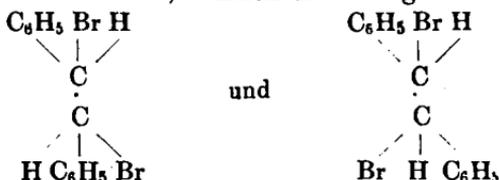


322. Robert Otto und Fritz Stoffel: Das zweite Stilben.
Vorläufige Mittheilung.

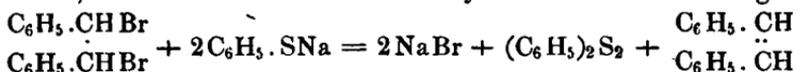
[Aus dem Laboratorium für synthetische Chemie der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. Juli.)

Der Eine von uns hat nachgewiesen¹⁾, dass bei Einwirkung von Thiophenolnatrium (2 Mol.) auf das bei 237° schmelzende Stilbendibromid (1 Mol.)²⁾, welches nach der Ansicht von J. Wislicenus und F. Seeler³⁾ die aus dem plansymmetrischen Stilben



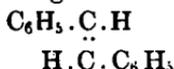
darstellt, neben Bromnatrium und Phenyldisulfid nach Gleichung:



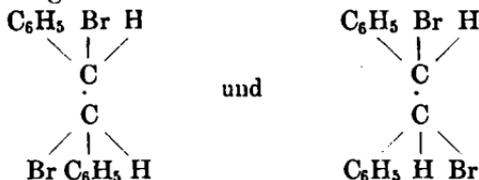
das bekannte, bei 124° schmelzende Stilben entsteht.

Aus der alkoholischen Lösung des Wasserunlöslichen des Reactionsproductes scheidet sich zunächst das Stilben ab.

Nun haben J. Wislicenus und F. Seeler gefunden, dass bei der Darstellung des α -Stilbendibromids regelmässig in geringer Menge ein bei 110–111° schmelzendes β -Stilbendibromid (Isostilbendibromid) sich bildet und angenommen, dass dieses aus dem centrisch-symmetrischen Stilben



hervorgeht und die andere inactive, der Traubensäure vergleichbare, »racemische« Modification der Dibromide, nämlich die Configurationen:



darstellt.

¹⁾ R. Otto: Ueber das Verhalten des Stilbendibromids und der Tolidibromide gegen benzolsulfinsaures Natrium und Natriumphenylmercaptid. Journ. f. prakt. Chem. 53, 7.

²⁾ In Alkohol und Benzol bei Wasserbadwärme.

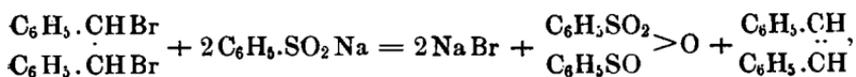
³⁾ Stilbendibromüre und Monobromstilbene; diese Ber. 28, 2693.

Lässt man auf dieses Isostilbendibromid (1 Mol.) in mit etwas Benzol versetzter alkoholischer Lösung unter gewöhnlichem Drucke im Wasserbade Thiophenolnatrium (2 Mol.) einwirken, so tritt langsam alles Brom des Dibromides als Bromnatrium aus und es resultirt ein wasserunlösliches Product, dessen alkoholische Lösung beim Verdunsten zunächst bei 60° schmelzende Krystalle von Phenyldisulfid liefert. Aus der Mutterlauge dieser Verbindung erhält man schliesslich ein schwefelfreies Oel, das wir nach seiner Entstehung wie nach seinen Eigenschaften als das lange vergeblich gesuchte, zweite, dem gewöhnlichen, bei 124° schmelzenden stereoisomere Stilben unter allem Vorbehalte ansehen zu dürfen glauben. Das Oel gab bei seiner Bromirung in Aether wesentlich bei 237° schmelzendes Stilbendibromid und schied unter der Einwirkung des directen Sonnenlichtes wie auch in einer Kältemischung Krystalle aus, die bei ihrer Bromirung ebenfalls α -Stilbendibromid lieferten.

Der Versuch der Einwirkung von Thiophenolnatrium auf Isostilbenbromid wurde dreimal unter Anwendung von resp. 1.0 g, 1.5 g, 1.5 g desselben und geringer Abänderung der Bedingungen mit denselben Resultaten angestellt, immer entstand ausser Bromnatrium und Phenyldisulfid nur das ölige Product. Wir sind jetzt im Begriff, grössere Mengen des β -Stilbendibromides darzustellen und hoffen damit die für die geistreiche Theorie von Wislicenus so bedeutungsvolle Frage, ob das in Rede stehende ölige Product das von der Theorie geforderte isomere Stilben darstellt, völlig exact zur Lösung zu bringen.

Wir erwähnen noch, dass das Isostilbendibromid durch Zink und Salzsäure in Alkohol sehr langsam, weit langsamer, als das α -Dibromid und interessanter Weise zu gewöhnlichem Stilben reducirt wird, und dass beide Dibromide übereinstimmend mit der Ansicht von Wislicenus thatsächlich optisch inactiv sind.

Wie der Eine von uns nachgewiesen hat (a. a. O.), wird ebenfalls durch benzolsulfinsaures Natrium, nach Gleichung:



α -Stilbendibromid in Stilben verwandelt. Den analogen Versuch mit Isostilbendibromid wollen wir uns auch vorbehalten haben.