

geeigneter Konzentration nur die erstgenannte in Lösung geht. 0.4450 g rohes destilliertes Hydrierungsprodukt wurden in 6 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und nach dem Erkalten von den ausgefallenen Krystallen abfiltriert. Diese, die in einer Menge von 12% erhalten wurden, erwiesen sich als fast völlig reine *meso*-Form. Aus der Eisessiglösung wurden 88% fast reiner *racem*-Form gewonnen. In dem rohen Hydrierungsprodukt sind also gegen 90% *racem*-Form enthalten.

#### Umlagerungsversuche des *cis*-Stilbens und *cis*- $\alpha,\beta$ -Dimethylstilbens.

0.133 g *cis*- $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben wurden mit 15 mg Jod in 5 ccm Benzol 4 Stdn. gekocht, die Benzollösung nach dem Verdünnen mit Äther mit einer Thiosulfatlösung gewaschen und die Lösungsmittel abgedampft. Der Schmp. des isolierten Dimethylstilbens lag unverändert bei 66°.

0.13 g reines *cis*-Stilben, das nach Weygand<sup>11)</sup> dargestellt worden war, lieferten bei der gleichen Behandlung fast quantitativ reines *trans*-Stilben vom Schmp. 124°.

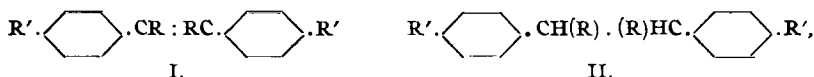
### 101. F. v. Wessely und H. Welleba: Zur Isomorphie und Konfigurations-Bestimmung von Stilbenen.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 20. März 1941.)

Im Rahmen unserer Versuche zur Konfigurations-Bestimmung der synthetischen Oestrogene<sup>1)</sup> haben wir uns auch die Frage vorgelegt, wieweit die Fähigkeit der Stilbene zur Mischkrystallbildung geht, und ob sich aus solchen Versuchen nicht ein Verfahren zur Konfigurations-Bestimmung ableiten ließe.

Wie verhalten sich Stilbene der allgemeinen Formel I, in der R=H



oder ein Alkyl und R'=H oder OCH<sub>3</sub> ist? Wieweit ist die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden, von dem sterischen Bau des Stilbens abhängig? Wird die Bildung fester Lösungen auch bei gleichem sterischen Bau durch eine verschiedene Konstitution der beiden Komponenten der binären Mischung verhindert?

In der uns bekannten Literatur lag nur ein für uns in Betracht kommendes Beispiel vor. P. Pascal und L. Normand<sup>2)</sup> gaben an, daß *trans*-Stilben und

<sup>11)</sup> C. Weygand u. I. Rettberg, B. **73**, 771 [1940].

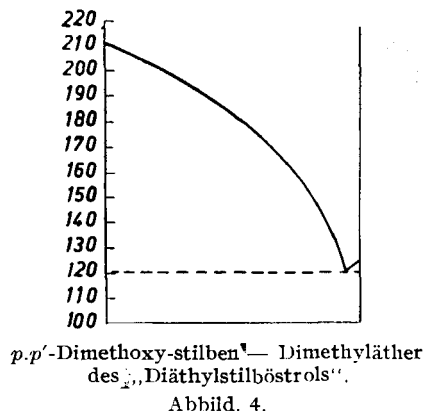
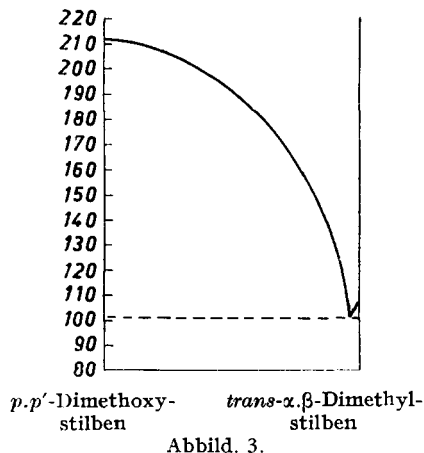
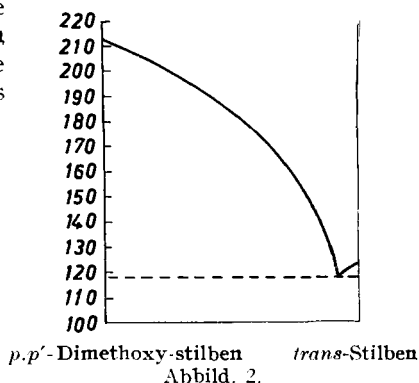
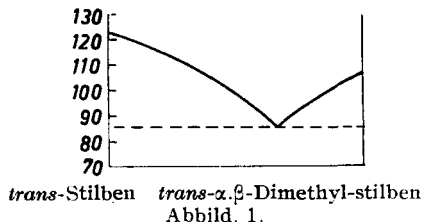
<sup>1)</sup> F. v. Wessely u. H. Welleba, B. **74**, 777 [1941].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 1, 878 [1913].

*p,p'*-Dimethoxy-stilben vom Schmp. 212° (die Konfiguration ist nicht genau bekannt, allen Analogien nach handelt es sich aber um die *trans*-Form) Mischkrystalle geben.

Nach diesem Befund wären also die beiden *p*-ständigen Wasserstoffatome der beiden Benzolkerne durch die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe isomorph vertretbar. Dies steht in einem gewissen Gegensatz zu Befunden von H. Lettré<sup>3)</sup>, der gezeigt hat, daß in der Reihe der Benzoesäure der Wasserstoff nicht durch die Gruppen  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$  isomorph vertretbar ist. Aber es wird von Lettré mit Recht betont, „daß die an den substituierten Benzoesäuren getroffenen Feststellungen über die isomorphe Vertretbarkeit zweier Substituenten nicht verallgemeinert werden dürfen. Eine Erweiterung auf andere Stoffklassen ist nur mit Vorsicht zu treffen.“

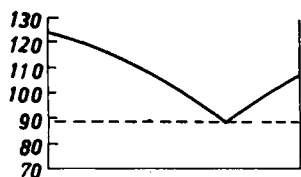
Nach unseren Versuchen gelten die von Lettré gemachten Feststellungen aber auch in der Reihe der Stilbene vom obigen Typus. In allen von uns



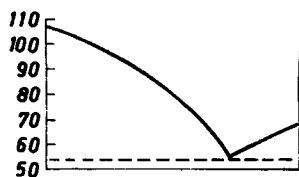
untersuchten Beispielen, auch in dem schon von Pascal untersuchten, beobachteten wir auch bei Übereinstimmung im sterischen Bau immer nur das Auftreten von Eutektika. Der Wasserstoff ist weder als Substituent R durch  $\text{CH}_3$ , noch als Substituent R' durch  $\text{OCH}_3$  isomorph vertretbar (vergl.

<sup>3)</sup> B. 73, 1150 [1940].

Abbild. 1 u. 2). Dementsprechend liefern auch das Dimethylstilben und das *p.p'*-Dimethoxystilben untereinander oder in der Mischung mit dem Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“ (*trans*-4,4'-Dimethoxy- $\alpha,\beta$ -diäthylstilben)<sup>1)</sup> nur Eutektika (vergl. Abbild. 3, 4, 5).

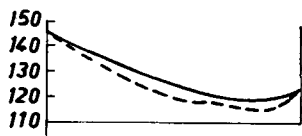


Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“  
Abb. 5. *trans*- $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben

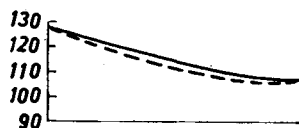


*trans*- $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben  
Abb. 6. Azobenzol

*trans*-Dimethylstilben gibt mit dem *trans*-Azobenzol ebenfalls nur eine eutektische Mischung, während letzteres mit *trans*-Stilben nach den Untersuchungen Brunis Mischkrystalle bildet.

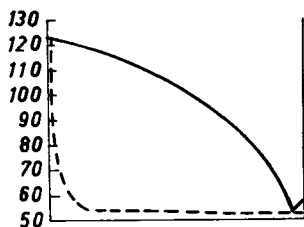


*meso*-4,4'-Dimethoxy- $\gamma,\delta$ -Diphenylhexan  
Abb. 7. Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“

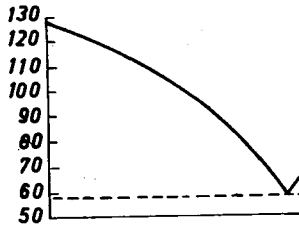


*meso*- $\beta,\gamma$ -Diphenylbutan  
Abb. 8. *trans*- $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben

Wir hielten es aber für möglich, eine Konfigurations-Bestimmung der Stilbene des Typus I durchzuführen auf Grund der Aufnahme von Schmelzdiagrammen binärer Gemische der Stilbene mit den racemoiden oder mesoiden Formen der konstitutionell übereinstimmenden gesättigten Verbindungen der allgemeinen Formel II.



Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“  
Abb. 9. *racem*-4,4'-Dimethoxy- $\gamma,\delta$ -Diphenylhexan



*meso*- $\beta,\gamma$ -Diphenylbutan  
Abb. 10. *cis*- $\alpha,\beta$ -Dimethylstilben

Von Bruni<sup>4)</sup> wurde beobachtet, daß das *trans*-Stilben mit dem Dibenzyl und das vermutliche *trans-p.p'*-Dimethylstilben mit dem *p.p'*-Dimethyldibenzyl Mischkrystalle ergibt. Das *cis*-Stilben hingegen gibt mit dem Dibenzyl nur eutektische Mischungen.

Die Verhältnisse bei binären Mischungen von Stilbenen des Typus I mit den konstitutionell entsprechenden stereoisomeren Verbindungen der Formel II sind unseres Wissens noch nicht untersucht worden.

Unsere bisherigen Versuche zeigen nun, daß die *trans*-Stilbene mit den *meso*-Formen der gesättigten Verbindungen Mischkrystalle geben, mit den *racem*-Formen aber Eutektika (vergl. Abbild. 7, 8, 9 u. 10). Weitere Versuche müssen zeigen, wie weit diese an wenigen Beispielen gemachten Feststellungen verallgemeinert und zur Entscheidung von Konfigurationsfragen herangezogen werden können.

### Beschreibung der Versuche.

Die Schmelzpunktsdiagramme wurden nach Rheinboldt<sup>5)</sup> aufgenommen.

Das *trans*-Stilben wurde aus Benzalazin<sup>6)</sup> gewonnen. Schmp. 124°. Das *p.p'*-Dimethoxystilben wurde durch Wasserabspaltung mittels Kaliumpyrosulfats aus dem 1.2-Dianisyläthanol-(2) gewonnen, das aus Desoxyanisoin durch Reduktion mit Aluminiumisopropylat dargestellt war. Schmp. 212°.

Über die Darstellung der übrigen Verbindungen (Dimethylstilbene, *racem*- und *meso*-Formen des  $\beta$ - $\gamma$ -Diphenylbutans und des 4.4'-Dimethoxy- $\gamma$ - $\delta$ -diphenylhexans wurde an anderer Stelle<sup>1)</sup> berichtet.

#### 1. *trans*-Stilben — *trans*- $\alpha$ . $\beta$ -Dimethylstilben.

Zusammensetzung in Mol-% *trans*- $\alpha$ . $\beta$ -Dimethylstilben.

	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	Eutekt.
Zusammensetzung.	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	63%
Auftaupunkt .....	123	86	86	86	86	86	86	86	86	86	107	86
Schmelzpunkt ....	123	120	115	110	104	98	90	91	97	102	107	86

#### 2. *trans*-Stilben — *p.p'*-Dimethoxystilben.

Zusammensetzung in Mol-% *trans*-Stilben:

	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	Eutekt.
Zusammensetzung.	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	93%
Auftaupunkt .....	212	118	118	118	118	118	118	118	118	118	123	118
Schmelzpunkt ....	212	207	202	197	191	185	177	165	150	125	123	119.5

#### 3. *trans*- $\alpha$ . $\beta$ -Dimethylstilben — *p.p'*-Dimethoxystilben.

Zusammensetzung in Mol-% *trans*- $\alpha$ . $\beta$ -Dimethylstilben:

	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	Eutekt.
Zusammensetzung.	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	97%
Auftaupunkt .....	212	101	101	101	101	101	101	101	101	101	107	101
Schmelzpunkt ....	212	209	206.5	203	198	192	185	172	158	137	107	103

<sup>4)</sup> G. Bruni u. F. Gorni, Gazz. chim. Ital. **30**, 55 [1900]; G. Bruni, Gazz. chim. Ital. **34**, 144 [1904]; Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] **13**, I, 629 [1904].

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. **111**, 242 [1925].

<sup>6)</sup> Curtius u. Jay, Journ. prakt. Chem. **39**, 45 [1889].

4. Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“ — *p.p'*-Dimethoxy-stilben.

Zusammensetzung in Mol-% Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	Eutekt.
Zusammensetzung.	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	94 %
Auftaupunkt . . . . .	212	120	120	120	120	120	120	120	120	120	124	120
Schmelzpunkt . . . . .	212	207	202	196	191	185	178	169	155	135	124	120

5. Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“ — *trans-α.β*-Dimethyl-stilben.Zusammensetzung in Mol-% *trans-α.β*-Dimethyl-stilben:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	Eutekt.
Zusammensetzung.	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	70 %
Auftaupunkt . . . . .	124	89	89	89	89	89	89	89	89	89	107	89
Schmelzpunkt . . . . .	124	121	117	113	108	102.5	96	89	94	100	107	89

6. Azobenzol — *trans-α.β*-Dimethyl-stilben.

Zusammensetzung in Mol-% Azobenzol:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	Eutekt.
Zusammensetzung.	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	73 %
Auftaupunkt . . . . .	107	54	54	54	54	54	54	54	54	54	68	54
Schmelzpunkt . . . . .	107	103	99	94	88.5	80	70	57.5	59	64	68	55

7. Mesoides 4.4'-Dimethoxy- $\gamma$ . $\delta$ -diphenylhexan — Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“.

Zusammensetzung in Mol-% Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
Zusammensetzung.	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
Auftaupunkt . . . . .	145	138	133	127	122	119	118	117	115	115	124
Schmelzpunkt . . . . .	145	140	136	132	128	124	120	118	117.5	119	124

8. Mesoides  $\beta$ . $\gamma$ -Diphenyl-butan — *trans-α.β*-Dimethyl-stilben.Zusammensetzung in Mol-% *trans-α.β*-Dimethyl-stilben:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
Zusammensetzung.	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
Auftaupunkt . . . . .	128	122	119	116	113	111	109	108	106	104	107
Schmelzpunkt . . . . .	128	124	121	119	117	114	112	110	108	106	107

9. Racemoides 4.4'-Dimethoxy- $\gamma$ . $\delta$ -diphenylhexan — Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“.

Zusammensetzung in Mol-% Dimethyläther des „Diäthylstilböstrols“:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	Eutekt.
Zusammensetzung.	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	95 %
Auftaupunkt . . . . .	124	56	54	54	54	53	52.5	52	52	52	57	53
Schmelzpunkt . . . . .	124	120	117	114	110	105	98	90	79	65	57	55

10. Mesoides  $\beta$ . $\gamma$ -Diphenyl-butan — *cis-α.β*-Dimethyl-stilben.Zusammensetzung in Mol-% *cis-α.β*-Dimethyl-stilben:

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	Eutekt.
Zusammensetzung.	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	93 %
Auftaupunkt . . . . .	128	58	58	58	58	58	58	58	58	58	67	58
Schmelzpunkt . . . . .	128	123	118	113	108	101	95	86	77	65	67	58