

Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in wenig Wasser langsam zugetropt. Aus der dunkelgefärbten Lösung fällt Wasser das Oxim in gelbgrünen Massen aus. Man reinigt die Verbindung zweckmäßig über das schön krystallisierende, schwer lösliche, rote Natriumsalz, indem man das Rohprodukt in etwas mehr als der berechneten Menge sehr verdünnter Natronlauge heiß auflöst, filtriert und durch Zusatz von  $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge das Salz zur Ausscheidung bringt. Dieses wird darauf in viel siedendem Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Salzsäure zersetzt.

Das reine Oxim krystallisiert in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 157°.



Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen hatte ich mich der wertvollen Hilfe meines Assistenten, Hrn. Dr. Brune, zu erfreuen.

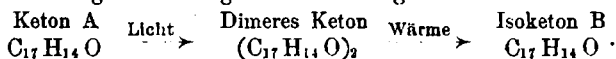
### 117. Hans Stobbe und Conrad Rücker: Lichtreaktionen des Cinnamyliden-acetophenons.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 27. März 1911.)

Das Cinnamyliden-acetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  ist ebenso wie die einfach ungesättigten Ketone<sup>1)</sup> vom Typus  $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  lichtempfindlich. Werden seine gesättigten, gelben Benzol- oder Chloroformlösungen mit direktem Sonnenlicht bestrahlt, so fällt je nach der Intensität des Lichts in 2—3 Tagen ein reichlicher Niederschlag aus, der neben einem Harze ein farbloses dimeres Cinnamyliden-acetophenon ( $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ )<sub>2</sub> enthält. Dieses Diketon, das übrigens auch bei der Strahlung der Quarzquecksilberlampe in allerdings viel geringerer Ausbeute entsteht, wird bei der Destillation depolymerisiert, aber nicht etwa zu dem ursprünglichen Cinnamyliden-acetophenon (Keton A), sondern unter Bildung eines isomeren höherschmelzenden, hellgelben Monoketons,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ , das wir als Isocinnamyliden-acetophenon (Keton B) bezeichnen. Das dimere Keton verhält sich also anders, als die meisten anderen Polymeren, die in der Regel beim Erhitzen in diejenigen Monomeren zerfallen, aus denen sie ursprünglich aufgebaut wurden.

Außer durch Destillation bildet sich das Isoketon B auch schon bei längerem Erhitzen einer Phenetol- oder Phenylisocyanat-Lösung des Diketons. Es gilt also folgende Beziehung:



<sup>1)</sup> Stobbe und Wilson, A. 374, 237 [1910]; Soc. 97, 1722 [1910].

Die nächste Frage ist nun: kann das Isoketon B nicht auch auf photochemischem Wege entweder direkt aus dem Keton A durch Photoisomerisierung oder gar aus dem Dimeren durch eine Photodepolymerisation entstehen? Oder kann nicht umgekehrt das Isoketon in das Dimere oder in das Keton A verwandelt werden? Das heißt mit anderen Worten: könnte nicht die Photoreaktion schließlich zu einem Gleichgewichte aller drei Stoffe führen? Diese Fragen haben sich noch nicht erschöpfend beantworten lassen. Nur soviel konnte bisher ermittelt werden, daß eine Chloroformlösung des Ketons A nach der Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht und nach der Entfernung des niedergefallenen Diketons bei weiterem anderthalbjährigen Verweilen im zerstreuten Lichte sehr reichliche Mengen des Isoketons abgeschieden hatte, daß also das Isoketon wirklich bei der Photoreaktion gefaßt werden kann, wenn nur die Reaktion bei geringer Lichtintensität, bei der die Harzbildung verhindert wird, langsam genug vor sich geht. Ob hierbei aber das Isoketon aus dem Keton A oder aus dem Dimeren oder aus beiden gleichzeitig entsteht, bleibt noch zu erforschen. Ferner bleibt noch zu entscheiden, ob die Photoreaktion des Cinnamyliden-acetophenons strukturell in gleicher Weise zu deuten ist, wie die der nah verwandten Cinnamyliden-malonsäure<sup>1)</sup>, des Cinnamyliden-acetylacetons<sup>2)</sup>, der Zimtsäure<sup>3)</sup>, des Dibenzalacetons<sup>4)</sup> und der Methylcinnamyliden-essigsäure<sup>5)</sup>, durch Anlagerung zweier Äthylenradikale zu einem Tetramethylenringe.

Wir verschieben die Erörterung dieser Fragen trotz des großen bisher gesammelten Beobachtungsmateriales auf später und teilen die obigen Versuchsergebnisse nur mit, um uns die ungestörte Weiterbearbeitung dieses Gegenstandes<sup>6)</sup> zu sichern.

### Experimentelles.

#### Das dimere Keton (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O)<sub>2</sub>.

Darstellung: Man bestrahlt gesättigte Benzol- oder Chloroformlösungen des Cinnamyliden-acetophenons (Schmp. 102—103°) mit di-

<sup>1)</sup> Riiber, B. 35, 2411 [1902].    <sup>2)</sup> Ruhemann, Soc. 85, 1453 [1904].

<sup>3)</sup> Riiber, B. 35, 2908 [1902].

<sup>4)</sup> Praetorius und Korn, B. 43, 2744 [1910].

<sup>5)</sup> Macleod, Am. 44, 331 [1910].

<sup>6)</sup> Außerdem habe ich die Photoreaktionen vieler anderer Butadienverbindungen (Cinnamyliden-aceton, Cinnamyliden-desoxybenzoin, Piperonylen-acetophenon, Cinnamyliden-benzylcyanid, Cinnamyliden-phenylessigsäure, Cinnamyliden-essigsäuren) näher studiert. Ich verschiebe die Publikationen hierüber so lange, bis die Resultate in den Dissertationen meiner Schüler Pogosjanz und Barbaschinoff niedergelegt sein werden.

rektem Sonnenlicht. Nach zwei bis drei Tagen fällt aus der noch gelben Flüssigkeit eine weiße Masse nieder, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einem Alkohol-Chloroform-Gemisch und nach wiederholtem Extrahieren mit Aceton zur Hauptsache das farblose Diketon liefert. Schmp. 192°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

0.1181 g Sbst.: 0.3564 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1461 g Sbst.: 0.4662 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 87.16, H 5.98.  
Gef. » 86.94, 87.08, » 5.83, 6.07.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Eisessig.  
Mol.-Erhöhung: 25.3.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Mol.-Gew.	
			Gef.	Ber.
32.00 g	0.1891 g	0.035°	427	468
32.00 »	0.2612 »	0.045°	459	

Bei weiterer, wochen- und monatelanger Insolation der Mutterlauge dieses Körpers erhält man eine sich immer mehr bräunende Lösung, die bei der Fällung mit Alkohol noch geringe Anteile des gleichen Diketons ergibt und beim Eindunsten neben wenig ursprünglichem Keton A zur Hauptsache ein Harz liefert.

Etwa den gleichen Verlauf nimmt die Bestrahlung der Chloroformlösung des Cinnamyliden-acetophenons mit der Quarzquecksilberlampe, nur mit dem Unterschiede, daß die Ausbeute an Diketon geringer, die Harzbildung größer ist. Den ersten Anhalt für den Eintritt der Reaktion bot in diesem Falle die anfängliche Aufhellung der Lösung und die später nach etwa 7 Stunden beginnende Dunkel-färbung.

Belichtet man die Cinnamyliden-acetophenon-Lösung in Gegenwart geringer Mengen Jod, so ist die Verharzung weit stärker und die Ausbeute an Diketon demnach geringer.

Belichtung des Diketons. Wird die farblose, gesättigte Chloroformlösung des Diketons 7 Wochen vom Sonnenlicht oder 24 Stunden von der Quarzquecksilberlampe bestrahlt, so färbt sie sich hellgelb, ohne daß eine Ausscheidung erfolgt. Beim Einengen der Lösung hinterbleibt zur Hauptsache das weiße Diketon neben geringen Mengen eines hellgelben Harzes.

Iso-cinnamyliden-acetophenon (Keton B).

Darstellung: Eine gesättigte Chloroformlösung von 30 g Cinnamyliden-acetophenon wurde 3 Tage von direktem Sonnenlicht bestrahlt,

das ausgeschiedene weiße Diketon abfiltriert, 4 Wochen in gleicher Weise weiter belichtet und dann mitsamt des wieder niedergefallenen Diketons in ein Zimmer mit nur zerstreutem Tageslicht gestellt. Im Laufe von anderthalb Jahren hatte sich der Niederschlag stark vermehrt. Er enthielt neben dem weißen Diketon noch das gelbe Isoketon B, das auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Eisessig leicht von den anderen beigemengten Stoffen getrennt werden konnte. Schmp. 235° (aus Chloroform).

0.1252 g Sbst.: 0.3995 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O. — 0.1567 g Sbst.: 0.4996 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 87.16, H 5.98.  
Gef. » 87.02, 86.95, » 5.88, 6.11.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform:  
Mol.-Erhöhung 36.6.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Mol.-Gew.	
			Gef.	Ber.
49.75 g	0.1897 g	0.062°	225	234
49.75 »	0.1678 »	0.051°	242	

Schwer löslich in Äther, noch schwerer in Alkohol.

Dasselbe Iso-cinnamyliden-acetophenon entsteht bei der trocknen Destillation des Diketons im Vakuum, beim Erhitzen einer Phenetol- und Phenylisocyanat-Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 140–180°. Der letzte Versuch war unternommen worden zum Nachweis etwa vorhandener Hydroxylgruppen. Das Isoketon war wegen seiner Schwerlöslichkeit in den oben angeführten Flüssigkeiten leicht zu isolieren. Die Ausbeute bei diesen Verfahren erreichte nicht diejenigen der obigen langsam verlaufenden Photoreaktionen.

Belichtung des Isoketons. Ein Versuch, das Isoketon durch Bestrahlung seiner Chloroformlösung in das Diketon zu verwandeln, führte nur zur Bildung von Harzen; die anfangs hellgelbe Lösung war bereits nach halbstündiger Insolation dunkelbraun geworden.