

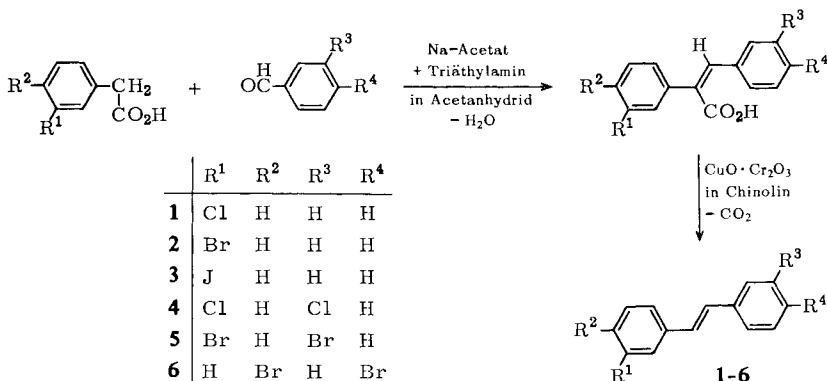
Klaus Krüger und Ernst Lippert<sup>1)</sup>

## Notiz über die säulenchromatographische *cis-trans*-Isomeren-trennung von *meta*-Halogenstilbenen im präparativen Maßstab

Aus dem II. Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 18. März 1969)

Für die Untersuchung des Einflusses der Spin-Bahnkopplung auf die photochemische *cis*→*trans*-Isomerisierung des Stilbens<sup>2)</sup> erwies sich die Reindarstellung der Stilbenisomeren 1–6 im Gramm-Maßstab als erforderlich. Die Darstellung dieser Substanzen erfolgte nach *Cadogan* und Mitarbb.<sup>3)</sup>, bei der im allgemeinen ein etwa 1:1-Gemisch der beiden Isomerenformen anfällt. Ausgehend von den entsprechenden *m*-Halogen-benzaldehyden und Phenyl-essigsäuren im äquimolaren Ansatz wurden mit Hilfe von wasserfreiem Triäthylamin und Na-Acetat als Kondensationsmittel in Acetanhydrid als Lösungsmittel die entsprechenden *m*- bzw. *p*-Halogen- $\alpha$ -phenyl-zimtsäuren unter Wasserabspaltung gebildet, die in Chinolin mit einem Kupfer-Chromoxid-Katalysator bei ca. 250° zu einem *cis-trans*-Isomeregemisch der jeweils entsprechenden Halogenstilbene decarboxyliert wurden:



### Beschreibung der Versuche

Die Stilbene 1–6 wurden entsprechend dem Reaktionsschema nach *Cadogan* und Mitarbb.<sup>3)</sup> dargestellt. Die Isolierung eines noch von orangeroten Verunreinigungen begleiteten Rohprodukts aus dem teerigen Reaktionsrückstand gelang mittels Kugelrohrdestillation.

*trans*-Stilbene: Ein Drittel dieses Rohproduktes wurde in Nitrobenzol unter Zugabe eines Körnchens *Jod* bei Wasserstrahlpumpenvak. 3 Stdn. unter Rückfluß gehalten, wonach nur noch die *trans*-Form vorlag. Durch Abdampfen des Nitrobenzols i. Hochvak., anschließende Kugelrohrdestillation, Umkristallisieren aus Äthanol und schließlich Zonenschmelzen konnte ein hoher Reinheitsgrad erreicht werden. Dabei wurde die Heizzone abgedunkelt, um eine Isomerisierung zu vermeiden.

<sup>1)</sup> 1968/69 Gastprofessor im Department of Chemistry der University of Florida, Gainesville.

<sup>2)</sup> E. Lippert und K. Krüger, Einfluß des Schweratomeffekts auf die *cis*→*trans*-Isomerisierung von *m*-Halogenstilbenderivaten, Z. physik. Chem. Neue Folge, im Druck.

<sup>3)</sup> J. J. Cadogan, E. G. Duell und P. W. Inward, J. chem. Soc. [London] 1962, 4164.

*cis-Stilbene*: Die verbleibenden  $\frac{2}{3}$  des Rohproduktes wurden in einer ca. 0.1 m n-Hexan-Lösung (Uvasol-Merck) an saurem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 1, Firma Woelm, Säule  $35 \times 3.5$  cm) chromatographiert. Mit der sauren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Form sollen störende Chinolinreste abgetrennt werden. Entwickelt und eluiert wurde mit n-Hexan\*). Die Fraktionen zu 2–3 ccm wurden sofort durch UV-Absorptionsspektroskopie gegen n-Hexan als Standard im Bereich von 340–250 nm = 29400–40000/cm untersucht. Proben, die gleiches Spektrum zeigten, wurden vereinigt. In allen Fällen verließ zuerst die *cis*-Form die Säule. (Geringe Spuren der *trans*-Form machen sich durch eine leichte Strukturierung des UV-Spektrums bemerkbar.) Nach Abdampfen des n-Hexans i. Hochvak. blieben die reinen *cis*-Verbindungen zurück. Alle chromatographischen Operationen wurden unter Rotlicht ausgeführt. Die Wanderungsgeschwindigkeit in der Säule nahm von 1 über 2, 3, 4, 5 nach 6 hin ab.

*Charakterisierung der Stilbene*: Die mit dem Beckman-Spektralphotometer IR 12 (KBr-Prisma) aufgenommenen IR-Spektren zeigten alle erwarteten Banden. Die *trans*-Verbindungen lieferten die für die *trans*-Doppelbindung charakteristische Bande der =CH-wagging-Schwingung bei ca. 960/cm, dafür keine Absorption bei 920/cm, die für die *cis*-Verbindungen charakteristisch ist. Letztere zeigen dafür bei 960/cm keine Absorption.

Die Schmelzpunkte der *trans*-Formen von 3-Chlor-, 3-Brom- und 3-Jod-stilben (1–3) stimmten mit den Literatur-Angaben überein<sup>3)</sup>. 4–6 wurden erstmals hergestellt.

*trans*-3.3'-Dichlor-stilben (4): Schmp. 95–96°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (249.2)	Ber. C 67.49 H 4.05 Cl 28.46
	<i>trans</i> Gef. C 67.59 H 4.09 Cl 28.32
	<i>cis</i> Gef. C 67.53 H 4.07 Cl 28.40

*trans*-3.3'-Dibrom-stilben (5): Schmp. 108–110°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (338.1)	Ber. C 49.74 H 2.98 Br 47.28
	<i>trans</i> Gef. C 49.68 H 2.97 Br 47.35
	<i>cis</i> Gef. C 49.68 H 2.98 Br 47.34

*trans*-4.4'-Dibrom-stilben (6): Schmp. 210–212°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (338.1)	Ber. C 49.74 H 2.98 Br 47.28
	<i>trans</i> Gef. C 49.70 H 3.01 Br 47.29
	<i>cis</i> Gef. C 49.73 H 3.00 Br 47.27

Alle hergestellten *cis*-Verbindungen konnten nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Lediglich die *cis*-Formen von 5 und 6 erstarrten im Kühlschrank glasartig.

*Ausgangsverbindungen*: Die für die Herstellung von 4, 5 und 6 notwendigen *m*-Brom-, *p*-Brom- und *m*-Chlor-phenylessigsäuren wurden nach Mauthner<sup>4)</sup> in 10proz. Ausbeute erhalten.

\*) Das zuerst durchlaufende reine Lösungsmittel wurde laufend wieder als Waschmittel aufgegeben, so daß man je nach dem Haftvermögen der Substanz auf der Säule mit 100–200 ccm n-Hexan auskommen konnte. Gewöhnlicher Petroläther enthält noch Spuren Benzol, das sich in dem zu untersuchenden Spektralbereich durch seine „Benzolfinger“ störend bemerkbar macht.

4) F. Mauthner, J. prakt. Chem. 95, 55 (1917).