

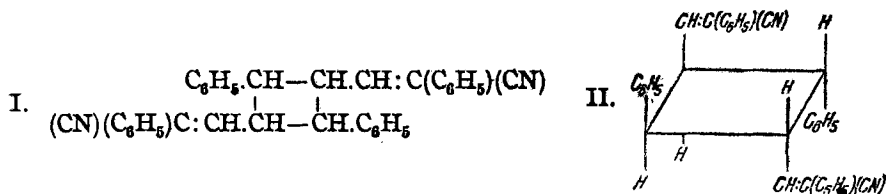
und das klare Filtrat unter geringem Druck aus einem Bad von 30° verdampft. Der bald krystallisierende Rückstand wog nach der Krystallisation aus heißem Äther 1.55 g und schmolz bei 69° wie reiner Oxy-aceto-butylalkohol. Bei derselben Temperatur lag der Misch-Schmelzpunkt. Theoretisch hätten 1.7 g Oxy-aceto-butylalkohol entstehen können. Der Befund bestätigt die früher⁷⁾ ausgesprochene Vermutung, daß das damals bei der Spaltung mit stärkeren Säuren aufgefundene Anhydrid des Oxy-aceto-butylalkohols ein sekundäres Umwandlungsprodukt dieses Oxy-alkohols ist.

18. Hans Stobbe und Friedrich Kuhrmann: Zwei Photodimere des Cinnamal-benzylcyanids.

(Eingegangen am 21. November 1924.)

Das gelbe Cinnamal-benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$ (Schmp. 118°), bildet bei Sonnenbelichtung seiner Benzol- oder Chloroform-Lösungen mit oder ohne Jod ein farbloses Dimeres A (Schmp. 197°), das wegen seiner leichten Oxydierbarkeit zu α -Truxillsäure und Benzoylcyanid, sowie wegen seiner glatten Umwandlung in ein Tetrabromid als das 1.3-Diphenyl-2.4-bis- $[\beta$ -phenyl- β -cyan-vinyl]-cyclobutan (I) erkannt worden ist¹⁾. Es ist zwar in siedender Benzol-Lösung beständig, wird aber nach Versuchen von Hrn. Fritz Rau† in Trichlor-essigsäure bei 60–80°, in geschmolzenem Naphtalin bei 100° und durch trocknes Erhitzen auf 100–110° leicht depolymerisiert. Außer diesem Photodimeren A existiert noch ein zweites Dimeres B (Schmp. 215°), das bisher nur als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Brom auf das Dimere A beobachtet worden ist.

Da nun die Bildungsweise und die Konstitution von B nicht genügend geklärt waren, haben wir uns weiter mit den beiden Dimeren beschäftigt. Hierbei hat sich ergeben, daß durch Belichtung des gelösten monomeren Cyanids (in Gegenwart von Spuren Jods) B neben A entsteht, daß A durch mäßiges Erwärmen seines Krystallpulvers, sowie durch Kochen in Eisessig-Lösung zu B isomerisiert wird und daß schließlich B auch bei der Entbromierung des Tetrabromids von A durch Zinkstaub und Eisessig auftritt. B wird ebenso wie A durch Permanganat bei Zimmertemperatur zu α -Truxillsäure und Benzoylcyanid oxydiert, addiert aber kein Brom, neigt jedoch gleichfalls wie A bei mäßigem Erwärmen zur Depolymerisation. Hier-nach sind die beiden photodimeren Cyanide zwei stereoisomere Verbindungen vom α -Truxillsäure-Typ (II). Wie die umstehende Figur zeigt, verlaufen



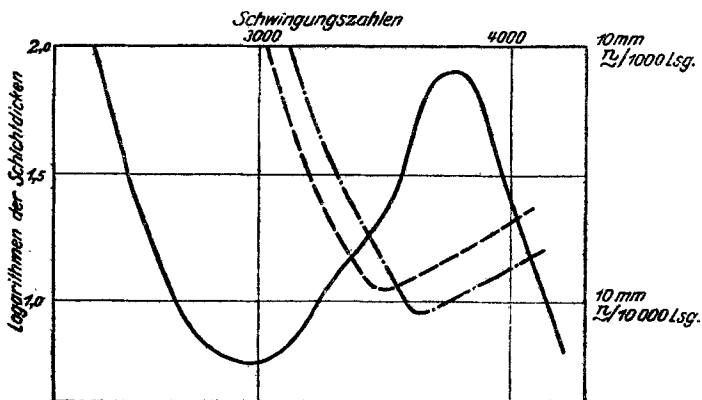
die Lichtabsorptionskurven des monomeren Cyanids und seiner beiden Dimeren nahezu parallel; die Kurve des Dimeren A ist um rund 800, die von B um rund 900 Schwingungseinheiten nach dem kürzerwelligen

⁷⁾ B. 56, 2257 [1923].

¹⁾ Stobbe und Barbaschinow, B. 45, 3397 [1912].

U.-V.-Gebiet verschoben. Beide Dimeren sind also weit lichtdurchlässiger als das Monomere, B etwas mehr als A.

Diese optischen Befunde, die leichte Umlagerung $A \rightarrow B$, die Indifferenz von B gegen Brom, der höhere Schmelzpunkt von B sprechen dafür, daß B das stabilere, energieärmere Stereoisomere ist. Da beide Dimeren zur α -Truxillsäure und nicht etwa zu zwei verschiedenen stereoisomeren Truxillsäuren oxydiert werden, kann ihre Isomerie nicht beruhen auf einer ungleichen Verteilung der Radikale gegenüber der Ringebene, sondern nur auf einer verschiedenen Gruppierung von C_6H_5 und CN an der einen oder an beiden Äthylen-Bindungen der Seitenketten (also *cis-trans*-Isomerie des Malein-Fumarsäure-Typs). Auf eine Wiedergabe der drei Raumformeln (*cis-cis*, *cis-trans* und *trans-trans*) glauben wir der Räumersparnis wegen verzichten zu dürfen.



Alkoholische Lösungen.

- Monomeres Cinnamal-benzylecyanid (Schmp. 118°)
- - - Dimeres „ A (Schmp. 197°)
- · - · Dimeres „ B (Schmp. 215°)

Zur Kinetik der Lichtreaktionen sei bemerkt, daß die Polymerisation des monomeren Cyanids nur in Lösungen stattfindet. Der Einfluß von Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge konnte dabei wegen starker Nebenreaktionen (Autoxydationen und Verharzung) nicht einwandfrei untersucht werden. Die dimeren Cyanide sind infolge ihrer Schwerlöslichkeit wenig geeignet für Photo-depolymerisations-Versuche.

In fester Form sind das Monomere und die beiden Dimeren gegen das Licht jeder Wellenlänge äußerst stabil, so daß also weder das feste Monomere polymerisiert, noch die festen Dimeren depolymerisiert werden.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des monomeren Cinnamal-benzylecyanids: Nach der Vorschrift von Freund und Immerwahr²⁾ erhielten wir wegen starker Harzbildung stets nur eine Ausbeute von höchstens 25%. Man kann sie bis zu 50% steigern, wenn eine Lösung von 50 g Zimtaldehyd und 44 g Benzylecyanid in 200 g Alkohol nur so lange mit Natriumalkoholat-Lösung (anstatt Natronlauge) versetzt wird, bis eine Trübung und Dunkelfärbung eintritt. Schmp. 118° (aus Alkohol).

²⁾ B. 23, 2856 [1890].

Zur Isomerisierung des dimeren Cyanids A: Man kocht 0.1 g A 2 Stdn. in Eisessig-Lösung. Beim Erkalten Ausscheidung weißer Nadeln von B, Schmp. 215°.

Entbromierung des Tetrabromids des dimeren Cyanids A durch einständiges Kochen mit Eisessig und Zinkstaub. Beim Erkalten des Filtrats Abscheidung des Dimeren B. Schmp. 215° (aus Chloroform).

Zur Depolymerisation der Dimeren: Als Reagens für die eingetretene Depolymerisation, also für das monomere Cyanid, diente sein Verhalten gegen konz. Schwefelsäure. Es löst sich darin, im Gegensatz zu den Dimeren, mit grüner Farbe, die nach Verlauf einiger Stunden in Dunkelrot umschlägt. Diese kalt hergestellte Lösung erfährt beim Eingießen in Wasser einen Farbumschlag nach Gelb. Wird dagegen die dunkelrote schwefelsaure Lösung 45 Min. im Wasserbade erwärmt, so entsteht beim Eingießen in Wasser eine klare bordeauxrote Lösung mit blaugrüner Fluoreszenz.

19. G. Giemsa und K. Bonath: Über China-Alkaloide, VI. Mitteilung: Über die Einwirkung von Schwefelsäure (D. 1.84) bei 100° auf Hydrocinchonin, Hydrochinin, Hydrochinidin und Chinin. Über Apo-chinin¹⁾.

(Eingegangen am 17. November 1924.)

Erwärmt man die neutralen Sulfate der China-Alkaloide auf 140°, so erhält man die sogenannten Toxine²⁾. Die basischen Sulfate ergeben diese Isomerisierung nicht³⁾. Mit verd. Schwefelsäure in der Wärme entstehen hauptsächlich Isomere⁴⁾, und man beobachtet mit zunehmender Konzentration der Säure die Bildung von Sulfonsäuren⁵⁾. Konz. bzw. rauchende Schwefelsäure wirkt auf die Alkaloide gleichfalls unter Bildung von Sulfonsäuren ein⁶⁾. Böttcher und Horowitz⁴⁾ erwähnen, daß Schwefelsäure der Dichte 1.84 bei 3-stdg. Erwärmen auf 100° dieselben Resultate wie Säure vom spez. Gew. 1.6 ergibt, nur daß die Ausbeuten an Isomeren schlechtere sind.

Setzt man nun die Erwärmung mit der Säure (D. 1.84) 8—10 Stdn fort, so werden die Alkaloide fast quantitativ in Sulfonsäuren übergeführt. Während Hydrocinchonin hierbei, abgesehen von der Sulfierung, garnicht verändert wird, bilden sich bei den Phenoläthern der China-Alkaloide gleichzeitig durch Verseifung der 6'-ständigen Alkoxygruppen die Phenole, und man erkennt das Ende dieser Umwandlung am völligen Verschwinden der blauen Fluoreszenz der verd. Lösung im Kegel einer Bogenlampe. Die gebildeten Sulfonsäuren lassen sich durch Kochen mit verd. Schwefelsäure oder besser mit Salzsäure der Dichte 1.126 leicht verseifen.

Die aus Hydrochinin entstehende Hydrocuprein-sulfonsäure ist wie die meisten bekannten Sulfonsäuren aus der Chininreihe eine einsäurige Base. Sie kuppelt, wie das aus ihr durch Verseifen dargestellte Phenol, mit Diazobenzol-sulfonsäure in alkalischer Lösung, unter Bildung eines roten Farbstoffes.

Bei der Verseifung von Hydrochinin durch H₂SO₄ (D. 1.84) entstehen, wie zu erwarten⁷⁾, nur in untergeordnetem Maße Isomere des Hydrocupreins.

¹⁾ vergl. auch Dissertation von Klaus Bonath, Halle a. d. S. 1924.

²⁾ Pasteur, C. r. 73, 110. ³⁾ Hesse, A. 243, 148.

⁴⁾ Skraup, M. 22, 171; Böttcher und Horowitz, M. 33, 561; Pfannl und Paneth, M. 32, 241.

⁵⁾ vergl. Anm. 4 und Widmar, M. 22, 976.

⁶⁾ Hesse, A. 276, 121, 241, 283, 300, 54.

⁷⁾ P. Rabe, B. 43, 3308 [1910], 45, 2927 [1912].