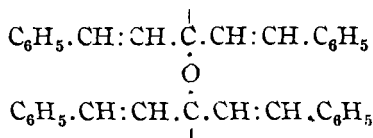


285. Hans Stobbe und Eduard Färber: Photodimere einiger γ -Keto-pentadien-Derivate.

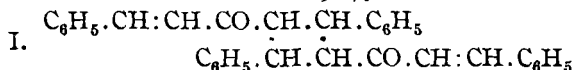
(Eingegangen am 3. Juni 1925.)

Vor einigen Jahren erhielten Herzog und Kreidl¹⁾ beim Erhitzen des Dibenzal-acetons auf 180° im Kohlensäure-Strom ein rötlich-braunes springhartes Harz, aus dessen ätherischer Lösung durch Petroläther ein schwach gelbliches Produkt unbekannter Molekulargröße niedergeschlagen wurde; dieses wäre nach Ansicht der beiden Autoren ein polymeres Dibenzal-aceton, in dem n Moleküle des Monomeren vermutlich nach folgendem Schema



ätherartig miteinander verknüpft seien. Zu einem äußerlich ähnlichen Produkt führt die Sonnenbestrahlung einer alkoholischen Lösung bzw. Suspension des Dibenzal-acetons; hierbei entsteht nach Ciamician und Silber²⁾ ein weißes Harz, das nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ein Dimeres zu sein scheint.

Wird hingegen nicht das gelbe Keton für sich, sondern in Gegenwart von einem Uranylsalz oder in Form seiner mit Essigsäure krystallisierenden orangefarbenen Uranylchlorid-Verbindung ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$)₂, UO_2Cl_2 , ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)₂, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich nach Praetorius und Korn³⁾ sehr leicht und schnell das farblose Bis-dibenzal-aceton (I) bis zu einer Ausbeute von 90%. Dasselbe Dimere haben auch



wir erhalten bei der Belichtung einer benzolischen Suspension der erstmalig von Pfeiffer⁴⁾ dargestellten orangegelben Zinntetrachlorid-Verbindung ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$)₂, SnCl_4 , C_6H_6 ; die hierbei erzielte Ausbeute ist jedoch wegen vieler harziger Beimengungen wesentlich geringer als bei Verwendung der uran-haltigen Verbindung.

Man erkennt also, daß das Dibenzal-aceton nicht nur beim Erhitzen, sondern auch bei der Belichtung zur Verharzung neigt, daß es aber doch in Gegenwart oder in Verbindung mit bestimmten Metallsalzen zu einem wohlcharakterisierten Derivat des Cyclobutans dimerisiert werden kann. Die Bildung des letzteren wird entweder durch die rein katalytisch wirkenden Salze oder vielleicht auch schon durch ihre wesentlich erhöhte Absorption für längerwellige Strahlen photokatalytisch so beschleunigt, daß die andere, langsamere verlaufende Reaktion der Harzbildung mehr oder weniger in den Hintergrund tritt. Das Dibenzal-aceton schließt sich also in seinem photochemischen Verhalten eng an die Dimerisationen der Aryliden-essigsäuren (Zimtsäure usw.), der Aryliden-ketone⁵⁾ (Benzal-aceton usw.) und der vielen Cinnamylidenverbindungen⁶⁾ an.

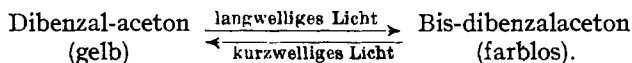
¹⁾ Z. Ang. **35**, 465 [1922]. ²⁾ B. **42**, 1389 [1909]. ³⁾ B. **43**, 2745 [1910].

⁴⁾ A. **383**, 146 [1911]. ⁵⁾ vergl. Annemarie Hensel, Dissertat., Leipzig 1923.

⁶⁾ vergl. Walter Simon, Dissertat., Leipzig 1923; Otto Walther, Dissertat.,

Da nun solche Photopolymerisationen, zu Cyclobutan-Derivaten meist mit einer Bleichung verbunden sind, zeigen uns auch die in Fig. 1 eingezeichneten Lichtabsorptions-Kurven, daß das dimere Dibenzal-aceton im Vergleich mit dem monomeren um durchschnittlich 200 Schwingungseinheiten weiter nach dem kürzerwelligen Ultra-Violett zu absorbiert, und daß das tiefe Band des Monomeren in verbreiteter und abgeflachter Form auch beim Dimeren wiederkehrt. Das Dimere ist also in seinen n_{10000} - bis n_{100} -Chloroform-Lösungen licht-durchlässiger als das Monomere⁷⁾.

Das Bis-dibenzalacetone läßt sich sehr leicht depolymerisieren; nicht nur durch Erhitzen bis kurz über seinen Schmelzpunkt (248°), sondern auch durch konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, durch eine mit wenig Wasser verflüssigte Trichlor-essigsäure von etwa 25° ab, schließlich auch durch Bestrahlung mit der Quarz-Quecksilber-Lampe. Wir sehen hieraus, wie das im langwelligen Licht erzeugte Dimere durch kurzwelliges Licht wieder in das Monomere zurückverwandelt wird; also Einstellung eines von der Wellenlänge des Lichtes abhängigen Gleichgewichtes



Di-*p*-anisal-aceton.

Das Di-*p*-anisal-aceton bildet beim Erhitzen auf 220—225° unter Kohlen-säure (Herzog und Kreidl), oder beim Belichten seiner alkoholischen Lösung bzw. Suspension ähnliche Harze wie das Dibenzal-aceton. Dagegen ist es in Form seiner roten Uranylchlorid-Verbindung ($\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$)₂, UO_2Cl_2 (Praetorius und Korn) oder seiner, von uns dargestellten violettroten Zinntetrachlorid-Verbindung ($\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$)₂, SnCl_4 recht lichtbeständig. Außer einer geringen Verharzung ist kein anderes Photoprodukt, insbesondere kein dem Bis-dibenzalacetone (I) entsprechendes Dimeres beobachtet worden.

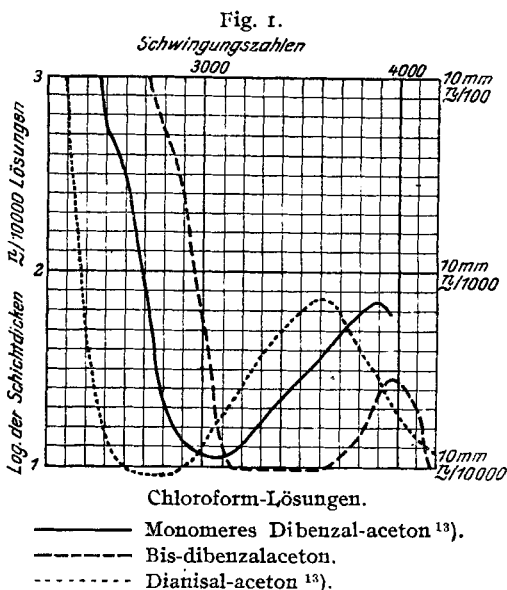
Dieser große photochemische Unterschied der beiden Ketone beruht nun nicht etwa auf starken Abweichungen in der Lichtabsorption (Di-*p*-anisal-aceton absorbiert zwar etwas stärker, aber sonst sehr ähnlich wie Dibenzal-aceton, Fig. 1), sondern auf einer auch sonst hervortretenden Trägheit des Dianisal-acetons für gewisse Additionsreaktionen. So reagiert es nicht mit Acetessigester, während Dibenzal-aceton diesen Ester nach Borsche⁸⁾ „spielend leicht“ addiert. Auch krystallisieren von den oben erwähnten Uranylchlorid- und Zinntetrachlorid-Verbindungen nur diejenigen des Dibenzal-acetons mit Essigsäure bzw. Benzol, nicht aber die des Dianisal-acetons. Es bestehen also hiernach zweifellos Parallelen zwischen den Fähigkeiten zur Polymerisation und den eben besprochenen anderen Reaktionen. Man darf daraus schließen, daß in dem Dianisal-aceton ein größerer innerer Ausgleich der Valenzkräfte stattgefunden hat, und daß demnach im Gegensatz zum Dibenzal-aceton nicht das erforderliche Maß von freier Affinität vorhanden ist, um ein zweites gleiches Molekül (Polymerisation) oder Addenden wie Acetessigester oder Krystallflüssigkeiten zu binden. Das Dianisal-aceton ist das gesättigtere der beiden Zwillingssketone.

⁷⁾ Nach Stobbe, B. 44, 962 [1911], ist der Unterschied der linearen Absorptionen des dem Dibenzal-aceton isomeren Cinnamal-acetophenons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und seines Dimeren durchschnittlich größer, nämlich 500—800 Schwingungseinheiten.

⁸⁾ A. 375, 158 [1910].

Mit der für 4 Atome berechneten Menge Brom bilden Dibenzal- und Dianisal-aceton sehr leicht die Tetrabromide $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ und $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ ⁹⁾. Wendet man nur die Hälfte der obigen Brom-Menge an, so entsteht aus Dibenzal-aceton das erwartete Dibromid $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, aus Dianisal-aceton nur das Tetrabromid unter Intaktbleiben eines Teiles des ursprünglichen Ketons¹⁰⁾. Dianisal-aceton nimmt das Brom also begieriger auf als Dibenzal-aceton.

Bei der katalytischen Hydrogenisation mit Palladium-Sol vereinigen sich die beiden Ketone nach Borsche¹¹⁾ sehr leicht mit Wasserstoff unter Bildung der Tetrahydroderivate $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ und $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Bei Verwendung einer nur für 2 Atome berechneten Menge Wasserstoff wird das Dibenzal-aceton nach Paal¹²⁾ halbseitig reduziert zum Benzyl-benzal-aceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. Wie sich Dianisal-aceton unter diesen Bedingungen verhält, ist unseres Wissens noch nicht bekannt. Fungieren also Brom oder Wasserstoff als Addenden, so lassen sich bei deren Wirkungsweise auf unsere beiden Ketone zwar manchmal auch Unterschiede erkennen, die jedoch nicht so kraß sind wie bei den anderen Addenden, und die daher auch nicht in der obigen Weise zu Vergleichen mit den Polymerisationsreaktionen herangezogen werden können.



Dimethyl- und Diäthylester der γ -Keto-pentadien-dicarbonsäure.

In einer vorläufigen Mitteilung, der bis jetzt keine Ergänzung gefolgt ist, berichtet F. Straus¹⁴⁾ über eine auffallende Verschiedenheit im photochemischen Verhalten des Methyl- und des Äthylesters der γ -Keto-pentadien-carbonsäure, $ROOC \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot COOR$. Nur der zuerst genannte Ester (Schmp. 169—169.5⁰) verliert im Sonnenlicht seine gelbe Farbe unter Bildung einer farblosen, gesättigten, „offenbar polymeren“ Verbindung (Schmp. 240—241⁰).

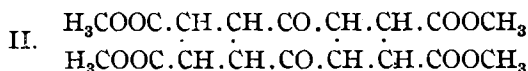
Wir haben gefunden, daß das in den gebräuchlichen Flüssigkeiten sehr schwer lösliche Photoprodukt in siedender Äthylenbromid-Lösung bimolekular ist, daß es von Permanganat in Eisessig nur langsam oxydiert wird, und daß es, in Übereinstimmung mit Straus, Brom nicht addiert, wohl aber

⁹⁾ Claisen mit Claparède und Ponder, B. 14, 2461 [1881]; A. 223, 142 [1884]; Vorländer, B. 36, 1475 [1903].

¹⁰⁾ Göbel, B. 36, 1498 [1903]. ¹¹⁾ B. 45, 48 [1912]. ¹²⁾ B. 45, 2226 [1912].

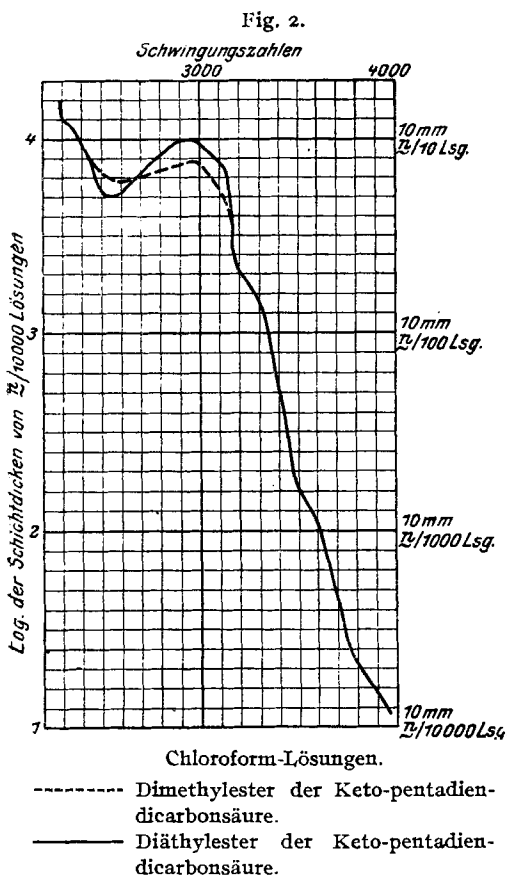
¹³⁾ vgl. Stobbe, A. 404, 48 und 49 [1914]. ¹⁴⁾ B. 37, 3294 [1904].

mit diesem Halogen unter Bromwasserstoff-Entwicklung reagiert. Es handelt sich hier also um ein Dimeres $(C_9H_{10}O_5)_2$, das keine Äthylengruppen mehr enthält und das nach der Formel II konstituiert sein dürfte. Die Polymeri-



sation des Keto-pentadien-dicarbon säuremethyl esters ist demnach im Gegensatz zu der des Dibenzal-acetons (vergl. Formel I) nicht unter Betätigung von nur einer Äthylengruppe des Monomeren, sondern unter totaler Absättigung aller vier Äthylengruppen zweier Moleküle des monomeren Esters erfolgt. Die Annahme eines tricyclischen Gebildes (II) (ein Sechsring und zwei Vierringe) dürfte kaum irgend welchen Einwänden begegnen.

Außerdem spricht ja für diese Formel auch der große Unterschied im Lichtabsorptionsvermögen der monomeren und dimeren Verbindung. Der gelbe monomere Ester absorbiert in Chloroform-Lösung nach Fig. 2 bei größerer Verdünnung kontinuierlich, zeigt aber in $n/10$ -Lösung ein sehr charakteristisches, flaches Band mit einem Maximum bei $1/\lambda = 2500$, also auf der Grenze zwischen sichtbarem und Ultra-Violett-Strahlengebiet. Die Absorption des dimeren Esters ist dagegen, selbst in den höchst erreichbaren Konzentrationen seiner Chloroform-Lösungen (unter Verwendung von Quarz-Spektrographen) nicht mehr genau zu bestimmen, da sie die Absorption des reinen Chloroforms nur um weniges übertrifft. Wenn wir nun auch von der Wiedergabe seiner nicht einwandfreien Kurve absehen müssen, so darf doch gesagt werden, daß das Dimere sehr viel licht-durchlässiger ist als das Monomere, und daß der Abstand zwischen ihren Absorptions-Kurven bedeutend größer ist als bei dem monomeren und dimeren Dibenzal-aceton, ein Beweis für die stark gesättigte und die hoch indifferente Natur des dimeren Dimethylesters.



Der gelbe Diäthylester der Keto-pentadien-dicarbon säure (Schmp. $49.5-50^\circ$) ist nun aber auch nicht so lichtbeständig, als man nach der vorläufigen Mitteilung von Straus schließen durfte. Er schmilzt im Sonnen-

lichte zu einem grüngelben Öl und verwandelt sich allmählich, auch in Petroläther-Lösung, in ein gelbbraunes Harz, das eine Keton- oder Aldehydsäure enthält. Die Verschiedenheit der Lichtreaktionen beider Ester ist also trotz der analogen Konstitution und trotz ihrer fast identischen Lichtabsorptionen (Fig. 2) sehr groß. Während der Dimethylester sich rasch in ein Dimeres verwandelt, erleidet der Diäthylester tiefer gehende oxydative Spaltungen.

Beschreibung der Versuche.

Bis-dibenzalacetone.

1. Darstellung durch Belichten der Uranylchlorid-Verbindung des Dibenzal-acetons nach Praetorius und Korn¹⁵⁾. Schmp. 248° (aus Amylacetat). 2. Darstellung durch Belichtung der Zinntetrachlorid-Verbindung ($C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$)₂, SnCl₄, C₆H₆. Hierbei bildet sich ein dunkelbraunes, nach Benzaldehyd riechendes Harz, das nach der Zersetzung durch verd. Salzsäure ein schwarzes, zähes Produkt lieferte. Dieses wurde zur Befreiung von Benzaldehyd und unverändertem Dibenzal-aceton mit Alkohol ausgekocht und der Rückstand mit siedendem Eisessig extrahiert. Beim Erkalten des Extraktes fiel das Bis-dibenzalacetone aus, das aus Amylacetat umkrystallisiert wurde. Ausbeute gering.

Depolymerisationen des Bis-dibenzalacetons.

(Nach Versuchen von Fritz Rau†.)

Monomeres Dibenzal-aceton (1 Gew.-Tl.) löst sich in konz. Schwefelsäure (100 Gew.-Tle.) mit blutroter, Bis-dibenzal-aceton unter gleichen Verhältnissen mit gelber Farbe. An Mischproben wurde ermittelt, daß ganz geringe Mengen des Monomeren neben viel Dimerem durch diese Farbreaktionen nachzuweisen waren.

1. Durch Erhitzen: Bei sehr langsamer Temperatursteigerung tritt gegen 200° eine geringe Bräunung und Geruch nach Benzaldehyd auf. Beginn der Depolymerisation direkt oberhalb der Schmelztemperatur.

2. Durch konz. Schwefelsäure: Die anfänglich gelbe Lösung von 0.2 g Dimerem in 10 ccm konz. Schwefelsäure wird bei Zimmertemperatur im Verlauf von 2 Stdn. zuerst orange, später blutrot. Nach 3-stdg. Stehen mit Eiswasser verdünnt, entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Befeuchten mit konz. Schwefelsäure sofort blutrot wird.

3. Durch Trichlor-essigsäure: Hellgelbe Lösungen von je 0.2 g Dimerem in 2 g mit Wasser verflüssigter Trichlor-essigsäure 3 Stdn. auf verschiedene Temperaturen erwärmt. Man entfernt die Säure mit Sodalösung und prüft den ungelösten Rückstand mit konz. Schwefelsäure. Hierdurch wurde ermittelt, daß die Depolymerisation zwischen 25° und 50° beginnt.

4. Durch Ultra-Violett-Licht: Bis-dibenzal-aceton in 20 cm Entfernung 30 Stdn. mit einer Quarz-Quecksilber-Lampe (200 Volt Spannung und 4 Amp.) bei 25° bestrahlt. Vergleich des belichteten und unbelichteten Präparates:

0.0025 g unbelichtetes Bis-dibenzalacetone, versetzt mit 0.36 ccm konz. Schwefelsäure, gibt gelbe Lösung.

0.0030 g belichtetes Bis-dibenzalacetone, versetzt mit 0.43 ccm konz. Schwefelsäure, gibt orangerote Lösung.

¹⁵⁾ loc. cit.

Dianisalacetone-Zinntetrachlorid,
 $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2, \text{SnCl}_4.$

Beim Eintragen von Zinntetrachlorid in die verd. Benzol-Lösung des Ketons entstanden tiefrote Flocken, die durch Auskochen mit Benzol etwas heller wurden. Die Analyse ergab einen kleinen Überschuß von Zinn, spricht aber unzweideutig für die obige Formel. Rotviolett Pulver, Schmp. 173° .
 0.7958 g Sbst.: 0.1558 g SnO_2 . — $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2, \text{SnCl}_4$. Ber. Sn 14.07. Gef. Sn 15.43.

Im allgemeinen schwer löslich; verhältnismäßig reichlich in Chloroform unter Bildung einer roten, gelb fluoreszierenden Flüssigkeit. Seine schwarze Schmelze zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes unter Gasentwicklung. Bei Belichtung für sich oder in Benzol-Suspension tritt geringe Verharzung ein.

Dimerer Keto-pentadien-dicarbon säuremethylester,
 Schmp. 239—240°.

Molekulargewichts-Bestimmung: Ebulioskopisch in Äthylenbromid ($E = 6.32$):
 0.290, 0.155 g Ester; 43.60, 30.54 g Äthylenbromid; $\Delta = 0.205^{\circ}, 0.080^{\circ}$.
 $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$. Ber. Mol.-Gew. 396. Gef. Mol.-Gew. 420, 401.

Der Diäthylester der Keto-pentadien-dicarbon säure, Schmp. $49.5-50^{\circ}$, verwandelt sich bei längerer Sonnenbestrahlung in ein gelbbraunes, zähes Harz von eigenartigem Geruch und stark saurer Reaktion. Die in Wasser aufgenommene Säure reduzierte feuchtes Silberoxyd und lieferte mit salzsaurem Phenyl-hydrazin einen gelben, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierbaren Niederschlag, der sich bei 220° bräunte und bei 280° schwarz wurde.

286. H. P. Kaufmann und F. Kögler: Die Darstellung von Rhodan aus Rhodanwasserstoffsäure

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]
 (Eingegangen am 3. Juni 1925.)

Nachstehend beschriebene Versuche sollen die Frage beantworten: Kann man aus Rhodanwasserstoffsäure durch Oxydation Rhodan in haltbarer Lösung darstellen?

Rhodanwasserstoffsäure oder Rhodanide in saurer und neutraler Lösung sind in zahlreichen Versuchen mit Oxydationsmitteln behandelt worden. Durch Einwirkung von Halogenen, Jodsäure, Ozon, Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat usw. erhielt man Cyanwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Ammoniak und Kohlensäure. In konz. Lösungen oder durch Umsetzung geschmolzener Rhodanide mit Chlor und Brom bildeten sich daneben gelbe amorphe Stoffe¹⁾, die zeitweise für Rhodan gehalten²⁾ und später nach Behandlung mit Alkalien unter dem Namen „Canarin“ als Farbstoffe vorgeschlagen wurden³⁾.

Diese Versuche sind durchweg in wäßriger Lösung oder bei hoher Temperatur ausgeführt worden. Heute wissen wir, daß unter derartigen Bedingungen das gegen Wasser und höhere Temperatur höchst empfindliche freie Rhodan nicht entstehen kann. Soll es in beständiger Lösung erhalten werden, so muß

¹⁾ siehe Literatur-Zusammenstellung bei Goldberg, J. pr. [2] **63**, 41, 465, **64**, 176, 452 [1901].

²⁾ Pogg. Ann. **16**, 541—572 [1829]. ³⁾ D. R. P. 32356, 83451, 87813, 97820.