

122. Conrad Weygand und Ilse Rettberg *): Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie, VI. Mitteil. **): Über kristallisiertes *cis*-Stilben.

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

(Eingegangen am 7. Juni 1940.)

Von den beiden Stereoisomeren des Stilbens war bisher nur das eine in kristallisiertem Zustand bekannt, während das andere, das im Jahre 1897 von R. Otto und F. Stoffel¹⁾ aufgefundene, sogen. Isostilben, nur ölig erhalten werden konnte.

Warum diese Substanz im reinen Zustand nicht kristallisieren sollte, ist nicht einzusehen. Der Schmelzpunkt könnte sogar, in Analogie zu den Verhältnissen beim *cis*- und *trans*-Azobenzol (Schmp. 71° und 68°) erheblich über Zimmertemperatur liegen, doch ist nach Beobachtungen in der *cis*- und *trans*-Dimethoxy-stilbenreihe (vergl. die voranstehende Mitteilung; *o*. *o'*-Dimethoxy: *cis* 88°, *trans* 136°; *p*. *p'*-Dimethoxy: *cis* 37°, *trans* 213°) auch mit einem tiefer gelegenen Erstarrungspunkt zu rechnen.

Da hier Gelegenheit schien, das erstmalige Auftreten von Krystallen einer vergleichsweise einfachen Substanz planmäßig herbeizuführen und zu studieren, war zu fragen, welche Umstände die freiwillige Erstarrung bisher hatten verhindern können. Es lag nahe, die Anwesenheit störender Beimengungen dafür verantwortlich zu machen.

Zur Gewinnung von Isostilben eignen sich hauptsächlich zwei Verfahren: Die Halbreduktion von Tolan und die Decarboxylierung von α -Phenylzimtsäure; im ersten Falle ist mit unverändertem Ausgangsmaterial, mit Dibenzyl und mit *trans*-Stilben zu rechnen, im anderen nur mit *trans*-Stilben.

Es wurde zunächst versucht, das in Isostilben aus Tolan enthaltene *cis*-Stilben in eine feste Molekülverbindung überzuführen, es so unter Schonung der Konfiguration von den vermuteten Beimengungen abzutrennen und die M.V. nach dem in der voranstehenden Mitteilung angegebenen Verfahren wieder zu zerlegen.

Mit dem in der Stilbenreihe bewährten *symm.* Trinitrobenzol wurde in Eisessig in der Tat eine kristallisierte Substanz erhalten, die einen Schmp. von 155° zeigte, sich aber nicht vom *cis*-Stilben ableitete, sondern eine M.V. von 1 Tolan + 2 Trinitrobenzol darstellte. Eine solche M.V. ist zwar von I. Sudborough²⁾ bereits beschrieben worden, doch ist der Schmelzpunkt dort zu 96° angegeben, was entweder auf einem Irrtum oder darauf beruhen kann, daß das Addukt polymorphe Formen bildet.

Es wurden daher nun Versuche angestellt, umgekehrt die Beimengungen in Gestalt von M.V. abzutrennen, was auch gelang. Im Versuchsteil wird geschildert, wie man durch fraktionierte Fällung einer Eisessiglösung des sogen. Isostilbens, also einer bei der Vakuumdestillation praktisch konstant übergehenden Fraktion, nacheinander die M.V. des Tolans, des Dibenzyls und u. U. auch die des *trans*-Stilbens bekommt. Aus den dabei anfallenden Mengen errechnet sich der Gehalt von Isostilben-Präparaten an Tolan + Dibenzyl zu etwa 13–18%.

Um aus der übrigbleibenden Eisessiglösung des gereinigten *cis*-Stilbens das darin im Überschuß vorhandene Trinitrobenzol zu entfernen, wird dieses

*) Diplomarbeit Leipzig 1940.

**) V. Mitteil. voranstehend.

1) B. **30**, 1799 [1897].2) Journ. chem. Soc. London **109**, 1339 [1916].

in seine bekannte M.V. mit Chrysen übergeführt, welche sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit von allen darauf untersuchten dazu am besten eignet: Man läßt das Lösungsmittel über Kaliumhydroxyd verdunsten, gibt Chrysen im Überschuß zu und erwärmt mit Ligroin. Nach dem Abkühlen filtriert man von dem Gemisch der Chrysen-Trinitrobenzol-Verbindung mit überschüssigem Chrysen ab und fraktioniert das Filtrat nach dem Vertreiben des Ligroins im Vakuum, bis man ein vollkommen farbloses Destillat erhält.

In ganz analoger Weise läßt sich beigemengtes *trans*-Stilben aus den durch Decarboxylierung von α -Phenyl-zimtsäure gewonnenen Isostilben-Präparaten entfernen. Der *trans*-Stilbengehalt derartiger, ebenfalls konstant siedender Produkte lag bei etwa 5% oder höher.

Derartig gereinigtes *cis*-Stilben wurde nun stark abgekühlt, wobei es zunächst zähe und dann glasig wurde. Auf längeres Reiben mit dem Glasstab setzte aber die angestrebte Krystallisation ein, worauf die gesamte Menge krystallin erstarrte. Der Schmelzpunkt wurde zu $+1^{\circ}$ gefunden. Es ist allerdings nicht sicher, ob man es schon mit der stabilen Modifikation der Substanz zu tun hat oder ob später noch höher schmelzende Formen auftreten werden.

Auch nicht gereinigte Proben von Isostilben verschiedener Herkunft, die durch Abkühlung und durch unspezifische Krystallisationsanregung nicht fest wurden, erstarrten auf Animpfen mit *cis*-Stilben-Krystallen alsbald.

Die Wirkung der Verunreinigungen kann man sich in solchen Fällen folgendermaßen erklären: Nicht nur die Erstarrungstemperatur, sondern auch die u. U. erheblich tiefer gelegene höchste Temperatur, bei der in endlichen Zeiten noch Keime gebildet werden, kann durch Beimengungen gesenkt werden. Gerät man dadurch in das Gebiet ansteigender Viskosität der amorphen Schmelze, so bleibt aus einleuchtenden Gründen³⁾ die Keimbildung aus bzw. sie tritt so selten ein, daß sie sich praktisch der Beobachtung entzieht.

In der Tat liegt die günstigste Temperatur der Keimbildung bei dem gereinigten *cis*-Stilben schon nahe an derjenigen, bei der die Zähigkeit schnell zunimmt: das ölige *cis*-Stilben erstarrt nicht bei -20° , aber auch nicht mehr bei -80° , sondern nur im dazwischen liegenden Temperaturgebiet freiwillig.

Nach dem erstmaligen Erstarren war eines der Präparate einige Wochen unterhalb der Schmelztemperatur gehalten worden, kam dann aber wieder auf Zimmertemperatur. Bemerkenswerterweise war nunmehr beim erneuten Abkühlen kein Reiben mehr erforderlich, um die Erstarrung einzuleiten, die Krystallisation setzte spontan von mehreren Zentren aus ein. Offensichtlich sind also spezifische, aber artfremde Krystallisationsanreger⁴⁾ entstanden, die sich noch etwa 20° über der Schmelztemperatur wirksam erhalten haben.

Beschreibung der Versuche.

Außer einem älteren, aus Tolan hergestellten Isostilben-Präparat mit etwas abweichenden Eigenschaften (hoher Dibenzylgehalt) wurden in der Hauptsache drei andere von gleicher Herkunft verwendet: A: Sdp._{0,08} 90° , B: Sdp._{0,05} 89° , C: Sdp._{0,1} 92° .

1) Von Präparat A wurden je 0.9 g in verschiedenen Mengen warmen Eisessigs gelöst und mit verschiedenen Mengen Trinitrobenzols versetzt. Die Ausbeuten an der zuerst auskrystallisierenden Tolan-M.V. wechselten

³⁾ C. Weygand u. R. Gabler, Ztschr. physik. Chem. (B) **44**, 69 [1939].

⁴⁾ C. Weygand, Ztschr. anorgau. allgem. Chem. **224**, 265 [1935].

nur unwesentlich, die größte Menge von 0.23 g wurde in 10 ccm Eisessig mit 3.6 g Trinitrobenzol erhalten.

Die gleiche M.V. entstand glatt aus 0.89 g ($1/200$ Mol) Tolan in 6 ccm Eisessig und 2.13 g Trinitrobenzol ($1/100$ Mol) in 10 ccm Eisessig beim Vermischen der Lösungen. Sie bildete gelbgrüne Krystallplättchen und zeigt einen Schmp. von 155°.

4.684 mg Subst.: 0.569 ccm N_2 .

$C_{16}H_{14} + C_6H_5O_6N_3$. Ber. N 13.9. Gef. N 14.0.

Da die Analysenwerte für die entsprechenden M.V. von Tolan und Dibenzyl nur wenig abweichen, wurde eine Probe der M.V. aus Isostilben mit überschüssigem Chrysen versetzt, mit Ligroin (Sdp. bis 100°) übergossen und erwärmt. Nach dem Erkalten wurde vom Bodensatz abfiltriert und aus dem Filtrat reines Tolan isoliert.

2) Vom Präparat B wurden 5 g mit einer Lösung von 3 g Trinitrobenzol in 10 ccm Eisessig behandelt. Beim allmählichen Eindunsten wurden nacheinander erhalten: 1.137 g Trinitrobenzol-Tolan vom Schmp. 155°, 1.260 und nochmals 0.755 g Trinitrobenzol-Dibenzyl vom Schmp. 102°, also insgesamt 3.152 g, entsprechend 0.935 g Tolan + Dibenzyl, oder 18.5% Beimengungen.

3) Bei der Destillation des Präparats C war ein zwischen 90 und 95° schmelzender Rückstand geblieben, aus dem mit Trinitrobenzol nacheinander die M.V. von Tolan, Dibenzyl und *trans*-Stilben isoliert werden konnten.

Die konstant siedende Fraktion wurde wie folgt aufgearbeitet:

18 g wurden mit einer Lösung von 8 g Trinitrobenzol in 15 ccm warmem Eisessig versetzt; beim Abkühlen schied sich ein dicker Krystallbrei aus. Von diesem wurde abfiltriert, das Filtrat wurde im Dunklen sich selbst überlassen. Beim allmählichen Verdunsten des Eisessigs erschienen wieder feste Abscheidungen, von denen mehrfach abfiltriert wurde. Als aus dem Filtrat beim weiteren Einengen nur noch reines Trinitrobenzol auskrystallisierte, wurde der restliche Eisessig im Vakuum über Kaliumhydroxyd absorbiert. Krystallisierte beim starken Einengen noch kein reines Trinitrobenzol aus, so wurde noch mehr davon zugegeben.

Das zurückgebliebene Öl, eine Lösung von Trinitrobenzol in *cis*-Stilben, wurde von den letzten festen Anteilen abfiltriert und mit 100 ccm Ligroin (Sdp. bis 100°, ausfraktioniert) sowie mit 3 g Chrysen versetzt und 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde vom Bodensatz abfiltriert, das Ligroin vertrieben und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei nach wiederholtem Destillieren unter 0.08 mm bei 93° 5 g völlig farblos übergingen, während 4 g noch leicht gelblich blieben.

Die farblose Fraktion erstarrte bei Abkühlung und Reiben in der oben geschilderten Weise zu einer festen Krystallmasse vom Schmp. +1°, die gelbliche blieb dabei ölig, erstarrte aber auf Animpfen.

4) 5 g eines nach I. Taylor und I. Crawford⁵⁾ aus α -Phenyl-zimtsäure hergestellten Präparats wurden in 8 ccm Eisessig mit 3 g Trinitrobenzol, genau wie oben geschildert, behandelt, wobei 0.475 g der *trans*-Stilben-M.V. anfielen. Die Aufarbeitung des Rückstands mit Chrysen ergab nach einmaliger Destillation ein noch gelbliches *cis*-Stilben, das jedoch beim Abkühlen bereits erstarrte.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 1130.