

Die innere Wasserstoffbrücke als richtungsbestimmender Faktor bei einer chemischen Reaktion*

Von

Herbert Hoyer und Madeleine Vogel

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1962)

Bei Umsetzungen zwischen aromatischen o-Hydroxyaldehyden mit innerer Wasserstoffbrücke und 2,4,6-Trinitrotoluol — durchgeführt in Gegenwart von Piperidin oder Morpholin — wird nicht das Stilbenskelett, sondern unter Verlust einer Nitrogruppe das Dibenz[b,f]oxepin-system gebildet. Beispielsweise liefert Salicylaldehyd dabei das 1,3-Dinitro-dibenz[b,f]oxepin. Mit dem wasserstoffbrückenfreien Salicylaldehydmethoxymethyläther gibt 2,4,6-Trinitrotoluol jedoch in normaler Reaktion trans-2-Methoxymethoxy-2',4',6'-trinitrostilben, das sich in saurem Milieu in das trans-2-Hydroxy-2',4',6'-trinitrostilben überführen läßt.

Auch einige andere Substitutionsprodukte des 2-Hydroxystilbens werden vom Salicylaldehydmethoxymethyläther aus dargestellt.

Bei der Synthese von Hydroxy-nitrostilbenen haben wir ein auffälliges Beispiel für die Beeinflussung chemischer Reaktionen durch innere Wasserstoffbrücken in aromatischen o-Hydroxyaldehyden aufgefunden.

Bekanntlich läßt sich eine große Anzahl aromatischer Aldehyde in Gegenwart von Piperidin mit Toluolderivaten, die aktivierte Methylgruppen enthalten, in glatter Reaktion zu Verbindungen der Stilbenreihe umsetzen**.

Beispielsweise erhält man auf diese Weise aus 2,4-Dinitrotoluol und 4-Hydroxybenzaldehyd 4-Hydroxy-2',4'-dinitrostilben. 3-Hydroxybenzaldehyd reagiert entsprechend.

* Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. *B. Helferich*, meinem verehrten Lehrer der organischen Chemie, zum 75. Geburtstage gewidmet. H.

** *J. Thiele* und *R. Escales*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2843 (1901).

Literaturangaben lassen erkennen, daß die analoge Umsetzung mit Salicylaldehyd erschwert ist¹.

Eine grundsätzlich denkbare sterische Beeinträchtigung der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe dieser Verbindung durch die benachbarte Hydroxygruppe spielt dabei keine Rolle. Ersetzt man nämlich das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe des Salicylaldehyds durch eine Methylgruppe, so wird die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe in bezug auf die Bildung von Stilbenderivaten trotz der Größe des eingeführten Restes wieder hergestellt¹.

Die Auffassung, daß hier ein Beispiel für die Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe durch eine innere Wasserstoffbrücke vorliegt, wurde durch unsere Erfahrungen bei den in dieser Arbeit beschriebenen Stilbensynthesen bestätigt.

Wir brauchten 2-Hydroxy-2'-nitrostilbene für die spektroskopische Untersuchung der Bindungsverhältnisse der Hydroxy- und Nitrogruppen in solchen Verbindungen.

Für einen glatten Verlauf der notwendigen Synthesen nach *Thiele* und *Escales* war erstens die Beseitigung der hemmenden Wasserstoffbrücke des Salicylaldehyds durch Blockierung der Hydroxygruppe geboten, zweitens gleichzeitig darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Hydroxygruppe schließlich leicht wieder freigelegt werden konnte. Unter diesen Gesichtspunkten fiel die Wahl auf den Methoxymethyläther des Salicylaldehyds als Ausgangsmaterial, der sich gut für die beabsichtigten Synthesen eignet. Seine Aldehydgruppe reagiert leicht. Die Hydroxygruppe läßt sich nach vollzogener Stilbensynthese durch Abspaltung der Methoxymethylgruppe in saurem Milieu spielend aus ihrer vorübergehenden Maskierung befreien. Auf diese Weise haben wir das trans-2-Hydroxy-2',4'-dinitrostilben (Schmp. 190,5° C) in größerer Menge gewonnen, das von anderer Seite² allerdings in mäßiger Ausbeute bereits durch direkte Umsetzung von Salicylaldehyd mit 2,4-Dinitrotoluol bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Piperidin dargestellt worden ist³.

¹ *N. M. Cullinane* (J. Chem. Soc. [London] **123**, 2053 [1923]), der über die schlechten Ausbeuten bei der Darstellung des 2-Hydroxy-2',4'-dinitrostilbens berichtet, erhielt gute und ausgezeichnete Ausbeuten mit o-Methoxybenzaldehyden als Ausgangsmaterialien, nämlich 2,4-Dinitro-3'-methoxy-4'-hydroxystilben mit 67%, 2,4-Dinitro-2',3'-dimethoxystilben mit 94% Ausbeute. In der Beschreibung der Synthese des 2-Methoxy-2',4'-dinitrostilbens (*R. Robinson* und *A. Zaki*, Journ. Chem. Soc. [London] **1927**, 2489) ist nichts über geringe Ausbeuten erwähnt.

² *J. Gulland* und *R. Robinson*, Journ. Chem. Soc. [London] **127**, 1493 [1925]; *P. Ruggli* und *O. Schmid*, Helv. Chim. Acta **18**, 253 (1935).

³ Nach *R. Merckx* (Bull. Soc. Chim. Belg. **58**, 460 [1949]) soll die Verseifung des 2-Hydroxy- α -(2',4'-dinitrophenyl)-zimtsäurenitrils in sied. Essigsäure zu einem 2-Hydroxy-2',4'-dinitrostilben führen und die Verseifung des 2-Hydroxy- α -(4'-nitrophenyl)-zimtsäurenitrils zu einem 2-Hydroxy-4'-nitrostilben.

Daß es sich um die *trans*-Form handelt, läßt sich IR-spektroskopisch und auch UV-spektroskopisch (durch Vergleich mit dem gleich zu besprechenden 1,3-Dinitro-dibenz[b,f]oxepin) beweisen.

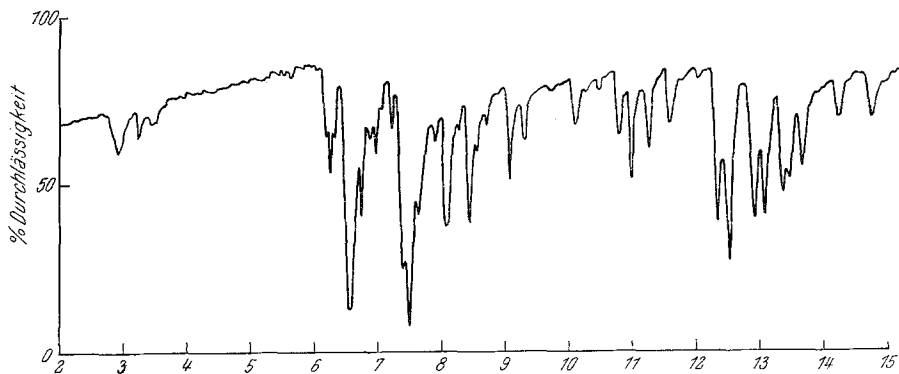
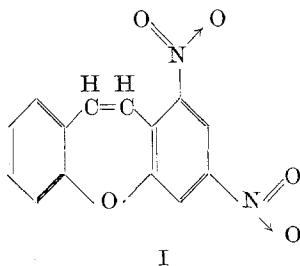


Abb. 1. Infrarotspektrum des kristallisierten 1,3-Dinitro-dibenz[b,f]oxepins (in KBr) ohne Kompensation

Auch das *trans*-2-Hydroxy-2',4',6'-trinitrostilben haben wir vom Methoxymethyläther des Salicylaldehyds ausgehend dargestellt. Seine Eigenschaften sind verschieden von denen der Verbindung, die *Cullinane*¹ als 2-Hydroxy-2',4',6'-trinitrostilben beschreibt. Dies veranlaßte uns, die von ihm stammende Vorschrift in der Hoffnung nachzuarbeiten, auch das *cis*-2-Hydroxy-2',4',6'-trinitrostilben in die Hand zu bekommen. Das gelbe Pulver (Schmp. 154° C), das wir wie früher *Cullinane* beim Erhitzen von Salicylaldehyd und 2,4,6-Trinitrotoluol in Gegenwart von Piperidin oder Morphin erhielten, ist jedoch das 1,3-Dinitrodibenz[b,f]oxepin I.

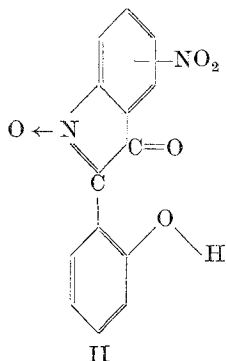


Tatsächlich führen diese Synthesen jedoch in die Cumarinreihe. Bei der Verseifung des 2-Hydroxy- α -(4'-nitrophenyl)-zimtsäurenitrils erhielten wir eine Verbindung, deren vollständige Elementaranalyse gut zur Formel des 3-[4'-Nitrophenyl]-cumarins paßte. Im Infrarotspektrum trat Carbonylgruppenabsorption auf.

Die von *Merckx* angegebenen Schmelzpunkte (für das angebliche 2-Hydroxy-4'-nitrostilben 257—258° C, für das vermeintliche 2-Hydroxy-2',4'-dinitrostilben 244—246° C) sind für solche Stilbenderivate zu hoch, passen aber zu Cumarinderivaten: 3-[4'-Nitrophenyl]-cumarin Schmp. 262° C (*W. Borsche*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3596 [1909]).

Die innere Wasserstoffbrücke im Salicylaldehyd äußert sich hier also nicht nur in einer Verminderung der Ausbeuten, sondern das Reaktionsprodukt gehört sogar einer anderen Klasse an.

Wegen des auffälligen Verlustes einer Nitrogruppe bei der Synthese des 1,3-Dinitro-dibenz[b,f]oxepins wurde die Verbindung chemisch und physikalisch besonders sorgfältig untersucht⁴. Wir hielten sie zunächst für das cis-2-Hydroxy-2',4'-dinitrostilben⁵, das sie nach Farbe, UV-Spektrum und einigen IR-Merkmalen hätte sein können. Das Fehlen des Hydroxygruppensignals in ihrem Kernresonanzspektrum und der Nachweis, daß die Verbindung keine schnell gegen Deuteronen austauschbaren Protonen enthält⁶, wiesen aber auf den Ringschluß hin. Die Bildung einer Verbindung der folgenden Art, die die gleiche Summenformel besitzt, ist ausgeschlossen.



Außer dem kernmagnetischen Signal fehlt auch die IR-Bande der OH-Gruppe, die hier für die in CCl₄ gelöste Verbindung nur vergleichsweise wenig verschoben sein dürfte, wenn die OH-Gruppe an einem innermolekularen Wasserstoffbrückensiebenring beteiligt wäre. Auch eine C=O-Bande gibt es im IR-Spektrum der Verbindung nicht.

Chemisch konnte die bei der Synthese gebildete C=C-Bindung durch Hydroxygruppenanlagerung nachgewiesen werden.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Stilbenabkömmlinge läßt sich die Zugehörigkeit in die cis- oder trans-Reihe infrarotspektroskopisch

⁴ Über Nitrogruppenlockerung in N'-2,4,6-Trinitro-benzyliden-N-dimethyl-p-phenylendiamin siehe *S. Secareanu*, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 834 (1931), über eine Reihe von Ringschlüssen unter Nitrogruppenabspaltung die Arbeiten von *W. Borsche* [Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 601 [1909]], *V. Meyer* [Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 319 (1889)], *S. Reich* und *G. Gaigallian* [Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2380 (1913)], *F. Kehrman* und *J. Messinger* [Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2375 (1893)], *G. S. Turpin*, J. Chem. Soc. (London) **59**, 714 (1891).

⁵ *H. Hoyer*, Kolloid-Z. **126**, 2 (1952).

⁶ Unter Anwendung der früher beschriebenen Arbeitstechnik. (*H. Hoyer*, Mh. Chem. **90**, 357 [1959]).

belegen. Man nimmt hierzu die in vielen Fällen bewährte Nachweismöglichkeit der Gruppierung $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ (trans) durch die Absorption der gleichphasigen out of plane-Schwingung der zwei olefinischen trans-ständigen Wasserstoffatome⁷ zu Hilfe.

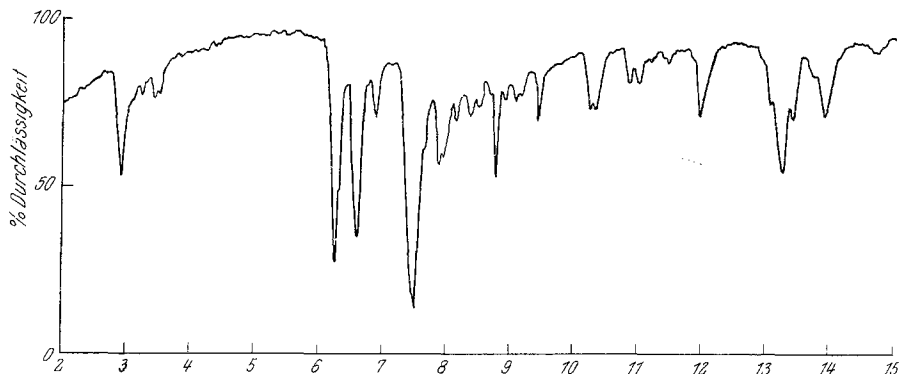


Abb. 2. Infrarotspektrum des kristallisierten trans-2-Hydroxy-2',4'-dinitrostilbens (in KBr)

Aus Beobachtungen verschiedener Autoren⁸ geht hervor, daß trans-Stilbene bei $\sim 10,42 \mu$ ($\sim 960 \text{ cm}^{-1}$) stark absorbieren. Dagegen hat

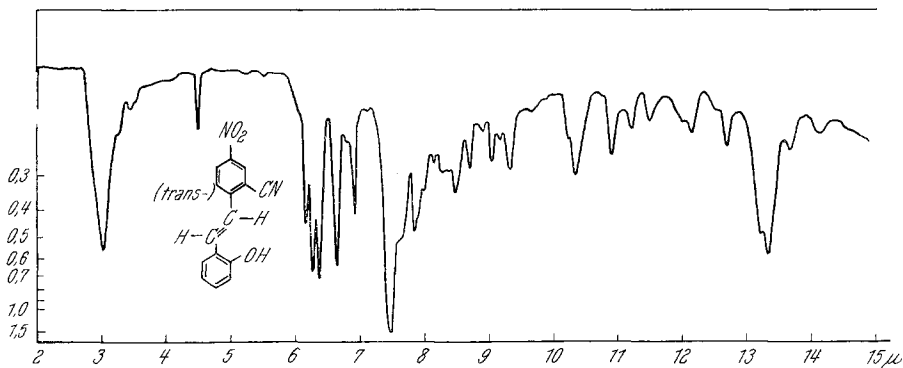


Abb. 3. Infrarotspektrum des kristallisierten trans-2-Hydroxy-2'-cyan-4'-nitrostilbens (in KBr)

weder das cis-Stilben noch das Di-cis-1,4-diphenylbutadien in diesem Gebiet eine stärkere Absorption⁹. Auch das niedrig schmelzende 2,4-Dinitrostilben absorbiert im Gebiet von $\sim 10,40 \mu$ nach unseren eigenen Beob-

⁷ Siehe z. B. L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, übersetzt von W. Brügel, Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 37.

⁸ H. W. Thompson, E. E. Vago, M. C. Cornfield und S. F. D. Orr, Journ. Chem. Soc. [London] 1950, 214; S. F. D. Orr, Spectrochim. Acta [London] 8, 218 (1956).

⁹ K. Lunde und L. Zechmeister, Acta Chem. Scand. 8, 1421 (1954).

achtungen nicht wesentlich, während die hochschmelzende Form dort ähnlich wie andere trans-Stilbene eine ausgeprägte Absorptionsbande besitzt.

Da im orangefarbigem 2-Hydroxy-2',4'-dinitrostilben (Schmp. 190,5° C) bei $\sim 10,35 \mu$ ($\sim 967 \text{ cm}^{-1}$) eine kräftige Bande auftritt, ist es in die trans-Reihe einzuordnen.

Im Dibenz[b, f]oxepin-system haben die beiden Wasserstoffatome an der Doppelbindung cis-Stellung. In Übereinstimmung mit der Strukturformel gibt es im IR-Spektrum des 1,3-Dinitrodibenz[b, f]oxepins eine Bande bei $12,92 \mu$, die sich innerhalb desjenigen Gebiets befindet, das für einige cis-Stilbene¹⁰ ($12,58 \mu$ — $12,96 \mu$) und cis- α, ω -Diphenylpolyene¹¹ ($12,84 \mu$ — $12,95 \mu$) als Lagebereich der out of plane-Schwingungen der olefinischen Wasserstoffatome beschrieben ist, was durch eigene Untersuchungen an weiteren Stilbenderivaten bestätigt werden konnte.

Bei Synthesen nach Thiele und Escales (l. c.) werden die trans-Formen der Stilbene erhalten. Im 1,3-Dinitrodibenz[b, f]oxepin sind die beiden Wasserstoffatome an der bei der Synthese gebildeten C=C-

Bindung jedoch cis-ständig. Beim hier beschriebenen Aufbau des Dibenzoxepin-systems ist es notwendig, die Ausgangsmoleküle an zwei Stellen miteinander zu verbinden. Nimmt man an, daß die Verknüpfung über das Sauerstoffatom schneller ist als die andere, so ergibt sich zwangsläufig, daß die erwähnten Wasserstoffatome an der Doppelbindung cis-Stellung haben müssen. Ein Zwischenprodukt, das gemäß dieser Betrachtung gefordert würde, besäße dann eine Aldehydgruppe, deren Reaktionsvermögen gegenüber der Methylgruppe infolge Wegfallens der Wasserstoffbrücke uneinträchtigt sein sollte.

Die innere Wasserstoffbrücke äußerte sich auch bei Umsetzungen zwischen einigen Substitutionsprodukten des Salicylaldehyds mit 2,4,6-Trinitotoluol als richtungsbestimmender Faktor bei der Reaktion, die in diesen Fällen ebenfalls in das Dibenz[b, f]oxepin-gebiet geführt hat.

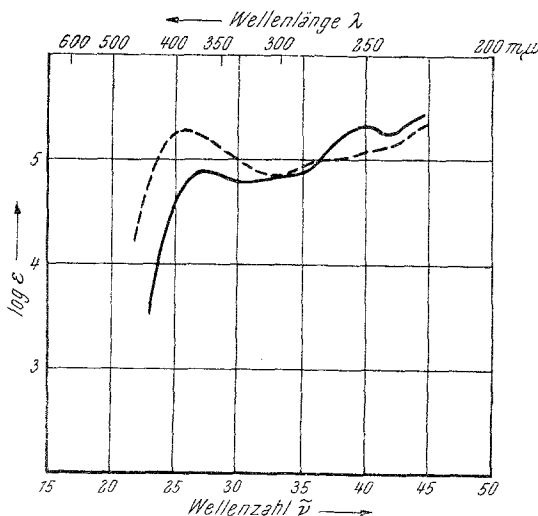


Abb. 4. Ultravioletspektren des trans-2-Hydroxy-2',4'-dinitrostilbens (gestrichelt) und 1,3-Dinitro-dibenz[b, f]-oxepins (ausgezogene Linie) (Lösungsmittel: Methanol)

¹⁰ D. F. DeTar und L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. **78**, 475 (1956).

¹¹ H. Hoyer, Angew. Chemie **73**, 465 (1961).

Experimenteller Teil

1,3-Dinitro-dibenz[b,f]oxepin

2,4 g 2,4,6-Trinitrotoluol (99,8proz.), 4,5 g Salicylaldehyd und 20 Tropfen Morpholin werden im Chlorbenzolbad (132°C) 3 Stdn. lang erhitzt, die resultierende dunkelbraune Flüssigkeit in Benzol gelöst, adsorbierbare Verunreinigungen chromatographisch in breitem Silicagelrohr entfernt, die durchlaufende gelbe Lösung eingedampft und der kristalline Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Gelbes Pulver, Schmp. 154°C, Ausb.: 1,35 g. Gut löslich in Pyridin, Dimethylformamid, schlechter in Benzol, CCl₄, Äther, Methanol; unlöslich in Wasser.

C₁₄H₈N₂O₅ (284,2). Ber. C 59,16, H 2,84, N 9,86, O 28,15.

Gef. C 58,96, H 2,93, N 9,86, O 28,14.

Mol.-Gew. 290 (nach Hoyer¹¹ in Pyridin); Titanometrische Nitrogruppentitration in Eisessig¹²:

Ber. 32,37% NO₂, Gef. 31,9% NO₂.

Die Substanz ließ sich in Pyridin mit Essigsäureanhydrid nicht acetylieren.

Hydroxylgruppenanlagerung

Zu 2 g 1,3-Dinitro-dibenz[b,f]oxepin — gelöst in einer eisgekühlten Pyridin—Wasser-Mischung — wurde im Laufe einiger Stunden unter Rühren festes KMnO₄ gegeben, bis beim Tüpfeln auf Filterpapier die Rosafärbung des KMnO₄ nachweisbar war. Dann wurde MnO₂ abfiltriert, das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert, der braune Rückstand mit heißem Benzol extrahiert, das bräunliche Filtrat mit viel Petroläther versetzt, wobei 0,5 g 1,3-Dinitro-10,11-dihydroxy-10,11-dihydro-dibenz[b,f]oxepin ausfielen. Die Substanz war noch bräunlich, infrarotspektroskopisch aber von der weitergereinigten Verbindung nicht unterscheidbar. Sie ließ sich reinigen durch mehrmaliges Lösen in heißem Benzol unter Aktivkohlezugabe und Fällung aus der benzol. Lösung mit viel Petroläther. Weißes Pulver, das sich leicht elektrisch auflädt und unter Braunfärbung bei 188,0—189,0°C schmilzt.

C₁₄H₁₀N₂O₇ (318,24). Ber. C 52,83, H 3,17, N 8,80, O 35,19.

Gef. C 53,09, H 3,35, N 8,61, O 35,01.

Nach dem Infrarotspektrum enthält die Verbindung keine Carbonylgruppe, jedoch sind an Hand der Banden bei 2,88 μ und 3,02 μ zwei verschiedenartige Hydroxygruppen des Moleküls erkennbar.

Oxydation mit KMnO₄

2 g 1,3-Dinitro-dibenz[b,f]oxepin wurden unter dauerndem Rühren in wasserhaltigem Aceton bei Zimmertemp. mit festem KMnO₄ versetzt bis zum Bestehenbleiben der Rosafärbung, dann das Aceton abgedampft und der Rückstand mit 2 n-Na₂CO₃-Lösung extrahiert. Nach Ansäuern mit HCl wurde die wäßrige Lösung mit Äther extrahiert und der nach Abdampfen des Äthers erscheinende braune Rückstand im Vak. sublimiert. Das Sublimat (0,14 g) wurde durch Schmelzpunktsbestimmung und Infrarotspektrum als Salicylsäure identifiziert.

Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wird nicht gespalten, sondern in ein gelbes Keton verwandelt.

¹² P. G. Butts, W. J. Meikle, J. Shovers, D. L. Kouba und W. W. Becker, Analyt. Chem. 20, 947 (1948).

trans-2-Methoxymethoxy-2',4'-dinitro-stilben

7,51 g Salicylaldehydmethoxymethyläther¹³ und 2,4-Dinitrotoluol wurden mit 25 Tropfen Piperidin 2 Stdn. auf 132°C erhitzt. Das Reaktionsgut wurde dann in heißem Benzol gelöst und mit Petroläther in der Kälte *trans*-2-Methoxymethoxy-2',4'-dinitrostilben gefällt. Gelbes Pulver, Schmp. 114 bis 115°C. Gut löslich in Benzol.

$C_{16}H_{14}N_2O_6$ (330,29). Ber. C 58,18, H 4,27, O 29,07.

Gef. C 58,25, H 4,15, O 28,33.

Mol.-Gew. 329 (kryoskopisch in Benzol)

Auf Grund einer Bande bei 10,37 μ (964 cm^{-1}) ist die Verbindung als *trans*-Form zu erkennen.

trans-2-Hydroxy-2',4'-dinitro-stilben

Aus der voranstehenden Verbindung erhält man bei kurzem Kochen mit Alkohol und konz. HCl ein orangefarbiges Pulver, das nach Umkristallisieren aus o-Xylol bei 190,5—191,5°C schmilzt.

$C_{14}H_{10}N_2O_5$ (286,24). Ber. C 58,74, H 3,52, N 9,79, O 27,95.

Gef. C 58,53, H 3,95, N 9,39, O 27,91.

Infrarotspektroskopisch als *trans*-Form erkennbar.

trans-2-Methoxymethoxy-2'-cyan-4'-nitro-stilben

5 g Salicylaldehydmethoxymethyläther und 5 g 6-Nitro-2-methyl-benzonitril wurden mit 15 Tropfen Piperidin 3 Stdn. auf 132°C erhitzt, das Reaktionsgut aus Dimethylformamid—Wasser zweimal umkristallisiert, filtriert und mit Äthanol gewaschen. Goldgelbe Blättchen, Schmp. 148—149°C.

$C_{17}H_{14}N_2O_4$ (310,30). Ber. C 65,80, H 4,55, N 9,03, O 20,63.

Gef. C 65,60, H 4,50, N 8,90, O 21,00.

Infrarotspektroskopisch als *trans*-Form erkennbar (Bande bei 10,38 μ [963 cm^{-1}]).

trans-2-Hydroxy-2',4',6'-trinitrostilben

Zu 1,7 g Salicylaldehydmethoxymethyläther und 3 g 2,4,6-Trinitrotoluol wurden 20 Tropfen Morpholin gegeben und die Mischung 2 Stdn. auf 132°C erhitzt, nach dem Abkühlen in heißem Benzol aufgeschwemmt und filtriert. Beim Hinzufügen von Petroläther zum Filtrat kamen zunächst braune Flocken heraus, die verworfen wurden, anschließend eine gelbe Fraktion, die nochmals in Benzol gelöst und wiederum mit Petroläther als gelbes Pulver gefällt wurde. Es handelte sich um *trans*-2-Methoxymethoxy-2',4',6'-trinitrostilben (Schmp. 115°C).

$C_{16}H_{13}O_8N_3$ (375,29). Ber. N 11,20. Gef. N 11,32.

Daraus wurde durch Kochen mit salzsaurem Äthanol das 2-Hydroxy-2',4',6'-trinitrostilben als gelbes Pulver erhalten; Schmp. 205°. (Nach Umkristallisieren aus o-Xylol wurde der Schmp. bei 198° gefunden, vielleicht infolge geringer Zersetzung, die jedoch infrarotspektroskopisch noch nicht erfaßbar war.)

$C_{14}H_9N_3O_7$ (331,24). Ber. O 33,81, N 12,69. Gef. O 33,56, N 12,54.

¹³ P. Hömig und F. Baum, Friedl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 9, 904.

Synthesebedingungen und Aufarbeitung waren für die folgenden Abkömmlinge des Dibenz[b,f]oxepins die gleichen wie beim 1,3-Dinitro-dibenz[b,f]oxepin. Es wurden stets äquimolare Mengen der Ausgangsstoffe verwendet.

1,3-Dinitro-6-methoxy-dibenz[b,f]oxepin

Aus o-Vanillin und 2,4,6-Trinitrotoluol. Gelbes Pulver; Schmp. 187,5°C.

$C_{15}H_{10}O_6N_2$ (314,25). Ber. C 57,33, H 3,21, O 30,55, N 8,92.

Gef. C 57,28, H 3,25, O 30,16, N 9,19.

1,3-Dinitro-8-methyl-dibenz[b,f]oxepin

Aus 2,6 g 5-Methylsalicylaldehyd und 2,4,6-Trinitrotoluol. Gelbes Pulver; Schmp. 148°C.

$C_{15}H_{10}O_5N_2$ (298,25). Ber. N 9,39. Gef. N 9,60.

1,3-Dinitro-8-brom-dibenz[b,f]oxepin

Aus 5-Bromsalicylaldehyd und 2,4,6-Trinitrotoluol. Orangefarbenes Pulver; Schmp. 174°C.

$C_{14}H_7BrN_2O_5$ (359,14). Ber. N 7,72. Gef. N 7,79.

Herrn Prof. Dr. R. Mecke und Herrn Dr. J. N. Shoolery danken wir für die Aufnahme von Spektren, Frau Dr. Ch. M. Kaiser für die Präparation von Stilbenderivaten.