

Tafel 6.

	mg Sbst.	mg PtO ₂	Alte- rungs- zeit Stdn.	H ₂ , ccm	Temp. °	Druck	Mol. H ₂ , gef.	Mol. H ₂ , ber.	Hy- drie- rungs- dauer
Sorbinsäure	3.302	3.3	0	1.430	18.7	749	2.00	2	5'
	3.297	3.3	2	1.490	18.5	740	2.06	2	5'
	3.399	3.3	4	1.520	19.4	740	2.03	2	7'
	3.258	3.3	15	1.430	18.7	747	2.02	2	15'
Zimtsäure	3.818	3.9	0	2.530	20.2	754	4.04	4	180'
	3.729	3.8	15	0.81	18.8	754	1.33	4	540'

Bei der Untersuchung der Aktivitätsabnahme von Platinschwarz durch Alterung wurde im einen Falle die Substanz unverzüglich zum eben frisch reduzierten Katalysator gegeben, im anderen Falle blieb dieser unter Eisessig in Wasserstoff-Atmosphäre wechselnde Zeiten stehen, bevor die Substanz zugefügt und die Hydrierung begonnen wurde. Die Ergebnisse zeigt Tafel 6.

409. Conrad Weygand und Rudolf Gabler: Beiträge zur Äthylen-Stereoisomerie, IV. Mittel.*): Stereoisomere und chromoisomere Nitro- und Aminostilbene.

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

(Eingegangen am 26. Oktober 1938.)

Eine der sichersten Methoden, Äthylen-Stereoisomere als *cis*- oder *trans*-Formen zu erkennen, läßt sich auf die bekannte Tatsache gründen, daß *trans*-Formen leichter krystallin-flüssige Phasen liefern müssen als *cis*-Formen, die wegen der gewinkelten Molekülgestalt schwerer dazu in der Lage sind. Eigenartigerweise ist diese Möglichkeit bisher praktisch so gut wie nicht ausgewertet worden, und es finden sich im Schrifttum nur wenige Belegfälle dafür, unter denen der der isomeren *p*-Methoxy-zimtsäuren von R. Stoermer¹⁾ einer der überzeugendsten ist.

Natürlich muß der Unterschied in der Neigung, krystallin-flüssige Formen auszubilden, von der Größe des betreffenden Moleküls abhängen. Während z. B. bei den erwähnten, freien *p*-Methoxy-zimtsäuren die *cis*-(*allo*-)Form überhaupt nicht krystallin-flüssig zu erhalten ist, sind die isomeren Anisolazophenol-ester dieser Säuren nach D. Vorländer²⁾ beide krystallin-flüssig; der Unterschied ist also hier geringer, der Ester der *p*-Säure besitzt eine thermisch etwas persistenterer krystallin-flüssige Phase. Grundsätzlich müßte aber das besprochene Prinzip geeignet sein, in vielen Fällen eindeutige Konfigurationsbestimmungen zu liefern.

Wir haben zunächst in der Stilben-Reihe dahingehende Versuche angestellt. Als Ausgangsmaterialien für die beiden *p*-Amino-stilbene brauchten wir dabei die *p*-Nitro-stilbene, die beide bekannt waren. Das als *trans*-Form angesehene Isomere ist von R. v. Walther u. A. Wetz-

*) III. Mittel.: C. Weygand, A. Werner u. W. Lanzendorf, Journ. prakt. Chem. **151**, 231 [1938]. ¹⁾ B. **44**, 639 [1911].

²⁾ Ztschr. physik. Chem. **126**, 463 [1927].

lich³⁾ sowie von P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja⁴⁾ aus *p*-Nitro-phenyl-essigsäure und Benzaldehyd durch Erhitzen in Piperidin gewonnen worden; die vermutliche *cis*-Form konnte von R. Stoermer und H. Oehlert⁵⁾ nur in geringer Menge bei der Bestrahlung von *trans-p*-Nitro-stilben erhalten werden.

Da indessen P. Ruggli und A. Staub⁶⁾ das *cis*-ortho-Nitro-stilben mit einer neueren Methode in guter Ausbeute gewonnen hatten und daraus durch katalytische Umlagerung mit Jod die *trans*-Verbindung bequem zugänglich ist, benutzten wir dieses Verfahren mit Erfolg auch zur Darstellung der *cis*-para-Verbindung. Es besteht in der Decarboxylierung von α -Phenyl-2-nitro-zimtsäure, $\text{HO}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, mit einem Kupferchromit-Katalysator in Chinolin. Die α -Phenyl-4-nitro-zimtsäure ist bereits von M. Bakunin⁷⁾ beschrieben worden und lieferte in der Tat in einer Ausbeute von 64% d. Th. das auch von Stoermer und Oehlert⁶⁾ erhaltene, gelbe, bei 65⁰ schmelzende, vermutliche *cis-p*-Nitro-stilben, aber nur beim ersten Ansatz. Die Wiederholung lieferte in 3 folgenden Versuchen stets ein im krystallisierten Zustand rotes, in Petroläther, Äther, Aceton und Benzol rein gelb, in Äthanol und Chloroform aber orangefarben lösliches Material von gleichem Schmelzpunkt. Es handelt sich also offensichtlich um einen Fall von sogen. „Chromoisomerie“, wie er in der Stilbenreihe von P. Pfeiffer⁸⁾ an Nitrostilben-Derivaten schon vor längerer Zeit beobachtet worden, aber bei den Nitrostilbenen selbst noch nicht bekannt war.

Die rote Form schmilzt zu einer gelben Flüssigkeit; beobachtet man den Vorgang an Deckglaspräparaten unter dem Mikroskop, so findet man kurz vor dem Schmelzen eine Metamorphose, die sich u. a. durch Ausbildung von Spaltrissen bemerkbar macht, was temperaturlaufwärts sonst nicht vorkommt. Man kann es erreichen, daß bei partiellem Aufschmelzen die letzten festen Anteile rein gelb in gelber Schmelze liegen. Beim Wiederabkühlen wächst aber an den gelben Resten alsbald die rote Form in orangeroten Spießeln oder rechteckigen Tafeln.

Bei Belichtung geht die rote Form sowohl in festem Zustand als auch in Benzol-Lösung schnell und weitgehend in die gelbe, stereoisomere *trans*-Form über, es muß also⁶⁾ im Licht, wie so oft, ein Gleichgewicht zwischen beiden Stereoisomeren bestehen, in dem die *trans*-Form vorherrscht.

Bequemer lagert man das *cis*-Nitrostilben in Nitrobenzol mit Jod um. Dabei sollten sich die gelbe und die rote Form gleich verhalten, wenn ihre Lösungen identisch wären, wie es zunächst den Anschein hatte. Wir erhielten jedoch aus der anfänglich allein vorhandenen gelben Form dabei ein gelbes, aus der roten aber daneben ein grünes Produkt, beide vom gleichen Schmelzpunkt, aber, was ganz überraschend ist, von verschiedener Lösungsfarbe und, wie zu erwarten, von verschiedener Löslichkeit. Das gelbe und das grüne *trans-p*-Nitro-stilben verhalten sich also nicht eigent-

³⁾ Journ. prakt. Chem. **61**, 181 [1900].

⁴⁾ B. **44**, 1107 [1911].

⁵⁾ B. **55**, 1239 [1922].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **20**, 43 [1937].

⁷⁾ Gazz. chim. Ital. **25**, I, 146 [1895]; **31**, II, 83 [1901].

⁸⁾ B. **48**, 1777 [1915]; **49**, 2426 [1916]; **51**, 554 [1918]; Journ. prakt. Chem. **109**, 191 [1925].

lich wie Chromo-Isomere, sondern wie echte, chemische Isomere. Die grüne Benzol-Lösung der grünen Modifikation wird bei Belichtung braun gelb und liefert danach beim Abdampfen des Lösungsmittels die gelbe Form, während sie sich im festen Zustand im Licht nicht verändert. Angesichts vieler voreiliger Schlüsse aus der Existenz von sogen. überzähligen Isomeren muß aber die nähere Untersuchung abgewartet werden. Insbesondere müssen die Verhältnisse geklärt werden, welche bei der Bildung von *cis-p*-Nitro-Stilben das eine Mal zur gelben, das andere Mal zur roten Form führen, womit wir beschäftigt sind.

Die Reduktion von *cis-p*-Nitro-stilben zu *cis-p*-Amino-stilben ist früher von Stoermer und Oehlert⁵⁾ ausgeführt worden, doch konnte die Substanz nicht in reinem Zustand gewonnen werden. Wir erhielten das *cis-p*-Amino-stilben bei der Reduktion der beiden chromoisomeren Nitro-stilbene mit EisenII-sulfat in ammoniakalischer Lösung als gelbliches, dickflüssiges Öl vom Sdp._{0,2} 147—150°. Es geht mit Jod in Benzol-Lösung glatt in das bekannte *trans*-Isomere über.

Die Zuordnung der stereoisomeren Nitro- und Amino-stilbene zur *cis*- und *trans*-Reihe beruhte bisher nur auf den Unterschieden im Energieinhalt, was bekanntlich keineswegs immer ausreichend ist. Wir kuppelten nun die isomeren *p*-Amino-stilbene mit 1-Äthoxy-naphthalin-aldehyd-(4) zu den Schiffschens Basen und stellten fest, daß nur die aus dem vermutlichen *trans-p*-Amino-stilben entstehende Azomethinverbindung eine krystallin-flüssige Phase bildet.

Im Sinne der anfänglichen Ausführungen ist damit dessen Konfiguration erwartungsgemäß festgelegt, damit aber auch die Konfiguration aller Verwandten und Strukturisomeren, wenn man keinen Zweifel daran hegen will, daß die energiereicheren Isomeren der Familie jeweils in die gleiche sterische Reihe gehören.

Über die aus den Aminostilbenen gewonnenen Schiffschens Basen berichten wir in Kürze.

Beschreibung der Versuche.

1) *cis-p*-Nitro-stilben.

Entsprechend den Angaben von Ruggli und Staub⁶⁾ wurden 60 ccm Chinolin puriss. im Ölbad auf 230° erhitzt, 1.5 g Kupferchromit-Katalysator nach H. Adkins und R. Connor⁹⁾ zugesetzt und unter Rühren in 3—4 Min. 15 g α -Phenyl-4-nitro-Zimtsäure⁷⁾ eingetragen. Man erhitze noch 5—10 Min., ließ, wenn die Kohlensäure-Entwicklung beendet war, abkühlen und goß in 1½ l verd. Salzsäure, wobei unreines *cis-p*-Nitro-stilben als schwarze Masse ausfiel. Sie wurde abgesaugt und getrocknet. Ausb. etwa 15 g Rohprodukt. Dieses wurde mit Äther extrahiert, die Extrakte werden mit Wasser gewaschen und getrocknet, der Äther wird verdampft und der Rückstand mit Methanol angerieben, wobei er zu gelben Krystallen erstarrte, die aus heißem Alkohol umgelöst wurden. Ausb. 8 g (entspr. 64 % d. Th.) an *cis-p*-Nitro-stilben, das bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in grobkörnigen gelben Krystallen vom Schmp. 65° anfiel.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, I, 1092 [1931].

3 weitere Darstellungen von *cis-p*-Nitro-stilben nach derselben Methode lieferten am Ende überraschenderweise jedesmal rote anstatt der gelben Krystalle, wie sie bei der ersten Darstellung und auch von R. Stoermer und H. Oehlert⁶⁾ erhalten worden waren.

Eine geringe Abweichung von der oben beschriebenen Methode lag insofern vor, als bei den letzten Darstellungen zur Decarboxylierung ein technisches Chinolin verwendet wurde, das nur einmal im Vak. destilliert worden war. Da deshalb eine Verunreinigung nicht ausgeschlossen schien, wurden die roten Krystalle zunächst 5-mal aus Petroläther unter Zusatz von Kohle, dann noch 5-mal aus Methanol, ebenfalls unter Kohlezusatz, umkrystallisiert. Dabei blieb die rote Farbe der Substanz unverändert erhalten.

Die rote *cis-p*-Nitro-stilben schmilzt wie die gelbe Form bei 65°. Es löst sich in Petroläther, Äther, Aceton und Benzol mit rein hellgelber Farbe. Die Lösungen in Alkohol und Chloroform erscheinen dunkelgelb bis orange gelb.

Belichtungsversuche: Breitet man die roten Krystalle von *cis-p*-Nitro-stilben in einer flachen Schale aus, bedeckt zur Hälfte mit einem Karton und setzt dem Sonnenlicht aus, so werden die unbedeckten Anteile schon nach einigen Stunden gelb.

Löst man rotes *cis-p*-Nitro-stilben in Benzol und belichtet 20 Stdn. an der Quecksilberlampe, so erhält man nach dem Eindampfen ohne merkliche Verluste gelbes *trans-p*-Nitro-stilben vom Schmp. 155—156°. Ebenso verhält sich die Benzol-Lösung an der Sonne.

2) *trans-p*-Nitro-stilben.

a) 1 g gelbes *cis-p*-Nitro-stilben wird in 5 ccm reinstem Nitrobenzol gelöst und mit einigen Körnchen Jod 10 Min. auf 200—210° erhitzt, das Lösungsmittel wird im Vak. abgedampft und der feste, gelbbraune Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält in fast theoretischer Ausbeute die gelben Nadeln des *trans-p*-Nitro-stilbens vom Schmp. 155—156°.

b) 3 g rotes *cis-p*-Nitro-stilben werden entsprechend mit Jod in Nitrobenzol behandelt. Beim Abdampfen des Nitrobenzols im Vak. erstarrt der Kolbeninhalt zu dunkelgrünen Krystallen. Beim Umkrystallisieren mit Alkohol werden etwa 2 g gelbes *trans-p*-Nitro-stilben (Schmp. 155—156°) und aus der Mutterlauge etwa 1 g dunkelgrüne Blättchen erhalten, die ebenfalls den Schmp. 155—156° zeigen und in Mischung mit der gelben Form keine Schmelzpunktdepression ergeben.

3) *cis-p*-Amino-stilben.

Man löst 55 g kryst. EisenII-sulfat in einem Gemisch von 70 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol, erhitzt zum Sieden und läßt unter Rühren am Rückflußkühler im Verlauf von 1 Stde. eine Lösung von 5 g *cis-p*-Nitro-stilben in 50 ccm warmem Alkohol sowie gleichzeitig 80 ccm konz. Ammoniak zutropfen. Nach weiterem 1-stdg. Kochen werden Alkohol und Ammoniak-Überschuß abdestilliert. Nach dem Erkalten extrahiert man 3-mal mit je 30 ccm Äther, wäscht die vereinigten ätherischen Lösungen mit Wasser, trocknet mit Kaliumhydroxyd und verdampft den Äther. Der rote ölige Rückstand wurde im Vak. der Volmer-Pumpe destilliert; unter 0.2 mm gingen von 147—150° 3.1 g (entsprechend 72 % d. Th.) eines gelblichen dickflüssigen Öls über.

4.518, 4.003 mg Sbst.: 0.293, 0.260 ccm N.

C₁₄H₁₃N. Ber. N 7.2. Gef. N 7.4, 7.4.

4) *trans-p*-Amino-stilben.

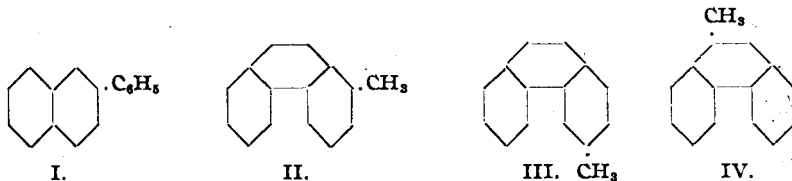
0.50 g *cis-p*-Amino-stilben werden in 2 ccm Benzol gelöst und mit einem Körnchen Jod versetzt. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand noch 15 Min. im Ölbad auf 140—150° erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt das Ganze zu gelben Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisiert, 0.44 g (88% d. Th.) hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 151° liefern. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem des bekannten *trans-p*-Amino-stilbens überein.

410. Otto Kruber und Alfred Marx: Beiträge zur Kenntnis des Anthracenöls des Steinkohlenteers.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 2. November 1938.)

Zu den schon länger bekannten Bestandteilen des noch immer sehr wenig erforschten Steinkohlenteer-Anthracenöls kamen vor einigen Jahren 2 neue Kohlenwasserstoffe, das 4.5-Methylen-phenanthren und das 1.2.3.4-Tetrahydro-fluoranthen¹⁾. Wir können jetzt noch 4 weitere neue Kohlenwasserstoffe anführen, welche alle zwischen 350 und 360° sieden. Es gelang uns zunächst, das bei 357° siedende 2-Phenyl-naphthalin (I) aufzufinden, welches anscheinend Fittig²⁾ im Jahre 1872 schon einmal im Anthracenöl beobachtete, das seitdem aber unter den Bestandteilen des Steinkohlenteers wieder ganz in Vergessenheit geraten war. Ferner konnten wir aus der Reihe der im Steinkohlenteer überhaupt noch nicht bekannten Methylphenanthrene 3 Körper, das 1-Methyl-phenanthren (II), das 3-Methyl-phenanthren (III) und das 9-Methyl-phenanthren (IV) nachweisen.



Das 2-Phenyl-naphthalin und das 1-Methyl-phenanthren konnten auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer verhältnismäßig hoch liegenden Schmelzpunkte aus eigens vorbereiteten neutralen Fraktionen durch Auskühlung und Umlösen der festen Ausscheidungen rein gewonnen werden. Zur Entfernung von festen mitausgefallenen Begleitern war nur leichtes Anoxydieren mit Bichromat erforderlich. Der Nachweis der beiden anderen Methylphenanthrene, welche leichter löslich sind und auch tiefer schmelzen, gelang nur mit Hilfe der fraktionierten Pikratfällung. Ihre präparative Darstellung bleibt darum auch weiterhin noch schwierig und umständlich.

Die Kennzeichnung des 2-Phenyl-naphthalins erfolgte durch Überführung in das 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) und dessen 3-Amino-Derivat, sowie durch Herstellung der Diacetyl-Verbindung des letzteren nach Th. Zincke und A. Breuer³⁾, die des 1- und des 3-Methyl-phenanthrens durch Um-

¹⁾ O. Kruber, B. 67, 1000 [1934]. ²⁾ B. 5, 806 [1872]. ³⁾ A. 226, 38 [1884].