

Die Konstitution des photodimeren Stilbens.*

Von

M. Pailer und U. Müller.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

G. Ciamician und *P. Silber*¹ erhielten, als sie Stilben in benzolischer Lösung 2 Jahre dem Sonnenlicht aussetzten, ein dimeres Produkt $C_{28}H_{24}$ vom Schmp. 163°. Über die Konstitution dieser Verbindung machten die beiden Autoren keine Angaben. Später beschäftigten sich *E. Bergmann* und *H. Weiß*² mit diesem Photodimeren. Nachdem sie verschiedene Hydrindenverbindungen derselben Bruttozusammensetzung und mit ähnlichem Schmelzpunkt synthetisiert und ohne Erfolg mit dem dimeren Stilben zu identifizieren versucht hatten, gaben sie der Vermutung Ausdruck, daß es sich bei dem Dimeren um eine der vier möglichen Cyclobutanverbindungen handeln könnte. Die Annahme der Cyclobutanformel erfolgte rein spekulativ und ohne experimentellen Beweis.

Wir haben uns nun mit der Konstitutionsermittlung dieser Verbindung beschäftigt, die wir durch achttägiges Belichten einer benzolischen Lösung von Stilben mit UV-Licht im Quarzgefäß darstellten. Die Versuchsbedingungen entsprachen im allgemeinen den Angaben *H. Stobbes*,³ der diese Photodimerisation näher studierte. Das für unsere Arbeiten verwendete Stilben wurde durch thermische Zersetzung von Benzaldazin⁴ dargestellt. Das Rohprodukt wurde öfter abwechselnd aus Alkohol und Benzol umgelöst und zwischendurch im Hochvakuum sublimiert. Nur durch Umlösen gereinigtes Stilben zeigte wohl den für reines Stilben in der Literatur angegebenen Schmp. von 124°, enthielt aber noch als Beimengung eine höherschmelzende Verbindung.

* S. auch *H. Nüring*, Diss. Wien 1947.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 4129 (1902).

² Liebigs Ann. Chem. **500**, 119 (1933).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2703 (1914).

⁴ J. prakt. Chem. **39**, 45 (1889).

Von den sechs, für das dimere Stilben möglichen Formeln (I bis VI) konnten wir die Formeln I bis III als äußerst unwahrscheinlich ausschalten, da die Verbindung mit Palladium bei verschiedenen Temperaturen zwischen 180 bis 300° nicht dehydrierbar war. Das Dimere ließ sich auch nicht katalytisch hydrieren, so daß auch Formel IV ausgeschlossen werden konnte. Verschiedene von dem Verhalten vieler bekannter Cyclobutanderivate völlig abweichende Eigenschaften ließen uns anfänglich Hydrindenstruktur vermuten. Die Verbindung zeigte sich gegen die Oxydation mit Kaliumpermanganat äußerst widerstandsfähig, was bereits von *G. Ciamician* und *P. Silber* festgestellt worden war. Auch ließ sie sich bei 0,01 Torr und 170 bis 180° Luftbadtemp. ohne Zersetzung destillieren. Selbst bei kurzem Erhitzen auf 300° blieb das Dimere unverändert. Erst bei zweistündigem Erhitzen auf dieselbe Temp. konnte die dimere Verbindung quantitativ in Stilben gespalten werden. Diese schwere thermische Spaltbarkeit ist besonders auffällig, zumal andere Autoren bei den von ihnen untersuchten photodimeren Verbindungen, für die Cyclobutanstruktur angenommen werden konnte, eine viel geringere Beständigkeit feststellten. So konnten z. B. *F. Wessely* und *K. Dinjaski*⁵ die beiden isomeren, durch Bestrahlung mit UV-Licht dargestellten, dimeren Verbindungen des Pimpinellins durch kurzes Erhitzen, 30° über den Schmp., in die monomere Verbindung spalten. Ähnlich verhält sich das photodimere Acenaphthylen.⁶

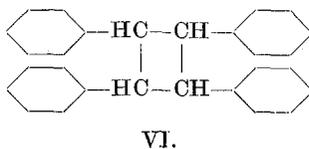
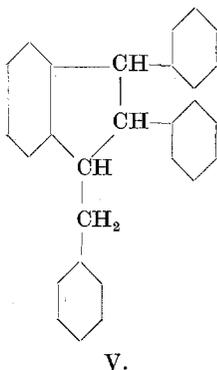
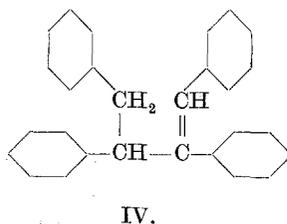
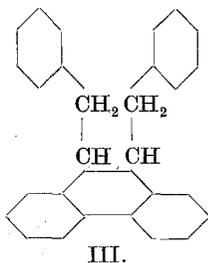
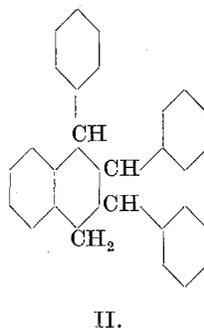
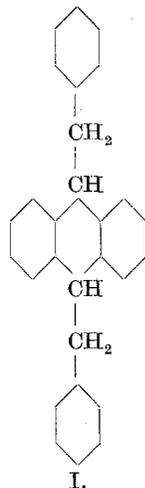
Wir haben das photodimere Stilben mit Chromsäure in Eisessig oxydiert und konnten bei der Aufarbeitung neben Benzoesäure und einigen anderen, nicht näher untersuchten Spaltprodukten eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_2$ vom Schmp. 256 bis 257° abtrennen. Diese Verbindung zeigte Eigenschaften, die dem Didesyl (VII) vom gleichen Schmp. entsprachen. Durch die gelungene Mischprobe der Abbauverbindung mit einem auf anderem Weg⁷ gewonnenen Didesyl konnte die Identität dieser beiden Verbindungen bewiesen werden. Sowohl unsere Verbindung als auch die synthetische zeigte bei öfterer Wiederholung des Schmp. ein kontinuierliches Absinken desselben. Durch Animpfen mit der ursprünglichen Substanz konnte der Schmp. aber nicht wieder erhöht werden, sondern zeigte eine weitere Abnahme. Es liegt also keine Dimorphie vor. Zur weiteren Sicherung der Identität dieser beiden Verbindungen stellten wir aus ihnen durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung ein bereits durch *E. Knoevenagel*⁷ beschriebenes, stickstofffreies Derivat dar. Auch diese Verbindungen, die beide einen Schmp. von 170 bis 171° aufwiesen, ergaben im Gemisch keine Schmelzpunkterniedrigung. Aus der Mutterlauge des Oxydationsproduktes vom

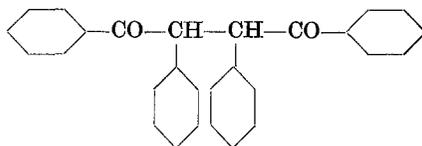
⁵ Mh. Chem. **64**, 131 (1934).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1679 (1914).

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1356, 1361 (1888).

Schmp. 256 bis 257° konnten wir durch Einengen und langwieriges Umlösen eine Verbindung vom Schmp. 158 bis 159° isolieren. Es handelte sich um die zweite, zu der Verbindung vom Schmp. 257° diastereoisomeren, die dem bekannten zweiten Isomeren des Didesyls entsprach. Damit haben wir für das photodimere Stilben die Cyclobutanstruktur nach Formel VI eindeutig bewiesen.





VII.

Übereinstimmend mit unserem Ergebnis stellten kürzlich *J. D. Fulton* und *J. D. Dunitz*⁸ durch Röntgenstrukturanalyse ebenfalls fest, daß das photodimere Stilben vom Schmp. 163° (165°) ein Cyclobutanderivat ist. Nach ihren Ergebnissen sind die Phenylgruppen 1 und 2 sowie 3 und 4 cis-ständig, 1 und 4 sowie 2 und 3 trans-ständig zueinander angeordnet.

Experimenteller Teil.

Darstellung des photodimeren Stilbens. Eine gesättigte Lösung von Stilben in Benzol wurde in einem Quarzkolben, 30 cm von der Lichtquelle entfernt, 8 Tage lang mit UV-Licht bestrahlt. Das Benzol wurde hierauf abgedampft und der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Bei 100 bis 115° (Luftbadtemp.) ging monomeres Stilben über und bei 160 bis 180° destillierte ein gelbes Öl, das bald erstarrte und anschließend aus Benzol-Petroläther umgelöst wurde. Die Ausbeute an reiner, bei 164 bis 165° schmelzender Verbindung betrug 7%.

Thermische Spaltung des Photodimeren.

Bei kurzer thermischer Beanspruchung bleibt das photodimere Stilben unverändert. Bei energischer thermischer Behandlung wird es in die monomere Verbindung gespalten. Die Versuche wurden sowohl mit als auch ohne Katalysator (Pd-Mohr) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

0,034 g Distilben (Schmp. 164 bis 165°) wurden in einem Kugelrohr 3 Minuten lang auf 260 bis 270° (Metallbadtemp.) im CO₂-Strom erhitzt. Anschließend wurde im Hochvak. destilliert und das übergegangene Öl aus Benzol-Petroläther umgelöst. Die so erhaltenen weißen Nadelchen zeigten einen Schmp. von 164 bis 165° und ergaben im Gemisch mit der ursprünglichen Substanz keine Depression des Schmp. Bei 180° war nach zweistündigem Erhitzen im CO₂-Strom nur ein sehr geringer Bruchteil des Dimeren in monomeres Stilben gespalten. Bei 220° betrug die Ausbeute an Monomerem nach zweistündigem Erhitzen ungefähr ein Drittel und bei 260° ungefähr die Hälfte des Ausgangsmaterials. Bei 300° wurde nach zweistündigem Erhitzen sowohl mit als auch ohne Katalysator das photodimere Stilben fast quantitativ in Stilben gespalten.

Chromsäureoxydation des photodimeren Stilbens.

1 g Dimeres (Schmp. 164 bis 165°) wurde in 25 ccm Eisessig gelöst und auf dem kochenden Wasserbad tropfenweise mit einer Lösung von

⁸ Nature (London) **160**, 161 (1947).

1,5 g CrO_3 (5 Mole CrO_3 für 1 Mol Substanz) in 2 ccm H_2O und 20 ccm Eisessig versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann das Reaktionsprodukt in 200 ccm Wasser gegossen. Die milchiggrüne Lösung wurde mit Chloroform wiederholt ausgezogen, der Chloroformauszug dann mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit NaCl getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Zwischen 100 bis 130° ging ein gelbes Öl über (0,106 g), das trotz vieler Versuche nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Es wurde daher nicht näher untersucht. Zwischen 170 bis 200° (Luftbadtemp.) ging eine weitere ölige Fraktion über, aus der durch Umlösen mit Benzol-Petroläther zwei kristallisierte Verbindungen abgetrennt werden konnten. Aus der ziemlich verdünnten Lösung fielen ganz feine, weiße Nadelchen aus, die in Äther unlöslich waren und nach mehrmaligem Sublimieren und Umlösen aus Benzol einen Schmp. von 256 bis 257° hatten.

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. C 86,13, H 5,73. Gef. C 86,10, H 5,61.

Die Mischprobe mit Didesyl (VII) vom Schmp. 256 bis 257° ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Mutterlauge wurde nun weitgehend eingeengt, und nach längerem Stehen bei 0° konnten weitere, farblose Kristalle isoliert werden. Ihre Reinigung war äußerst schwierig, da sie durch eine höherschmelzende, sehr fest haftende Verbindung verunreinigt waren. Erst oftmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol ergab schöne, farblose Prismen mit dem Schmp. 158 bis 159°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 160° schmelzenden Isodidesyl (VII) ergab ebenfalls keine Depression. Die langwierige Reinigung setzte die Ausbeute sehr herab (0,011 g).

Der Sodauszug wurde schwach angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde der beim Ansäuern wieder frei gewordene Eisessig im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand anschließend im Hochvak. destilliert. Bei 100 bis 110° (Luftbadtemp.) sublimierten Kristalle über, die einen Schmp. von 120° besaßen. Der Mischschmp. mit Benzoesäure zeigte keine Depression. Ausbeute: 0,283 g.