

Durch Erhitzen mit Salzsäure und Platinchlorid wurde auch hier das zweite Stickstoffatom als Platinsalmiak abgespalten

Gef. Procente: N 7.12

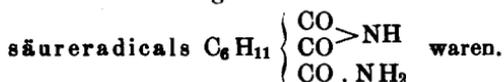
und daneben Camphoronsäure vom Schmp. 136—137° gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_4H_{14}O_8$.

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.77, » 6.87.

Auf Camphoronsäure-Triäthylester wirkt Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur garnicht, beim Erhitzen äusserst schwer ein. Selbst bei 20stündigem Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung des Esters auf 170—190° war letzterer grösstentheils unverändert geblieben, doch schied sich jetzt aus demselben eine geringe Menge von Krystallen ab, welche zwischen 210 und 218° schmolzen und augenscheinlich das Amid-Imid des Camphoronsäureradicals C_6H_{11} waren.



Analyse: Ber. für $C_9H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 54.54, H 7.07, N 14.14.

Gef. » » 54.81, » 6.96, » 13.31.

Leider war die Menge so gering, dass die weitere Untersuchung unterbleiben musste.

Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

533. Johannes Wislicenus und Felix Seeler: Stilben-dibromüre und Monobromstilbene.

(Eingegangen am 26. October.)

A. Isostilbendibromür.

Schon Laurent¹⁾ beobachtete die Bildung zweier isomerer Verbindungen des Stilbens mit Chlor, die später von Zincke²⁾ auch beim Behandeln von Hydrobenzoïn mit Phosphorpentachlorür neben einander gewonnen und dargestellt wurden. Die eine, » α -Stilbenchlorid« genannte, ist die schwer lösliche und schmelzbare (Schmp. 191—193°) und krystallisirt in Nadeln, während die andere, das » β -Stilbenchlorid« sich weit leichter in Alkohol, Aether und anderen Flüssigkeiten löst, schon bei 93—94° schmilzt und Tafeln oder Blättchen bildet. Beide Modificationen wandeln sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt theilweise in die andere um, so dass jedesmal ein bei etwa 160° schmelzendes Gemenge entsteht, dem durch geringe Mengen der

¹⁾ Berzelius, Jahresbericht 25, 620.

²⁾ Ann. d. Chem. 198, 129.

Lösungsmittel wieder die β -Verbindung unter Zurücklassung der α -Verbindung entzogen werden kann.

Von den diesen zweifellos geometrisch isomeren Dichlorüren entsprechenden Dibromüren des Stilbens ist bisher nur das eine, jedenfalls das α -Stilbenbromid vom Schmp. 237° bekannt, das leichter lösliche und bei niederer Temperatur schmelzende β -Stilbenbromid aber übersehen worden, obgleich es jedesmal entsteht, wenn man Stilben mit Brom verbindet.

Vermischt man z. B. eine Lösung von 60 g Stilben in Schwefelkohlenstoff allmählich mit 53.4 g Brom und filtrirt nach einigem Stehen die fast vollständig entfärbte Lösung von dem dicken Niederschlage vor der Wasserluftpumpe ab, so enthält sie reichliche Quantitäten des neuen Isomeren. Die schwer lösliche Verbindung ist nach dem Auswaschen mit etwas absolutem Alkohol das reine α -Stilbenbromid. Die Schwefelkohlenstofflösung und der Waschkalkohol hinterlassen beim Verdunsten den neuen Körper, den man durch Lösen im 25fachen Gewichte Alkohol noch von einer geringen Menge der α -Verbindung trennt und nach dem Wiederabdampfen aus dem 5—6fachen Gewichte siedenden Alkohols umkrystallisirt. Nach dreimaliger Wiederholung ist der Schmelzpunkt bei 110 — 110.5° constant. Man erhält so im Mittel meist 14 bis 15 g β -Stilbenbromid.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}Br_2$.

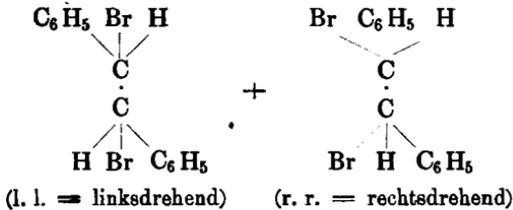
	Procente:	C	49.41,	H	3.53,	Br	47.06.
Gef.	»	»	49.22,	»	3.68,	»	47.10.

Es löst sich bei 18° in 3.7 Theilen Aether und 25.2 Theilen absolutem Alkohol, während das α -Stilbenbromid bei derselben Temperatur 1025 Theile Aether und 4700 Theile Alkohol bedarf.

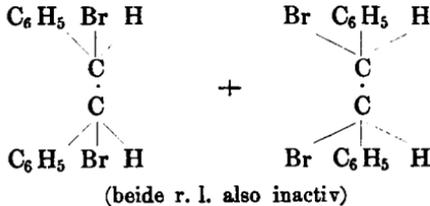
Bei längerem Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt, schneller bei 160° , erstarrt der geschmolzene Körper und verflüssigt sich dann erst wieder oberhalb 225° vollständig. Mit der 25fachen Menge absoluten Alkohols übergossen, bleibt das Schmelzproduct grösstentheils ungelöst, da es hauptsächlich aus dem α -Dibromid besteht, dem indessen stets noch unverändertes β -Dibromid beigemischt ist. Umgekehrt liefert auch das für einige Zeit im geschmolzenen Zustande erhaltene α -Stilbenbromid gewisse Mengen des β - oder Isostilbendibromürs. Der Parallelismus der Chlor- und der Bromverbindungen des Stilbens ist daher ein vollkommener.

Die Ursache der Verschiedenheit dieser beiden Modificationen der Stilbenhaloide wird in dem Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatomsysteme zu suchen sein, so dass die eine Modification die der Mesoweinsäure entsprechende inactive, die andere dagegen die α -racemische, der Traubensäure analoge wäre.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht jedes der beiden Dibromüre aus einem besonderen Stilben, und zwar aus $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ das racemische Gemenge



aus $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{H} \end{matrix}$ dagegen das inactive Dibromür



gebildet werde. Dann müsste das gewöhnliche reine Stilben entweder schon von vornherein beide geometrisch Isomere enthalten, oder — wie dies ja bei analogen Additionsvorgängen oft der Fall ist — aus dem einfachen einheitlichen Stilben neben dem normalen Producte in grösserer Menge auch das abnorme entstehen.

Gegen die erste Annahme spricht der Umstand, dass das bei 124° schmelzende Stilben sich unter keinen Umständen durch fractionirte Krystallisation in zwei Componenten von verschiedenen Schmelzpunkten merklich zerlegen lässt, während doch sonst geometrisch entgegengesetzt constituirte Modificationen ungesättigter Körper regelmässig verschiedene — und oft recht sehr von einander abweichende — Löslichkeit und Schmelzbarkeit zeigen. Eine bestimmte Verbindung zweier solcher kann auch nicht vorliegen, da die Mengen der beiden aus reinem Stilben entstehenden Dibromüre niemals ein einfaches rationelles Verhältniss erkennen lassen.

¶ Eine Zeit lang waren wir trotzdem geneigt, an das Vorhandensein zweier Stilbene zu glauben, da wir die Beobachtung gemacht hatten, dass ganz reines, bei 124° schmelzendes Stilben bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck (306—307°) oder bei längerem Erhitzen in verschlossenem Gefässe auf 180—200° stets theilweise in eine leichter lösliche Substanz verwandelt wird, welche den Schmelzpunkt nicht unwesentlich herabdrückt.

So ergaben reines und destillirtes Stilben, neben einander mit gleichen unzureichenden Alkohol- und Aethermengen bis zur vollständigen Sättigung geschüttelt, folgende Löslichkeitswerthe:

Auf je 100 Theile	Alkohol	Aether
waren gelöst: reines Stilben bei 17.2°	0.882 Th.	bei 13° 5.585 Th.
destill. » » »	1.046 » » »	bei 14° 7.878 Th.
		» » » 8.237 »

Die Verdampfungsrückstände der Lösungen des reinen Stilbens besaßen den unveränderten Schmelzpunkt 124°, während die in den ersten Auszügen des destillirten Materials gelösten Antheile bereits zwischen 115 und 120°, und immer unscharf schmolzen.

Der Versuch, aus erhitztem Stilben das vermuthete Isomere abzuscheiden, ist indessen nicht gelungen, ja es konnte bisher nicht einmal entschieden werden, ob ein solches überhaupt entsteht, oder ob das leichter lösliche Product seine Bildung nicht tiefer greifenden Veränderungen verdankt. Als einmal 75 g Stilben nach zweimaligem Destilliren mit 500 g warmem absoluten Alkohol ausgezogen wurden, hinterliess die nach dem Erkalten abfiltrirte Lösung (das Unlösliche war reines Stilben von 123.5—124° Schmelzpunkt) nach dem Verdampfen nicht ganz 6 g Rückstand. Derselbe wurde zum zweitenmale mit 100 g Alkohol behandelt und hatte nun nicht ganz 1.5 g aufgenommen, während abermals gewöhnliches Stilben zurückgeblieben war. Diese leichtest löslichen Antheile schmolzen zwischen 115 und 120°, bestanden indessen ebenfalls noch weitaus der Hauptmenge nach aus gewöhnlichem Stilben, gaben aber bei der Verbindung mit Brom etwa um fast die Hälfte mehr eines in Alkohol leichter löslichen Productes als reines Stilben unter gleichen Umständen (s. Tabelle I).

B) Einfluss verschiedener Bedingungen auf die Ausbeuten an den isomeren Stilbendibromüren.

Zur quantitativen Bestimmung der beiden neben einander entstehenden geometrisch-isomeren Stilbendibromüre wurde folgendes Verfahren benutzt.

Genau abgewogene Mengen Stilben wurden in der zureichenden Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und bei 0° mit etwas mehr als der entsprechenden, mit dem gleichen Lösungsmittel verdünnten Menge Broms versetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen wurden Schwefelkohlenstoff und Bromüberschuss durch Abblasen im trocknen Luftstrom entfernt und der Rückstand mit dem 10fachen Gewichte Aether längere Zeit durchgeschüttelt. Das unlöslich gebliebene Stilbendibromür wurde auf getrocknetem Filter gesammelt, noch mit 10 Theilen Aether ausgewaschen und im Vacuum neben Schwefelsäure vollständig vom Aether befreit und gewogen. Die ätherischen Lösungen wurden im tarirten Erlenmeyer'schen Kölbchen abgedunstet, die vacuumtrocknen

Rückstände direct gewogen, nachdem sich herausgestellt hatte, dass die in dem Isostilbendibromür noch vorhandene Menge des schwer löslichen Isomeren eine äusserst geringe, kaum bestimmbare war.

Die nahe Uebereinstimmung der Summe der Gewichte beider Modificationen mit dem vorher ermittelten Gesamtgewichte und der aus dem angewendeten Stilben berechneten Dibromürzahl lieferte das Kriterium für die Zuverlässigkeit der Bestimmungen. Die Einzelgewichte wurden in Procenten des berechneten Gesamtgewichtes in die Tabellen eingestellt.

Die erste Versuchsreihe, welche theils mit reinem Stilben, theils mit den leichtest löslichen, zwischen 115 und 120° schmelzenden Antheilen destillirten Stilbens im düstern Abzuge unter Wasserkühlung und durch Zusatz des Broms zur Stilbenlösung ausgeführt wurde, ergab die folgenden Werthe:

Tabelle I.

Stilben	Stilben- dibromür	Isostilben- dibromür	Summe
rein, Schmp. 124°	89.90	9.37	99.27
»	90.68	9.37	100.05
»	88.77	11.29	100.06
»	90.77	9.81	100.58
»	91.03	8.41	99.44
Schmp. 115—120°	79.84	16.67	96.51
»	83.24	13.83	97.07
»	83.80	13.08	96.88

Der Umstand, dass bei dem veränderten Stilben die Summen aus Stilbendibromür und den leichter löslichen, als »Isostilbendibromür« eingesetzten, Producten ausnahmslos niedriger als bei nicht destillirtem sind, scheint dafür zu sprechen, dass in den leichtest löslichen Destillationsproducten in der That Körper tiefer greifender Aenderung vorhanden sind, welche sich nicht mit Brom vereinigen.

Der Einfluss verschiedener Belichtung, Temperatur und Mischungsfolge zeigt sich unter Benutzung verschiedener Präparate, welche nach Ausziehen destillirten Stilbens mit Alkohol zurückgeblieben waren, in Tabelle II.

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass die Mischungsfolge an sich von geringer Bedeutung für die relativen Ausbeuten ist. Weit einflussreicher erweisen sich Belichtungsgrad und Temperatur, und zwar in dem Sinne, dass mit der Intensität des ersteren und der Höhe der letzteren die Menge des gebildeten Stilbendibromürs zu-, die des Isostilbendibromürs dagegen entschieden abnimmt. In allen Fällen aber ist das schwer lösliche Stilbendibromür weit-

aus das Hauptproduct. Als solches erscheint es zunächst als das normale Additionsproduct des gewöhnlichen Stilbens. Dem widerspricht jedoch seine Zunahme beim Bromiren im Lichte und in der Wärme, während sich in anderen Fällen unter diesen Einflüssen stets eine wesentliche Vermehrung des abnormen Productes herausgestellt hat. Eine zureichende Erklärung für diese auffallende Thatsache würde gegeben sein, wenn Stilben von 124° Schmelzpunkt ein Gemenge zweier geometrisch Isomerer wäre, von denen dasjenige, dessen normales Additionsproduct Isostilbendibromid ist, in geringerer Menge vorhanden wäre und bei der Bromaddition stärker im Sinne der Bildung des abnormen, nämlich des schwerer löslichen, Productes durch Licht und Wärme beeinflusst würde, als die reichlicher vorhandene Modification. Die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme ist schon weiter oben dargethan worden, so dass ein ungelöster Widerspruch mit früheren Beobachtungen bestehen bleibt.

Tabelle II.

Belichtung und Temperatur	Stilben vom Schmp.	Mischungsfolge Brom zu Stilben			Mischungsfolge Stilben zu Brom		
		Stilben- di- bromür	Iso- stilben- di- bromür	Summe	Stilben- di- bromür	Iso- stilben- di- bromür	Summe
Im Dunkeln bei 0°	123—124 $^{\circ}$	89.89	9.81	99.70	89.23	10.58	99.81
	122—123 $^{\circ}$	87.25	12.43	99.68	86.98	13.68	100.66
	122—123 $^{\circ}$	87.33	13.23	100.56	86.00	14.23	100.23
	121—123 $^{\circ}$	86.85	13.59	100.44	83.96	16.27	100.23
	121—123 $^{\circ}$	87.88	11.61	99.49	84.30	15.44	99.74
Im Tageslichte, nahe an hellem Fenster bei 0°	123—124 $^{\circ}$	92.98	6.13	99.11	96.60	3.86	100.46
	122—123 $^{\circ}$	95.76	4.93	100.69	95.82	4.66	100.48
	122—123 $^{\circ}$	96.08	5.24	101.32	96.45	5.30	101.75
	121—123 $^{\circ}$	95.76	4.93	100.69	95.82	4.66	100.48
Im Tageslichte, beim Sieden der CS ₂ -Lösung	123—124 $^{\circ}$	96.51	3.81	100.32	93.68	5.82	99.50
	123—124 $^{\circ}$	96.51	3.20	99.71	95.39	4.29	99.68

Seit vor Kurzem der Eine von uns an anderen ungesättigten Körpern die Beobachtung gemacht hat, dass auch die Quantität des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung für die relativen Ausbeuten an Additionsproducten ist, wenn eines derselben sehr geringe Löslichkeit besitzt und sich während seiner Entstehung krystallinisch abscheidet, bietet sich jedoch die Möglichkeit einer anderen Erklärung dar. Es könnte nämlich das schwer lösliche Stilbendibromür das abnorme Additionsproduct des bei 124° schmelzenden Stilbens und bisher nur deshalb in weitaus überwiegender Menge auch beim Operiren im Dunkeln und in der Kälte erhalten worden sein, weil die

angewendeten Mengen des Lösungsmittels (Schwefelkohlenstoff) stets so klein waren, dass sich die Hauptmenge der gebildeten Dibromüre in festem Zustande abschied.

Die Frage wird eben der experimentellen Prüfung unterworfen.

C) Die Monobromstilbene, $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot C_6H_5$.

Bei Behandlung von Stilbendichlorür mit alkoholischer Kalilösung entsteht nach Laurent ein flüssiges Monochlorstilben, ebenso nach Zinin¹⁾ bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf Desoxybenzoin. Durch längeres Kochen geht dasselbe nach Sudborough²⁾ in ein festes Isomeres vom Schmp. 54° über.

Die entsprechenden Monobromstilbene dagegen sind weniger genau beschrieben. Nach Limpricht und Schwanert³⁾ gewinnt man bei der Behandlung von Stilbendibromür mit alkoholischer Kalilösung zunächst ein Oel, in welchem die beiden Forscher 29.3 und 29.7 pCt. Brom, anstatt der für $C_{14}H_{11}Br$ berechneten 30.89 pCt. fanden. Aus demselben liessen sich bei 25° schmelzende Prismen mit 31.4 pCt. Brom erhalten. Rudolf Müller⁴⁾ endlich erhielt beim Eintropfen von Brom in eine $40-45^{\circ}$ warme Lösung von α -phenylzimmtsaurem Natrium ein öliges Monobromstilben mit 30.60 pCt. Brom, aus welchem beim längeren Stehen in der Kälte Prismen von 25° Schmp. abgeschieden wurden.

Die Verhältnisse scheinen daher im Allgemeinen denen der Chlorverbindungen analog zu sein und lassen die Vermuthung zu, dass auch hier eine flüssige und eine feste Verbindung existiren. Nähere Untersuchung zeigte jetzt, dass in der That aus dem schwer löslichen und hochschmelzenden Stilbenbromüre (von 237° Schmp.) bei vorsichtiger Zersetzung mit Alkali nur flüssiges Monobromstilben, aus dem leicht löslichen Isostilbendibromür (Schmp. $110-110.5^{\circ}$) dagegen direct die krystallinische Modification entsteht.

Die reinen Dibromüre wurden je für sich mit etwas mehr als 1 Mol. Aetzkali in absolut alkoholischer Lösung vermischt. Mit der Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr schnell bei gelindem Erwärmen scheidet sich pulveriges Bromkalium ab, während auch das an sich so schwer lösliche Dibromür in Lösung geht. Nachdem die Einwirkung beendet ist, scheidet Wasser in beiden Fällen bellgelbe Oele aus.

Das aus Stilbendibromür gewonnene Oel wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und im trocknen Luftstrom abgedunstet. Der Rückstand war abermals ölförmig, erstarrte beim Abkühlen mit Eis-Kochsalzlösung

¹⁾ Ann. d. Chem. 149, 376.

²⁾ Diese Berichte 25, 2237.

³⁾ Ann. d. Chem. 145, 340 u. 155, 72.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 664.

auch nach längerer Zeit nicht und lieferte bei der Analyse zur Formel $C_{14}H_{11}Br$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: C 64.87, H 4.25, Br 30.89.
 Gef. » » 64.27, 64.42, » 4.26, 4.32, » 30.61.

Das aus Isostilbenbromür dargestellte Oel dagegen erstarrt schon unter der wässrigen Flüssigkeit zu einer festen krystallinischen Masse, die nach dem Trocknen in ätherischer Lösung beim Abdunsten direct fest und krystallinisch zurückbleibt und unscharf um 25° schmilzt. Aus der gesättigt lauwarmen Lösung in Alkohol krystallisiren beim Abkühlen farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt bei wiederholtem Umkrystallisiren bei 31° schnell constant wird. Auch die alkoholischen Mutterlaugen geben beim Verdunsten dieselben Krystalle, und zuletzt höchstens Spuren von ölförmiger Verbindung.

Dem bei 31° schmelzenden Monobromstilben kommt ebenfalls die Formel $C_{14}H_{11}Br$ zu.

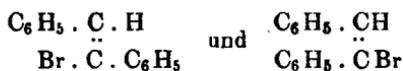
Analyse: Ber. Procente: C 64.87, H 4.25, Br 30.89.
 Gef. » » 64.91, » 4.22, » 30.76.

Das ölförmige Monobromstilben geht beim Erhitzen in die krystallinische Modification über. Bei einmaligem Destilliren im luftverdünnten Raume (unter 158 mm Druck bei $265-266^{\circ}$) ist diese Umwandlung nur eine theilweise. Das Destillat erstarrt bei Zimmertemperatur zwar nicht, scheidet aber bei 0° reichlich Krystalle ab, welche nach dem Absaugen aus lauwarmem Alkohol durch Abkühlen umkrystallisirt wurden und gleichfalls bei 31° schmolzen. Das nach dem Verdunsten der Mutterlauge hinterbleibende Oel schied nun bei 0° nichts mehr ab, sofort aber, wenn es wieder destillirt wurde. Durch noch einige Male wiederholtes Destilliren der Mutterlaugenöle konnte schliesslich fast Alles in die krystallinische Modification verwandelt werden. Genau wie das Destilliren wirkt längeres Erhitzen des Oeles auf 200° .

Auch hier gab die Analyse der aus dem ölförmigen Monobromstilben dargestellten Krystalle zur Formel $C_{14}H_{11}Br$ stimmende Werthe.

Analyse: Gef. Procente: C 64.93, H 4.54, Br 31.06.

Bestimmung der Configuration der beiden Monobromstilbene. Beide isomere Monobromstilbene werden sich durch die räumliche Anordnung ihres Atome, resp. Radicale im Sinne der Formeln



von einander unterscheiden. Da die zweite derselben der Abspaltung von Bromwasserstoff günstiger als die erstere erscheint, so war zu vermuthen, dass die Schnelligkeit der Zersetzung mit alkoholischer

Kalilösung bei beiden Verbindungen eine wesentlich verschiedene sein werde und ihre Bestimmung sich zur Entscheidung über die Zugehörigkeit jeder Raumformel zu einer der Modificationen verwenden lassen müsse.

In der That zeigten die angestellten Versuche die Richtigkeit dieser Annahme.

Es wurden genau abgewogene und jedesmal gleiche Mengen (meist 0.5 g) der beiden Monobromstilbene in gleich viel absolutem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als 1 Mol. alkoholischer Kalilauge in Reaction gebracht. Beim 1. Versuchspare geschah die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur in neben einander stehenden Kölbchen, bei allen späteren in zugeschmolzenen Glasröhren, welche im Victor Meyer'schen Thermostaten neben einander erwärmt wurden. Die beiden zu einem Versuchspare gehörenden Röhren wurden gleichzeitig herausgenommen, in kaltem Wasser abgekühlt und darauf geöffnet.

Nach Zusatz von Wasser wurden die Röhreninhalte quantitativ in Erlenmeyer'sche Kölbchen übergeführt, mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt. Das Bromsilber wurde im Cooch'schen Tiegel gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether vollkommen ausgewaschen und dann zur Wägung gebracht. Aus den erhaltenen Mengen wurde der Betrag der nach der Gleichung



verlaufenden Zersetzung berechnet und in Procenten in die folgende Tabelle eingestellt.

Tabelle III.

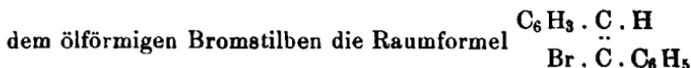
Angewendet 1 Mol. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}$ + 1 Mol. KOH , letztere mit einem Gehalte von 0.0323 g KOH in 1 ccm alkoholischer Lösung.

Bedingungen der Einwirkung		Zersetzungsbeitrag für Monobromstilben	
Dauer	Temperatur	ölförmiges	krystallinisches
6 Tage	Zimmertemperatur	6.21 pCt.	40.31 pCt.
17 Minuten	70°	7.54 »	83.07 »
120 »	70°	13.08 »	99.51 »
90 »	100°	18.58 »	100.00 »

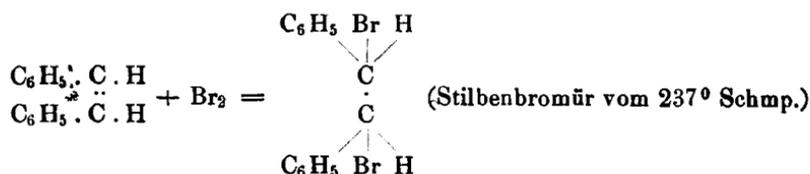
Die alkoholisch-ätherischen Waschflüssigkeiten vom Producte des 3. und 4. Versuchs am krystallinischen Monobromstilben hinterliessen beim Verdunsten Blätter von reinem Tolan, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 60° schmolzen. Die aus dem flüssigen Bromstilben gewonnenen Producte waren noch fast vollständig ölförmig. Um auch hier das Zersetzungsproduct zu identificiren, wurden gewogene Mengen ölförmigen Monobromstilbens mit einem Ueberschusse nahezu

10procentiger alkoholischer Kalilösung längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° erhitzt und der Zersetzungsbeitrag wie oben beschrieben ermittelt. Auch nach 10, ja nach 20 Stunden war noch nicht alles Monobromstilben zersetzt (gefunden wurden 85 bzw. 95 pCt.), doch hinterliessen jetzt die alkoholisch-ätherischen Filtrate einen grösstentheils erstarrenden Rückstand, der nach dem Abpressen und Umkrystallisiren reines Tolan gab.

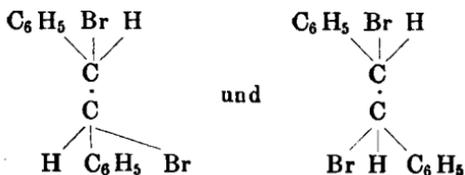
Es ist damit nachgewiesen, dass



zukommt. Damit aber sind auch die Configurationen der Stilbendibromüre festgestellt, denn das ölförmige Bromstilben mit seiner centrisc-symmetrischen Stellung der Phenylgruppen kann nur aus dem inactiven Stilbenbromür, in welchem beide asymmetrische Kohlenstoffatomgruppen entgegengesetzte Lagerungsfolge haben, und das selbst einem plansymmetrischen Stilben entspricht, entstanden sein:



Aus letzterem werden durch Drehung des einen Systems gegen das andere die Configurationen



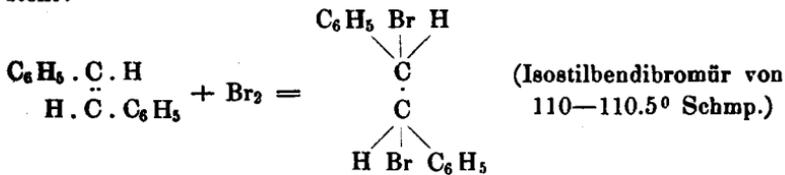
aus denen durch Austritt correspondirender Brom- und Wasserstoffatome das flüssige Bromstilben



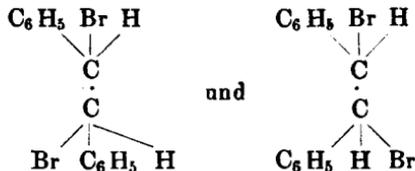
entsteht.

Das feste Monobromstilben dagegen, mit plansymmetrischer Lage der beiden Phenylgruppen, muss aus dem Gemenge der »racemischen« Modificationen des Stilbendibromürs hervorgegangen sein, welches

das Bromadditionsproduct eines centrisc-symmetrischen Stilbens darstellt:



Aus letzterem werden die Configurationen



aus deren letzterer allein durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus correspondirenden Stellen das feste Bromstilben



gebildet wird.

Einen weiteren sicheren Schluss auf die Configuration des Stilbens aus diesen Verhältnissen zu ziehen, ist nach den am Schlusse des Abschnittes B angestellten Erörterungen vorläufig ebenso wenig möglich als auf Grund der Ergebnisse der Untersuchung von Aronstein und Hollemann¹⁾.

534. O. Wallach: Ueber Oxydationsproducte aus Bihydrocarvon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Kingeg. am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Schon vor längerer Zeit²⁾ habe ich die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass die mit Hülfe von Kaliumpermanganat aus Verbindungen der Terpenreihe zu erhaltenden Oxydationsproducte besonders werthvoll für die auf die Constitution zu ziehenden Schlüsse sind. Versuche, die ich mit den Kohlenwasserstoffen Pinen, Limonen, Phellandren u. s. w. nach dieser Richtung begonnen hatte³⁾, habe ich theils nicht weiter fortgesetzt, theils nicht veröffentlicht, weil mich s. Z. Hr. G. Wagner ersucht hatte, ihm die Bearbeitung dieses Kapitels zu über-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2831.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 266.

³⁾ Ann. d. Chem. 246, 267.