



Die Berücksichtigung dieser eben behandelten Faktoren ermöglicht eine Voraussage der relativen Reaktionsfähigkeit zwischen Isocyanaten und aktiven Wasserstoff tragenden Verbindungen auf qualitativer Basis. Hierbei ziehen jedoch sterische Faktoren, wie sie bei ortho-substituierten Reaktionsteilnehmern angetroffen werden, eine Grenze.

Zur Darstellung der Methyl- und Äthylurethane wurden von uns dargestellte Isocyanate des Stilbens, die wir für weitere Synthesen benötigten, in den entsprechenden Alkoholen umgesetzt. In diesem Zusammenhang ist die weit geringere Reaktionsfähigkeit des 2-Isocyanatostilbens³⁾ gegenüber 4-Isocyanatostilben hervorzuheben. Auch die geringe Kristallisationsfähigkeit im Vergleich zu den anderen Urethanen soll erwähnt werden. Die Erklärung ist in der durch ortho-Substitution erfolgten sterischen Hinderung zu suchen.

Durch Anlagerung von Brom in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Eisessig an die Doppelbindung der Urethane wurden die Dibromide hergestellt.

Die Urethane zeigen im UV-Licht starke Fluoreszenz.

Schmelzpunkte der Urethane und Dibromide

Bezeichnung der Verbindung	Fp (°C)
Stilben-carbaminsäure(4)-methylester	193
(Stilben-carbaminsäure(4)-methylester)-dibromid	178
Stilben-carbaminsäure(4)-äthylester	146,5
(Stilben-carbaminsäure(4)-äthylester)-dibromid	173
Stilben-carbaminsäure(2)-methylester	111
(Stilben-carbaminsäure(2)-methylester)-dibromid	177—178
Stilben-carbaminsäure(2)-äthylester	73,5
(Stilben-carbaminsäure(2)-äthylester)-dibromid	162
Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-dimethylester	273
(Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-dimethylester)-dibromid	200 (Zers.)
Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-diäthylester	262
(Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-diäthylester)-dibromid	198—201

Experimenteller Teil

1. Darstellung von Stilben(4)-carbaminsäure-methylester

15 g fein gepulvertes 4-Isocyanatostilben werden mit 300 cm³ abs. Methanol eine Viertel Stunde lang zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die weißen Nadeln abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 14,5 g des Methylesters vom Fp 193 °C, damit beträgt die Ausbeute 85,5% d. Th.

³⁾ Wenn das Präfix „cis“ oder „trans“ im folgenden nicht ausdrücklich verwendet wird, so handelt es sich um die trans-Form des Stilbens.

Löslichkeiten der Urethane und Dibromide

Bezeichnung der Verbindung	Was-ser	Al-kohol	Eis-essig	Äther	Chlo-ro-form	Ben-zol	Essig-ester	Li-groin
Stilben-carbaminsäure (4)-methylester	unl	schl	l	l	l	l	l. l	schl
(Stilben-carbaminsäure (4)-methylester)-dibromid	unl	schl	schl	unl	schl	schl	l	schl
Stilben-carbaminsäure (4)-äthylester	unl	schl	l	l	l	l	l. l	schl
(Stilben-carbaminsäure (4)-äthylester)-dibromid	unl	schl	schl	unl	schl	schl	l	schl
Stilben-carbaminsäure (2)-methylester	unl	l	l	l	l. l	l	l. l	schl
(Stilben-carbaminsäure (2)-methylester)-dibromid	unl	l	l	schl	l	schl	l	schl
Stilben-carbaminsäure (2)-äthylester	unl	l	l	l	l. l	l	l. l	schl
(Stilben-carbaminsäure (2)-äthylester)-dibromid	unl	schl	schl	unl	schl	schl	l	schl
Stilben-dicarbaminsäure (4,4')-dimethylester . . .	unl	schl	schl	unl	unl	schl	schl	unl
(Stilben-dicarbaminsäure (4,4')-dimethylester)- dibromid	unl	unl	schl	unl	unl	unl	unl	unl
Stilben-dicarbaminsäure (4,4')-diäthylester	unl	schl	schl	unl	unl	schl	schl	unl
(Stilben-dicarbaminsäure (4,4')-diäthylester)- dibromid	unl	unl	schl	unl	unl	unl	unl	unl

l. l = leicht löslich; l = löslich; schl = schwer löslich; unl = unlöslich.

Mikroanalyse: $C_{16}H_{15}NO_2$ Mol.-Gew. 253,31

ber.: C = 75,87%	gef.: C = 75,55%
H = 5,97%	H = 6,09%
N = 5,53%	N = 5,77%

2. Darstellung von (Stilben-carbaminsäure(4)-methylester)-dibromid

4 g des Methylesters werden in 200 cm³ Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 6,3 g Brom (Mol.-Verh. 1:5) in 20 cm³ Chloroform versetzt. Aus der orange-roten Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit das Dibromid in Kristallnadeln ab. Nach 2 Stunden werden

die Kristalle abfiltriert. Dann wird das Filtrat auf die Hälfte eingengt, wonach sich erneut Substanz abscheidet, die mit der ersten Kristallfraktion vereinigt aus Chloroform umkristallisiert wird. Man erhält 5,7 g Nadeln vom Fp. 178 °C, damit beträgt die Ausbeute 87,7% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ Mol.-Gew. 413,14	
ber.: C = 46,52%	gef.: C = 47,10%
H = 3,66%	H = 3,68%
N = 3,39%	N = 3,34%

3. Darstellung von Stilben-carbaminsäure(4)-äthylester

15 g 4-Isocyanato-stilben werden, wie für den Methylester beschrieben, mit Äthanol umgesetzt. Es werden 14,3 g Kristallnadeln vom Fp 146,5 °C erhalten, damit beläuft sich die Ausbeute auf 79,0% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{17}H_{17}NO_2$ Mol.-Gew. 267,34	
ber.: C = 76,40%	gef.: C = 76,42%
H = 6,37%	H = 6,36%
N = 5,24%	N = 5,12%

4. Darstellung von (Stilben-carbaminsäure(4)-äthylester)-dibromid

4 g des Äthylesters werden, wie unter (3) angegeben, in Tetrachlorkohlenstoff mit 6,1 g Brom (Mol.-Verh. 1:5) umgesetzt. Man erhält 5,5 g Kristallnadeln vom Fp 173 °C. Die Ausbeute beträgt 86,0% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{17}H_{17}Br_2NO_2$ Mol.-Gew. 427,17	
ber.: C = 47,78%	gef.: C = 47,76%
H = 4,01%	H = 4,30%
N = 3,28%	N = 3,39%

5. Darstellung von Stilben-carbaminsäure(2)-methylester

30 g 2-Isocyanato-stilben werden 1 Stunde lang mit 150 cm³ abs. Methanol unter Rückfluß erwärmt. Dann wird das Volumen auf 75 cm³ eingengt und die Lösung mit 15 cm³ Wasser aufgekocht. Wenn diese sich zu trüben beginnt, wird mit Kristallen angeimpft. Die gebildeten weißen Nadeln werden abgesaugt und wieder unter Animpfen aus 60proz. Alkohol umkristallisiert. Nach Umkristallisation aus Ligroin erhält man 27 g seidenglänzende Nadeln, die bei 88° sintern und einen Fp von 111° zeigen. Die Ausbeute beträgt 78,5% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{16}H_{15}NO_2$ Mol.-Gew. 253,31	
ber.: C = 75,87%	gef.: C = 75,74%
H = 5,97%	H = 6,18%
N = 5,53%	N = 5,65%

6. Darstellung von (Stilben-carbaminsäure(2)-methylester)-dibromid

4 g des Methylesters werden in 20 cm³ Eisessig gelöst und unter Köhlen mit 3,15 g Brom (Mol.-Verh. 1:2,5) versetzt. Nach 1 Stunde werden 150 cm³ Wasser hinzugefügt, vom abgeschiedenen Öl wird dekantiert und dieses aus 75proz. Äthanol und danach aus

reinem Alkohol umkristallisiert. Es werden 4,2 g weiße Nadeln vom Fp 177–178 °C erhalten, damit beträgt die Ausbeute 64,5% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{16}H_{15}Br_2NO_2$ Mol.-Gew. 413,14
ber.: Br = 38,69% gef.: Br = 38,79%.

7. Darstellung von Stilben-carbaminsäure(2)-äthylester

30 g 2-Isocyanato-stilben werden 1 Stunde lang mit 75 cm³ abs. Äthanol unter Rückfluß erwärmt und bei 0° zur Kristallisation gestellt. Der Äthylester kristallisiert nach Reiben mit einem Glasstab aus und wird aus 50 cm³ Alkohol umkristallisiert. Es werden 28,5 g vom Fp. 73,5 °C erhalten, damit beläuft sich die Ausbeute auf 78,5% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{17}H_{17}NO_2$ Mol.-Gew. 267,34
ber.: C = 76,40% gef.: C = 76,67%
 H = 6,37% H = 6,64%
 N = 5,24% N = 5,11%

8. Darstellung von (Stilben-carbaminsäure(2)-äthylester)-dibromid

4 g des Äthylesters werden, wie für das Methyl-derivat beschrieben, in Eisessig mit 3,1 g Brom (Mol.-Verh. 1:2,5) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 3,8 g weiße Nadeln vom Fp 162 °C. Die Ausbeute beträgt 59,4% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{17}H_{17}Br_2NO_2$ Mol.-Gew. 427,17
ber.: Br = 37,42% gef.: Br = 37,52%.

9. Darstellung von Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-dimethylester

2,5 g 4,4'-Di-isocyanato-stilben werden mit 200 cm³ abs. Methanol 1 Stunde lang unter Rückfluß erwärmt. Der nach dem Abkühlen auskristallisierte Dimethylester wird dann zweimal aus je 100 cm³ Eisessig unter Zusatz von etwas Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 2,1 g weiße Kristallschuppen vom Fp 273 °C. Die Ausbeute beträgt 67,5% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{18}H_{18}N_2O_4$ Mol.-Gew. 326,36
ber.: C = 66,24% gef.: C = 66,53%
 H = 5,56% H = 5,85%
 N = 8,58% N = 8,75%.

10. Darstellung von (Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-dimethylester)-dibromid

1 g des Dimethylesters wird in 50 cm³ heißem Eisessig gelöst, dann wird eine Lösung von 0,61 g Brom (Mol.-Verh. 1:2,5) in 10 cm³ Eisessig rasch hinzugefügt und sofort auf 20° abgekühlt. Das Dibromid kristallisiert in weißen Nadeln aus, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Man erhält 1,2 g der Verbindung, die sich bei 200 °C unter Schwarzfärbung zersetzt. Die Ausbeute beläuft sich auf 80% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_4$ Mol.-Gew. 486,19
ber.: Br = 32,87% gef.: Br = 32,90%.

11. Darstellung von Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-diäthylester

2,5 g 4,4'-Di-isocyanato-stilben werden mit 200 cm³ abs. Äthanol, wie für den Methyl-ester beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Es werden 2,2 g weiße Kristallblättchen vom Fp 262 °C erhalten, damit beträgt die Ausbeute 64,5% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{20}H_{22}N_2O_4$ Mol.-Gew. 354,42

ber.: C = 67,77%	gef.: C = 68,05%
H = 6,26%	H = 6,45%
N = 7,90%	N = 8,15%

12. Darstellung von (Stilben-dicarbaminsäure(4,4')-diäthylester)-dibromid

1 g des Diäthylesters wird, wie für das Dimethylderivat angegeben, in Eisessig mit 0,56 g Brom umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 1,1 g Nadeln vom Fp. 198--201 °C. Die Ausbeute beträgt 76% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_4$ Mol.-Gew. 514,25

ber.: Br = 31,08%	gef.: Br = 31,28%
-------------------	-------------------

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1960.