

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie

I. Mitteilung:

Über stereoisomere, homologe Dibenzoyläthylenе und die zugehörigen Dibenzoyläthane

Von C. Weygand und W. Lanzendorf

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. September 1938)

Eine der merkwürdigsten und unbehaglichsten Eigenheiten auf dem Gebiet der Äthylen-Stereoisomerie ist es, daß den zahllosen Äthylenverbindungen nur verhältnismäßig wenige äthylenstereoisomere Paare gegenüberstehen, ein Zustand, den vor einiger Zeit Ch. Dufraisse¹⁾ besonders treffend gekennzeichnet hat. Wenn neuerdings verschiedentlich noch unbekannte, labile Isomere vom cis-trans-Typus, wie das isomere Azobenzol²⁾ aufgefunden worden sind, so ändert das nichts daran, daß in vielen Fällen, allen Mühen der vorzüglichsten Autoren zum Trotz, isomere Formen nicht erhalten werden konnten, obwohl sie nach begründeter Analogie im Verlauf gewisser Reaktionen erwartet werden mußten.

So ist es z. B. zwar in der Stilbenreihe so gut wie ausnahmslos gelungen, cis- und trans-Formen herzustellen, in der Benzalacetophenon (Chalkon)-Reihe aber sind Isomerenausfälle an der Tagesordnung. Chalkon entsteht aus Stilben formal durch Zwischenschiebung einer CO-Gruppe:

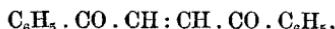


Dies hat zur Folge, daß die Stereoisomerie ausnahmslos nur

¹⁾ Ch. Dufraisse, *Stéréochimie des corps éthyleniques*, in *Traité de chimie organique*, Paris 1935, Bd. I, S. 1009 ff.

²⁾ G. S. Hartley, J. chem. Soc. London 1938, 633.

dann, aber keineswegs immer, manifest wird, wenn mindestens eines der an der Äthylenlücke befindlichen H-Atome substituiert ist. Durch Einschiebung einer zweiten Carbonylgruppe in das Chalkonmolekül gelangt man zu dem zuerst von C. Paal und H. Schulze¹⁾ beschriebenen 1,2-Dibenzoyläthylen



dessen verschiedenfarbige Stereoisomere (gelb und farblos) wohlbekannt sind.

Wir verfolgten die obwaltenden Isomerieverhältnisse an zwei homologen Reihen dieser Substanz, von denen die eine

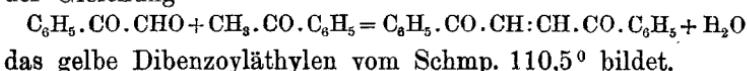


(R = Methyl, Äthyl, n-Propyl, -Butyl, -Amyl, -Hexyl)

nach dem Verfahren von J. B. Conant und R. E. Lutz²⁾ leicht zugänglich war. Für die nur einseitig substituierten Dibenzoylähylene,



sollte eine von I. Smedley³⁾ vorgeschlagene Methode verwendet werden, wonach sich beim Kochen von Phenylglyoxal oder dessen Hydrat und Acetophenon in Essigsäureanhydrid nach der Gleichung



Es gelang uns jedoch nicht, die Angaben von Smedley zu reproduzieren. Mit reinem Essigsäureanhydrid entsteht aus monomerem, wasserfreiem Phenylglyoxal vielmehr in nicht unbeträchtlicher Menge eine Substanz vom Schmp. 112°, die farblos ist und beim Erhitzen auf 200° in Essigsäure und Dibenzoylähylene zerfällt. Nach der Analyse handelt es sich um das Acetat II der Verbindung I, die durch Anlagerung von Acetophenon an Phenylglyoxal entstehen kann.



¹⁾ C. Paal u. H. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3800 (1900); **35**, 174 (1902).

²⁾ J. B. Conant u. R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1303 (1923).

³⁾ J. Smedley, J. chem. Soc. London **95**, I, 218 (1909).

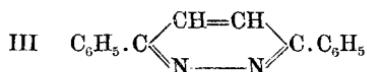
Arbeitet man mit dem Phenylglyoxal-hydrat, so erhält man zwar geringe Mengen von Dibenzoylähthylen, doch verharzt dabei stets ein großer Teil des Glyoxals. Geht man zu Eisessig als Lösungsmittel über, so entsteht in geringer Ausbeute ein Gemenge von Dibenzoylähthylen mit einer farblosen Substanz vom Schmp. 93,5°, die beim weiteren Erwärmen unter Bildung von Phenylglyoxal zerfällt, mit Essigsäureanhydrid in die oben beschriebene Substanz II vom Schmp. 112° übergeht und nach der Analyse die Formel I besitzen muß.

Es hat den Anschein, daß in der zitierten Arbeit von Smedley entweder ein Druckfehler unterlaufen ist, indem es statt acetic anhydrid heißen muß: anhydrous acetic acid, oder daß die Verfasserin ein stark eisessighaltiges Anhydrid verwendet hat.

Nach verschiedenen Versuchen die gewünschten Dibenzoylähthylen-homologen auf anderem Wege zu gewinnen, erwies sich eine Modifikation der Methode von Smedley als befriedigend:

Man erhitzt Phenylglyoxal mit Acetophenon und dessen Homologen in Eisessig unter Zugabe von wenig konz. Schwefelsäure zum Sieden.

Sämtliche auf diese Weise hergestellten Dibenzoylähthylen-homologen treten wie die Stammsubstanz in je einer farblosen und einer gelben Form auf. Bei der Synthese fallen die gelben Formen an, diese gehen bei Belichtung in die farblosen über und die letzteren liefern mit Salzsäure die gelben zurück. C. Paal hatte wegen der größeren Leichtigkeit, mit der das farblose Dibenzoylähthylen unter der Einwirkung von Hydrazin in Diphenylpyridazin (III) übergeht, diesem die cis-Formel zugeschrieben. Den gleichen Unterschied zeigen die Homologen noch verstärkt, denn bei den höheren Gliedern vermögen



die gelben Formen den Ringschluß anscheinend überhaupt nicht mehr einzugehen.

Die meisten Substanzen der Gruppe, sowohl die gelben wie die farblosen Isomeren, bilden zahlreiche polymorphe Modifikationen aus, worüber demnächst näheres berichtet werden wird.

Auffallend ist die Lage der Schmelzpunkte der stabilen Formen in den vier Reihen: In den einfach substituierten liegen ebenso wie bei den Stammsubstanzen die Schmelzpunkte der farblosen Formen stets über denen der gelben, bei den doppelt substituierten dagegen kehrt sich das Verhältnis um, man vergleiche dazu die Abb. 1. Weiter findet man bei den

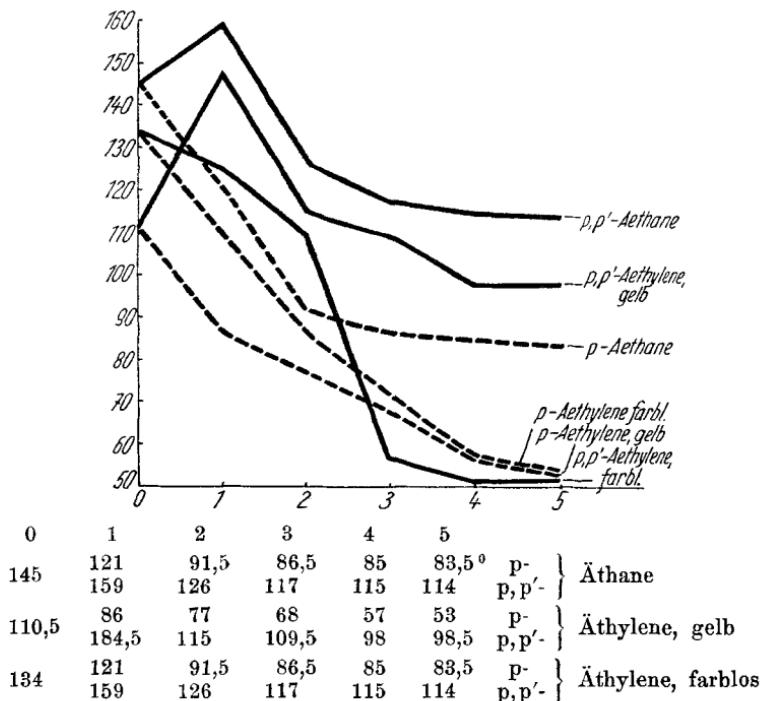


Abb. 1. Schmelzpunkte der homologen Dibenzoyläthylene und Dibenzoylthane

0, 1, 2 . . . : Stammsubstanz, Methyl und Dimethyl, Äthyl und Diäthyl . . . derivat

einfach substituierten eine weitgehende Annäherung der Isomereschmelzpunkte mit steigendem Molekulargewicht, bei den doppelt substituierten aber ein Auseinandergehen.

Bemerkenswert und für die sterischen Zusammenhänge wichtig ist ein Vergleich des Schmelzpunktsverlaufs bei den Dibenzoyläthylenen und den dazugehörigen Dihydroverbindungen, den Dibenzoylathanen, die, da bei der katalytischen Hydrie-

rung unerwartete Schwierigkeiten auftraten, aus den gelben Isomeren mit Natriumhydrosulfit in Alkohol gewonnen wurden.

In den disubstituierten Reihen sind die Zusammenhänge völlig klar: Die beiden Linienzüge, welche die Schmelzpunkte der gelben Dibenzoyläthylen einerseits, der Dibenzoylähane andererseits verbinden, verlaufen ganz entsprechend, insbesondere zeigen beide das Maximum beim zweiten Glied. Der Linienzug der farblosen Dibenzoyläthylen dagegen weicht erheblich ab.

In den monosubstituierten Reihen liegen die Verhältnisse weniger deutlich, da die Schmelzpunktszüge der isomeren Reihen an sich schon ähnlicher sind, doch divergiert auch hier der Linienzug der farblosen Dibenzoyläthylen merklich von dem der Äthane.

Während man bekanntermaßen aus den Schmelzpunkten einzelner Isomerenpaare allein keine Schlüsse auf die Konfiguration ziehen kann, scheint sich im gesamten Schmelzverhalten dieser homologen Reihen eine engere Verwandtschaft der Dibenzoylähane mit den gelben Dibenzoyläthylenen zu manifestieren. Das entspricht der Erwartung im Sinne der Regel von Bruni, wonach trans-Formen mit ihren Dihydroderivaten im allgemeinen morphologisch enger verwandt sind als cis-Formen.

Über die thermische Analyse der Zweistoffsysteme trans-Dibenzoyläthylen/Äthan und cis-Dibenzoyläthylen/Äthan werden wir später berichten.

Am gelben und farblosen Dibenzoyläthylenen wurden Dipolmomentmessungen ausgeführt; wie zu erwarten, ist keines der beiden Isomeren dipollos, das farbige Isomere hat das kleinere Moment. Die vorläufigen, von Herrn Dr. Sängewald-Leipzig freundlichst ermittelten Werte sind $3,36 \cdot 10^{-18}$ bzw. $2,58 \cdot 10^{-18}$.

Versuche

1. p-p'-Dialkyl-dibenzoyläthylen

a) Das Ditoluyl-äthylen, p,p'-Dimethyl-dibenzoyläthylen, ist schon von Conant und Lutz¹⁾ aus Toluol und Fumaroyl-

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 205.

chlorid mit Aluminiumchlorid erhalten worden, wir bekamen es mit dem dort angegebenen Schmelzpunkt von $148,5^{\circ}$. H. G. Oddy¹⁾ beschreibt ein Produkt vom Schmp. 134° , offenbar eine metastabile Modifikation, die uns nicht begegnet ist. Nach unseren Feststellungen ist die Substanz zwar enantiotrop-dimorph, doch konnten wir den Schmelzpunkt der oberhalb des bei etwa 144° gelegenen Umwandlungspunktes metastabilen Form nicht bestimmen. Conant und Lutz verwendeten bei der Friedel-Crafts-Synthese des Ditolyläthylens das wohlfeile Toluol selbst als Verdünnungsmittel, wir arbeiteten wegen der Kostbarkeit der höheren Benzolhomologen mit Schwefelkohlenstoff.

b) Das p,p'-Diäthyl-dibenzoyläthylen erhielten wir wie folgt: Man übergießt 44 g Aluminiumchlorid (subl.) mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff und läßt unter Röhren während 30 Minuten die Mischung von 45 g Äthylbenzol mit 25 g Fumaroylchlorid zutropfen, wobei sofort lebhaft Chlorwasserstoff abgespalten wird. Danach röhrt man bei Zimmertemperatur noch 1 Stunde lang weiter, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis und Salzsäure und äthert aus. Nach dem Waschen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion trocknet man mit Calciumchlorid, schüttelt die Lösung mit Tierkohle, filtriert und dampft Äther und Schwefelkohlenstoff ab. Den ölichen Rückstand nimmt man mit etwa 200 ccm gewöhnlichem Alkohol auf, wobei sich 23 g noch etwas rötliches Diäthyl-dibenzoyläthylen vom Schmp. $114,5^{\circ}$ krystallin abscheiden, entsprechend 27 % d. Th. Man krystallisiert aus Alkohol mit Tierkohle um und erhält die Substanz dabei in Gestalt langer hellgelber Nadeln, die unverändert bei $114,5^{\circ}$ schmelzen. Auch bei wiederholten Ansätzen blieb die Ausbeute mit Äthylbenzol auffallenderweise immer schlecht, während sie mit den höheren Benzolhomologen mühelos auf das Doppelte stieg.

In genau der gleichen Weise wurden erhalten:

c) p,p'-Di-n-propyl-dibenzoyläthylen, aus 31 g Aluminiumchlorid, 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 18 g Fumaroylchlorid, gelbe Nadelchen, Schmp. $109,5^{\circ}$, 20 g entsprechend 53 % d. Th.

¹⁾ H. G. Oddy, J. Amer. chem. Soc. 45, 2159 (1923).

d) p,p'-Di-n-butyl-dibenzoyläthylen, 35 g n-Butylbenzol, sonst gleiche Mengen der Reagenzien, gelbe Nadelchen, Schmp. 98°, 25 g entsprechend 61% d. Th.

e) p,p'-Di-n-amyl-dibenzoyläthylen, 40 g n-Amylbenzol, sonst gleiche Mengen, gelbe Blättchen, Schmp. 98,5°, 26 g entsprechend 59% d. Th.

f) p,p'-Di-n-hexyl-dibenzoyläthylen, aus 27 g Aluminiumchlorid, 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 15,3 g Fumaroylchlorid, Schmp. 95,5°, 21 g entsprechend 52% d. Th.

	Subst. mg	CO ₂ mg	H ₂ O mg	C		H	
				gef.	ber.	gef.	ber.
Diäthyl-dibenz., C ₂₀ H ₂₀ O ₂	4,894	14,80	2,96	82,5	82,3	6,8	6,9
Dipropyl- , C ₂₂ H ₂₄ O ₂	4,469	13,49	2,98	82,3	82,5	7,5	7,6
Dibutyl- , C ₂₄ H ₂₈ O ₂	4,129	12,56	2,97	83,0	82,8	8,1	8,1
Diamyl- , C ₂₆ H ₃₂ O ₂	3,954	12,03	2,94	83,0	83,0	8,3	8,4
Dihexyl- , C ₂₈ H ₃₄ O ₂	3,911	11,94	3,14	83,2	83,2	9,0	8,9

Zur Konstitutionsbestimmung wurde je 1 g Substanz mit 10 g Kaliumpermanganat und 20 ccm 25%iger Natronlauge behandelt, wobei in allen Fällen nur Terephthalsäure (etwa 80% d. Th., identifiziert als Dimethylester) erhalten wurde. Es handelt sich also, wie zu erwarten, um p,p'-Derivate.

2. Versuche zur Kondensation von Phenylglyoxal mit Acetophenon

a) 1,2-Dibenzoyl-1-acetoxy-äthan,
C₆H₅.CO.CH(OOCH₃).CH₂.CO.C₆H₅

Man erhitzt 10 g frisch destilliertes, monomeres Phenylglyoxal und 9 g Acetophenon mit 100 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden, gießt die bräunliche Lösung nach dem Abkühlen in Wasser, wobei sich ein Öl abscheidet, nimmt dieses mit Äther auf, wäscht mit Wasser neutral und verdampft den Äther. Den ölichen Rückstand löst man in 50 ccm Alkohol und stellt auf Eis. Allmählich scheiden sich 6 g einer farblosen Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 112° schmilzt. Erhitzt man sie auf 200°, so destilliert Essigsäure ab, das zurückbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen zu gelbem Dibenzoyläthylen.

4,692 mg Subst.: 12,62 mg CO₂, 2,32 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₄ Ber. C 73,0 H 5,5 Gef. C 73,3 H 5,5

b) 1,2-Dibenzoyl-äthanol-1, C₆H₅.CO.CHOH.CH₂.CO.C₆H₅

Man erhitzt 9 g Acetophenon mit 50 ccm Eisessig zum Sieden und läßt während 20 Minuten die Lösung von 10 g Phenylglyoxal in 20 ccm Eisessig zutropfen. Nach dem Abkühlen gießt man das bräunliche Reaktionsgemisch in Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht mit Wasser neutral und trocknet mit Natriumsulfat. Dann verdampft man den Äther, destilliert unverändertes Acetophenon im Wasserstrahlvakuum ab und nimmt den Kolbenrückstand mit 25 ccm Alkohol auf. Beim Stehen auf Eis scheidet sich allmählich ein Gemenge von farblosen und gelben Krystallen aus; der farblose Anteil läßt sich mit Alkohol herauslösen, wobei 1,5 g gelbes Dibenzoyläthylen zurückbleiben. Der Extrakt wird in der Wärme mit Wasser bis zur bleibenden Opalescenz versetzt, beim Abkühlen erhält man 1,5 g einer farblosen Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Blättchen bildet und bei 93,5° schmilzt.

4,169 mg Subst.: 11,59 mg CO₂, 2,09 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₃ Ber. C 75,6 H 5,6 Gef. C 75,8 H 5,6

Chloroformische Bromlösung wird nicht entfärbt, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt der Geruch nach Phenylglyoxal auf, in der Wärme wird Fehlingsche Lösung reduziert. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet sich das Acetat, identisch mit dem oben beschriebenen 1,2-Dibenzoyl-acetoxy-äthan vom Schmp. 112°.

3. p-(mono)-Alkyl-dibenzoyläthylene

a) p-Methyl-dibenzoyläthylen. Man löst 32 g Phenylglyoxal und 52 g p-Methylacetophenon in 200 ccm Eisessig, gibt 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zu und erwärmt 100 Minuten lang zum Sieden. Nach dem Abkühlen gießt man in Wasser, nimmt das ausgeschiedene Öl mit Äther auf, wäscht mit Wasser neutral, trocknet mit Calciumchlorid und schüttelt mit Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren verdampft man den Äther, nimmt den Rückstand mit etwa 200 ccm Alkohol auf und läßt auf Eis stehen. Man erhält 23 g gelbe Nadelchen vom Schmelz-

punkt 86,5°, entsprechend 38% d. Th. Nach dem Umkristallieren aus Alkohol mit Tierkohle wird die Farbe hellgelb, der Schmelzpunkt bleibt bei 86,5°.

Die höheren Homologen wurden entsprechend erhalten:

b) p-Äthyl-dibenzoyläthylen. 24 g Phenylglyoxal, 25 g Äthylacetophenon, 100 ccm Eisessig, 2 Tropfen Schwefelsäure. Ausbeute 10 g, entsprechend 21% d. T., gelbe Krystallkörner, Schmp. 76,5°.

c) p-n-Propyl-dibenzoyläthylen. 11 g Phenylglyoxal, 12,5 g n-Propylacetophenon, 50 ccm Eisessig, 1 Tropfen Schwefelsäure. Ausbeute 5,5 g, entsprechend 24% d. Th., kleine hellgelbe Nadelchen, Schmp. 68,5°.

d) p-n-Butyl-dibenzoyläthylen. 9,5 g Phenylglyoxal, 10,8 g n-Butylacetophenon, 45 ccm Eisessig, 1 Tropfen Schwefelsäure. Ausbeute 5,7 g, entsprechend 27% d. Th., hellgelbes Krystallpulver, Schmp. 57°.

e) p-n-Amyl-dibenzoyläthylen. 10 g Phenylglyoxal, 15,1 g p-n-Amylacetophenon, 55 ccm Eisessig, 1 Tropfen Schwefelsäure. Ausbeute 7,5 g, entsprechend 27% d. Th., lange hellgelbe Spieße, Schmp. 53,5°.

	Subst. mg	CO ₂ mg	H ₂ O mg	C		H	
				gef.	ber.	gef.	ber.
Methyl-dibenz., C ₁₇ H ₁₄ O ₂	4,649	13,94	2,38	81,8	81,6	5,7	5,6
Äthyl- , C ₁₈ H ₁₆ O ₂	4,717	14,16	2,60	81,9	81,8	6,2	6,1
Propyl- , C ₁₉ H ₁₈ O ₂	4,282	12,83	2,49	81,7	82,0	6,5	6,5
Butyl- , C ₂₀ H ₂₀ O ₂	4,460	13,43	2,72	82,1	82,2	6,8	6,9
Amyl- , C ₂₁ H ₂₂ O ₂	4,718	14,30	3,00	82,7	82,4	7,1	7,2

4. Umlagerung der gelben in die farblosen Isomeren

Zur Umlagerung der beschriebenen gelben Formen in die farblosen wurde je 1 g der Substanz in Quarzgefäßen entweder dem Sonnenlicht oder dem Licht der Quarzlampe ausgesetzt; als Lösungsmittel wurde entweder Aceton (Sonne) oder des höheren Siedepunktes wegen, bei eintretender Erwärmung durch die Lampe, Methyläthylketon verwendet.

Nach der Exposition wurde das Lösungsmittel verdampft, der zunächst ölige Rückstand, der stets etwas unverändertes

Ausgangsmaterial enthielt, mit einem Äther-Petroläther-Gemisch aufgenommen, und daraus bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Die so erhaltenen, völlig farblosen, körnig krystallinen Stereoisomeren können mit einer Spur Chlorwasserstoff in Eisessiglösung sämtlich leicht in die gelben Formen zurückverwandelt werden.

Substanz	Belichtung	Ausbeute in g	Schmelzpunkt in °
Dimethyl-dibenz.	Sonne, 1 Tag	0,8	125
Diäthyl-	" 1 "	0,7	109
Dipropyl-	Lampe, 8 Stunden	0,6	56
Dibutyl-	" 8 "	0,5	51
Diamyl-	" 15 "	0,6	52
Dihexyl-	Sonne, 3 Tage	0,8	46
Methyl-	Lampe, 12 Stunden	0,7	109
Äthyl-	" 20 "	0,7	86,5
Propyl-	" 15 "	0,7	71,5
Butyl-	" 15 "	0,8	57,5
Amyl-	" 15 "	0,7	54

5. Überführung der Dibenzoylähylene in die Dibenzoyläthane

Bei der katalytischen Hydrierung von gelbem Dibenzoylähyleen erhält man stets unscharf, meist zu hoch schmelzende Produkte. Nach R. E. Lutz¹⁾ wurde daher mit Natriumhydro-sulfit in alkoholischer Lösung gearbeitet. Man versetzt die heiße alkoholische Lösung von je 2 g des betreffenden gelben Dibenzoylähyleens so lange unter Umschütteln mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Natriumhydrosulfit, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist. Dann gießt man in Wasser, nimmt mit Äther auf, wäscht mehrmals mit Wasser nach und trocknet mit Calciumchlorid, schüttelt die ätherische Lösung mit Tierkohle, filtriert ab und verdampft den Äther, den Rückstand löst man in heißem Alkohol und krystallisiert die beim Abkühlen ausfallende Substanz bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Alkohol um. In entsprechender Weise hat Lutz bereits das Dibenzoyläthan und das Dimethyl-dibenzoylähthan dargestellt.

¹⁾ R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. 52, 3431 (1930).

	Ausbeute in g	Schmelzpunkt in °
1. Diäthyl-dibenzoylätthan	0,2	126
2. Dipropyl-	0,3	117
3. Dibutyl-	0,4	115
4. Diamyl-	0,2	114
5. Methyl-	0,2	121
6. Äthyl-	0,05	91,5
7. Propyl-	0,1	86,5
8. Butyl-	0,1	85
9. Amyl-	0,2	83,5

Nr.	Einwaage mg	CO ₂ mg	H ₂ O mg	C		H ₂	
				gef.	ber.	gef.	ber.
1	4,653	13,890	3,089	81,41	81,63	7,43	7,54
2	4,194	12,564	3,042	81,70	81,98	8,11	8,14
3	3,523	10,672	2,718	82,62	82,28	8,63	8,64
4	4,594	13,851	3,630	82,23	82,54	8,84	9,06
5	4,228	12,560	2,470	81,02	80,95	6,54	6,40
6	3,600	10,742	2,186	81,88	81,20	6,79	6,82
7	4,583	13,636	2,913	81,15	81,42	7,11	7,20
8	4,531	13,528	2,986	81,43	81,63	7,37	7,54
9	4,265	12,808	2,959	81,90	81,82	7,76	7,85