

Wasser spaltet in wenigen Augenblicken in reines Dibenzalacetone vom Schmp. 112.3° und freie Überchlorsäure. Absoluter Alkohol entfärbt unter Lösung fast vollkommen. Reiner Äther löst mit goldgelber Farbe nur wenig auf, Eisessig desgleichen. Erst bei hoher Temperatur verpufft die Substanz, während bei +15° auch nach wochenlangem Aufbewahren keine Oxydation erfolgt.

Während das von J. Thiele und F. Straus¹⁾ dargestellte Monochlorhydrat des Dibenzalacetons farblos ist und erst nach Aufnahme eines zweiten Chlorwasserstoffmoleküls das rote Chlorhydrat von Baeyer²⁾ und Vorländer³⁾ liefert, genügt bereits 1 Mol. Überchlorsäure, die, wie später gezeigt werden soll, stets einbasisch wirkt, um die Färbung in voller Kraft zu entwickeln⁴⁾. Demgemäß besteht nach unserer Ansicht kein Grund, die von Baeyer⁵⁾ angenommene Carboniumvalenz in den gefärbten Salzen des Dibenzalacetons aufzugeben.

Weitere Mitteilungen über halochrome Perchlorate werden demnächst folgen.

711. R. Støermer: Über die Umlagerung stabiler stereoisomerer Äthylenkörper in labile durch ultraviolettes Licht (I).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1909.)

Vor mehreren Jahren habe ich in Verbindung mit Kippe⁶⁾ und Simon⁷⁾ gezeigt, daß eine Reihe von stereoisomeren Derivaten des *gem*-Diphenyläthylens existieren, deren hochschmelzende α -Formen durch Sonnenbestrahlung oder das ultraviolette Licht der Schottschen Quecksilberlampe (Uviollampe) in die niedrigschmelzenden β -Formen umgelagert werden können. Die Konfiguration solcher Verbindungen ließ sich in gewissen Fällen durch die Fähigkeit bzw. Unfähigkeit zur Ringbildung der entstandenen Formen feststellen; so ging das zur Ringbildung nicht fähige, hochschmelzende *o*-Oxydiphenyl-bromäthylen

¹⁾ Diese Berichte 36, 2375 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 35, 1190 [1902].

³⁾ Diese Berichte 36, 1470 [1903].

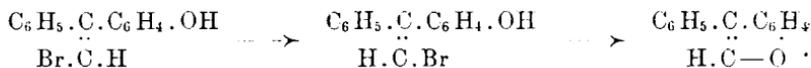
⁴⁾ Vorländer hat auch ein orangefarbenes Monohydrobromid erhalten. Diese Berichte 36, 3537 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 38, 582 [1905].

⁶⁾ Dissertationen, Rostock 1904, S. 99.

⁷⁾ Diese Berichte 37, 4163 [1904]; Ann. d. Chem. 342, 1 [1905].

durch Umlagerung in eine Form über, die sehr leicht durch »Anhydrobromierung« 2-Phenyl-cumaron lieferte:



Bei der weiteren Untersuchung solcher Diphenyläthylenderivate zeigte sich nun, daß bei einer großen Zahl hierher gehöriger Verbindungen auch der umgekehrte Vorgang ausführbar ist, daß also die (niedrigschmelzenden) labilen Formen in die (hochschmelzenden) stabilen Formen übergehen, ja daß auch gewisse Körper dieser Gruppe durch Belichtung wechselseitig in einander umgelagert werden können¹⁾, wobei also ein Gleichgewichtszustand eintritt. Dieser Übergang der labilen in die stabilen Formen, der ja bekanntlich beim Belichten bei Gegenwart von Halogenen sehr oft beobachtet ist, war nach den bisherigen Untersuchungen als der normale zu bezeichnen, und der umgekehrte Vorgang scheint im allgemeinen bisher nicht für möglich gehalten oder stets übersehen zu sein. Es hat offenbar seinen Grund darin, daß fast alle Umlagerungen immer bei Gegenwart von Halogenen vorgenommen wurden, und Umlagerungsversuche ausschließlich durch Licht fast nie angestellt worden sind. Nur ganz vereinzelte Angaben über Versuche letzterer Art findet man in der Literatur, und so haben z. B. Paal und Schulze²⁾ gerade das stabile *trans*-Dibenzoyläthylen quantitativ — ein besonders glücklicher Fall — in das labile *cis*-Dibenzoyläthylen umgelagert. In neuerer Zeit haben dann noch besonders Ciamician und Silber³⁾ sich bei ihren Untersuchungen über chemische Lichtwirkungen mit der Einwirkung von Licht auf stereoisomere Äthylenverbindungen — auch ohne Anwendung von Katalysatoren — vorübergehend beschäftigt und z. B. gefunden, daß Maleinsäure so in Fumarsäure umgewandelt wird, wovon diese Autoren nach fast 12 Monate langer Belichtung allerdings nur 12.5 % erhielten.

Vor längerer Zeit schon hat Perkin⁴⁾ gezeigt, daß die labile Methylcumarsäure durch die im Sonnenlicht wirksamen ultravioletten Strahlen in die stabile Methylcumarsäure übergeht. Hätte er den Versuch quantitativ verfolgt, so hätte er gefunden, daß man dabei nur 25 % des stabilen Stereoisomeren erhält, während der Rest unverändert bleibt. Ich habe nun im Verein mit Dr. Friderici die Beobachtung gemacht, daß gerade in der Cumarsäure-Reihe die stabilen Formen

¹⁾ Vergl. R. Stoermer und Friderici, diese Berichte **41**, 327, Anm. 2 [1908].

²⁾ Diese Berichte **35**, 168 [1902]. ³⁾ Diese Berichte **36**, 4266 [1903].

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **39**, 409 [1881].

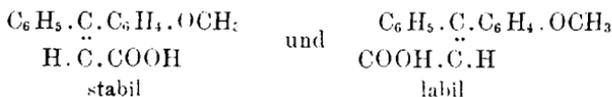
sich in Lösung durch ultraviolettes Licht zu einem großen Prozentsatz in die labilen Verbindungen umlagern lassen, und daß somit bei diesen so oft untersuchten Substanzen der allbekannte normale Vorgang auch sehr leicht rückläufig gemacht werden kann. Cumarsäure selbst liefert bei mehrtägiger Belichtung an der genannten Quecksilberlampe in benzolischer oder methylalkoholischer Lösung ca. 75 % Cumarin, wobei die zunächst entstandene Cumarinsäure Wasser abspaltet. Methyläthercumarsäure wird bei 150-stündiger Belichtung ebenfalls zu etwa 75 % in die labile Methyl-cumarinsäure umgelagert, während die Äthylcumarsäure sogar quantitativ in Äthyl-cumarinsäure übergeht. Ebenso wie die letztgenannte Säure verhält sich die Acetylcumarsäure, die nach 140 Stunden quantitativ in die auch synthetisch zugängliche Acetyl-cumarinsäure verwandelt wird, die ihrerseits vollkommen lichtstabil ist. Da Benzoylcumarsäure nicht darstellbar war, so konnte nur die synthetisch gewinnbare Benzoylcumarinsäure geprüft werden, die aber durch ultraviolettes Licht nicht verändert wurde.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Ursache der Umlagerung lediglich in den ultravioletten Strahlen zu suchen ist. Belichtet man z. B. Methyl- oder Äthylcumarsäure hinter Chinarsulfat-Filtern, die das Ultraviolett absorbieren, so bleiben die Säuren unverändert, ebenso hinter Kaliumdichromat-Filtern, die vom Grün an bis zum Violett alles absorbieren, während hinter ultraviolettdurchlässigen Ammoniak-Kupfersulfat-Lösungen Umlagerung erfolgt. Es wird zwar durch den großen Verlust an wirksamen Strahlen, den diese Filter hervorrufen, der Gleichgewichtszustand niemals völlig erreicht, aber die Versuche lassen unzweideutig erkennen, daß sowohl von den Cumarsäuren wie von den Cumarinsäuren aus die Umlagerung sich bewirken läßt, also dem Gleichgewicht zustrebt, das ohne Filter gewöhnlich in 160 Stunden erreicht ist.

Nachdem also durch diese Tatsachen¹⁾ erkannt war, daß eine Reihe von stereoisomeren Verbindungen sich unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes als durchaus nicht so stabil erwies, wie vielfach angenommen, drängte sich notwendig der Gedanke auf, daß die Ursache dieser eigenartigen Umlagerungen stabiler in labile Verbindungen in der Energiezufuhr durch die ultravioletten Strahlen zu suchen sei, da, soweit die Messungen reichen, in fast allen Fällen die labilen Substanzen den größeren Energieinhalt aufweisen.

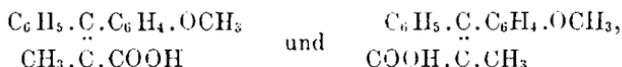
¹⁾ Eine Anzahl analoger Reaktionen aus der Gruppe der Cumarsäure sowie das gesamte experimentelle Material sollen in einer eingehenden Abhandlung demnächst veröffentlicht werden.

Wenn es sich hier, wie es schien, um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit handelte, so mußten die Versuche auch bei anderen Zwillingspaaren geometrisch isomerer Verbindungen gelingen. Bei den schon früher von mir im Verein mit E. Friderici¹⁾ dargestellten stereoisomeren α -Anisyl-zimtsäuren



blieb die Umlagerung, die in der Richtung von der labilen zur stabilen Form ziemlich leicht vor sich geht, in umgekehrter Richtung zunächst aus, sei es, weil die für diese Zwecke benutzte Schottische Uviol-Quecksilberlampe ihre eigentliche Lebensdauer schon überschritten hatte und nicht mehr die nötige Intensität besaß, oder weil nicht genügend lange belichtet war. Als ich die Versuche vor kurzem mit Hrn. P. Bräutigam an einer neuen Lampe wieder aufnahm, konnten wir nach etwa 8-tägiger Belichtung der hochschmelzenden stabilen Säure unschwer die Umlagerung in die labile Form feststellen und die Trennung in der früher (loc. cit.) angegebenen Weise bewerkstelligen. Auch hier wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem die labile Säure sich bis zu etwa 50 % vorfindet. Es ist dies zugleich der bequemste Weg zur Gewinnung dieser außerordentlich labilen und schwer zugänglichen Substanz, die, aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt, sich zuweilen sofort in die stabile Form umlagert. Auch das Amid dieser α -Säure, sowie Methyl- und Äthylamid, lassen sich bei genügend langer Belichtung in die entsprechenden labilen β -Amide teilweise umlagern²⁾. Vom Methyl ester war der gleiche Vorgang schon früher beobachtet³⁾, aber nicht richtig gedeutet worden.

Auffallenderweise ergab die Untersuchung des homologen Säurepaares,



der β -Anisyl- β -phenyl-methacrylsäuren, eine sehr viel größere Stabilität der hochschmelzenden α -Säure, die sich nur zu etwa 5 % in die β -Form umlagern ließ, eine Erscheinung, die, wie später gezeigt werden wird, sich auch bei anderen α -methylierten stereoisomeren Säuren

¹⁾ Diese Berichte **41**, 326 [1908].

²⁾ Auch in der Cumarsäure-Reihe ist die Umlagerung der Amide ausführbar.

³⁾ Stoermer und Friderici, diese Berichte **41**, 328 [1908].

wiederholt und anscheinend auf eine Gesetzmäßigkeit zurückzuführen ist.

Durch diese Untersuchung war die Hoffnung, auch die so ungewein beständige Zimtsäure direkt in eine ihrer labilen Formen zu verwandeln, wieder näher gerückt, was im Hinblick auf die Arbeiten von Biilmann¹⁾, Liebermann²⁾, sowie Paal und Hartmann³⁾ gewiß von Interesse war. Da nach Messungen Ostwalds die Liebermannsche Isozimtsäure (Schmp. 58°) stärker ist, als die Allozimtsäure (Schmp. 68°)⁴⁾, so war es von Bedeutung, welche dieser Säuren gebildet werden würde, wenn überhaupt eine Umlagerung eintrat. In der Tat gelang es, nach achttägiger Belichtung gewöhnlicher Zimtsäure in Benzollösung⁵⁾ an der Uviollampe einen beträchtlichen Anteil (25—30%) einer in Ligroin viel leichter löslichen Säure zu isolieren, die sich als fast vollständig reine Isozimtsäure vom Schmp. 58° herausstellte. Dies Ergebnis, das durch acht Kontrollversuche bestätigt wurde, dürfte um so bedeutungsvoller sein, als dadurch zum ersten Male diese so schwer zugängliche Säure direkt aus gewöhnlicher Zimtsäure gewonnen wurde. Die Trennung von unveränderter Zimtsäure und etwaigen Nebenprodukten wurde mit Hilfe des aus Benzol und etwas Ligroin umkrystallisierten Anilinsalzes⁶⁾ vom Schmp. 83—84° vorgenommen, das, in wenig Wasser suspendiert, durch verdünnte kalte Salzsäure zerlegt wurde. Allerdings sind Andeutungen vorhanden, daß sich auch die labilste der drei maleinoiden Formen, die Isozimtsäure von Erlenmeyer sen. (Schmp. 42°) bilden kann, da die Säure sich dabei gelegentlich ölig abschied; ja ich möchte das sogar — bei genügend ausgiebiger Belichtung — für das Normale ansehen, da ich die am niedrigsten schmelzende Form für die energiereichste halte⁷⁾. Durch Impfen der geschmolzenen reinen Iso-

¹⁾ Diese Berichte **42**, 182, 1443 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 1027 [1909].

³⁾ Diese Berichte **42**, 3930 [1909].

⁴⁾ Nur für diese beiden Säuren liegen, soviel ich sehe, Messungen vor.
Stoermer.

⁵⁾ Ciamician und Silber haben (diese Berichte **35**, 4128 [1902]) die Zimtsäure bereits in alkoholischer Lösung belichtet; aus dem halbweichen Produkt haben diese Autoren neben Zimtsäureester nur unveränderte Säure isoliert.

Bei der Belichtung fester Zimtsäure entsteht nach Riiber (diese Berichte **35**, 2908 [1902]) bekanntlich α -Truxillsäure.

⁶⁾ Liebermann, diese Berichte **23**, 2525 [1890]; **24**, 1102 [1891].

⁷⁾ Nach den in der soeben erschienenen Abhandlung von Liebermann und Trucksäb (diese Berichte **42**, 4659 [1909]) mitgeteilten Beobachtungen über die Zersetzung der Anilinsalze durch Säuren könnte es möglich erscheinen, daß in dem Umlagerungsprodukt auch die 68°-Säure vorläge, ein

säure mit aus Benzaldehyd und Malonsäure dargestellter Allozimtsäure (68°) wurde erstere sofort glatt in letztere übergeführt. Sorgfältig aufbewahrte Isosäure zeigte nach $\frac{3}{4}$ Jahren noch den unveränderten Schmp. 58° und scheint überhaupt ziemlich beständig zu sein.

Auch Allozimtsäure wurde in Benzollösung der Bestrahlung durch ultraviolettes Licht ausgesetzt, doch konnte bisher nur die leichte Umlagerung in die gewöhnliche stabile Zimtsäure (133°) beobachtet werden; die Isolierung etwa gebildeter Isosäure (58° oder 42°) erscheint nach Biilmanns Untersuchungen wenig aussichtsvoll, falls die Umlagerung in diese Säure nicht, was wenig wahrscheinlich ist, vollständig vor sich geht: die vorhandenen Reste der Allosäure würden zur sofortigen Rückbildung der Allosäure genügen.

Weiter wurde noch die Fumarsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen, die ja nach den oben angeführten Versuchen von Ciamician und Silber aus Maleinsäure durch längeres Belichten an der Sonne in kleiner Menge entsteht. In der Tat werde auch hier nach achttägiger Uviolbestrahlung (in alkoholischer Lösung) Maleinsäure gebildet, die sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser von der unveränderten Fumarsäure trennen und durch die charakteristische Fällbarkeit durch Barytwasser identifizieren ließ. Die erhaltene Menge war kleiner als die der Isozimtsäure, was aber möglicherweise vom Lösungsmittel abhängt; der Schmelzpunkt wurde bei 131—131.5° gefunden, einmal sogar nach sorgfältigem Umkrystallisieren bei 135° statt 130°.

Bei der Untersuchung der Mesaconsäure zeigte sich wieder die oben für die α -methylirten Säuren erwähnte auffällige Tatsache,

Verdacht, der nicht ganz von der Hand zu weisen ist. Aber bei der von uns eingehaltenen Art der Zerlegung der Salze — Zersetzung von in wenig Wasser aufgeschwemmtem Anilinsalz durch kalte verdünnte Säure —, die dem von Liebermann und Truexsäb angewandten zweiten Verfahren am ähnlichsten ist, haben wir in allen neun Versuchen niemals die 68°-Säure erhalten, während die genannten Forscher dabei nie die 58°-Säure bekamen. Soweit unsere Säuren dabei krystallinisch ausfielen, zeigten sie roh einen in der Nähe der Isosäure (58°) liegenden Schmelzpunkt, z. B. 35—55°, 51—53° usw., der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin sofort auf 58° stieg. Diesen unscharfen Schmelzpunkt glaube ich in diesen Fällen auf geringe Verunreinigung durch unzerlegtes Anilinsalz zurückführen zu müssen, das nach dem angeführten Verfahren der Säure noch anhaften konnte. Diese neueren Versuche von Liebermann und Truexsäb zeigen indes, wie außerordentlich leicht gerade hier Umlagerungen eintreten können, und es sollen die Belichtungsversuche baldigst wiederholt werden, um womöglich die durch Belichtung entstehende labile Säure direkt aus dem Reaktionsprodukt rein abzuscheiden, ohne sie vorher in das Anilinsalz überzuführen. Stoermer.

daß die Umlagerung in die stereoisomere Citraconsäure erheblich schwerer vor sich geht. Es war beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes nur ein starkes Sinken des Schmelzpunktes von 202° bis auf 130° zu konstatieren, ohne daß der der Citraconsäure (91°) erreicht werden konnte.

Eine willkommene Bestätigung der bisher beobachteten Tatsachen ergab sich ferner bei der Belichtung des Stilbens in Benzollösung. Ciamician und Silber¹⁾ haben den gleichen Versuch schon angestellt, um festzustellen, ob die Polymerisation des Stilbens bei längerer Sonnenbelichtung besser im festen Zustand oder in Lösung gelingt, haben aber im ersten Falle neben unverändertem Stilben nur Benzoesäure und einen harzigen, ätherunlöslichen Körper, im letzteren Falle nur ein bei 165° schmelzendes Polymeres erhalten. Nach 8-tägiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht konnte jetzt aus 2 g Stilben durch Ausziehen mit absolutem Alkohol etwa 0.18 g des noch etwas gelb gefärbten, öligen Isostilbens von Wislicenus isoliert werden, dessen Entstehung sich schon durch den ihm eigenen, starken, blütenähnlichen Geruch verriet und durch Rückumlagerung in das feste Stilben (Schmp. 124°) sicher gestellt wurde²⁾. Letztere gelang mit dem öligen, nicht wieder zur Erstarrung zu bringenden Isostilben leicht und vollständig durch Behandeln in Schwefelkohlenstofflösung mit einer Spur Brom im Sonnenlicht, durch einstündiges Erhitzen im Ölbade auf 170–180° und durch die Dämpfe rauchender Salpetersäure innerhalb einiger Minuten, wonach stets sofort völlig erstarrendes Stilben erhalten wurde.

Aus dem bisherigen Beobachtungsmaterial, das bald durch andere und zum Teil noch im Gange befindliche Versuche vervollständigt werden wird, ergibt sich also als Gesetzmäßigkeit, daß die höher schmelzenden stabilen Formen stereoisomerer Verbindungen unter bestimmten Bedingungen direkt in die labilen umgelagert werden können, wenn ihnen durch ultraviolettes Licht Energie zugeführt wird. Eine auffallende Erschwerung tritt ein bei α -alkylsubstituierten stereoisomeren Säuren, die vielleicht auf nicht genügende Intensität oder wahrscheinlicher auf den wegen zu geringer Energiedifferenz erhöhten Widerstand zurückzuführen ist.

Die Versuche werden zunächst auf stereoisomere Oxime und cyclische *cis-trans*-Isomere ausgedehnt werden, und ich bitte die Fachgenossen, mir die skizzierten Gebiete auf einige Zeit zu überlassen.

Rostock, im Dezember 1909.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4129 [1902]; **36**, 4266 [1903].

²⁾ Vergl. Straus, Ann. d. Chem. **342**, 262 [1905].