

## Über die Konfiguration $\alpha$ -substituierter Stilbenderivate

Von G. DREFAHL, G. HEUBLEIN und G. TETZLAFF

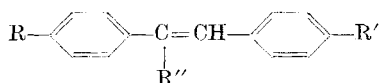
Mit 2 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Aus UV-spektroskopischen Untersuchungen und Dipolmessungen wird die stabile Konfiguration verschiedener  $\alpha$ -substituierter Stilbenderivate bestimmt.

In vorangegangenen Arbeiten<sup>1)</sup> wurde für  $\alpha$ -Nitrostilbene und  $\beta$ -Nitropropenylbenzole die *cis*-Konfiguration (die Festlegung der geometrischen Isomeren erfolgt in bezug auf beide Phenylreste) nachgewiesen. Es erschien uns interessant, entsprechende Untersuchungen über die beständigen Formen analoger Säuren, Ester, Amide und Nitrile durchzuführen.

Drei Gruppen der  $\alpha$ -substituierten Stilbene wurden untersucht, und zwar an den Phenylkernen unsubstituierte<sup>2)</sup> bzw. 4-Nitro- und 4'-Methoxystilbene:



$R'' = \text{COOH}, \text{COOCH}_3, \text{CONH}_2, \text{CN}$

$R = \text{H}, \text{NO}_2; R' = \text{H}, \text{OCH}_3$

Die Darstellung der Säuren erfolgte nach einer modifizierten PERKINSchen Synthese<sup>3)</sup>. Durch Umsetzung der Säuren mit Diazomethan bzw. Thionylchlorid und Ammoniak wurden die Ester und Amide erhalten. Die Nitrile bildeten sich durch Kondensation entsprechender Aldehyde mit Benzylcyanid bzw. 4-Nitrobenzylcyanid. Bis auf 4-Nitrostilben- $\alpha$ -carbonsäureamid (Schmp. 209–210°) sind alle untersuchten Verbindungen in der Literatur beschrieben.

Um Angaben hinsichtlich der *cis*- oder *trans*-Stellung der Phenylkerne zueinander machen zu können, wurde versucht, durch Deutung der UV-Spektren und Dipolmessungen eine Festlegung zu treffen. Zur Aufnahme der

<sup>1)</sup> G. DREFAHL u. G. HEUBLEIN, Chem. Ber. **93**, 497 (1960).

<sup>2)</sup> J. F. CODINGTON u. E. MOSETTIG, J. org. Chemistry **17**, 1032 (1952).

<sup>3)</sup> Org. Syntheses **33**, 70 (1953).

Spektren wurden die Substanzen in Isopropanol gelöst. Von den Säuren wurden auch Lösungen in n/10 Natronlauge vermessen, wobei sich zeigte, daß der Kurvenverlauf der Salze dem der zugrunde liegenden Säure entspricht.

Tabelle 1  
UV-Absorptionsmaxima der untersuchten Verbindungen

Substanz	Schmp.	Lösungsmittel	$\lambda$ max [m $\mu$ ]	log $\epsilon$
Stilben- $\alpha$ -carbonsäure <sup>2)</sup>	172–173°	Isopropanol	280	4,14
Stilben- $\alpha$ -carbonsäure	172–173°	n/10 NaOH	275	4,28
Stilben- $\alpha$ -carbonsäure-methyl- ester <sup>2)</sup>	75–76°	Isopropanol	285	4,23
Stilben- $\alpha$ -carbonsäure-amid	127°	Isopropanol	280	4,22
Stilben- $\alpha$ -carbonsäure-nitril <sup>2)</sup>	86°	Isopropanol	311	4,43
			229	4,21
4'-Methoxystilben- $\alpha$ -carbonsäure	188–189°	Isopropanol	298	4,19
			224	4,09
4'-Methoxy-stilben- $\alpha$ -carbon- säure <sup>4)</sup>	188–189°	n/10 NaOH	293	4,28
4'-Methoxy-Stilben- $\alpha$ -carbon- säure-methylester <sup>4)</sup>	92°	Isopropanol	312	4,33
			230	4,12
4'-Methoxy-stilben- $\alpha$ -carbon- säure-amid	131,5–132,5°	Isopropanol	300	4,18
			229	4,04
4'-Methoxy-stilben- $\alpha$ -carbon- säure-nitril <sup>4)</sup>	93°	Isopropanol	333	4,29
			227	4,05
4-Nitro-stilben- $\alpha$ -carbonsäure	224–225°	Isopropanol	268	4,19
4-Nitro-stilben- $\alpha$ -carbonsäure	224–225°	n/10 NaOH	270	4,26
4-Nitro-stilben- $\alpha$ -carbonsäure- methylester	104°	Isopropanol	271	4,32
4-Nitro-stilben- $\alpha$ -carbonsäure- amid	209–210°	Isopropanol	267	4,32
4-Nitro-stilben- $\alpha$ -carbonsäure- nitril	175–176°	Isopropanol	330	4,21
			265	3,87

STOERMER und Mitarbeiter<sup>5)</sup> wiesen für die beständigere Form der Stilben- $\alpha$ -carbonsäure (Schmp. 172–173°) cis-Konfiguration nach. Sie stellten das o-Nitroderivat her und reduzierten es zur  $\alpha$ -Phenyl-o-aminozimtsäure. Diese Verbindung ließ sich nach Diazotierung sehr leicht in Phenanthren-carbonsäure überführen. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, entspricht das Spektrum dieser cis-Stilbencarbonsäure dem des Carbonsäuremethylesters bzw. des Carbonsäureamids. Dagegen lassen starke Verschiebung des Absorptions-

<sup>4)</sup> Y. DE SCHUTTENBACH, Ann. Chim. **11**, 6, 53 (1936).

<sup>5)</sup> R. STOERMER, Liebigs. Ann. Chem. **409**, 17 (1915).

maximums und eine wesentliche Veränderung der Extinktion auf eine andere Konfiguration des Nitrils schließen.

Die Konfigurationsunterschiede können nur durch verschiedene Anordnungen an der C=C-Doppelbindung hervorgerufen werden, da ein Einfluß der im Verhältnis zum Gesamtmolekül kleinen Substituenten auf den Kurven-

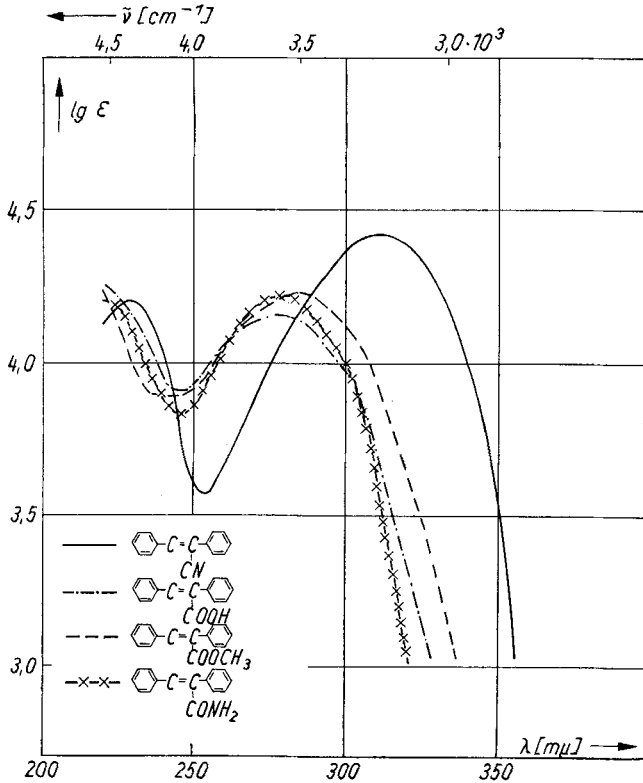


Abb. 1. UV-Spektren in Isopropanol von —·—·— Stilben- $\alpha$ -carbonsäure (Schmp. 172 bis 173°); — — — Stilben- $\alpha$ -carbonsäuremethyl ester (Schmp. 75–76°); — + — + — Stilben- $\alpha$ -carbonsäureamid (Schmp. 127°); — — — Stilben- $\alpha$ -carbonsäure-nitril (Schmp. 86°)

verlauf ausgeschlossen werden kann. Daß ein solcher Einfluß tatsächlich nicht in Frage kommt, geht aus den Spektren entsprechend substituierter Verbindungen ohne Isomeremöglichkeit hervor. Zum Beispiel gleicht das UV-Spektrum des Benzonitrils dem des Benzooesäuremethyl esters vollkommen<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> HOUBEN-WEYL, III/2, 661.

Bei den 4-Nitro- und 4'-Methoxystilbenderivaten erhalten wir das gleiche Bild. Wieder gleichen sich die Spektren der Carbonsäuren, Carbonsäureester und Carbonsäureamide, während das Maximum der Nitrile nach längeren Wellenlängen verschoben ist. Auch hier müssen die Nitrile also eine andere Konfiguration besitzen.

Zur Zuordnung der Konfigurationen können die Dipolmomente dienen. Allerdings stößt die exakte Berechnung der theoretisch zu erwartenden Momente auf Schwierigkeiten, da für die betreffenden Stoffe keine Untersuchungen über die genaue Momentrichtung in den gewinkelten Substituenten vorliegen. Für die 4'-Methoxystilben- $\alpha$ -carbonsäurederivate wurde versucht, durch Berücksichtigung der Winkelverhältnisse und Annahme der Koplanarität der Methoxy- und Carboxylgruppe bzw. deren Derivate zu den Phenylkernen, verwendbare Momente zu berechnen. Es sind jedoch mehrere Werte für das theoretisch zu erwartende Dipolmoment der cis- und der trans-Form möglich, da die Vektoren zwar in der Ebene liegen, doch miteinander verschiedene Winkel bilden können.

Folgende mögliche Dipolmomente für die cis- und trans-Formen wurden berechnet:

1. 4'-Methoxystilben- $\alpha$ -carbonsäuremethylester (Schmp. 92°)  
 cis-Form: 3,1 D; 2,5 D  
 trans-Form: 0,6 D; 1,8 D; 1,75 D; 2,9 D.
2. 4'-Methoxystilben- $\alpha$ -carbonsäureamid (Schmp. 131,5–132,5°)  
 cis-Form: 5,0 D; 4,2 D  
 trans-Form: 2,4 D; 3,5 D; 3,0 D; 4,7 D.
3. 4'-Methoxystilben- $\alpha$ -carbonsäurenitril (Schmp. 93°)  
 cis-Form: 4,29 D;  
 trans-Form: 2,6 D; 3,9 D.

Nimmt man an, daß alle möglichen Lagen der Gruppe in der Ebene gleich häufig vorkommen, eine Annahme, deren Zulässigkeit sehr begrenzt ist und bildet das arithmetische Mittel, so erhält man folgende Dipolmomente:

1. 4'-Methoxystilben- $\alpha$ -carbonsäuremethylester (Schmp. 92°)  
 cis-Form: ber. 2,8 D gemessen 2,87 D  
 trans-Form: ber. 1,8 D
2. 4'-Methoxystilben- $\alpha$ -carbonsäureamid (Schmp. 131,5–132,5°)  
 cis-Form: ber. 4,6 D gemessen 4,95 D  
 trans-Form: ber. 3,4 D
3. 4'-Methoxystilben- $\alpha$ -carbonsäurenitril (Schmp. 93°)  
 cis-Form: ber. 4,3 D  
 trans-Form: ber. 3,3 D gemessen 1,13 D.

Natürlich können wegen der Unsicherheit in den Voraussetzungen keine quantitativen Vergleiche angestellt werden. Aber rein qualitativ läßt sich erkennen, daß die gemessenen Werte des Esters und Amids den größeren berechneten, also den Momenten der *cis*-Form entsprechen, während das gemessene Moment des Nitrils sehr klein ist, demzufolge nur einer *trans*-Form angehören kann. Das Moment der *trans*-Verbindung, das durch Subtraktion der Gruppenmomente entsteht, muß kleiner sein, als das der *cis*-Verbindung, das durch Vektoraddition gebildet wird.

Diese Ergebnisse werden durch Photoisomerisationen gestützt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht entstehen aus den energetisch stabilen Formen Moleküle mit höherem Energiegehalt. Verfolgt man solche Umwandlungen an Hand der Spektren, so sind Rückschlüsse auf den Zustand der Ausgangssubstanzen möglich.

Die Belichtungsversuche wurden für alle Substanzen unter gleichen Bedingungen durchgeführt, und zwar in Isopropanol oder bei den Säuren, außer-

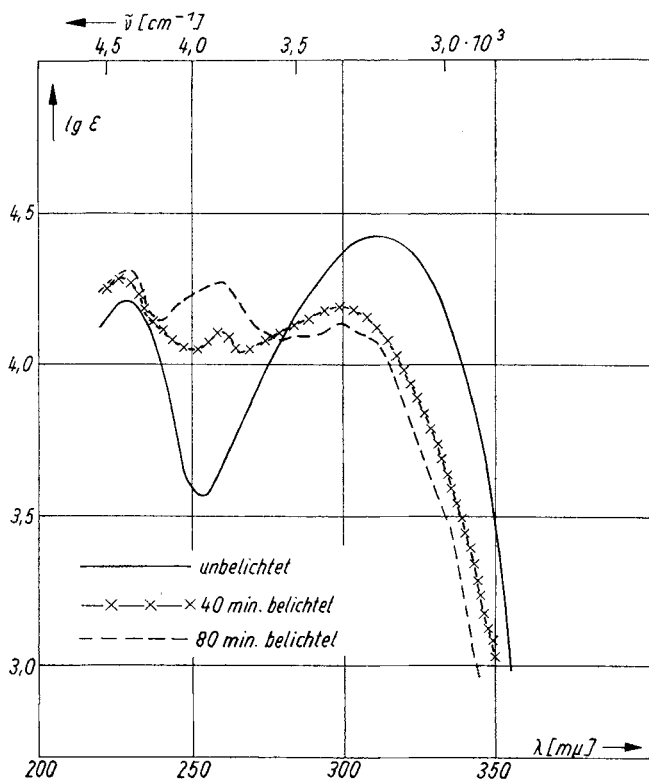


Abb. 2. UV-Spektren von Stilben- $\alpha$ -carbonsäure-nitril bei UV-Belichtung. — unbelichtet; — $\times$ — $\times$ — 40 min belichtet; - - - 80 min belichtet

dem in  $n/10$  NaOH. Als Beispiel sei hier die Belichtung von Stilben- $\alpha$ -carbonsäure-nitril angeführt (Abb. 2). Es ist deutlich der Wechsel vom typischen trans- zum cis-Spektrum zu erkennen. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom, und die Extinktion nimmt beträchtlich ab. Allerdings wird der letztgenannte Effekt zum Teil durch Absorptionen der entstandenen Photolyseprodukte überlagert.

Die Umlagerung in die isomere Form wird durch die Nitrilgruppe erleichtert, durch das Carboxylation erschwert.

### Beschreibung der Versuche

Die Messung der Dipolmomente erfolgte in Benzol bei  $20^\circ$  nach der optischen Methode. Für die Atompolarisation wurde zwischen 5 und 10% der Elektronenpolarisation gemittelt.

4'-Nitro-stilben- $\alpha$ -carbonsäure-amid. 1,3 g 4'-Nitro-stilben- $\alpha$ -carbonsäure und  $10\text{ cm}^3$  Thionylchlorid werden 3 Stunden auf  $70^\circ$  erhitzt. Nach Abkühlen wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand unter kräftigem Schütteln mit kaltem konz. Ammoniak zur Reaktion gebracht. Das ausgefallene Säureamid schmilzt nach dreimaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton bei  $209\text{--}210^\circ$ . Ausbeute 50%.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (268,3) ber.: N 10,44; gef.: N 10,41.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1963.