

107. H. Ley und F. Rinke: Zur Kenntnis des Äthylen-Chromophors.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 19. Januar 1923.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten¹⁾ über den »Hypsochrom-Effekt«, den gewisse Gruppen wie Methyl- (und Alkoxy-) bei ungesättigten Verbindungen mit den Gruppierungen:



auslösen, wird über weitere absorptiometrische Beobachtungen im Gebiete des Styrols und Stilbens berichtet, die außer der optischen Wirkung des Methyls noch diejenige des Phenyls und Halogens (Chlor) berücksichtigen.

1. Bei Einführung eines Methyls in die α -Stellung des Stilbens findet Abnahme der selektiven Absorption statt (Verringerung der Extinktion im Gebiete maximaler Absorption), gleichzeitig wird die anfängliche kontinuierliche Absorption nach kürzeren Wellen verschoben. Die Einführung einer zweiten Methylgruppe verstärkt diesen Effekt derartig, daß im α,β -Dimethyl-stilben, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(CH}_3\text{):C(CH}_3\text{).C}_6\text{H}_5$, von der selektiven Absorption nur noch eine Andeutung übrig geblieben ist; auch die Absorption bei höheren Schichtdicken zeigt sich (s. Fig. 1) nach größeren Frequenzen verschoben. Wesentlich anders ist der optische Effekt einer Methylgruppe im aromatischen Kern: die Schwingungskurve des *p*-Methylstilbens erscheint gegenüber der der Grundsubstanz beträchtlich nach längeren Wellen verschoben, was dem normalen optischen Effekt des Methyls im Benzolkern entspricht. Die Rotverschiebung ist besonders bei höheren Schichtdicken bzw. Konzentrationen deutlich²⁾. Das nach Anschütz³⁾ aus Zimtsäure-*p*-kresylester dargestellte Präparat von *p*-Methylstilben zeigt durchweg schöne blaue Fluoreszenz, die aber der reinen Verbindung nicht eigentümlich ist⁴⁾.

Zur besseren Orientierung sind die Schwingungszahlen der vier untersuchten Stilbene in 0.01-mol. alkoholischer Lösung bei einigen Schichtdicken (d mm) angegeben:

d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(CH}_3\text{):CH.C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(CH}_3\text{):C(CH}_3\text{).C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.C}_6\text{H}_4\text{.CH}_3$
10	2980	3065	3100	—
4	3000	3100	3210	2900
2	3020	3115	3340	2945
1	3085	3150	3540	2960

Die vom α,β -Dimethylstilben sich ableitende gesättigte Verbindung, das schon längst bekannte β,γ -Diphenyl-*n*-butan (I), absorbiert wesentlich schwächer und (s. Fig. 1) dem Dibenzyl ähnlich. Mit dem

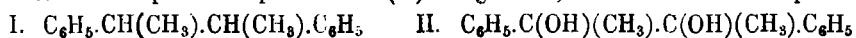
¹⁾ B. 50, 243 [1917]; 51, 1808 [1918]; Z. wiss. Phot. 18, 177 [1918]; vergl. auch B. 54, 363 [1921].

²⁾ Die Messungen bei höheren Konzentrationen bedürfen noch einer Nachprüfung und wurden deshalb bei der Schwingungskurve nicht verwertet.

³⁾ diese B. 18, 1945 [1885].

⁴⁾ Über diese Beobachtungen wird Hr. Goebel demnächst berichten.

β, γ -Diphenyl-butan (I) wurde schließlich das in anderer Richtung untersuchte Acetophenon-pinakon (II) verglichen; auch dessen Absorptions-

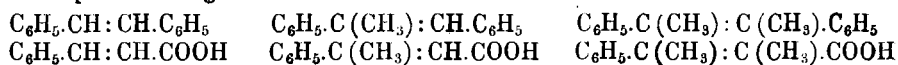


kurve zeigt mit der des β, γ -Diphenyl-butans bzw. Dibenzyls große Ähnlichkeit; bei II haben wir im Gegensatz zu I nur ein Band (bei etwa 3780) beobachtet, charakteristisch für das Pinakon ist die etwas größere Durchlässigkeit im Vergleich zum Kohlenwasserstoff:

$d =$	5 (0.1-mol. alkohol. Lösung)	3	1 mm
β, γ -Diphenyl-butan	3655	3680	3701
Acetophenon-pinakon	3670	3690	3721

Diese Beobachtung zeigt erneut den geringen optischen Effekt einer Hydroxylgruppe in der Seitenkette⁵⁾.

2. Es wurde früher⁶⁾ auf die spektrale Ähnlichkeit zwischen Stilben und Zimtsäure hingewiesen; diese zeigt sich in ganz auffälliger Weise auch darin, daß sich der hypsochrome Einfluß der Methylene in der Stilben- und Zimtsäure-Reihe in völlig analoger Weise äußert, wie die Kurven der Fig. 2 erkennen lassen; dabei ist zu erinnern, daß die Grenzabsorptionen für α - und β -Methyl-zimtsäure wenig von einander verschieden sind⁶⁾. Der optische Vergleich der beiden Reihen:



ergibt Folgendes: die Einführung des ersten Methyls verschiebt die kontinuierliche Absorption in großen Schichtdecken nach Ultraviolett, die selektive Absorption bleibt bestehen, ist aber im Vergleich zu den Grundstoffen ($C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$) schwächer; werden beide Wasserstoffatome durch Methylene ersetzt, so bleibt in beiden Fällen von der selektiven Absorption nur eine Andeutung bestehen. Zweifellos entspricht dieser auffälligen spektralen Änderung auch eine feinere Änderung der Konstitution, auf die noch einzugehen sein wird. Wie im anderen Zusammenhang noch dargetan wird, ist die Reindarstellung des α, β -Dimethyl-stilbens mit einigen Schwierigkeiten verbunden, so daß wir anfänglich glaubten, die für dasselbe gefundene Absorptionskurve nur unter größter Reserve geben zu sollen. Diese Zweifel wurden zerstreut durch den bei der Dimethyl-zimtsäure gemachten analogen Befund.

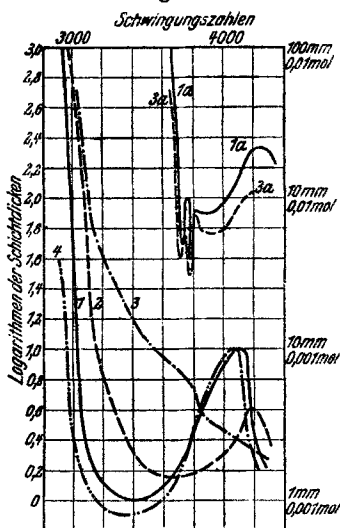
3. Optischer Effekt des Halogens: Die Spektren⁷⁾ des Fluor- und Chlor-benzols zeigten, daß die beiden Halogene in direkter Verknüpfung mit dem Benzolkern optisch wenig wirksam sind und in ihren bathochromen Wirkungen den Methylen nahe stehen (bei Brom und Jod machen sich schon stärkere Einflüsse bemerkbar). Der optische Effekt des Chlors im Styrol läßt sich (s. Fig. 3) etwa folgendermaßen charakterisieren, in α -Stellung ($C_6H_5 \cdot C(Cl) : CH_2$) schwache hypsochrome Wir-

⁵⁾ vergl. Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 70, 57. — Bielecki und V. Henri, B. 46, 2596 [1913]. — Ley, Z. wiss. Phot. 18, 177.

⁶⁾ Z. wiss. Phot. 18, 180.

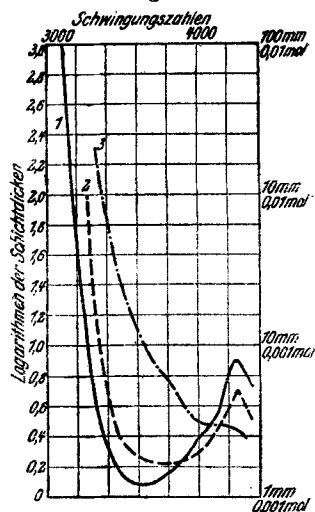
⁷⁾ Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 1.

Fig. 1.



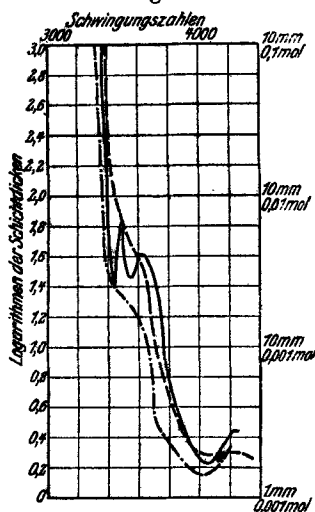
- 1 — Stilben
 2 — α -Methyl-stilben
 3 — α, β -Dimethyl-stilben
 4 — p -Methyl-stilben
 1a — Dibenzyl
 3a — β, γ -Diphenyl-butan
 sämtlich in Alkohol.

Fig. 2.



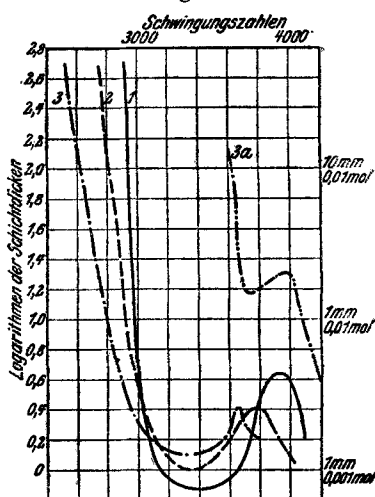
- 1 — Zimtsäure
 2 — α -Methyl-zimtsäure
 3 — α, β -Dimethyl-zimtsäure
 sämtlich in Alkohol.

Fig. 3.



- 1 — Styrol
 2 — α -Chlor-styrol
 3 — β - " " } in Alkohol

Fig. 4.



- 1 — Stilben
 2 — α -Phenyl-stilben
 3 — Tetraphenyl-äthylen
 3a — " " -äthan
 sämtlich in CHCl_3 .

kung, in β -Stellung hingegen Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen. Ein Vergleich der Absorptionskurven der Chlor-styrole mit den früher⁸⁾ publizierten Kurven der methylierten Verbindungen zeigt eine sehr bemerkenswerte Ähnlichkeit in den optischen Wirkungen dieser beiden Substituenten; β -Methyl- und β -Chlor-styrol unterscheiden sich durch das schmale Band bei 3420, das der chlorierten Verbindung fehlt; schließlich ist noch die optische Ähnlichkeit zwischen den Chlor- und Alkoxy-styrolen⁹⁾ zu erwähnen. In allen Fällen wirken die sonst z.T. wenig vergleichbaren Gruppen: Cl, CH₃, OC₂H₅ insofern gleichartig, als in α -Stellung des Styrols sämtlichen Gruppen eine deutlich hypsochrome Wirkung eigen ist.

Im Anschluß an die Styrole wurde noch α -Chlor-stilben, C₆H₅.CCl:CH.C₆H₅, absorptiometrisch gemessen; die Kurve dieses Stoffes, auf deren Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet werden soll, gleicht der des Stilbens selbst, mit dem Unterschiede, daß das Band weniger tief und ein wenig (ca. 30 Einheiten) nach Ultraviolett verschoben ist.

Wird hingegen das Halogen in die *para*-Stellung des Benzolkernes eingeführt, so äußert es — wie nach dem Beispiel des *p*-Methylstilbens zu erwarten — eine deutlich bathochrome Wirkung: die Kurve des *p*-Chlor-stilbens, C₆H₅.CH:CH.C₆H₄.Cl, erscheint gegenüber derjenigen des Stilbens nach längeren Wellen verschoben bei kaum veränderter Tiefe des Bandes.

4. Optischer Effekt der Phenylgruppen: Die bisher untersuchten Gruppen sind optisch dadurch gekennzeichnet, daß ihre Eigenschwingungen im äußersten Ultraviolett liegen. Anders verhält sich, wie aus früheren Beobachtungen zu schließen ist, das Phenyl; wir haben jene Messungen durch Untersuchung des Tetraphenyl-äthylens vervollständigt, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol in chloroformischer Lösung untersucht werden mußte. Fig. 4 gibt eine Übersicht über die Absorptionsverhältnisse der phenylierten Stilbene: in der Reihenfolge: C₆H₅.CH:CH.C₆H₅ \rightarrow C₆H₅.C(C₆H₅):CH.C₆H₅ \rightarrow C₆H₅.C(C₆H₅):C(C₆H₅).C₆H₅ wird im Gebiet großer Schichtdicken bzw. hoher Konzentrationen die Absorption fortlaufend nach rot verschoben, im Gebiete geringster Durchlässigkeit (zwischen 3200 und 3600) nimmt die Absorption ab; die Extinktionskoeffizienten werden hier mit steigender Phenylzahl kleiner, gleichzeitig wird der Kopf der Bande schwach nach längeren Wellen verschoben.

5. Mit wenigen Worten sollen an dieser Stelle die Beziehungen zwischen Absorptions- und Refraktionswerten berührt werden, soweit letztere für die hier behandelten Stoffe vorliegen; am deutlichsten gestalten sich die Verhältnisse bei den α -substituierten Styrolen: im Vergleich zum Styrol selbst weisen nach Messungen von v. Auwers und Eisenlohr¹⁰⁾ α -Chlor- und α -Methyl-styrol beträchtlich kleinere Werte der spezifischen Exaltation auf, die nicht wesentlich verschieden sind von den Werten der α -Alkoxy-styrole, absorptiometrisch ähneln sich diese drei Verbindungen, wie schon hervorgehoben wurde, sehr. Weniger übersichtlich erweisen sich die Beziehungen in der β -Reihe: β -Chlor- und β -Methyl-styrol, die sich absorptiometrisch ungefähr übereinstimmend ver-

⁸⁾ Z. wiss. Phot. 18, 178. ⁹⁾ B: 51, 1810 [1918].

¹⁰⁾ B. 43, 806 [1910]. — v. Auwers, B. 45, 2781 [1912].

halten, kommt etwa der gleiche Exaltationswert zu wie der Grundsubstanz, β -Methyl-styrol fällt anscheinend aus dieser Reihe heraus, indem der beträchtlichen Anomalie in Refraktion anscheinend keine absorptiometrische Besonderheit entspricht, doch kann hierüber wohl erst eine genaue photometrische Messung der Absorption endgültigen Aufschluß bringen.

α -Verbindungen	$E \Sigma_{\alpha}$	β -Verbindungen	$E \Sigma_{\alpha}$
$C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH_2$	0.62	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$	1.09
$C_6H_5 \cdot C(Cl):CH_2$	0.53	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot Cl$	0.95
$C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5):CH_2$	0.74	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot OC_2H_5$	1.66
$C_6H_5 \cdot CH:CH_2, E \Sigma_{\alpha}: 1.10.$			

6. Im Anschluß an frühere Beobachtungen¹¹⁾ haben wir auch beim α, β -Dimethyl-stilben die Komplexbildung mit 1.3.5-Trinitrobenzol untersucht und gefunden, daß dieser Komplex in chloroformischer Lösung wesentlich schwächer farbig ist als der entsprechende mit Methylstilben. Die subjektiven Beobachtungen ergaben zunächst folgendes:

Trinitro-benzol 0.02-mol. + Stilben 0.04-mol.: intensiv gelb,
 » 0.02-mol. + α -Methyl-stilben 0.04-mol.: gelb,
 » 0.02-mol. + α, β -Dimethyl-stilben 0.04-mol.: schwach gelb.

Die Messung des Extinktionskoeffizienten ϵ mit blauem Quecksilberlicht ($\lambda = 0.436 \mu$) lieferte folgendes Resultat:

	Mole pro Liter		Mole pro Liter	ϵ
1. Trinitro-benzol . . .	0.02	Stilben	0.02	0.27 ¹²⁾
2. Trinitro-benzol . . .	0.02	α -Methyl-stilben	0.02	0.099
3. Trinitro-benzol . . .	0.02	α, β -Dimethyl-stilben . .	0.04	0.038

Trotz der höheren Konzentration an Dimethyl-stilben und der dadurch bewirkten Verringerung der Komplex-Dissoziation ist die Farbintensität des Komplexes wesentlich schwächer als die bei Monomethyl-stilben.

Auch in der Reihe der phenylierten Stilbene nimmt mit Zunahme der Substituenten die Farbe beträchtlich ab:

1. Trinitro-benzol 0.02-mol. + Stilben 0.02-mol.: intensiv gelb,
 2. » 0.02-mol. + α -Phenyl-stilben 0.02-mol.: gelb,
 3. » 0.02-mol. + Tetraphenyl-äthylen 0.02-mol.: sehr schwach gelb,
 4. » 0.02-mol. + Tetraphenyl-äthan 0.02-mol.: farblos.

Bei Tetraphenyl-äthylen ist der Farbeffekt äußerst schwach, immerhin aber noch deutlich wahrnehmbar im Vergleich zum Tetraphenyl-äthan.

Es ist noch erwähnenswert, daß Tetraphenyl-äthylen gegenüber Brom indifferent ist, daß hier somit die geringe Tendenz zur Halogeh-Addition der geringen Farbigkeit (und wahrscheinlich dem sehr weitgehenden Zerfall) des Trinitro-benzol-Komplexes parallel geht; offenbar hängt dieses Verhalten mit einer Änderung im Sättigungscharakter der Äthylengruppe

¹¹⁾ B. 50, 246 [1917].

¹²⁾ d. h. eine chloroformische Lösung, die aus einem Gemisch gleicher Volumenteile 0.04-mol. Trinitro-benzol und 0.04-mol. Stilben erhalten war.

oder richtiger des konjugierten Systems $C_6H_5 \cdot C:C \cdot C_6H_5$ ¹³⁾ zusammen. Im Gegensatz zum Diphenylstilben addiert Dimethylstilben glatt Brom unter Bildung eines Dibromids. Ob in der Reihe: $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot C_6H_5$ Unterschiede im Sättigungszustande vorhanden sind, läßt sich durch die relativ rohe Beobachtung der Halogen-Addition nicht entscheiden¹⁴⁾, das Verhalten bei der Komplexbildung spricht aber dafür.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des α, β -Dimethylstilbens aus Methyl-desoxybenzoin und Benzylmagnesiumchlorid wird nach Abschluß anderer Versuche näher beschrieben. Zur Darstellung der anderen Verbindungen ist noch Folgendes zu bemerken:

1. β, γ -Diphenylbutan, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$: 13 g [α -Bromäthyl]-benzol¹⁵⁾ in 50 ccm absol. Äther gelöst, wurden mit 2 g Magnesiumspänen in Reaktion gebracht; dieselbe verläuft bald äußerst lebhaft, so daß gekühlt werden muß. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und das Produkt in der üblichen Weise aufgearbeitet; es resultiert schließlich ein farbloses Öl, aus dem sich der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 123–124° ausscheidet, der aus Alkohol umkristallisiert wird. Die Hauptmenge bleibt ölig und destilliert bei 25 mm zwischen 162 und 164°. Ob hier ein Isomeres des festen Kohlenwasserstoffs vorliegt — worauf die Analyse hier weist — (etwa *rac.* oder *meso*-Diphenylbutan) müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Tetraphenyläthylen wurde nach der ausgezeichneten Methode von Finkelstein¹⁶⁾ aus Benzophenonchlorid und Natriumjodid-Aceton dargestellt; Schmp. 221° und aus diesem Tetraphenyläthan durch Reduktion mit Natrium in Amylalkohol erhalten, indem je 3 g Äthylen-Derivat in Amylalkohol gelöst und in die siedende Lösung nach und nach 3 g Natrium in kleinen Anteilen eingetragen werden; das Rohprodukt wurde 3-mal aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 209°.

α -Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot CCl:CH_2$, erhielten wir nach den Angaben von v. Auwers¹⁷⁾. Da für unsere Zwecke ein besonders reines Präparat nötig war, wurde das Rohprodukt 5-mal im Vakuum fraktioniert. Bei verschiedenen Präparaten wurden folgende Siedepunkte beobachtet: 83° (23 mm), 85–85.5° (22.5 mm), 73–74° (15 mm), nach v. Auwers 83.5–84° (23 mm) und 86–88° (22 mm). Die Dichte wurde bei zwei Präparaten zu d_4^{20} 1.0975 und 1.0916 ermittelt (nach v. Auwers d_4^{20} 1.100 und 1.102). Das leichter rein zu erhaltende β -Chlorstyrol, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot Cl$, bereiteten wir nach den Angaben von Biltz¹⁸⁾ 19).

¹³⁾ dem auch, wie früher betont wurde, (diese B. 51, 1817 [1918]) die Selektivabsorption in dem hier untersuchten Ultraviolett zugeschrieben wird. Wenn diese Untersuchungen als Beiträge zur Kenntnis des Äthylen-Chromophors bezeichnet werden, so ist das im Sinne eines zusammengesetzten Chromophors zu verstehen.

¹⁴⁾ Es hat ein Interesse, die Lage des Gleichgewichtes, $C_6H_5 \cdot C(R):C(R) \cdot C_6H_5 + Br_2 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C(R)(Br) \cdot C(R)(Br) \cdot C_6H_5$ zu untersuchen; s. hierzu die Arbeiten H. Bauers, B. 37, 3317 [1904].

¹⁵⁾ nach Holmberg, B. 45, 1001 [1912] oder einfacher nach Schramm, B. 18, 352* [1885] (vergl. Anschütz, A. 235, 328) dargestellt.

¹⁶⁾ B. 43, 1532 [1910].

¹⁷⁾ B. 45, 2799 [1912].

¹⁸⁾ A. 296, 266.

¹⁹⁾ Anm. bei der Korr.: Nach neuen Beobachtungen des Hrn. Goebel absorbierte ein besonders reines Präparat von α, β -Dimethylstilben noch schwächer als in Fig. 1 verzeichnet.