

in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit. In Wasser wenig löslich. Diese Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die auf Alkoholzusatz in Grün übergeht.

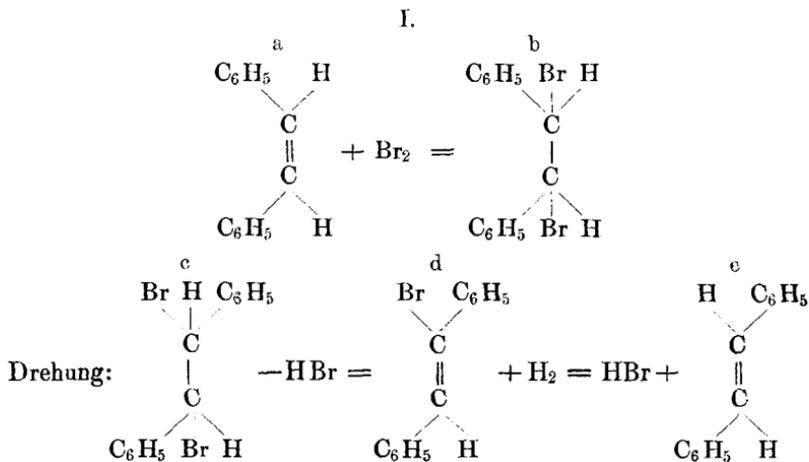
m-Aethylbenzoësäure, $C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$. Die durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Säure krystallisirt aus warmem Wasser oder verdünntem Weingeist in langen Nadeln, die bei 47° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich.

Ihr Calciumsalz, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in glänzenden, büschelig vereinigten Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

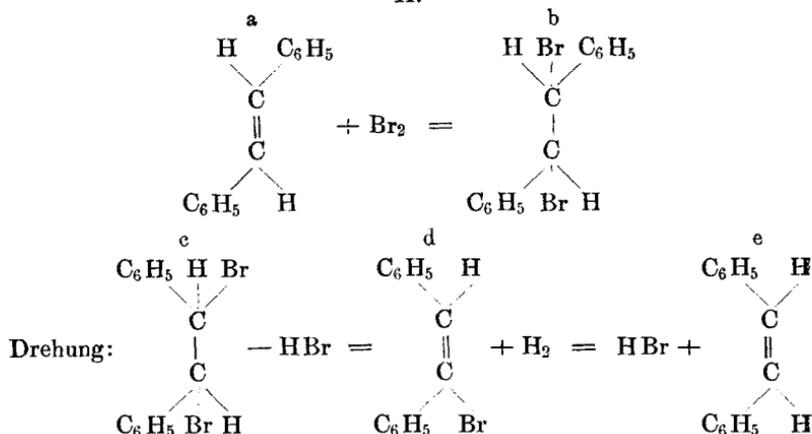
522. L. Aronstein und A. F. Holleman: Ueber das Stilben.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In Folgendem sind einige Versuche beschrieben, die sich, wie es scheint, nicht wohl mit der sinnreichen Theorie von Wislicenus erklären lassen. Ob die hier in Betracht kommenden Reactionen complicirter sind als sie scheinen, so dass Nebenwirkungen eintreten, welche den ursprünglichen Vorgang ganz ändern, wollen wir vorläufig dahingestellt lassen. Es seien also unsere Beobachtungen vom Standpunkte der Wislicenus'schen Anschauungen betrachtet. Nach diesen müssen zwei geometrisch isomere Stilbene bestehen können. Welche Configuration man auch für das bekannte Stilben annehmen möge, es schien auf folgende Weise möglich zu sein, vom einen isomeren bis zum anderen zu gelangen:



II.



Stilben wurde also in ätherischer Lösung bei 0° in das Dibromid übergeführt und dieses mit der berechneten Menge einer halb normalen alkoholischen Kalilösung bis zur neutralen Reaction auf dem Wasserbade gekocht; hierdurch wurde nahezu die theoretische Menge Monobromstilben erhalten. Nun haben Limpricht und Schwanert¹⁾ bereits diese Verbindung durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu gewöhnlichem Stilben reducirt, und wir haben diesen Versuch mit demselben Resultat wiederholt. Es ist dies ganz analog der Reduction der Brommaleinsäure (welche eine ähnliche Configuration hat wie II d) zu Fumarsäure, und die von Wislicenus dafür gegebene Erklärung²⁾ konnte daher auch hier ihre Anwendung finden, wenn man von der Annahme ausgeht, dass dem Stilben die axialsymmetrische Structur (II a) zukommt. Man überzeugt sich nämlich leicht, dass das Monobromstilben II d durch Wasserstoffaddition, Drehung und nachherige Bromwasserstoffabspaltung wieder das Stilben II a, woraus es entstanden ist, zurückgeben muss.

Von der Erwägung ausgehend, dass die Abspaltung des Bromwasserstoffs nach vorhergegangener Wasserstoffaddition durch die alkalische Flüssigkeit bewirkt würde, benutzten wir bei einem folgenden Versuche als Reductionsmittel Eisessig und Zinkstaub, doch auch hier wurde als einziges Reductionsproduct Stilben vom Schmelzpunkt 124° erhalten. Es war nun immer noch möglich, dass das primär durch Reduction entstandene labilere plansymmetrische Stilben (II e) durch die in der essigsäuren Flüssigkeit doch immer anzu-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 72.

²⁾ Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung u. s. w. Ann. Chem. Pharm. 155, 34.

nehmende Bromwasserstoffsäure in die stabilere axialsymmetrische Modification (IIa) umgelagert wurde, gerade so, wie Maleinsäure beim Aufkochen mit verdünnten Säuren in Fumarsäure übergeht. Deshalb versuchten wir drittens ein neutrales Reductionsmittel und zwar eignete sich dazu Zinkstaub und Alkohol, wodurch in einigen Stunden bei der Siedehitze alles Brom eliminirt wurde; das Product war aber wieder Stilben. Aber auch hier war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Flüssigkeit durch Dissociation des Zinkbromids etwas Bromwasserstoffsäure enthielt¹⁾.

Diese Thatsachen sind, wie gesagt, nach Wislicenus zu deuten, wenn das Stilben die Configuration IIa hat. Hierfür spricht auch das durch Anschütz gefundene Entstehen des Stilbens bei der Destillation des Fumarsäurephenyläthers²⁾ sowie die durch Limpricht und Schwanert³⁾ beobachtete Bildung aus Toluylenhydrat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$. Um daher ein isomeres Stilben Ia zu erhalten, wurde versucht, das Tolan direct zu Stilben zu reduciren. Es ist dies nun schon Barbier⁴⁾ gelungen; da er sich aber hierfür der Jodwasserstoffsäure bediente, war der Versuch für unsern Zweck ohne Werth. Wir versuchten deshalb durch Natrium und Alkohol zum Ziel zu gelangen, erhielten aber nur Dibenzyl. Besser diente unserem Zwecke Natrium und Methylalkohol, sowie Essigsäure und Zinkstaub, die beide dasselbe Resultat ergaben.

Die Reduction wurde so ausgeführt, dass Tolan in wenig Methylalkohol gelöst wurde und die kochende Lösung auf die $2\frac{1}{2}$ fache der theoretisch nothwendigen Menge Natrium gegossen und am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des Natriums gekocht wurde. Zinkstaub und Essigsäure wurden zur Einwirkung gebracht durch mehrstündiges Erhitzen bis zum gelinden Kochen.

Der nicht constante, zwischen 63° und 78° gelegene Schmelzpunkt des ausgezeichnet krystallisirenden Reductionsproducts deutete an, dass wir mit einem Gemisch zu thun hatten. Zahlreiche Krystallisationen aus Alkohol führten eine Spaltung herbei, wodurch einerseits

¹⁾ Da beim Bromiren von Stilben in ätherischer Lösung eine geringe Bromwasserstoffentwicklung kaum zu vermeiden ist, wurde noch der Möglichkeit gedacht, dass dadurch, angenommen, dass das gewöhnliche Stilben die Configuration Ia hat, dieses erst in IIa übergeht und erst dann Bromirung stattfindet. Man würde also, anstatt Ib, IIb erhalten haben, und es war dann ganz natürlich, dass dieses bei den weiteren Operationen Ia = IIe, d. i. gewöhnliches Stilben lieferte. Indessen wurde aus einer mit Bromwasserstoffgas versehenen ätherischen Stilbenlösung letzteres nach zwcitägigem Stehen unverändert wieder zurückgenommen.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1945.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 64.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [5] 7, 515.

Tolan vom Schmelzpunkt 60° und andererseits Stilben vom Schmelzpunkt $121-123^{\circ}$ erhalten wurde. Dies letztere wurde noch durch den Schmelzpunkt seines Dibromids näher identificirt, welcher bei 233° lag. Beide Schmelzpunkte, sowie der vollständig gleiche Habitus der erhaltenen mit der bekannten Verbindung beweisen genügend, dass gewöhnliches Stilben vorlag¹⁾. Dibenzyl hatte sich nicht gebildet, die gebrauchten Verfahren scheinen daher geeignet zu sein, dreifach gebundenen Kohlenstoff in doppelt gebundenen zu verwandeln. Es soll versucht werden, ob sie auch auf andere Substanzen anwendbar sind, z. B. auf Acetylendicarbonsäure.

Nach dem erhaltenen Resultat muss dem Stilben die plan-symmetrische Configuration Ia zugeschrieben werden. Dadurch wird aber das Resultat der Reductionsversuche mit Monobromstilben völlig unverständlich; in der That sieht man hier statt der stabileren Configuration IIa, die nach der Theorie entstehen soll, stets die labilere Ia auftreten. Es schien uns daher angezeigt, zu prüfen, ob überhaupt die Wislicenus'sche Erklärungsweise vom Uebergange der Brommaleinsäure in Fumarsäure hier Anwendung finden könnte. Die folgenden Versuche machen dies unwahrscheinlich. Wir trachteten nämlich, durch directe Verbindung von Stilben mit Bromwasserstoff das Monobromdibenzyl zu erhalten, welches offenbar das hier anzunehmende Zwischenproduct ist. Zu seiner Darstellung wurde Stilben mit einer Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Es wurde so ein zähes Oel gewonnen, welches, nachdem es sorgfältig durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Soda von anhängender Säure befreit worden war, einer Brombestimmung nach zu ungefähr einem Drittel aus Monobromdibenzyl bestand. Alle drei Reductionsmittel, welche beim Monobromstilben angewandt waren, vermochten nicht diesem Producte das Brom zu entziehen; selbst stundenlang fortgesetztes Kochen mit concentrirtem alkoholischen Kali gab kein ganz bromfreies Product. Erst durch vierstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 190° wurde dem Oel alles Brom entzogen und so kein Stilben, sondern ein nicht krystallisirender Körper erhalten; dieser addirt Brom und ist daher vielleicht das isomere Stilben. Mit der Untersuchung dieser Verbindung sind wir noch beschäftigt und hoffen darüber bald nähere Mittheilungen machen zu können.

Breda. Laboratorium der Königl. Militär-Akademie.

¹⁾ Immerhin war es auffallend, dass Tolan und Stilben, die so verschiedene Löslichkeit in Alkohol besitzen, so schwierig von einander zu trennen waren. Wir haben uns aber durch Controlversuche davon überzeugt, dass ein künstlich dargestelltes Gemenge von den beiden reinen Substanzen sich ganz ebenso verhält.