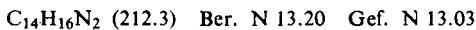


Durch Behandeln des Hydrochlorids mit Kalilauge und Ausäthern erhält man die freie Base. Farbl. Nadelchen vom Schmp. 91–93°.



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 elektronenanziehende Wirkung dieser Grup-

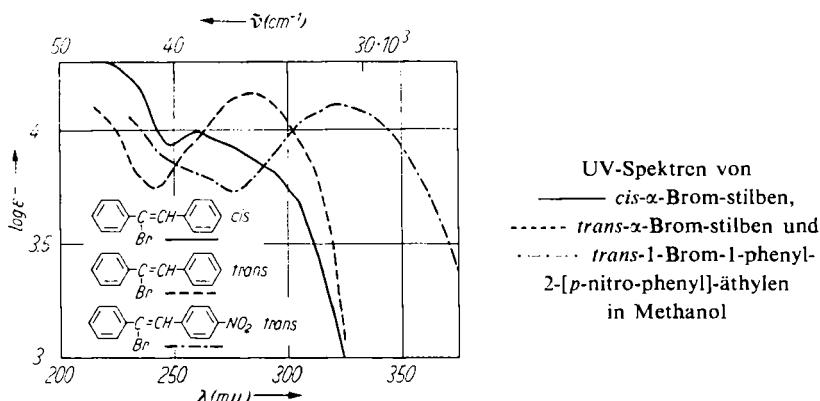
¹⁾ XXXI. Mitteil.: G. DREFAHL und H. EHRHARDT, Chem. Ber. **93**, 500 [1960], vorstehend.

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].

pen eine Verringerung der Additionsgeschwindigkeit ein. In einem polaren Lösungsmittel wie Eisessig verläuft die Bromwasserstoffaddition an Tolan innerhalb von 24 Stdn. vollständig. Die reine Substanz schmilzt bei 31° und erweist sich als α -Brom-stilben, das nach P. PFEIFFER⁶⁾ auf Grund der Reduktion zu *trans*-Stilben die *trans*-Konfiguration besitzen soll. Zur sterischen Festlegung wurden die Dipolmomente dieser und der isomeren, bei 20° schmelzenden Form des α -Brom-stilbens gemessen⁷⁾. In Übereinstimmung mit den gemessenen UV-Absorptionsspektren (Abbild.) muß der bei 31° schmelzenden Verbindung mit $\mu = 1.29 \pm 0.03$ D die *trans*-, der bei 20° schmelzenden mit $\mu = 1.66 \pm 0.025$ D die *cis*-Konfiguration zugeschrieben werden. Das deutlich größere Moment der *cis*-Form hat seine Ursache in der Vergrößerung



der Differenz zwischen H- und Phenyl-Dipolvektor infolge Winkeldeformation aus räumlichen Gründen. Der typische spektrale Kurvenverlauf der *cis*-Form besitzt ein Absorptionsmaximum bei 260 m μ , welches gegenüber dem der *trans*-Form (285 m μ) nach dem kurzwelligen Gebiet verschoben ist.

Um eine etwaige *cis-trans*-Isomerisierung durch Bromatome auszuschließen, wurden die Additionsversuche unter Lichtausschluß und in Gegenwart von Hydrochinon wiederholt; die Resultate waren dieselben. Außerdem bildete sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf *cis*- α -Brom-stilben unter den Bedingungen der Addition an Tolan kein *trans*- α -Brom-stilben. Die Bromwasserstoffaddition an Tolan liefert auch in Äther und Chloroform über 90 % *trans*- α -Brom-stilben.

Beim 4-Nitro-tolan ist auf Grund der Elektronenanziehung durch die Nitrogruppe eine Erleichterung der Bromwasserstoffaddition zu erwarten. Schon in relativ kurzer Zeit konnte mit Bromwasserstoff in Eisessig ein gelbes Additionsprodukt vom Schmp. 110° in sehr guter Ausbeute isoliert werden, das nach der UV-spektroskopischen Untersuchung als *trans*-1-Brom-1-phenyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-äthylen anzusehen ist (Abbild.).

Halogenwasserstoffanlagerungen an olefinische Systeme laufen allgemein nach Art eines elektrophilen Zweistufenprozesses ab. Die vorstehend beschriebenen HBr-Additionen an Acetylene führen in zweiter Reaktion bis zur C-C-Einfachbindung. Aus der sterischen Zuordnung dieser gesättigten Reaktionsprodukte läßt sich der

⁶⁾ Z. physik. Chem. 48, 61 [1904].

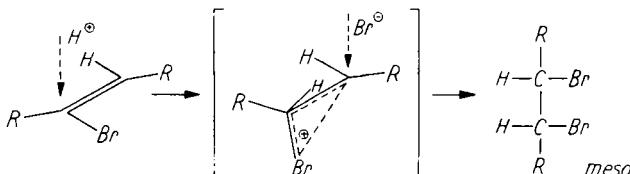
⁷⁾ G. HEUBLEIN, Diplomarb. Univ. Jena 1958.

sterische Additionsverlauf der zweiten Stufe bestimmen, da die Konfiguration der in erster Reaktion entstehenden Äthylene durch die beschriebenen Versuche gesichert ist.

Bromfumarsäure bildet in bromwasserstoffgesättigtem Eisessig sowie in ätherischer Lösung hochschmelzende α,β -Dibrom-bernsteinsäure, die mit der aus Acetylen-dicarbonsäure durch HBr-Addition direkt bereiteten, wie auch mit speziell dargestellter *meso*- α,β -Dibrom-bernsteinsäure keine Depression der Misch-Schmelzpunkte zeigt.

Die Addition an *trans*- α -Brom-stilben verläuft erst bei Bromwasserstoffsättigung in absol. Eisessig. Dabei konnte in 3–4 Wochen ein maximaler Umsatz zu 25% *meso*- α,α' -Dibrom-bibenzyl erreicht werden, während Ausgangsmaterial zurückgehalten wurde. Da die Umwandlung des *DL*- α,α' -Dibrom-bibenzyls in das *meso*-Isomere durch Halogenatome und Licht beobachtet werden konnte⁸⁾, wurde die Addition unter Lichtausschluß, Hydrochinonzusatz und sorgfältiger Entfernung freien Broms wiederholt. Sie führte zum gleichen Endprodukt.

Das Auftreten der *meso*-Form bei der HBr-Addition an das *trans*- α -Brom-äthylen-System in den untersuchten Fällen ist über die Bildung eines Bromoniumkomplexes als Übergangszustand erklärbar. Nach dem primären Eintritt des Protons kann der schon vorhandene Bromsubstituent als Brückennatom fungieren, wobei sich gleichzeitig die energetisch günstigste Konstellation bei geringer Drehung um die C–C-Achse einstellt. Das Bromanion tritt nun von der dem Brückennatom entgegengesetzten Seite an das Molekül heran. Eine Betrachtung des Additionsverlaufs beim *trans*- α -Brom-äthylen-System verdeutlicht dies:



Beide Reaktionen, die Bildung von *meso*- α,α' -Dibrom-bibenzyl und von *meso*- α,β -Dibrom-bernsteinsäure durch Addition von HBr an die entsprechenden *trans*- α -Brom-äthylene, sind also das Ergebnis einer sterisch einheitlich verlaufenden *cis*-Addition.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Nitro-tolan: *4-Nitro-stilben* wird in Eisessig unter Erwärmung bromiert. Die Ausbeute an *4-Nitro-stilben-dibromid* ist praktisch quantitativ; Schmp. 204° (aus Aceton). 10 g davon werden in 100 ccm siedendem Äthanol suspendiert. Unter Rühren läßt man 4.5 g Kaliumhydroxyd als 42-proz. währ. Lösung im Laufe einer Stde. zutropfen. Nach 2 Stdn. wird abgekühlt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Das bräunliche Reaktionsprodukt wird aus Alkohol unter Aktivkohlezusatz mehrmals umkristallisiert: Gelbe Blättchen vom Schmp. 127°; Ausb. 30% d. Th.

C₁₄H₉NO₂ (223.2) Ber. C 75.32 H 4.07 N 6.27 Gef. C 75.10 H 4.33 N 6.28

***trans*- α -Brom-stilben:** 1 g *Tolan* wird in der eben lösenden Menge Eisessig aufgenommen und mit 3–4-fachem Überschuß an trockenem *Bromwasserstoff* bei 0° versetzt. Nach 24 Stdn.

⁸⁾ R. E. BUCKLES, W. E. STEINMETZ und N. G. WHEELER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2496 [1950].

wird in Wasser eingegossen, das ölige Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und der Äther i. Vak. abgedampft. Das hinterbleibende gelbliche Öl wird zur Reinigung bei Raumtemp. in der gerade zureichenden Menge Äthanol gelöst und in einem CO₂/Aceton-Kältebad zur Kristallisation gebracht: Fast farbl. Blättchen vom Schmp. 31°; Ausb. 90% d. Th., unlösl. in Wasser, lösdl. in Äther, Aceton und Benzol.

C₁₄H₁₁Br (259.2) Ber. C 64.88 H 4.28 Br 30.84 Gef. C 64.95 H 4.24 Br 30.44

cis-a-Brom-stilben wird, wie vorstehend beschrieben, umkristallisiert, da nach E. BERGMANN⁹⁾ bei der Destillation teilweise Isomerisierung eintritt.

trans-1-Brom-1-phenyl-2-(p-nitro-phenyl)-äthylen: 1 g *4-Nitro-tolan* lässt man in 100 ccm absol. Eisessig unter *Bromwasserstoff*-Sättigung 8 Stdn. stehen. Die Lösung wird in Wasser gegossen, die ausfallenden gelben Flocken werden aus Äthanol umkristallisiert: Gelbe Nadeln vom Schmp. 110°; Ausb. 95% d. Th.

C₁₄H₁₀BrNO₂ (304.2) Ber. C 55.28 H 3.31 Br 26.28 N 4.61

Gef. C 55.07 H 3.40 Br 26.30 N 4.61

meso-a.β-Dibrom-bernsteinsäure: 1.5 g *Bromfumarsäure*, aus Acetylendicarbonsäure und Bromwasserstoffsäure, werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit *Bromwasserstoff* gesättigt. Nach 5 Tagen lassen sich 0.4 g *meso-a.β-Dibrom-bernsteinsäure* abfiltrieren, sowie aus der Lösung auf Zusatz von Wasser noch 1.4 g mit Äther extrahieren. Nach Umkristallisation aus Eisessig Schmp. 256° (im geschlossenen Röhrchen); Ausb. 85% d. Th.

meso-a.a'-Dibrom-bibenzyl: Eine Lösung von 0.5 g *trans-a-Brom-stilben* in 25 ccm Eisessig wird mit *Bromwasserstoff* gesättigt. Nach 3wöchigem Aufbewahren sind 0.15 g *meso-a.a'-Dibrom-bibenzyl* auskristallisiert. Aus dem Filtrat lassen sich 0.33 g Ausgangsprodukt zurück erhalten. Farbl. Blättchen vom Schmp. 236°; Ausb. 20% d. Th. Der Misch-Schmp. mit auf anderem Wege dargestelltem *meso-a.α'-Dibrom-bibenzyl* zeigte keine Depression.

9) J. chem. Soc. [London] 138, 402 [1936].