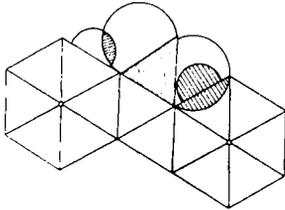
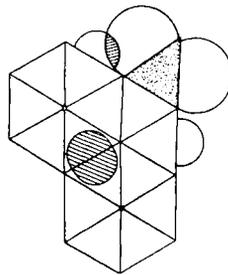


trag zur Resonanzenergie einer Molekel liefert. Die Kalottenprojektionen zeigen nur in der *cis*-Stellung eine sterisch ungehinderte Anordnung der Nitrogruppe in der Ebene. Es ist daher auch aus diesem Grunde anzunehmen, daß die hier beschriebenen Verbindungen *cis*-Konfiguration haben.



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 -Nitro-stilbene wird beschrieben und durch sterische Zuordnung der Reaktionsprodukte der Additionsverlauf aufgeklärt.

Die von G. DREFAHL und H. CRAHMER²⁾ aufgefundene *cis*-Addition des Acetylnitrats 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].

fluß dieser Verbrückungsmöglichkeit bei schon an der Äthylenbindung vorhandener Nitrogruppe auf die Additionsrichtung zu studieren, wurden Anlagerungsversuche von Halogenwasserstoff, Hydroxylamin und Ammoniak an α -Nitro-stilbene durchgeführt.

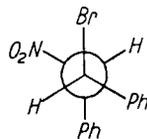
Als beste Darstellungsmethode für α -Nitro-stilben erwies sich die Kondensation von Phenylnitromethan mit Benzaldehyd in Gegenwart von n-Butylamin, wobei die bei 75° schmelzende Verbindung praktisch frei von Nebenprodukten, die nach den älteren Kondensationsverfahren³⁾ in reichlicher Menge auftreten, gebildet wird. 2-Nitro-1-*p*-tolyl-2-phenyl-äthylen und 2-Nitro-1-[*p*-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthylen wurden analog synthetisiert. Die von F. HEIM³⁾ beschriebene, bei 128.5° schmelzende, als Nebenprodukt anfallende Form des α -Nitro-stilbens konnte unter den verschiedensten Kondensationsbedingungen, auch bei chromatographischer Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, nicht wieder gefunden werden. Auch führte die von Heim angegebene Umlagerung der bei 75° schmelzenden Form, ebenso wie das Erhitzen mit Jod in Xylol oder UV-Bestrahlung nicht zu einer höher schmelzenden Form des α -Nitro-stilbens.

Eine sterische Zuordnung der drei betrachteten α -Nitro-stilbene gelang durch Vergleich der gemessenen und berechneten Dipolmomente mit den UV-Absorptionsspektren¹⁾. Danach besitzen diese Äthylenkohlenwasserstoffe die *cis*-Konfiguration.

Die Additionsfähigkeit des Äthylen-Systems wird durch die Einführung der elektronenziehenden und mesomeriefähigen Nitrogruppe in α -Stellung wesentlich geändert. Die Elektronenaufnahme durch die Nitrogruppe begünstigt besonders die Addition von Basen, wie z. B. alkoholischer Kalilauge⁴⁾, unter Bildung zweier diastereomerer Formen, und aromatischer Amine⁵⁾.

Die bisher nicht gelungene Halogenwasserstoffaddition an Nitro-olefine⁶⁾ wurde mit Bromwasserstoff versucht. Während in unpolaren Lösungsmitteln keine Reaktion mit α -Nitro-stilben eintritt, wird in absol. Eisessig Bromwasserstoff zu 1-Brom-2-nitro-1.2-diphenyl-äthan in ca. 58-proz. Ausbeute addiert; in der Mutterlauge verbleiben 40% unumgesetztes Stilben. Die Anwesenheit geringer Wassermengen setzt die Ausbeute stark herab. Die bei 225° unter Zersetzung schmelzende Additionsverbindung geht beim kurzen Erwärmen mit äthanolischer Kalilauge unter HBr-Abspaltung wieder in α -Nitro-stilben über. Um einen möglichen radikalischen Mechanismus der Addition auszuschließen, wurde die Reaktion unter Lichtausschluß und Inhibitorzusatz wiederholt, wobei die HBr-Addition unverändert glatt verlief.

Zur sterischen Zuordnung des Additionsprodukts wurde ein Austausch des Broms gegen den Acetylrest mit Silberacetat in Eisessig vorgenommen. Diese Substitution dürfte erfahrungsgemäß nach einem S_N1-Mechanismus verlaufen, da eine S_N2-Reaktion bei der Größe der beteiligten Substituenten einer erheblichen sterischen Behinderung unterliegen würde. Für die Retention verantwortlich wird in diesem Falle das π -Elektronensystem des entfernteren



³⁾ F. HEIM, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2016 [1911].

⁴⁾ A. DORNOW und F. BOBERG, Chem. Ber. **83**, 261 [1950].

⁵⁾ A. DORNOW und F. BOBERG, Liebigs Ann. Chem. **578**, 94 [1952].

⁶⁾ R. L. HEATH und J. D. ROSE, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1485.

Benzolringes, der in einer bevorzugten Konstellation *trans*-Stellung zum austretenden Bromion einnimmt und somit zur Verbrückung befähigt ist⁷⁾.

Der Austausch des Broms gegen den Acetylrest führte zum von DREFAHL und CRAHMER²⁾ beschriebenen *DL-threo*-2-Nitro-1-acetoxy-1.2-diphenyl-äthan in 59-proz. Ausbeute; das unumgesetzte HBr-Addukt wurde praktisch vollständig zurückgewonnen.

Das Auftreten der *threo*-Form läßt sich, rückschließend auf die HBr-Anlagerung an das in der *cis*-Form vorliegende Stilben, durch die Annahme einer sterisch einheitlich verlaufenden *cis*-Addition erklären.

Die *p*-Methylverbindung des Nitrostilbens sollte auf Grund des Hyperkonjugationseffektes und der damit verbundenen stärkeren Polarisierung der Doppelbindung noch günstigere Additionseigenschaften besitzen. Das in 63-proz. Ausbeute als einziges Umsetzungsprodukt isolierte HBr-Additionsprodukt vom Schmp. 189–190° konnte mit Silberacetat in das bekannte *DL-threo*-2-Nitro-1-acetoxy-1-*p*-tolyl-2-phenyl-äthan²⁾ übergeführt werden.

Die HBr-Addition an 2-Nitro-1-[*p*-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthylen führt in 57-proz. Ausbeute zum 2-Nitro-1-brom-1-[*p*-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthan vom Schmp. 193°, das durch den Einfluß der elektronenanziehenden *p*-Nitro-Gruppe relativ instabil ist; z. B. spaltet es schon beim Erwärmen in Acetanhydrid leicht HBr ab. Der Austausch von Brom gegen den Acetylrest verläuft fast quantitativ zum 2-Nitro-1-acetoxy-1-[*p*-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthan vom Schmp. 158°.

Im Gegensatz zum Bromwasserstoff verliefen alle Additionsversuche mit Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und Stickstoffwasserstoffsäure ergebnislos.

Die Addition von freiem Hydroxylamin an α -Nitro-stilben in absol. Äthanol geht schon bei Raumtemp. vonstatten. Das Hydrochlorid des Addukts entsteht nur in einer Form vom Schmp. 90–93° in 75-proz. Ausbeute.

Da bei der katalytischen Reduktion von Amin-Addukten an β -Nitro-propenylbenzol bei Vorliegen freier Amine teilweise Umlagerung der *erythro*-Form beobachtet werden konnte⁸⁾, setzte man die Hydrochloride zur Hydrierung ein. Mit Raney-Nickel in Äthanol wurde die *racem.* Form des Stilbendiamins erhalten. Das Auftreten des *racem.* Stilbendiamins (*threo*-Form) als alleiniges Reduktionsprodukt des 2-Nitro-1-hydroxylamino-1.2-diphenyl-äthans beweist dessen Entstehung durch *cis*-Addition an das *cis*- α -Nitro-stilben.

Die Ammoniak-Addition an α -Nitro-stilben sollte nach Untersuchungen von D. E. WORRALL⁹⁾ und A. DORNOW und F. BOBERG⁵⁾ nur zu Triphenylisoxazolinoxid und Triphenylisoxazol führen. Deshalb wurde zum Abfangen des einfachen Additionsproduktes eine verd. alkoholische Lösung reinsten α -Nitro-stilbens langsam einer hochkonzentrierten Ammoniak-Lösung bei 0° zugesetzt. Dabei begünstigt die hohe Ammoniak-Konzentration die Addition und unterdrückt ein Weiterreagieren des Adduktes. Nach sorgfältiger Aufarbeitung wurden so bis zu 37% eines Amin-hydrochlorids isoliert, dessen Analyse und katalytische Reduktion zum *racem.* Stilbendiamin bewiesen, daß es sich dabei um das durch *cis*-Addition entstandene *DL-threo*-2-Nitro-

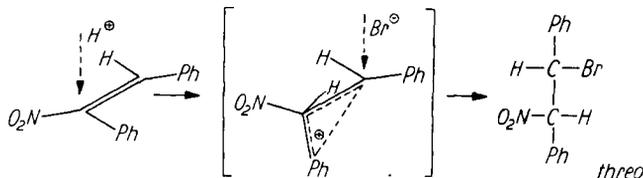
⁷⁾ D. J. CRAM, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3863 [1949].

⁸⁾ P. L. SOUTHWICK und J. E. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6222 [1957].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 2299 [1935].

1-amino-1.2-diphenyl-äthan-hydrochlorid handelt. Da bei dieser Addition stets Triphenylisoxazolinoxid und Triphenylisoxazol entstehen und diese mit Chlorwasserstoff in Äther ebenfalls ausfallen, bereitet die Abtrennung der Additionsverbindung einige Schwierigkeiten.

Die elektronenanziehende Wirkung der Nitrogruppe im α -Nitro-stilben legt den Eintrittsort des Protons beim ersten Schritt der Halogenwasserstoff-Addition fest. Für die sterische Einheitlichkeit des Zweitschritts, der Halogenanionanlagerung, dürfte ebenso wie bei der Acetylnitrat-Addition an Stilbene²⁾ eine Phenonium-Verbrückung verantwortlich sein.



Die Halogenwasserstoff-Addition an α -Nitro-stilben zeigt, daß, bei geeigneter Stabilisierungsmöglichkeit bestimmter Konstellationen des Moleküls im Übergangszustand, sterisch einheitlich verlaufende Additionen an die Äthylen-Bindung auch dann möglich sind, wenn der erste eintretende Substituent nicht zur Verbrückung mit dem Carbeniumatom fähig ist, falls ein anderer, bereits vorhandener Substituent diese Funktion übernimmt. Die Anlagerung verläuft dann als *cis*-Addition.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*α -Nitro-stilben*³⁾: Eine Mischung von 50 g *Phenylnitromethan*, 39,2 g *Benzaldehyd* und 2 g *n*-Butylamin in 10 ccm absol. Äthanol wird nach 12stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. 1 Tag im Eisschrank belassen. Das Kristallisat wird aus Petroläther umkristallisiert: Gelbe Nadeln vom Schmp. 75°; Ausb. 65% d. Th.

*2-Nitro-1-p-tolyl-2-phenyl-äthylen*¹⁰⁾ wird analog vorstehender Vorschrift durch kurzes Erwärmen von *Phenylnitromethan* mit *p-Tolylaldehyd* und Kristallisation im Eisschrank dargestellt: Gelbe Nadeln vom Schmp. 78° (aus Äthanol); Ausb. 66% d. Th.

*2-Nitro-1-[p-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthylen*¹¹⁾: Analog vorstehendem Verfahren aus *Phenylnitromethan* und *p-Nitro-benzaldehyd*.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 155–156° (aus CHCl_3); Ausb. 50% d. Th.

1-Brom-2-nitro-1.2-diphenyl-äthan: Eine Lösung von 8 g *α -Nitro-stilben* in 150 ccm Eisessig und 10 ccm Acetanhydrid läßt man innerhalb von 1½ Stdn. unter Rühren einer Mischung von 300 ccm Eisessig, 20 ccm Acetanhydrid und 20 g *Bromwasserstoff* bei 10° zutropfen, läßt 12 Stdn. stehen und engt dann i. Vak. auf 100 ccm ein, wobei sich das Addukt kristallin abscheidet. Farbl. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 225° (Zers.); Ausb. 58% d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrNO}_2$ (306.2) Ber. C 54.92 H 3.95 N 4.58 Gef. C 54.88 H 3.89 N 4.40

1-Brom-2-nitro-1-p-tolyl-2-phenyl-äthan: Analog vorstehenden Angaben aus *2-Nitro-1-p-tolyl-2-phenyl-äthylen*. Farbl. Nadeln vom Schmp. 189–190° (aus Äthanol); Ausb. 63% d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrNO}_2$ (320.2) Ber. C 56.26 H 4.41 N 4.38 Gef. C 56.14 H 4.31 N 4.56

¹⁰⁾ J. MEISENHEIMER und Mitarbb., *Liebigs Ann. Chem.* **468**, 254 [1929].

¹¹⁾ J. W. BAKER und I. S. WILSON, *J. chem. Soc. [London]* **1927**, 844.

2-Nitro-1-brom-1-[p-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthan: Analog vorstehenden Angaben aus *2-Nitro-1-[p-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthylen*: Farbl. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 193° (Zers.); Ausb. 57% d. Th.

$C_{14}H_{11}BrN_2O_4$ (351.2) Ber. C 47.88 H 3.16 N 7.98 Gef. C 47.72 H 3.18 N 8.03

DL-threo-2-Nitro-1-acetoxy-1.2-diphenyl-äthan: 0.7 g Silberacetat werden in 100 ccm Eisessig und 5 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. auf 100–110° erwärmt. Dann wird 1 g *1-Brom-2-nitro-1.2-diphenyl-äthan* zugesetzt und 8 Stdn. unter Rühren auf gleicher Temp. gehalten. Beim Einengen i. Vak. scheidet sich zuerst unumgesetzte Bromverbindung ab, danach Kristalle von *2-Nitro-1-acetoxy-1.2-diphenyl-äthan* vom Schmp. 135° (aus Äthanol). Ausb. 59% d. Th. Der Misch-Schmp. mit der nach G. DREFAHL und H. CRAHMER²⁾ dargestellten Verbindung zeigt keine Depression.

DL-threo-2-Nitro-1-acetoxy-1-p-tolyl-2-phenyl-äthan: Der Austausch von -Br gegen -O·CO·CH₃ im *1-Brom-2-nitro-1-p-tolyl-2-phenyl-äthan* wird wie vorstehend angegeben durchgeführt. Schmp. 109–110°; Ausb. 49% d. Th. Die Identität mit der auf anderem Wege dargestellten Verbindung²⁾ wurde durch Misch-Schmp. bewiesen.

2-Nitro-1-acetoxy-1-[p-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthan: Der Bromaaustausch am *1-Brom-2-nitro-1-[p-nitro-phenyl]-2-phenyl-äthan* gelingt nach vorstehendem Verfahren: Gelbliche Blättchen vom Schmp. 158–159° (aus Äthanol); Ausb. 62% d. Th.

$C_{16}H_{14}N_2O_6$ (330.3) Ber. C 58.18 H 4.27 N 8.48 Gef. C 58.01 H 3.76 N 8.20

DL-threo-2-Nitro-1-hydroxylamino-1.2-diphenyl-äthan-hydrochlorid: 6 g α -Nitro-stilben in 100 ccm Äthanol werden mit 4 g Hydroxylamin 10 Stdn. bei Raumtemp. belassen. Die Lösung wird bei 40° i. Vak. auf ein kleines Volumen eingengt, in Äther aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt und mit trockenem Chlorwasserstoff bei 0° gesättigt. Die farbl. Blättchen werden durch Lösen in Lauge, Ausäthern und Füllen mit HCl gereinigt; Farbl. Blättchen vom Schmp. 90–93°; Ausb. 75% d. Th.

$C_{14}H_{14}N_2O_3 \cdot HCl$ (294.7) Ber. N 9.51 Gef. N 9.53

DL-threo-2-Nitro-1-amino-1.2-diphenyl-äthan-hydrochlorid: 5 g α -Nitro-stilben, in 100 ccm Äthanol gelöst, läßt man innerhalb von 3 Stdn. bei 0° 150 ccm einer äthanol. Ammoniaklösung (ca. 10 g Ammoniak enthaltend) zutropfen. Bei 40° wird i. Vak. auf wenige ccm eingengt, der beim Abkühlen kristallisierende Rückstand in 30 ccm Äther aufgenommen, filtriert, mit Wasser gewaschen und unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Das krist. Hydrochlorid wird aus Äthanol mit Äther zur Abtrennung der Nebenprodukte mehrmals fraktioniert gefällt, die letzten Fraktionen enthalten das Hydrochlorid. Farbl. Kristalle vom Schmp. 170–171°; Ausb. 37% d. Th.

$C_{14}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ (278.7) Ber. C 60.33 H 5.43 N 10.06 Gef. C 59.88 H 5.72 N 10.29

Reduktionen zum racem. Stilbendiamin

a) 1 g *DL-threo-2-Nitro-1-hydroxylamino-1.2-diphenyl-äthan-hydrochlorid*, in 150 ccm Äthanol gelöst, nimmt bei Zusatz von 200 mg Raney-Nickel innerhalb von 12 Stdn. bei Normalbedingungen die berechnete Menge Wasserstoff auf (ca. 300 ccm). Die filtrierte Lösung wird i. Vak. unter Zusatz äthanol. Salzsäure eingedampft, mit verd. Salzsäure aufgenommen, ausgeäthert, die wäbr. Schicht alkalisch gemacht, ausgeäthert und daraus das Hydrochlorid des racem. Stilbendiamins mit Chlorwasserstoff gefällt: Farbl. Blättchen vom Schmp. 250°; Ausb. 56% d. Th.

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ (285.2) Ber. N 9.83 Gef. N 9.65

Durch Behandeln des Hydrochlorids mit Kalilauge und Ausäthern erhält man die freie Base. Farbl. Nadelchen vom Schmp. 91–93°.

$C_{14}H_{16}N_2$ (212.3) Ber. N 13.20 Gef. N 13.03

b) Die Reduktion des *DL-threo-2-Nitro-1-amino-1.2-diphenyl-äthan-hydrochlorids* zum *racem.* Stilbendiamin wird, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt. Das *Stilbendiamin-hydrochlorid* wird in etwa 50-proz. Ausb. erhalten. Die Identität der bei den Reduktionen erhaltenen Stilbendiamine konnte durch Misch-Schmp. bestätigt werden.

GÜNTHER DREFAHL und CHRISTOPH ZIMMER

Untersuchungen über Stilbene, XXXII¹⁾

Halogenwasserstoff-Addition an Acetylen- und Äthylen-Bindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 7. September 1959)

Der sterische Ablauf der Halogenwasserstoffaddition an Tolane, α -Brom-stilbene und Bromfumarsäure wird untersucht und gedeutet.

Das unterschiedliche Verhalten der Acetylen- gegenüber der Äthylen-Bindung bei Additionsreaktionen beruht auf der bevorzugten Neigung ersterer zur Reaktion mit nucleophilen Partnern²⁾. A. J. und J. A. SCHILOW³⁾ berichten über Halogenwasserstoffadditionen an Acetylen-systeme, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Halogenionenkonzentration, nicht von der Protonenkonzentration abhängt und erklären dies mit einem primären nucleophilen Angriff des Halogenanions auf die C...C-Dreifachbindung. H. SINN⁴⁾ konnte den nucleophilen Primärschritt durch vergleichende Bromierung von Tolan und 4,4'-Dinitrotolan direkt nachweisen.

Die von A. MICHAEL⁵⁾ beschriebenen Halogenwasserstoffadditionen in wäßriger Lösung an Acetylendicarbonsäure verlaufen mit fast quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden Fumarsäurederivaten, also unter einheitlicher *trans*-Anlagerung. Eine sterische Umlagerung während der Reaktion tritt unter den angewandten Bedingungen nicht ein. Wird z. B. Brommaleinsäure mit 48-proz. wäßriger Bromwasserstoffsäure behandelt, so kann sie unverändert und quantitativ zurückgewonnen werden. Auch die Ausführung der Additionen in Gefrierpunktnähe führt nur zu fumaroiden Formen. Beim Übergang zu Eisessig bzw. Äther als Lösungsmittel geht die Bromwasserstoffaddition über die Bromfumarsäure gleich zur α,β -Dibrom-bernsteinsäure weiter.

Werden die beiden Carboxylgruppen der Acetylendicarbonsäure durch Phenylreste ersetzt, so tritt durch die geringere elektronenziehende Wirkung dieser Grup-

¹⁾ XXXI. Mitteil.: G. DREFAHL und H. EHRHARDT, Chem. Ber. **93**, 500 [1960], vorstehend.

²⁾ F. BOHLMANN und H. G. VIEHE, Chem. Ber. **88**, 1017 [1955].

³⁾ Ukrain. chem. J. **20**, 39 [1954]. ⁴⁾ Angew. Chem. **69**, 754 [1957].

⁵⁾ J. prakt. Chem. [2] **52**, 321 [1895].