

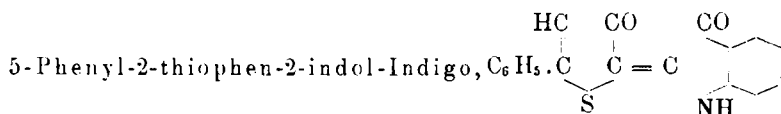
Affinität zur Baumwollfaser besitzt und sie nach dem Verhängen nur schwach bräunlichrot färbt. Beim Erhitzen sublimiert der Farbstoff unter Entwicklung eines gelben Dampfes mit partieller Zersetzung.

5-Phenyl-2-thiophen-3-indol-Indigo (Formel VI).

Der Farbstoff bildet sich außerordentlich leicht und glatt, wenn man äquimolekulare Mengen von Isatin und Phenyl-oxy-thiophen in alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder etwas Soda erwärmt, wobei die Flüssigkeit zu einem Brei feiner langer violetter Nadeln erstarrt, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind und aus Nitrobenzol in bräunlich ziegelroten Krystallen erhalten werden. Schmelzpunkt bei 281° (Zersetzung).

0.1442 g Sbst.: 0.1142 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2024 g Sbst.: 0.1603 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>SN. Ber. S 10.5. Gef. S 10.87, 10.8.

Der in Schwefelsäure violettrot lösliche Farbstoff gibt mit Hydro-sulfit eine gelbliche Küpe, aus der Baumwolle braun angefärbt wird. Der isomere



wurde in üblicher Weise durch Kochen einer Lösung von Isatin-anilid mit Phenyl-oxy-thiophen in Essigsäureanhydrid erhalten und scheidet sich schon während des Erhitzens in dunkelvioletten, feinen, schwer löslichen Nadelchen aus, die von konzentrierter Schwefelsäure mit violettstichig blauer Farbe aufgenommen werden.

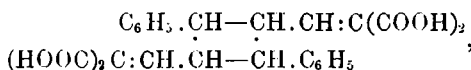
**449. Hans Stobbe: Lichtreaktionen des Cinnamyliden-benzylcyanids, der α-Phenyl-cinnamyliden-essigsäure und der beiden Cinnamyliden-essigsäuren.**

(Eingegangen am 9. November 1912.)

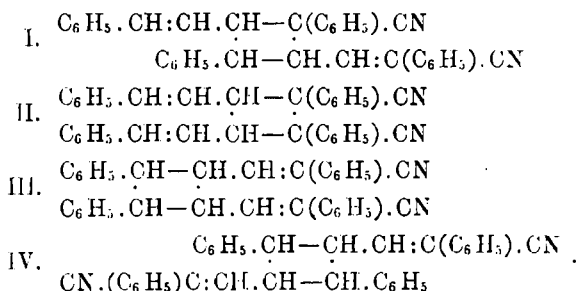
Zu den Butadien-Derivaten<sup>1)</sup>, die in den verflossenen zwei Jahren gemeinsam mit Hrn. Nicolaus Barbaschinow untersucht worden sind, gehört zunächst das Cinnamyliden-benzylcyanid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CN. Dieses dunkelgelbe Cyanid wird bei der Belichtung seiner benzolischen oder Chloroform-Lösungen zum großen Teile in ein Harz, daneben aber auch durch Photo-Oxydation in

<sup>1)</sup> B. 44, 870 Anm. [1911].

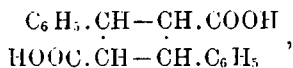
Benzoessäure und schließlich noch durch Photopolymerisation in ein farbloses Dimeres,  $C_{34}H_{26}N_2$  (Schmp. 197°) verwandelt. Es gleicht also in letzter Beziehung der ihm strukturell verwandten citronengelben Cinnamyliden-malonsäure, die durch Licht nach Riiber<sup>1)</sup> zu einer farblosen 1.3-Diphenyl-*R*-tetramethylen-2.4-di-[äthenyl- $\beta$ ,  $\beta'$ -dicarbonsäure],



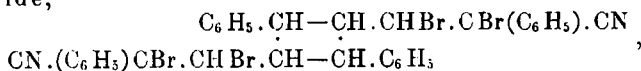
dimerisiert wird. Unter der Voraussetzung, daß das dimere Photocyanid durch einen ähnlichen Ringschluß entstanden sein könnte, wären folgende Formeln zu diskutieren:



Die Entscheidung hierüber hat sich leicht durch Oxydations- und Bromierungsversuche herbeiführen lassen. Das Dimeres wird nämlich bei vorsichtiger Einwirkung von Kaliumpermanganat in wäßrig-alkalischer Methylacetatlösung in Benzoylcyanid und  $\alpha$ -Truxillensäure,



gespalten, ein Vorgang, der vollkommen dem Oxydationsverlaufe der Cinnamyliden-malonsäure entspricht und der nur durch die Formel IV zu deuten ist. Die Polymerisation erfolgt also durch Anlagerung zweier Moleküle des Monomeren unter beidesmaliger Aufhebung der  $\gamma$ ,  $\delta$ -Doppelbindung. Das dimere Photocyanid ist hiernach ein 1.3-Diphenyl-*R*-tetramethylen-2.4-di-[äthenyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -cyanid]. Mit Brom verbindet es sich als Verbindung mit nicht konjugierten Doppelbindungen glatt zu einem farblosen Tetra-bromide,

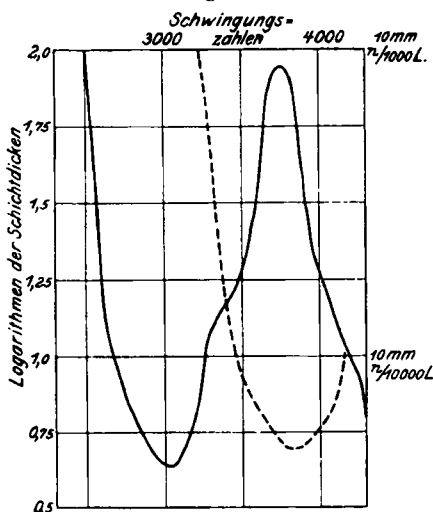


im Gegensatz zu dem monomeren Cyanide, das seiner konjugierten Doppelbindungen wegen ebenso wie beispielsweise die ihm nah ver-

<sup>1)</sup> B. 35, 2411 [1902].

wandte Cinnamyliden-phenylessigsäure<sup>1)</sup>  $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).COOH$  nur ein Dibromid liefert<sup>2)</sup>. Die Konstitution des farblosen Dibromides, voraussichtlich  $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C(C_6H_5).CN$  oder  $C_6H_5.CHBr.CH:CH.CBr(C_6H_5).CN$ , haben wir nicht ermittelt. Wir haben nur konstatiert, daß es mit Kalilauge verharzt, und daß es durch Zink und Eisessig unter Eliminierung des Broms glatt wieder in das ursprüngliche gelbe Cinnamyliden-benzylcyanid verwandelt wird.

Figur 1.



Alkoholische Lösungen.

- — — — Monomeres Cinnamylidenbenzylcyanid.  
 - - - - - Photodimeres Cinnamylidenbenzylcyanid.

Monomere verwandelt. Diese leichte Depolymerisation, die übrigens auch die durch Lichtwirkung entstandenen Dimeren der Cinnamylidenmalonsäure, der  $\alpha$ -Methylcinnamylidenessigsäure<sup>3)</sup> und des Dibenzal-

Die Polymerisation des Cyanids ist, wie in anderen analogen Fällen<sup>3)</sup>, mit einer sehr starken Bleichung verknüpft. Aus den nebenstehenden Absorptionskurven<sup>4)</sup> der Figur 1 ist zu ersehen, daß beide Cyanide im Ultraviolett selektiv absorbieren, daß die Absorptionsgrenze des dimeren Photocyanids durchweg um etwa 800 Schwingungszahlen nach dem Ultraviolett verschoben ist, und daß es mithin viel lichtdurchlässiger ist als das monomere Cyanid.

Durch mäßiges Erwärmen in einer Naphthalinschmelze wird das dimere Photocyanid glatt in das

<sup>1)</sup> Thiele u. Rössner, A. **306**, 201 [1899]; Michael u. Leighton, J. pr. [2] **68**, 521 [1903]; Hinrichsen, A. **336**, 211 [1904].

<sup>2)</sup> Ganz ähnlich verhalten sich nach unseren Beobachtungen die dimeren und die monomere Cinnamylidenmalonsäure. Die erstere liefert ein Tetrabromid, die letztere ebenfalls ein Dibromid. Wir haben die Gewinnung dieser Halogenderivate ausführlich weiter unten beschrieben.

<sup>3)</sup> B. **44**, 960 [1911].

<sup>4)</sup> Nach Messungen von Jussik Pogossianz nach der B. **44**, 960 [1911] angegebenen Methode.

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

acetons<sup>1)</sup>, ferner auch die  $\alpha$ -Truxillsäure zeigen, ist immerhin auffallend. Sie läßt, da andere R-Tetramethylenderivate sonst weit beständiger sind, einigen Zweifel an den Vierring-Formeln der Dimeren aufkommen. Man wird daher stets bedenken müssen, daß diese Formeln vornehmlich auf die nicht ganz sichergestellte Formel der  $\alpha$ -Truxillsäure gestützt sind, und daß sie daher bei etwaiger Änderung der letzteren unbedingt eine Revision erfahren müßten.

Außer dem dimeren Photocyanide A (Schmp. 197°) existiert noch ein zweites Dimeres B (Schmp. 215°), das, ebenfalls farblos, bisher nicht bei der Lichtreaktion des Monomeren aufgetreten ist. Es bildet sich als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Brom auf das dimere Photocyanid A neben dessen Tetrabromid. Da es kein Brom addiert und auch nicht so leicht zu depolymerisieren ist, muß ihm eine andere Konstitution zugeschrieben werden. Die geringe Menge der bisher gewonnenen Substanz verhinderte vorläufig eine nähere Untersuchung.

#### Lichtreaktionen der $\alpha$ -Phenyl-cinnamyliden-essigsäure und ihrer Derivate.

Die dem Cinnamyliden-benzylcyanid entsprechende  $\alpha$ -Phenyl-cinnamyliden-essigsäure, ihr Methylester und ihr Natriumsalz wurden teils in Form ihrer Krystallpulver, teils in Lösungen mit oder ohne Jod, teils bei Luftzutritt, teils in Kohlensäureatmosphäre belichtet. Alle diese Einzelversuche haben ergeben, daß die genannten Verbindungen bei Abwesenheit von Sauerstoff lichtstabil sind, daß sie dagegen im Beisein von Luft unter partieller Verharzung zu Benzaldehyd und Benzoesäure oxydiert werden. Ein Polymerisationsprodukt ist in keinem Falle beobachtet worden. Bezüglich der Geschwindigkeit der Photooxydationen zeigen die drei Verbindungen recht bedeutende Unterschiede. So wird beispielsweise das zwischen zwei Glasplatten gepreßte gelbe Pulver des Methylesters<sup>2)</sup> schon nach halbstündiger Insolation vollständig weiß unter Auftreten eines starken Benzaldehydgeruches, während die feste, hellgelbe Säure weit langsamer, das feste Natriumsalz selbst nach zweimonatlicher Bestrahlung nur wenig verändert wird.

Lichtreaktionen der Cinnamyliden-essigsäuren und ihrer Derivate. Liebermann<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß durch Erhitzen

<sup>1)</sup> Praetorius u. Korn, B. 43, 2744 [1910].

<sup>2)</sup> Für den Äthylester hat inzwischen Marie Reimer, Am. 45, 417 [1911], die Oxydierbarkeit durch Lichtwirkung konstatiert.

<sup>3)</sup> B. 28, 1441 [1895].

der monomeren Cinnamyliden-malonsäure zwei stereoisomere Cinnamyliden-essigsäuren,  $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOH$ , entstehen, von denen die niedrig schmelzende Allo-Säure durch Belichtung ihrer jodhaltigen Benzollösung sehr schnell in die höher schmelzende, länger bekannte Cinnamyliden-essigsäure übergeführt wird. Ferner hat Riiber<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß durch Erhitzen der dimeren Cinnamyliden-malonsäure eine Säure  $C_{22}H_{20}O_4$  entsteht, die ein Dimeres der Cinnamyliden-essigsäure ist. Da nun die monomere Cinnamyliden-malonsäure leicht durch Lichtstrahlen polymerisiert wird, lag der Gedanke nahe, ebenfalls durch Lichtwirkung von den monomeren Cinnamyliden-essigsäuren aus zu der polymeren Riiberschen Säure  $C_{22}H_{20}O_4$  zu gelangen. Wir haben daher die Belichtungen der beiden monomeren Säuren unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, entweder mit dünnen Schichten der trocknen Krystallpulver oder mit deren wäßrigen Suspensionen, bei Zimmertemperatur oder bei  $100^\circ$ , mit oder ohne Jod, in Gegenwart von Luft oder Kohlensäure, in Glasgefäßen unter Verwendung des Sonnenlichtes, in Quarzgefäßen mit der Quarz-Quecksilberlampe. Häufig traten, wenn im Beisein von Luft gearbeitet wurde, oxydative Spaltungen unter Entbindung von Benzaldehyd ein, teilweise wurde, wenn auch weit langsamer als in Benzollösung, die Allo-Säure zu der Cinnamyliden-essigsäure isomerisiert, aber niemals haben wir die Bildung eines Dimeren konstatieren können. Die erwartete Photosynthese der Riiberschen dimeren Cinnamyliden-essigsäure findet also unter den von uns gewählten Bedingungen nicht statt<sup>2)</sup>.

Diese Erfahrung veranlaßte uns zu Versuchen, umgekehrt die polymere Säure in eine der beiden monomeren Cinnamyliden-essigsäuren überzuführen. Aber auch diese waren erfolglos; wir haben weder durch langes Erhitzen in siedender Naphthalinlösung noch in der Phenanthrenschmelze bei  $250^\circ$  eine Depolymerisation erzielen können. Die Riibersche polymere Säure ist demnach nicht ohne weiteres mit den so leicht entstehenden und so leicht spaltbaren Photodimeren der Cinnamyliden-malonsäure, des Cinnamyliden-benzylcyanids usw. in Parallele zu setzen.

Ähnlich wie die Cinnamyliden-essigsäuren verhalten sich deren Natriumsalze und deren Methyl ester bei der Belichtung; leichte Isomerisierung des öligen Allo-Säureesters zum festen Cinnamyliden-essigsäureester, wieder keine Polymerisation, wohl aber oxydative

<sup>1)</sup> B. 35, 2414 [1902].

<sup>2)</sup> Ich beabsichtige, diese Versuche unter Verwendung der verschiedensten Zusätze, etwaiger Katalysatoren, fortzusetzen.

Spaltungen<sup>1)</sup>, die bei den Estern schneller, bei den Salzen weit langsamer als bei den Säuren erfolgen.

Wir begegnen hier also denselben Erscheinungen, wie bei der zuvor beschriebenen  $\alpha$ -Phenyl-cinnamyliden-essigsäure und ihren Derivaten. Die drei Säuren werden in Bezug auf ihre Photooxydierbarkeit durch Esterifizierung lichtlabiler, durch Überführung in die Salze lichtstabiler gemacht.

Vergleichen wir die von uns und anderen Forschern untersuchten Cinnamyliden-Verbindungen betreffs der beiden hier in Frage kommenden Lichtreaktionen, Oxydation und Polymerisation, so konstatieren wir recht bedeutende photochemische Verschiedenheiten.

Leicht polymerisierbar, wenig photooxydabel:	Bisher nicht polymerisiert, photooxydabel:
I. $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C \begin{matrix} \cdot COOH \\ COOH \end{matrix}$	II a } II b } $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot COOH$
III. $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C \begin{matrix} \cdot CH_3 \\ COOH \end{matrix}$	IV. $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C \begin{matrix} \cdot C_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$
V. $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C(C_6H_5) \cdot CN$	
VI. $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C \begin{matrix} \cdot CN \\ COOCH_3 \end{matrix}$	

Wir sehen, wie beispielsweise die Cinnamyliden-essigsäuren (IIa und IIb) durch Einführung von Carboxyl oder Methyl am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (Bildung von I und III) leicht polymerisierbar werden und wie umgekehrt eine Substitution von Methyl in III durch Phenyl (Bildung von IV) die Polymerisierbarkeit herabsetzt. Die Photooxydationen treten in den Hintergrund, wenn die Cinnamyliden-Verbindungen zu Polymerisationen neigen und umgekehrt.

Da nun jede Lichtreaktion aufs engste mit der Lichtabsorption verknüpft ist, mußte ermittelt werden, ob nicht etwa das abweichende photochemische Verhalten dieser Butadien-Verbindungen lediglich auf Differenzen der Lichtabsorption beruhen könne und ob ferner unter den von uns gewählten Bedingungen immer auch die erforderlichen, absorbierbaren Strahlengebiete auf die jeweiligen Versuchsobjekte zur Wirkung kommen konnten.

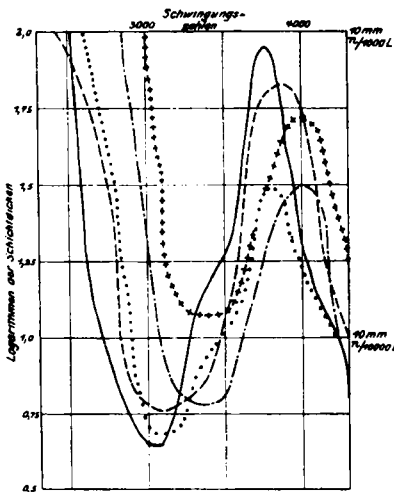
Die umstehende Figur II enthält die Absorptionskurven<sup>2)</sup> für sehr verdünnt alkoholische Lösungen der fünf uns gegenwärtig zu-

<sup>1)</sup> Die Photooxydation des Äthylesters der Cinnamyliden-essigsäure ist vor kurzem auch von Marie Reimer (loc. cit.) beobachtet worden.

<sup>2)</sup> Marie Reimer, Am. 45, 417 [1911].

<sup>3)</sup> Nach Messungen von Erich Ebert und Robert Nowak.

gänglichen Verbindungen I, IV, V, IIa und IIb. Die drei ersten Verbindungen, die Cinnamyliden-malonsäure I, das Cinnamyliden-benzylcyanid V und die Phenylcinnamyliden-essigsäure IV haben sehr ähnliche Absorptionsbänder, die bei 10 mm Schichtdicke einer  $n_{1000}$ -Lösung schon bis zu den Schwingungszahlen 2400—2600 hinanreichen. Bei höheren Konzentrationen ragt die Absorption in das sichtbare Spektrum hinein, wie schon aus der gelben Farbe der von uns belichteten Lösungen zu entnehmen ist. Da nun die gläsernen Wände unserer Belichtungsgefäße durchlässig sind für Strahlen bis etwa  $\frac{1}{\lambda} = 3100$ , so folgt,



Alkoholische Lösungen.

- Cinnamyliden-benzylcyanid.
- - - Cinnamyliden-malonsäure.
- .....  $\alpha$ -Phenylcinnamyliden-essigsäure.
- · - · Cinnamyliden-essigsäure.
- + + + + + *allo*-Cinnamyliden-essigsäure.

also in den Verschiedenheiten der Lichtabsorption, speziell in der etwas größeren Lichtdurchlässigkeit von IV, wohl nicht der alleinige Grund für die sehr abweichende Befähigung zur Polymerisation gesucht werden darf. Eine solche Annahme wird noch dadurch bestärkt, daß auch bei Verwendung des Jods, dieses kräftigen optischen Sensibilisators, das verschiedene photochemische Verhalten bestehen bleibt.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den stereoisomeren Cinnamyliden-essigsäuren IIa und IIb. Diese beiden Säuren bilden farblose Lösungen und absorbieren daher nur die ultravioletten Strahlen; die labile Allo-Säure bei 10 mm Schichtdicke einer  $n_{1000}$ -alkoholischen Lösung bis  $\frac{1}{\lambda} = 3000$ , die stabile bis  $\frac{1}{\lambda} = 2850$ . Um diese beiden Objekte zu Photoreaktionen anzuregen, mußte in Quarzgefäßen oder bei Verwendung von Glasgefäßen unter Zusatz des sensibilisierenden Jods belichtet werden. Wir haben gesehen, wie leicht bei solcher Versuchsanordnung die Isomerisierung der Allo-Säure und die Photooxydationen beider Säuren vonstatten gehen, wie aber trotz günstiger Lichtabsorptionsverhältnisse die Polymeri-

cyanid V und die Phenylcinnamyliden-essigsäure IV haben sehr ähnliche Absorptionsbänder, die bei 10 mm Schichtdicke einer  $n_{1000}$ -Lösung schon bis zu den Schwingungszahlen 2400—2600 hinanreichen. Bei höheren Konzentrationen ragt die Absorption in das sichtbare Spektrum hinein, wie schon aus der gelben Farbe der von uns belichteten Lösungen zu entnehmen ist. Da nun die gläsernen Wände unserer Belichtungsgefäße durchlässig sind für Strahlen bis etwa  $\frac{1}{\lambda} = 3100$ , so folgt,

daß allen drei Objekten beträchtliche Anteile der absorbierbaren Strahlen zur Verfügung gestanden haben, und daß

sation ausbleibt. Das Versagen der letzteren Reaktion wird also, wie bei der eben besprochenen  $\alpha$ -Phenyl-cinnamyliden-essigsäure IV nicht auf unzulängliche Lichtabsorption, sondern vielleicht auf die jeweiligen Versuchsbedingungen<sup>1)</sup> (Lösungsmittel, Katalysatoren, Zeit, Lichtstärke usw.) und letzten Endes doch auf konstitutive Verschiedenheiten zurückzuführen sein. Etwaige Gesetzmäßigkeiten aus dem bis jetzt vorliegenden Tatsachenmaterial abzuleiten, ist nicht angängig. Man wird erst eine weit größere Zahl ähnlich konstituierter Butadien-Verbindungen in der umfassendsten Weise untersuchen müssen, um eine Klärung der hier gestreiften Fragen zu erwarten.

#### Experimentelles.

(Nach Versuchen von Nicolaus Barbaschinow.)

#### Belichtungen des Cinnamyliden-benzylcyanids.

Eine gesättigte Benzollösung des gelben, nach Freund und Immerwahr<sup>2)</sup> dargestellten Cinnamyliden-benzylcyanids wurde im Frühjahr 1910 2 $\frac{1}{2}$  Monate lang in mehreren 50 cm langen, 2 cm weiten Glasröhren unter Zusatz von Jod (1.5 % des angewandten Cyanids) bei Gegenwart von Luft dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die ursprünglich braunen Flüssigkeiten hellten sich allmählich auf, so daß schließlich auch bei ganz gleichen Belichtungsbedingungen in einzelnen Gefäßen dunkelgelbe, in anderen Gefäßen schwach gelbliche, klare Lösungen resultieren. Die Verdampfungsrückstände der verschiedenen Flüssigkeiten sind in jedem Falle braune Harze, deren siedende, alkoholische Lösungen beim Erkalten das weiße, dimere Cinnamyliden-benzylcyanid A ausscheiden. Beim Überleiten von Wasserdampf über die Harze wurde Benzoesäure gewonnen (Identifizierung durch Sublimierbarkeit und Schmelzproben).

In gesättigter Chloroformlösung verläuft die Reaktion ähnlich, aber unter weit stärkerer Harzbildung. Wird Kohlensäure anstatt Luft über die Flüssigkeiten gelagert, oder wird in jodfreien Lösungen gearbeitet, so kann die Harzbildung verringert werden.

#### Das photodimere Cyanid A (1.3-Diphenyl-*R*-tetramethylen-2.4-di-[äthylen- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -cyanid]),

schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und aus einem Gemische von Chloroform und Petroläther bei 197°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in Chloroform.

<sup>1)</sup> Es ist sehr wohl möglich, die bisher ausgebliebenen Polymerisationsreaktionen, wie auch andere Lichtreaktionen durch Änderung der Versuchsbedingungen zu erzwingen. Die hierauf zielenden Arbeiten sind bereits begonnen.

<sup>2)</sup> B. 23, 2856 [1890].



0.1688 g Sbst.: 0.5502 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O. — 0.2135 g Sbst.: 0.6930 g CO<sub>2</sub>, 0.1053 g H<sub>2</sub>O. — 0.2235 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 756 mm). — 0.2013 g Sbst.: 10.3 ccm N (16°, 750 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 88.31, H 5.63, N 6.06.  
Gef. > 88.86, 88.53, > 5.72, 5.48, > 5.94, 5.85.

Durch einstündiges Erhitzen des farblosen Photodimeren in Naphthalinlösung auf 200° entsteht eine gelbe Schmelze, aus der nach Sublimation des Naphthalins das gelbe, bei 118° schmelzende monomere Cyanid hinterbleibt.

Molekulargewichtsbestimmungen der beiden Cyanide nach der Gefriermethode in Benzol.

1. Gelbes monomeres Cyanid. 0.2007 g Sbst.: 15.59 g Benzol; 0.304° Erniedrigung. — 0.4302 g Sbst.: 15.59 g Benzol; 0.597° Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 231. Gef. 212, 231.

2. Farbloses dimeres Cyanid A. 0.2457 g Sbst.: 15.60 g Benzol; 0.172° Erniedrigung. — 0.4516 g Sbst.: 15.60 g Benzol; 0.317° Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 462. Gef. 458, 456.

#### Oxydationen des monomeren Cinnamyliden-benzylcyanides.

Ein Gemisch von 2 g Cyanid, 5.5 g Kaliumpermanganat, 1.4 g Soda, 240 g Methylacetat und 200 g Wasser wurde bei Eiskühlung zwei Stunden lang geschüttelt, die entstandene Reaktionsflüssigkeit vom Braunstein abfiltriert und ausgeäthert. Beim Abdampfen des ätherischen Auszuges hinterbleibt ein gelbes Öl, in dem Benzaldehyd durch seinen Geruch und seine reduzierenden Eigenschaften, ferner Benzoylcyanid durch Kochen mit Natronlauge und nachherige Verwandlung des gebildeten Natriumcyanides in Berliner-Blau leicht nachgewiesen werden konnten. Beim Ansäuern der ursprünglichen Sodalösung entstand Benzoesäure.

Oxydationen des Cinnamyliden-benzylcyanides in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oder Permangansäure führten zu einer tiefgehenderen Spaltung. Benzaldehyd und Benzoesäure waren zwar nachweisbar; das Benzoylcyanid entzieht sich aber der Beobachtung, da es unter den obwaltenden Bedingungen (wie separate Versuche mit einem aus Cyansilber und Benzoylchlorid hergestellten Präparate lehrten) in Blausäure und Benzoesäure zerlegt wird.

#### Oxydationen des photodimeren Cinnamyliden-benzylcyanides A.

Da die Oxydation des dimeren Cyanides in essigsaurer Permanganatlösung, ebenso wie bei dem monomeren Cyanide, zu einer tiefgehenden Spaltung in Benzoesäure und Blausäure geführt hatte, haben wir den Versuch in alkalischer, wäßriger Methylacetatlösung ausgeführt und zu diesem

Zwecke 3 g Cyanid, 4 g Kaliumpermanganat, 2.3 g Soda, 220 ccm Methylacetat und 200 ccm Wasser zwei Stunden lang bei Eiskühlung andauernd geschüttelt und die Reaktionsflüssigkeit nach einer weiteren Stunde vom Braunstein abfiltriert. Beim Ansäuern des Filtrates setzen sich grauweiße Flocken ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und nach Fällung ihrer Acetonlösung mit Ligroin die  $\alpha$ -Truxillsäure lieferten (Schmp. 276°, keine Schmelzpunktsdepression mit einer auf anderem Wege gewonnenen Säure). In dem ätherischen Auszuge wurde Benzoylcyanid auf die oben beschriebene Weise nachgewiesen.

**Bromierungen des monomeren Cinnamyliden-benzylcyanides. Gewinnung des Dibromides  $C_{17}H_{13}NBr_2$ .**

Zu der Chloroformlösung von 2.4 g Cyanid (1 Mol.) werden 1.5 g Brom (2 At.) hinzugegeben. Die Entfärbung der Lösung erfolgt anfangs rasch, später langsam; ein kurzes Belichten führt schnell zur vollständigen Aufhellung. Bromwasserstoff wurde nicht beobachtet. Nach dem Eindunsten der Reaktionsflüssigkeit hinterbleibt ein gelbes Öl, aus dem sich allmählich 4 g Dibromid in weißen Nadeln abscheiden. Schmp. 118° (aus Alkohol). Ausbeute fast quantitativ. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform.

0.2433 g Sbst.: 0.2351 g AgBr. — 0.2295 g Sbst.: 0.2223 g AgBr.

$C_{17}H_{13}NBr_2$ . Ber. Br 40.90. Gef. Br 41.12, 41.22.

Thiele und Rößner haben gezeigt, daß das aus der Cinnamyliden-phenyl-essigsäure entstehende Dibromid mit Alkalien ein Diphenyldihydrofurfuran liefert. Wir haben daher das Dibromid unseres Cyanides ebenfalls mit alkoholischer Kalilauge gekocht, aber immer nur harzige Massen (z. T. wohl Verseifungsprodukte) erhalten, aus denen einheitliche Substanzen nicht zu isolieren waren. Auf Zusatz von Brom zur Chloroformlösung des Dibromides erfolgt im Dunkeln keine Reaktion; im Lichte beginnt sofort die Bildung von Bromwasserstoff. Beim Einstreuen von Zinkstaub in die kalte Eisessiglösung des farblosen Dibromides entsteht eine gelbe Lösung, aus der durch Wasser das ursprüngliche gelbe Cinnamyliden-benzylcyanid gefällt wird.

**Bromierung des photodimeren Cyanides A. — Gewinnung des Tetrabromides des 1.3-Diphenyl-*R*-tetramethylen-2.4-di-[äthenyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -cyanides]- und des dimeren Cyanides B (Schmp. 215°).**

Aus einer belichteten Chloroformlösung von 1.52 g Cyanid A und 0.52 g Brom scheidet sich unter baldiger Aufhellung allmählich das Tetrabromid aus, das nach dem Auswaschen mit Chloroform bei 276° schmilzt.

0.2400 g Sbst.: 0.2342 g AgBr. — 0.2554 g Sbst.: 0.2474 AgBr.

$C_{34}H_{26}N_2Br_4$ . Ber. Br 40.90. Gef. Br 41.52, 41.23.

Aus dem Filtrate fällt beim Einengen zunächst weiteres Tetra-  
bromid aus. Der Trockenrückstand der Reaktionsflüssigkeit liefert beim  
Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther  
das farblose, bei 215° schmelzende Dimere B.

0.2206 g Sbst.: 0.7141 g CO<sub>2</sub>, 0.1140 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 88.31, H 5.63.  
Gef. » 88.26, » 5.76.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode.

0.2268 g Sbst.: 16.28 g Benzol, 0.150° Erniedrigung.  
Mol.-Gew. Ber. 462. Gef. 464.

Das Dimere B ist schwer löslich in Benzol und Alkohol. Indifferent  
gegen Brom.

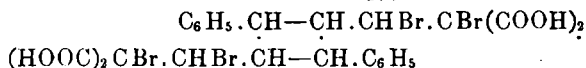
Dibromid der monomeren Cinnamyliden-malonsäure,  
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>.

Hinrichsen<sup>1)</sup> berichtet, daß ihm auf keine Weise gelungen sei,  
ein Dibromid der Cinnamyliden-malonsäure herzustellen, und daß in  
Chloroformlösung nur ein Tetrabromid entstände. Wir hingegen haben  
auf folgendem Wege leicht ein Dibromid erhalten.

3 g feingepulverte Säure werden in ein Gemisch von 2 g Brom und 2 g  
Wasser eingetragen. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit unter  
Aufbrausen und unter Bildung einer Paste, die beim Kneten mit einem Glas-  
stabe nach einem Tage körnig wird. Die körnige Masse wird mit Wasser  
gewaschen, getrocknet und mit Benzol ausgekocht; sie schmilzt nach der  
Kristallisation aus einem Gemisch von Äther und Benzol bei 180°. Leicht  
löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol.

0.2300 g Sbst.: 0.2276 g AgBr.  
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 42.33. Gef. Br 42.09.

Tetrabromid der photodimeren Cinnamyliden-malonsäure-A  
(1.3-Diphenyl-*R*-tetramethylen-2.4-di-[äthenyl-β, β-  
dicarbonsäure]),

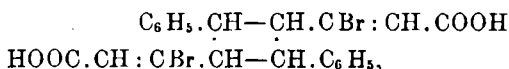


Zu 2 g Säure wird ein Gemisch von 1 g Brom und 2 g Wasser gefügt.  
Zuerst behält die Masse die ursprüngliche Temperatur, erwärmt sich aber  
später unter heftigem Aufschäumen. Das nach eintägigem Stehen abgesaugte  
Bromierungsprodukt wird durch Auswaschen mit Wasser vollständig farblos.  
Es läßt sich seiner großen Zersetzlichkeit wegen nicht umkristallisieren, hat  
keinen scharfen Schmelzpunkt. Zersetzung etwas oberhalb 100°.

0.2560 g Sbst.: 0.2580 g AgBr.  
C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 42.33. Gef. Br 42.89.

<sup>1)</sup> A. 336, 223 [1904].

Dieses Tetrabromid ist jedenfalls identisch mit einem Produkte, das Kohler<sup>1)</sup> bei der Bromierung der dimeren Cinnamyliden-malonsäure in Eisessiglösung erhielt. Er hat es nicht analysiert, sondern nur seine Umwandlung in die 1.3-Diphenyl-*R*-tetramethylen-di[äthenyl- $\alpha$ -brom- $\beta$ -carbonsäure],



beschrieben.

#### Belichtungen der $\alpha$ -Phenyl-cinnamyliden-essigsäure und ihrer Derivate.

Eine gesättigte Chloroformlösung der nach Thiele und Schleussner<sup>2)</sup> dargestellten Säure wurde im Sommer 1910 unter Zusatz von Jod (3 % der angewandten Säuremenge) bei Gegenwart von Luft in Glasröhren belichtet. Im Gegensatz zu dem analogen Versuche mit dem Cinnamyliden-benzylcyanid bleibt die Farbe der Lösung unverändert. Der Verdampfungsrückstand der vorher durch Natriumthiosulfat vom Jod befreiten Lösung war eine bräunliche, harzige Masse, die stark nach Benzaldehyd roch. Sie enthielt den Aldehyd, die unveränderte ursprüngliche Säure und Benzoesäure, die beide durch Destillation mit Wasserdampf getrennt wurden.

Bei der Belichtung in Kohlensäureatmosphäre unter sonst gleichen Bedingungen bleibt die Säure unverändert.

Der Methylester der Phenyl-cinnamyliden-essigsäure, dargestellt nach Michael und Leighton<sup>3)</sup>, schmilzt bei 83°. Posner<sup>4)</sup> hat 79—80° beobachtet. Zur Bestrahlung mit Sonnenlicht preßt man das gelbe Pulver des Esters zwischen zwei Glasplatten. Es wird unter starker Entwicklung von Benzaldehyd nach einer halben Stunde entfärbt und zerfließt nach einigen Tagen. Wird die Belichtung in mit Kohlensäure gefüllten Röhren ausgeführt, so bleibt sowohl der feste Ester als auch dessen Chloroformlösung unverändert.

Das Natriumsalz der Phenyl-cinnamyliden-essigsäure bleibt nach zweimonatlicher Sonnenbestrahlung seines Pulvers oder seiner wäßrigen Lösung größtenteils unverändert. Neben einer kleinen Verharzung Bildung von wenig Benzaldehyd.

#### Belichtungen der beiden Cinnamyliden-essigsäuren und ihrer Derivate.

Zu diesen Versuchen dienten sowohl die trocknen Krystallpulver als auch die wäßrigen Suspensionen der Säuren mit oder ohne Jod-

<sup>1)</sup> Am. 28, 233 [1902].

<sup>2)</sup> A. 306, 197 [1899].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 68, 527 [1903].

<sup>4)</sup> B. 43, 2673 [1910].

zusatz. Dauer der Belichtungen in Quarzgefäßen mit der Quarzquecksilberlampe 10 Stunden. Dauer der Sonnenbestrahlung in Glasgefäßen bei Zimmertemperatur zwei Monate, bei Siedehitze drei Wochen. Während sonst die Säuren größtenteils unverändert blieben, war in dem letzten Falle die Allosäure zur Cinnamyliden-essigsäure isomerisiert worden. Jodhaltige Benzollösungen der Cinnamyliden-essigsäure blieben bei zweimonatlicher Bestrahlung mit Sonnenlicht unverändert.

Der Methylester der Cinnamyliden-essigsäure (Schmp. 71°) wurde nach der Vorschrift von Hinrichsen<sup>1)</sup> bereitet.

Der Methylester der *allo*-Cinnamyliden-essigsäure, dargestellt durch 7-stündiges Kochen von 10 g Säure mit 100 g Methylalkohol und 10 g Schwefelsäure, ist ein Öl, das bei -80° nicht erstarrt.

0.1990 g Sbst.: 0.5560 g CO<sub>2</sub>, 0.1125 g H<sub>2</sub>O. — 0.2550 g Sbst.: 0.7107 g CO<sub>2</sub>, 0.1490 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.59, H 6.38.  
Gef. » 76.24, 76.10, » 6.28, 6.50.

Der mit einer Spur Jod versetzte Allo-Ester erstarrt bei zweektägiger Belichtung zu dem Ester der Cinnamyliden-essigsäure. Wird der letztere bei Gegenwart von Luft belichtet, so zerfließt er allmählich unter baldiger Abspaltung von Benzaldehyd.

#### 450. K. Fries und H. Mengel: Über $\delta$ -Thio- $\gamma$ -valerolacton.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 13. November 1912.)

Seit längerer Zeit sind wir mit vergleichenden Versuchen über Mercaptancarbonsäuren beschäftigt. Im Verlauf dieser Untersuchungen fanden wir, daß die  $\gamma$ -Mercaptan-carbonsäuren, wie man es erwarten konnte, leicht unter Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls lactonartige Verbindungen, Thiolactone, bilden.

Rein aliphatische Thiolactone sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Dagegen kennt man in der aromatischen Reihe geschwefelte Abkömmlinge des Phthalids, das Thiophthalid<sup>2)</sup> und das Dithiophthalid<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 336, 198 [1904].      <sup>2)</sup> Graebe, A. 247, 298.

<sup>3)</sup> Gabriel und Leupold, B. 31, 2647 [1898].