lösungsmittel in cm^3	Schmp. in $^\circ\text{C}$ (Lösungsm. zur Umkristallisation)	% Ausb.
-methan	0,475	2,55	3,08	400	95,5 (Petroläther vom Sdp. 80–100 $^\circ\text{C}$ /Ätha- nol 3:2)	84
-äthan (1,2)	0,275	1,48	1,80	230	163,5 (Aceton)	30
-butan (1,4)	0,143	0,77	0,94	120	109,0 (Aceton)	79
-decan (1,10)	0,060	0,32	0,39	50	85,5 (Methanol/ Aceton 1:1)	77

Tab. 3. Darstellung des Phenylmagnesiumbromids (unter Zusatz von jeweils 1 cm^3 Brom) und der Bis(1-phenylvinyl)-Verbindungen

Bis(1-phenylvinyl)- Verbindung	Magnesium	Substanzmenge in mmol		Diacetylverbdg.	Menge THF in cm^3		% Ausb. ^{a)}
		Brombenzol	Diacetylverbdg.	1. Volumen	2. Volumen	Gesamt	
1b	165	150	62	23	150	450	34
1c	152	160	60	15	250	1000	37 ^{b)}
2a	218	200	100	30	200	750	35
2b	165	150	60	23	150	750	59
2c	218	200	80	30	200	750	40
2d	115	100	40	15	100	400	25

^{a)} Nach Umkristallisation aus Methanol/Aceton (1:1).^{b)} Nach Umkristallisation aus Toluol/Aceton (1:1).

Tab. 4. Charakterisierung der Bis(1-phenylvinyl)-Verbindungen

Bis(1-phenylvinyl)- Verbindung	Sdp. _{0,1} in °C	Schmp. in °C	Summen- formel	Molekular- gewicht	C Ber.	C Gef.	H Ber.	H Gef.
1b	180	—	C ₂₂ H ₁₈	282,4	93,58	93,42	6,42	6,32
1c	272	186,5	C ₂₈ H ₂₂	358,5	93,81	94,04	6,19	6,26
2a	260	103	C ₂₉ H ₂₄	372,5	93,51	93,49	6,49	6,41
2b	260	116,5	C ₃₀ H ₂₆	386,5	93,22	93,34	6,78	6,89
2c	264	90,5	C ₃₂ H ₃₀	414,6	92,71	92,68	7,29	7,28
2d	280	69,5	C ₃₈ H ₄₂	498,7	91,51	91,51	8,49	8,55

DPB: Schmp. 52°C (Äthanol), Ausb.: 59% (Reinsubstanz); DPD: Wurde durch zweimalige Fraktionierung in einer Barchit-Apparatur (Firma Normag) unter Stickstoff erhalten. Sdp._{0,06} 152°–154°C (viskose, farblose Flüssigkeit). Ausb.: 30% (Reinsubstanz).

Darstellung der Diacetylverbindungen: Bis(4-acetylphenyl)methan, 1,2-Bis(4-acetylphenyl)äthan, 1,4-Bis(4-acetylphenyl)butan und 1,10-Bis(4-acetylphenyl)decan wurden ähnlich einer Vorschrift von Korshak⁵⁾ dargestellt. Die Konzentrationsverhältnisse und die Ergebnisse sind Tab. 2 zu entnehmen.

Die Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt. Beim Ausschütteln der vereinigten organischen Phasen mit Natronlauge und anschließend mit Wasser ist darauf zu achten, daß die organische Phase genügend Benzol enthält, damit sie sich besser oberhalb der wäßrigen Phase absetzen kann. Die Rohsubstanzen wurden, eventuell unter Aufkochen mit Aktivkohle, umkristallisiert. **3** wurde zum erstenmal dargestellt:

C ₂₆ H ₃₄ O ₂ (378,53)	Ber.	C 82,49	H 9,05
	Gef.	C 82,35	H 8,83

Darstellung der Bis(1-phenylvinyl)-Verbindungen: Sie erfolgte analog wie für **1a** beschrieben⁴⁾. Bei der Darstellung des Phenylmagnesiumbromids wurde dem Ansatz zusätzlich 1cm³ Brom zugefügt. Die Reaktion der Diacetyl- mit der Grignard-Verbindung wurde bei Raumtemp. ausgeführt.

Die Fraktionierung der Reaktionsprodukte geschah in einer Barchitapparatur (Fa. Normag).

Die Mengenverhältnisse der Ausbeuten sind in Tab. 3 angegeben.

In Tab. 4 sind die Siedepunkte, Schmelzpunkte und Elementaranalysen zusammengestellt.

Das flüssige **1b** wurde bei tiefer Temp. unter Stickstoff aufbewahrt.

Herrn Prof. Dr. W. Kern danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

¹⁾ G. Spach, H. Monteiro, M. Levy, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc. **58**, 1809 (1962)

²⁾ M. Matsuda, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **288**, 212 (1965)

³⁾ E. Ureta, J. Smid, M. Szwarc, J. Polymer Sci., Part A-1, **4**, 2219 (1966)

⁴⁾ H. Höcker, G. Lattermann, Makromol. Chem. **158**, 191 (1972)

⁵⁾ V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. M. Sladkov, V. E. Sheina, L. K. Luneva, Vysokomol. Soedin **1**, 1765 (1959)

⁶⁾ "Friedel-Crafts and Related Reactions", Hrsg. G. A. Olah, Interscience Publ., New York 1964, Bd. 3, Teil 1, S. 9, 43

⁷⁾ J. Van Alphen, Rec. Trav. Chim. **59**, 580 (1940)

⁸⁾ J. F. Sirks, Rec. Trav. Chim. **62**, 193 (1943)

⁹⁾ A. C. Holler, J. Org. Chem. **13**, 70 (1948)

¹⁰⁾ G. Sloan, W. Vaughan, J. Org. Chem. **22**, 750 (1957)