

121. Conrad Weygand und Theo Siebenmark *): Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie, V. Mitteil. **): Über Molekülverbindungen von Äthylen-Stereoisomeren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. Juni 1940.)

Über die Bildung von Molekülverbindungen (M.V.) bei Äthylen-Stereoisomeren ist fast nichts bekannt. Die Frage ist u. a. deshalb von Bedeutung, weil hier die beiden bei der M.V.-Bildung überhaupt wirksamen Einflüsse, der energetische und der morphologische, im engeren Sinne der sterische, in besonders deutlicher Weise miteinander konkurrieren müssen.

Vom energetischen Gesichtspunkt aus sollte man erwarten, daß die energiereicheren Formen die größere Neigung zur Absättigung des molekularen Restaffinitätsfeldes besäßen. Vom morphologischen aus ist die Antwort ungewiß, jedenfalls aber davon abhängig, ob die energiereichere Form, wie gewöhnlich, die *cis*-Konfiguration besitzt oder nicht. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurden substituierte Stilbene, und zwar die drei Paare der isomeren *o*, *o*'-, *m*, *m*'- und *p*, *p*'-Dimethoxy-stilbene untersucht, wobei die *cis*-Formen des *o*, *o*'- und des *m*, *m*'-Derivats erstmalig bzw. erstmalig rein dargestellt wurden. Außerdem wurden die beiden Dibenzoyl-äthylen und einige von ihren *p*- und *p*, *p*'-Homologen herangezogen.

Als Partner für die M.V.-Bildung erwies sich in der Stilbenreihe das symmetrische Trinitrobenzol geeignet, von dem P. Pfeiffer¹⁾ bereits das Addukt mit *trans*-*p*, *p*'-Dimethoxy-stilben beschrieben hat. Wir verfuhren in der üblichen Weise, indem eine Lösung der Komponenten in geeigneten Molverhältnissen in heißem Eisessig hergestellt und das Gemisch sich selbst überlassen wurde. Die dabei beobachteten Einzelheiten sind im Versuchsteil geschildert, das Ergebnis ist in der folgenden Tafel zusammengefaßt:

	<i>trans</i>	<i>cis</i>	}
<i>o</i> , <i>o</i> '-Dimethoxy-stilben	+ 1 Mol.	+ 2 Mol.	
<i>m</i> , <i>m</i> '-Dimethoxy-stilben	+ 2 Mol.	—	
<i>p</i> , <i>p</i> '-Dimethoxy-stilben	+ 2 Mol.	+ 2 Mol.	

Man kann hieraus offensichtlich auf keinen Fall eine Begünstigung der M.V.-Bildung durch die energiereichere *cis*-Konfiguration ablesen, aber auch nicht mit Sicherheit behaupten, daß das Gegenteil stattfände. Zwar bilden sich die *cis*-Molekülverbindungen schwerer, d. h. sie krystallisieren langsamer aus, als die *trans*-Addukte, doch spielen dabei Löslichkeit und Keimbildungs-Freudigkeit bzw. Trägheit eine noch schwer zu durchschauende Rolle.

Um dem möglichen Einwand zu begegnen, es handle sich bei dem Addukt mit *trans*-*o*, *o*'-Isomeren mit 1 Mol. und bei dem Addukt des *cis*-Isomeren mit 2 Mol. Trinitrobenzol etwa um zwei verschiedene Molekülverbindungen der gleichen Form mit verschiedenen Mengen des Partners, wurde die aus der *cis*-Verbindung gewonnene Substanz mit Hilfe eines neuartigen Verfahrens zerlegt. Dieses besteht darin, der einen Komponente, in diesem Falle dem Trinitrobenzol, einen anderen Partner anzubieten, mit dem sie eine neue, sehr schwer lösliche M.V. zu bilden vermag. Wählt man die dritte Komponente so, daß ihr Überschuß sich vom ersten Partner, in diesem Falle also vom *cis*-

*) Dissertat. Leipzig 1940 (D 15).

**) IV. Mitteil.: C. Weygand u. R. Gabler, B. 71, 2474 [1938].

¹⁾ A. 412, 299 [1917].

Stilben, durch fraktionierte Krystallisation trennen läßt, so erhält man unter Schonung der Konfiguration des eingesetzten Stilbens das letztere unverändert zurück. Die Trennung wurde mit Naphthalin ausgeführt und ist im Versuchsteil beschrieben. Da dabei das *cis*-*o, o'*-Dimethoxy-stilben zurückerhalten wurde, ist der obige Einwand entkräftet.

Bei der Untersuchung der Dibenzoyläthylen und ihrer Homologen konnte als Partner die bequemere Pikrinsäure gewählt werden. Außerdem wurde hier zur Feststellung der M.V.-Bildung das Verfahren der thermischen Analyse benutzt. Das Ergebnis ist in der folgenden Tafel zusammengefaßt:

	<i>trans</i>	<i>cis</i>	Pikrinsäure.
1.2-Dibenzoyl-äthylen	+ 2 Mol.	—	
<i>p, p'</i> -Dimethyldibenzoyl-äthylen	+ 2 Mol.	—	
<i>p, p'</i> -Diäthyldibenzoyl-äthylen	+ 2 Mol.	—	
<i>p, p'</i> -Di- <i>n</i> -propyl-dibenzoyl-äthylen	—	—	
<i>p</i> -Methyldibenzoyl-äthylen	+ 2 Mol.	—	
<i>p</i> -Äthyldibenzoyl-äthylen	—	—	

Von den energiereicheren *cis*-Formen ist keine zur M.V.-Bildung befähigt, die *trans*-Formen liefern, soweit sie sich mit Pikrinsäure verbinden, ausnahmslos Dipikrate. In den beiden homologen Reihen, der symmetrischen und der unsymmetrischen, nimmt mit wachsender Kettenlänge der Substituenten die Additionsfähigkeit ab, was von dem einen von uns bereits in der Chalkonreihe²⁾ in ganz analoger Weise festgestellt worden ist. Dies bedarf einer gesonderten Betrachtung in anderem Zusammenhang.

Es kann aber angesichts dieser Ergebnisse kein Zweifel daran sein, daß der sterische Einfluß hier den energetischen weit überwiegt, was in dieser Form nicht vorauszusehen war. Aus der folgenden Mitteilung geht hervor, daß auch das erstmalig rein und krystallisiert erhaltene einfache *cis*-Stilben im Unterschied zum *trans*-Isomeren keinerlei Neigung zur M.V.-Bildung besitzt, so daß es den Anschein gewinnt, als hätte man es dabei mit einer allgemeinen Regel zu tun.

Beschreibung der Versuche.

1) Die *trans*-*p*-Dimethoxy-stilbene, die sämtlich bekannt waren, wurden nach P. Pascal und L. Normand³⁾ aus den betreffenden Methoxybenzalazinen durch Stickstoffabspaltung erhalten.

2) *cis*-Dimethoxy-stilbene.

a) Das *cis*-*p, p'*-Dimethoxy-stilben wurde nach W. Schlenk und E. Bergmann⁴⁾ durch Halbhydrierung von *p, p'*-Dimethoxy-tolan dargestellt, doch war das Produkt sowohl mit dem *trans*-Isomeren als auch mit Dimethoxy-dibenzyl verunreinigt. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther trübt sich die schnell abgekühlte Lösung ölig und erstarrt auf Animpfen mit dem Rohprodukt zu einem Filz voluminöser Nadeln. Läßt man dagegen das Lösungsmittel im Dunklen langsam verdunsten, so erhält man neben einander große, klare derbe Krystalle des *cis*-Stilbens und kleinere, davon deutlich verschiedene des *trans*-Isomeren sowie des Dimethoxy-dibenzyls und kann die ersten auslesen. Diese Erscheinung läßt auf Polymorphie beim *cis*-Dimethoxy-stilben schließen und die mikroskopische Untersuchung be-

²⁾ C. Weygand u. A. Matthes, A. 449, 51—53 [1926].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 9, 1064 [1911].

⁴⁾ A. 463, 123 [1928].

stätigt diese Vermutung: Die unterkühlten Schmelzen der Substanz erstarren beim Animpfen rasch zu feinfaserigen Formen; beim Erhitzen setzt einige Grade unter dem Schmelzpunkt eine Metamorphose ein, wobei sich grobflächige Aggregate der stabilen Form ausbilden. Bei Zimmertemperatur ist die Umwandlungsgeschwindigkeit gering, der Schmelzpunkt der metastabilen Modifikation liegt nur etwa 1° tiefer, als der der stabilen, den wir ebenfalls zu 37° finden.

Da die metastabile Modifikation schneller wächst und auch auf unspezifische Reize leichter Keime bildet, bekommt man sie beim Umkristallisieren bevorzugt; Schlenk und Bergmann haben die Verunreinigungen offenbar deshalb übersehen, weil sie entweder mit der feinfaserigen metastabilen Form isomorph krystallisieren oder in dem voluminösen Nadelfilz nicht zu erkennen sind. Die *trans*-Form ist also, entgegen der von den genannten Autoren gemachten Angabe, in Petroläther etwas löslich.

b) Das *cis*-*m*, *m'*-Dimethoxy-stilben ließ sich auf diesem Wege (s. oben) nicht gewinnen, wie in der Dissertation*) des einen von uns näher ausgeführt ist. Hier mag nur erwähnt sein, daß bereits der *m*-Methoxy-benzaldehyd sich nicht in das von A. Schönberg und W. Malchow⁵⁾ beschriebene *m*, *m'*-Dimethoxy-benzoin überführen ließ, welches die erste Stufe auf dem Weg zum *m*, *m'*-Dimethoxy-tolan bildet.

Zum Ziel führte das von P. Ruggli und A. Staub⁶⁾ für das *cis*-*o*-Nitrostilben benutzte Verfahren der Decarboxylierung einer substituierten α -Phenylzimtsäure, α -[*m*-Methoxy-phenyl]-*m*-methoxy-zimtsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$, deren Darstellung wie folgt geschah:

Nach den Angaben von R. Pschorr⁷⁾ wurde *m*-Methoxy-phenyl-essigsäure hergestellt und über den Äthylester gereinigt, um die beigemengte, sonst schwer abzutrennende Benzoesäure zu entfernen.

12 g *m*-Methoxy-benzaldehyd und 16 g *m*-methoxy-phenyl-essigsäures Natrium wurden mit 47 g Acetanhydrid 8 Stdn. auf 90° (Wasserbad) und anschließend noch 8 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Danach wurde mit Wasser versetzt, aufgekocht, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die wässrige Schicht wurde vom gelösten Äther befreit und angesäuert, die abgeschiedene Säure wurde mehrfach mit Tierkohle aus einem Äthanol-Benzol-Gemisch umkristallisiert. Dabei wurden 12 g einer farblosen, krystallisierten, bei 167° schmelzenden Substanz erhalten.

4.468 mg Sbst.: 11.770 mg CO_2 , 2.230 mg H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 71.8, H 5.6. Gef. C 71.8, H 5.6.

Die Zimtsäure wurde nach Ruggli und Staub⁶⁾ wie folgt decarboxyliert:

Zu 40 ccm auf 230° erhitztem Chinolin wurden 1.5 g Kupferchromit-Katalysator und unter Rühren 10 g α -[*m*-Methoxy-phenyl]-*m*-methoxy-zimtsäure gegeben, die Temperatur bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-entwicklung noch etwa 5 Min. gehalten und dann das Gemenge in 1000 ccm 2-n. Salzsäure gegossen. Der dunkle Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen,

⁵⁾ B. 55, 3752 [1922].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 20, 43 [1937].

⁷⁾ A. 391, 44 [1912].

getrocknet und mit Äther extrahiert, wobei das Stilben in Lösung ging. Der Ätherextrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther vertrieben und der Rückstand destilliert. Unter 0.2 mm gingen bei 133° 6 g eines gelben Öls über, das nicht zum Erstarren zu bringen war.

4.420 mg Sbst.: 13.035 mg CO_2 , 2.780 mg H_2O

$C_{16}H_{16}O_2$. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 80.4, H 7.0.

2 g *cis*-*m. m'*-Dimethoxy-stilben wurden im Quarzgefäß in 40 ccm Benzol gelöst und 20 Stdn. mit der Quecksilberlampe angestrahlt. Dabei wurde *trans*-*m. m'*-Dimethoxy-stilben vom richtigen Schmelzpunkt und neben Verharzungsprodukten eine bei 165° schmelzende farblose Substanz erhalten, die noch Brom aufnahm.

c) Auch das *cis*-*o, o'*-Dimethoxy-stilben ließ sich auf dem für das *p*-Isomere gangbaren Weg nicht gewinnen. Wir beschreiben kurz nur die erhaltenen, noch unbekannten Zwischenprodukte.

o, o'-Dimethoxy-benzil-dihydrazone: 26 g *o, o'-Dimethoxy-benzil* wurden mit 13 ccm Hydrazinhydrat und 140 ccm *n*-Propanol 60 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der graue Niederschlag aus Dioxan umkristallisiert, wobei 21 g einer farblosen, kristallisierten Substanz vom Schmp. $\sim 230^\circ$ (unter Zersetzung) anfielen.

3.372 mg Sbst.: 0.541 ccm N₂.

$C_{16}H_{18}O_2N_4$: Ber. N 18.8. Gef. N 18.7.

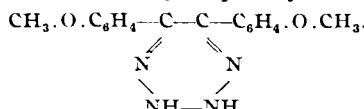
o. *o*'-Dimethoxy-tolan: Die beim Benzil- und beim *p*. *p*'-Dimethoxy-benzil-dihydrazen ausreichende Behandlung mit Quecksilberoxyd in siedendem Benzol war bei der *o*-Verbindung ohne Wirkung, offenbar weil die Temperatur nicht hoch genug war. Daher wurden 9.5 g des Dihydrazons mit 17 g Quecksilberoxyd und 30 ccm Xylol 1½ Stdn. zum Sieden erhitzt und sofort heiß filtriert. Beim Abkühlen schieden sich farblose Krystalle aus, durch Einengen der Mutterlauge wurde eine weitere Menge erhalten, daneben waren Verharzungsprodukte entstanden. Beim Umkrystallisieren aus Äthanol, dann aus Benzol, wurden in der Hauptmenge farblose verfilzte Nadelchen erhalten, daneben derbe, schwach gelbliche Krystalle.

Die ausgelesenen gelblichen Krystalle waren stickstoff-frei; nach erneutem Umkristallisieren aus Aceton schmolz das Produkt bei 126°. Es lagerte glatt Brom an und stellte nach der Analyse das *o, o'*-Dimethoxy-tolan dar.

4.325 mg Sbst.: 12.840 mg CO₂, 2.340 mg H₂O.

$C_{16}H_{14}O_2$: Ber. C 80.7, H 5.9. Gef. C 81.0, H 6.0

Die in der Hauptmenge angefallenen farblosen Nadelchen zeigten einen Schmp. von 138°. Die Substanz war in Salzsäure löslich und wurde von Natronlauge unverändert wieder ausgefällt; nach der Analyse und in Analogie zu Beobachtungen von R. Stollé⁸⁾ am Methylglyoxal-dibenzoylosazon handelte es sich um das *o, o'*-Dimethoxy-diphenyl-*osotetrazin*.



4.076 mg Sbst.: 9.710 mg CO₂, 1.905 mg H₂O. — 4.348 mg Sbst.: 0.734 ccm N₂, C₁₆H₁₄O₄N₂. Ber. C 64.9, H 5.4, N 18.9. Gef. C 65.0, H 5.4, N 19.1.

⁸⁾ B. 59, 1742 [1926].

Die Menge des erhaltenen Tolans war für die Weiterverarbeitung zu gering. Auch der Versuch, es aus *trans*-*o*,*o*'-Dimethoxy-stilben-dibromid durch Bromwasserstoffabspaltung zu gewinnen, schlug fehl; die Einzelheiten können in der Dissertation des einen von uns nachgelesen werden. Als erfolgreich erwies sich schließlich der Weg, der schon bei der *m*-Verbindung beschrieben worden ist, über α -[*o*-Methoxy-phenyl]-*o*-methoxy-zimtsäure.

Nach R. Pschorr⁷⁾ wurde *o*-Methoxy-phenylessigsäure dargestellt und in der üblichen Weise in den noch unbekannten Äthylester übergeführt, der unter 3.5 mm bei 117.5—118° siedete.

23 g *o*-methoxyphenylessigsäures Natrium und 18 g *o*-Methoxybenzaldehyd wurden mit 70 g Acetanhydrid 8 Stdn. auf 90° und anschließend noch 9 Stdn. auf 160—170° erhitzt. Der wie oben bei der *m*-Verbindung angegeben aufgearbeitete Ansatz lieferte 20 g einer farblosen, krystallisierten Substanz vom Schmp. 210°.

4.485 mg Sbst.: 11.790 mg CO₂, 2.280 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 71.8, H 5.6. Gef. C 71.7, H 5.6.

cis-*o*,*o*'-Dimethoxy-stilben: Genau wie bei der *m*-Verbindung wurden 10 g α -[*o*-Methoxy-phenyl]-*o*-methoxy-zimtsäure decarboxyliert. Der Ätherextrakt wurde mehrfach mit Tierkohle behandelt. Beim Einengen schieden sich aus der noch rötlichen Lösung insgesamt 6.1 g einer farblosen Substanz vom Schmp. 86—88° in derben Krystallen ab.

5.398 mg Sbst.: 15.759 mg CO₂, 3.250 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 79.8, H 6.7.

Bei der Bestrahlung mit Quecksilberlicht in der oben angegebenen Weise wurden neben *trans*-*o*,*o*'-Dimethoxy-stilben eine farblose Substanz vom Schmp. 193° erhalten, deren Eisessiglösung mit Brom zunächst rot wurde. Nach einigem Stehenlassen, besonders im Sonnenlicht, erschienen farblose Krystalle vom Schmp. 265°.

3) Molekülverbindungen der Dimethoxy-stilbene.

a) *trans*-*o*,*o*'-Dimethoxy-stilben + 1 Trinitrobenzol: 0.12 g Stilben und 0.85 g Trinitrobenzol wurden in heißem Eisessig gelöst. Aus der roten Lösung schieden sich in der Kälte nach einigen Stunden rote Nadelchen ab, die filtriert und mit Eisessig gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 102—103°.

4.329 mg Sbst.: 0.352 ccm N₂.

C₁₆H₁₆O₃ + C₆H₃O₆N₃. Ber. N 9.3. Gef. N 9.2.

b) *trans*-*m*,*m*'-Dimethoxy-stilben + 2 Trinitrobenzol: Aus 0.12 g Stilben und 0.85 g Trinitrobenzol wurden in der gleichen Weise tiefgelbe Krystallnadeln vom Schmp. 137—138° erhalten.

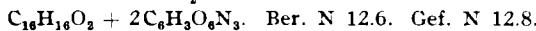
3.738 mg Sbst.: 0.416 ccm N₂.

C₁₆H₁₆O₃ + 2C₆H₃O₆N₃. Ber. N 12.6. Gef. N 12.5.

c) *trans*-*p*,*p*'-Dimethoxy-stilben + 2 Trinitrobenzol: Bei der Darstellung nach Pfeiffer²⁾ wurde beobachtet, daß sich aus verd. Eisessiglösungen der Komponenten zunächst nur Krystalle des freien Stilbens abschieden. Beim Einengen verschwanden diese und machten den roten Nadeln der M.V. Platz, die bei 155° unter Zersetzung schmolzen.

d) *cis*-*o, o'*-Dimethoxy-stilben + 2 Trinitrobenzol: Die Lösung von 0.12 g Stilben und 0.85 g Trinitrobenzol in heißem Eisessig blieb nach dem Abkühlen zunächst klar. Beim langsamem Verdunsten des Lösungsmittels im Dunklen erschienen Krystalle von Trinitrobenzol und aus der davon befreiten Mutterlauge nach Tagen schließlich klare, große tieforangefarbene Krystalle der M.V. vom Schmp. 102—103°.

3.121 mg Sbst.: 0.355 ccm N₂.



e) Aus *cis*-*m, m'*-Dimethoxy-stilben und Trinitrobenzol konnte keine M.V. erhalten werden, es schied sich in geringer Menge nur die M.V. der *trans*-Verbindung ab, die also als Verunreinigung vorhanden gewesen sein mußte.

f) *cis*-*p, p'*-Dimethoxy-stilben + 2 Trinitrobenzol: 0.12 g Stilben und 0.85 g Trinitrobenzol lösten sich in Eisessig mit rötlicher Farbe; beim Eindunsten krystallisierte anfänglich noch eine geringe Menge der oben beschriebenen *trans*-Form als M.V. aus, die Mutterlauge lieferte dann beim weiteren Eindunsten derbe, rote Krystalle, die bei 62° zu schmelzen begannen. Die M.V. zersetzt sich offenbar beim Schmelzen, da erst bei 90° alles klar wird.

4.015 mg Sbst.: 0.451 ccm N₂.



g) Zerlegung der M.V. des *cis*-*o, o'*-Dimethoxy-stilbens: 2 g der M.V. wurden in der ausreichenden Menge Äthanol gelöst und mit einer alkohol. konz. Lösung von 1.4 g Naphthalin versetzt. Als bald schieden sich die blaßgelben Nadelchen der Naphthalin-Trinitrobenzol-M.V. vom Schmp. 152° ab; nach dem Abfiltrieren wurde noch etwas Naphthalin zugegeben und weiter eingeengt, wobei der Rest des Trinitrobenzols als M.V. ausfiel. Das Filtrat wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand 2-mal aus Benzol umkrystallisiert; er erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als unverändertes *cis*-*o, o'*-Dimethoxy-stilben.

4) Molekülverbindungen der Dibenzoylähylene⁹⁾: Die Pikratbildung der Dibenzoylähylene wurde mit Hilfe der thermischen Analyse verschieden zusammensetzter Gemische mit Pikrinsäure untersucht. Auf die in der Dissertation des einen von uns^{*)} angegebenen Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden. Es wurden Mischungen in den Molverhältnissen 4:1, 2:1, 1:1, 2:3, 2:5 und 1:3 hergestellt und Proben davon unter dem Polarisationsmikroskop bei auffallender Beleuchtung mit dem Heiztisch nach C. Weygand¹⁰⁾ auf ihr Schmelzverhalten geprüft. Als ganz besonders nützlich erwies es sich dabei, Objekträger zu verwenden, die 2 oder 3 nahe beieinander gelegene flache Grübchen enthalten, in denen das Verhalten der verschiedenen Mischungen im gleichen Gesichtsfeld, also unter denkbar ähnlichen Bedingungen miteinander verglichen werden konnte, was u. U. überhaupt erst eine klare Unterscheidung erlaubt. Wir werden in anderem Zusammenhang hierauf zurückkommen.

⁹⁾ Zur Darstellung vergl. C. Weygand u. W. Lanzendorf, Journ. prakt. Chem. [N. F.] 151, 204 [1938].

¹⁰⁾ Angew. Chem. 49, 245 [1936].