

III. *2,5-Di-[stilbenyl-(4)]-oxazol*: Eine Mischung von 2 g *Stilben-aldehyd-(4)* und 2.3 g *Stilben-aldehyd-(4)-cyanhydrin*¹⁰⁾ wird unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß mit 200 ccm absol. Äther versetzt. Unter anfänglicher Kühlung wird Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet (ca. 4 Stdn.), wobei sich die Lösung dunkelgelb färbt. Nach 12 stdg. Stehenlassen wird das abgeschiedene rohe Oxazol abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Dioxan umkristallisiert. Gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 286–287°; Ausb. 40% d. Th.

$C_{31}H_{23}NO$ (425.5) Ber. C 87.50 H 5.45 N 3.29 Gef. C 87.32 H 5.53 N 3.72

IV. *2-Phenyl-4,5-di-[stilbenyl-(4)]-oxazol*: In 13.5 g Eisessig leitet man 0.4 g NH_3 unter Kühlung ein, fügt 2 g Acetanhydrid und 2.6 g *Benzoesäure-4,4'-distyryl-desylester* hinzu und kocht 3 Stdn. Schon nach 10 Min. färbt sich der Reaktionsansatz leuchtend gelb. Das im Laufe der Reaktion ausfallende Oxazol wird nach dem Erkalten abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Gelbes Pulver vom Schmp. 231–232°; Ausb. 80% d. Th.

$C_{37}H_{27}NO$ (501.6) Ber. C 88.59 H 5.42 N 2.79 Gef. C 88.13 H 5.54 N 2.75

V. *2- α -Naphthyl-4,5-di-[stilbenyl-(4)]-oxazol*: 2.8 g α -*Naphthoësäure-4,4'-distyryl-desylester wird in 13.5 g Eisessig mit 0.4 g NH_3 und 2 g Acetanhydrid wie vorstehend umgesetzt. Dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 243–244° (aus Benzol); Ausb. 73% d. Th.*

$C_{41}H_{29}NO$ (551.7) Ber. C 89.26 H 5.30 N 2.54 Gef. C 89.14 H 5.37 N 2.72

GÜNTHER DREFAHL und GÜNTHER HEUBLEIN

Untersuchungen über Stilbene, XXX¹⁾

Konfiguration der α -Nitro-stilbene und β -Nitro-propenylbenzole

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 7. September 1959)

α -Nitro-stilben und β -Nitro-propenylbenzol liegen in einer stabilen *cis*-Form vor.

Zur Vorbereitung von Untersuchungen über den sterischen Ablauf von Additionsreaktionen an α -Nitro-stilbenen und β -Nitro-propenylbenzolen war es nötig, die Konfiguration der geometrischen Isomeren der Ausgangsverbindungen zu bestimmen. Für diese Substanzen ist in der Literatur jeweils nur eine Form beschrieben. Der Befund von F. HEIM²⁾ über die Existenz einer zweiten Form des α -Nitro-stilbens konnte nicht reproduziert werden. Da keine Angaben hinsichtlich *cis*- oder *trans*-Stellung der Substituenten vorlagen, wurde versucht, durch Dipolmessungen und Aufnahme von UV-Spektren eine Festlegung zu treffen.

Die aus der Vektoraddition wahrscheinlicher Dipolinkremente erhaltenen Werte wurden den gemessenen Momenten gegenübergestellt, um so eine Zuordnung zu treffen. Diese Methode versagt jedoch beim Grundkörper, dem α -Nitro-stilben, da sich Phenyl-, Methyl- und H- in ihren Dipolinkrementen zu wenig unterscheiden. Es

¹⁾ XXIX. Mitteil.: G. DREFAHL und U. ENGELMANN, Chem. Ber. 93, 492 [1960], vorstehend.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 2016 [1911].

wurden daher zunächst Verbindungen mit polaren Gruppen am Phenylring untersucht, bei denen größere Unterschiede zwischen den berechneten Momenten auftreten mußten:

*2-Nitro-2-phenyl-1-[*p*-nitro-phenyl]-äthylen*

	Berechnet	Gemessen
<i>trans</i>	7.28 D	
<i>cis</i>	0.7 D	1.65 \pm 0.03 D

Ein Vergleich der Werte zeigt, daß diese Verbindung in der *cis*-Form vorliegen muß. Die Differenz zwischen dem berechneten und dem experimentell gefundenen Wert der *cis*-Verbindung ist durch die zunehmende Polarität der Stilbenmoleköl, gerade bei *p*-Substitution durch eine Nitrogruppe, zu erklären. Auch die *p*-Methylverbindung wurde berechnet und gemessen:

*2-Nitro-2-phenyl-1-*p*-tolyl-äthylen*

	Berechnet	Gemessen
<i>trans</i>	4.2 D	
<i>cis</i>	4.7 D	4.79 \pm 0.016 D

Wahrscheinlich liegt auch hier die *cis*-Form vor. Da nun für diese Verbindungen die Zuordnung gesichert ist, kann durch Aufnahme und Vergleich der UV-Spektren auf die Konfiguration des α -Nitrostilbens geschlossen werden. Aus der Lage der Maxima sowie dem gesamten gleichartigen Kurvenverlauf der Absorptionsspektren (Abbild. 1) folgt auch hier die *cis*-Konfiguration.

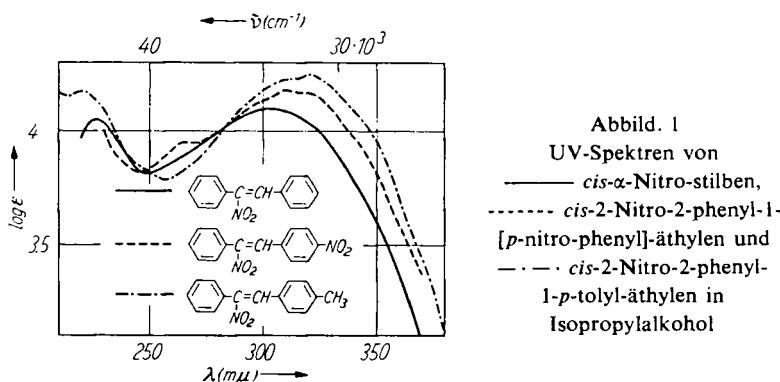


Abbildung 1
UV-Spektren von
— *cis*- α -Nitrostilben,
- - - *cis*-2-Nitro-2-phenyl-1-[*p*-nitro-phenyl]-äthylen und
- · - *cis*-2-Nitro-2-phenyl-1-*p*-tolyl-äthylen in
Isopropylalkohol

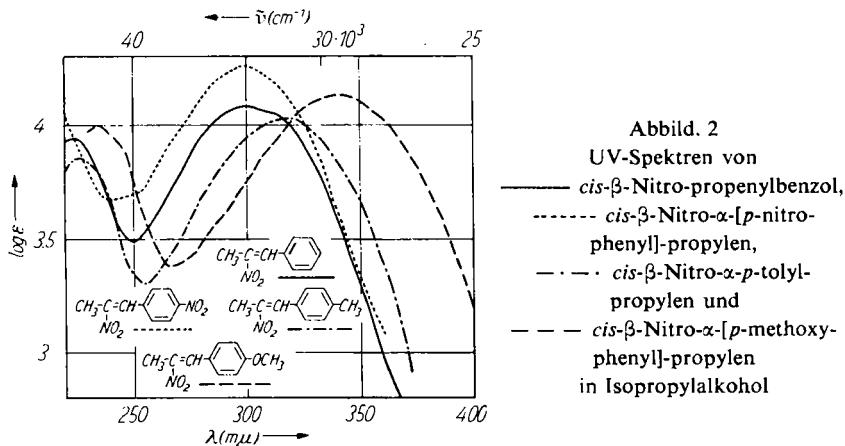
Zu dem gleichen Ergebnis führt die Untersuchung des β -Nitro-propenylbenzols, für dessen Zuordnung zunächst eine Verbindung mit stark polaren Gruppen vermessen wurde.

*β-Nitro-α-[*p*-nitro-phenyl]-propylen*

	Berechnet	Gemessen
<i>trans</i>	7.9 D	
<i>cis</i>	0.7 D	0.88 \pm 0.04 D

Die Festlegung der geometrischen Isomeren erfolgt hierbei in Bezug auf den Phenylrest und die Methylgruppe.

Ein Vergleich der Spektren der Abbild. 2 zeigt einen analogen Verlauf der Absorption bei allen Substanzen, so daß unter Hinzuziehung des Dipolmoments des β -Nitro- α -[*p*-nitro-phenyl]-propyleins auch hier auf die *cis*-Konfiguration zu schließen ist. Alle Verbindungen sind bisher nur in einer Form erhalten worden.

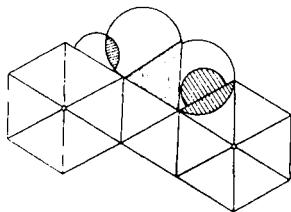


Da allgemein die *trans*-Verbindung eines Isomerenpaars als stabile Form bezeichnet wird, wurde bei obigen Substanzen nach einer Erklärung für das Fehlen des *trans*-Isomeren gesucht. Bei der Betrachtung der Raumerfüllungsverhältnisse des α -Nitro-stilbens erkennt man, daß die sterische Behinderung zwischen Nitro- und Phenylgruppe in der *trans*-Form größer ist als in der *cis*-Form. Dies folgt aus den Winkelverhältnissen der *trans*-Form, wobei am α -Brückenatom die beiden Gruppen einen Winkel von 120° einschließen, während der Winkel zwischen α -Nitrogruppe und der β -Phenylgruppe nur 60° beträgt. Zur genaueren Darstellung dieser Überlegung werden die Kalottenprojektionen des α -Nitro-stilbens für beide möglichen Formen gezeichnet. Die Wirkungsradien der Atome, sowie die entsprechenden Winkel sind der Arbeit von G. BRIEGLB³⁾ entnommen. Abbild. 3 zeigt, daß eine eigentliche *trans*-Form entsprechend der Definition nicht existieren kann, da hierbei nicht nur der Wasserstoff, sondern auch das dazugehörige Kohlenstoffatom und der Sauerstoff der Nitrogruppe in der Ebene den gleichen Platz einnehmen müßten. Aus Abbild. 4 geht hervor, daß bei der *cis*-Form an der betreffenden Stelle keinerlei sterische Hinderung auftritt. Der sterische Effekt zwischen dem H-Atom der mit der Nitrogruppe am gleichen Brückenatom sitzenden Phenylgruppe, und einem Sauerstoffatom, dürfte recht klein sein. Das H-Atom ist leicht deformierbar, so daß bei der Annahme einer geringen Überlappung die Moleköl die ebene Anordnung nicht oder nur sehr geringfügig aufzugeben braucht, um die größtmögliche Resonanzstabilisierung des Systems zu erreichen. Die beiden Phenylringe müssen allerdings wie beim *cis*-Stilben durch propellerartige Verdrehung einander ausweichen. Aus physikalischen Untersuchungen schlossen A. C. LITTLEJOHN und J. W. SMITH⁴⁾, daß die Nitrogruppe in aromatischen Nitroverbindungen vorzugsweise in der Ebene angeordnet ist, da sie einen hohen Be-

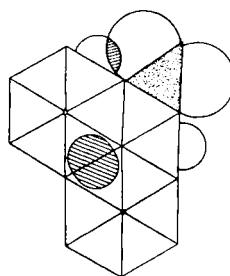
³⁾ Fortschr. chem. Forsch. I, 642 [1950].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1957, 2476.

trag zur Resonanzenergie einer Moleköl liefert. Die Kalottenprojektionen zeigen nur in der *cis*-Stellung eine sterisch ungehinderte Anordnung der Nitrogruppe in der Ebene. Es ist daher auch aus diesem Grunde anzunehmen, daß die hier beschriebenen Verbindungen *cis*-Konfiguration haben.



Abbild. 3. Kalottenprojektion
des *trans*- α -Nitro-stilbens



Abbild. 4. Kalottenprojektion
des *cis*- α -Nitro-stilbens

Experimentelles: Die Dipolmessungen wurden in Benzol bei 20° nach der optischen Methode ausgeführt. Die Extrapolation erfolgte nach G. HEDESTRAND⁵⁾, da die graphische Methode oft zu Fehlern führt. Für die Atompolarisation wurde zwischen 5- und 10% der Elektronenpolarisation gemittelt. Die relativen Inkremente zur Berechnung der theoretischen Dipolmomente waren zum Teil bekannt oder ergaben sich aus bekannten Verbindungen. Der Winkel zwischen den beiden Substituenten eines C-Atoms der Äthylenbrücke wurde mit 120° angenommen. Für die UV-Spektren diente Isopropylalkohol als Lösungsmittel.

⁵⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 2, 428 [1929].

GÜNTHER DREFAHL und HEINZ EHRHARDT

Untersuchungen über Stilbene, XXXI¹⁾

Additionsreaktionen an α -Nitro-stilbene

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 7. September 1959)

Die Bromwasserstoff-, Hydroxylamin- und Ammoniak-Addition an α -Nitrostilbene wird beschrieben und durch sterische Zuordnung der Reaktionsprodukte der Additionsverlauf aufgeklärt.

Die von G. DREFAHL und H. CRAHMER²⁾ aufgefondene *cis*-Addition des Acetylinitratis an Stilbene konnte mit einer verbrückten Äthylen-Phenonium-Struktur als Zwischenstufe in ihrem sterischen Reaktionsablauf gedeutet werden. Um den Ein-

¹⁾ XXX. Mitteil.: G. DREFAHL und G. HEUBLEIN, Chem. Ber. 93, 497 [1960], vorstehend.

²⁾ Chem. Ber. 91, 745, 750 [1958].