

Immerhin liegen die gefundenen Werte, insbesondes die am schärfsten faßbaren C-Werte, den berechneten des benzoilyierten Körpers beträchtlich näher.

Dieser erhaltene Pentachlorkörper wurde nun mit Ammoniumcarbonat-Lösung behandelt, um die freie benzoilyierte Chlor-arsinoso-chinin-Base zu erhalten. Das in jeder Hinsicht dem Chlor-arsinoso-chinin ähnliche Produkt ergab:

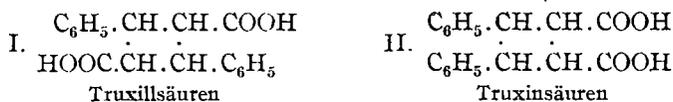
4.47 mg Sbst.: 9.52 mg CO₂, 2.40 mg H₂O. — 6.38 mg Sbst.: 1.84 mg AgCl.
C₂₇H₂₆O₄N₂Cl₅As. Ber. C 58.52, H 4.73, Cl 6.40. Gef. C 58.10, H 6.01, Cl 7.15.

Da wir bei dem amorphen Charakter dieser Substanz und den infolge der Hygroskopizität stets zu hohen H-Werten den Analysenzahlen keine zu große Bedeutung beimessen wollten, verseiften wir das Benzoylprodukt noch durch 1-stdg. Kochen mit Natronlauge. Nach dem Ansäuern wurde die entstandene Benzoesäure ausgeäthert. Sie zeigte nach Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 119° (gegen 121° der Literaturangaben). Die Ausbeute bei der Verseifung betrug etwa 50% d. Th. Da bei wiederholtem Waschen des Pentachlorkörpers mit Äther und Umfällen mit Ammoniumcarbonat eine mechanische Beimengung von Benzoesäure ausgeschlossen ist, glauben wir den Beweis für das Vorhandensein der freien sekundären Alkoholgruppe in unserem Chlor-arsinoso-chinin erbracht zu haben.

512. Hans Stobbe: Zur Photochemie einiger Zimtsäure-Derivate.

(Eingegangen am 12. November 1925.)

Die stereoisomeren Zimtsäuren werden durch Belichtung ihrer Lösungen, Schmelzflüsse und Krystalle wechselseitig isomerisiert, in letzterer Form aber außerdem (besonders bei Ausschaltung kürzerwelligen U.-V.-Lichtes) zu krystallinischen Dimeren (I und II) polymerisiert¹⁾.



Ganz ähnlich reagieren, hinsichtlich ihres Aggregatzustandes, die Salze der Zimtsäuren. Auch für sie ist Photoisomerisierung in wäßriger Lösung durch Stoermer²⁾, Photodimerisierung in fester Form durch de Jong³⁾ nachgewiesen.

Die flüssigen Äthyl-, Propyl-, *i*-Amyl-, Octyl- und Benzyl-ester der *trans*-Zimtsäure verwandeln sich nach Erlenmeyer⁴⁾, Liebermann⁵⁾ und anderen bei längerem Aufbewahren in anfänglich gallertartige, später opodeldok- oder kolophonium-ähnliche Massen, aus denen amorphe, schwer verseifbare Polyester von wahrscheinlich sehr hoher Molekulargröße isoliert worden sind. Diese freiwillig im Dunkeln verlaufenden Prozesse werden durch Licht wesentlich beschleunigt⁶⁾.

¹⁾ vergl. B. 55, 2225 [1922], 58, 2415 [1925].

²⁾ Privatmitteilung aus dem Jahre 1920, in der auch auf die Photoisomerisierung anderer aryl-acrylsaurer Natriumsalze, B. 44, 656 [1911], 45, 3101 [1912], hingewiesen wird.

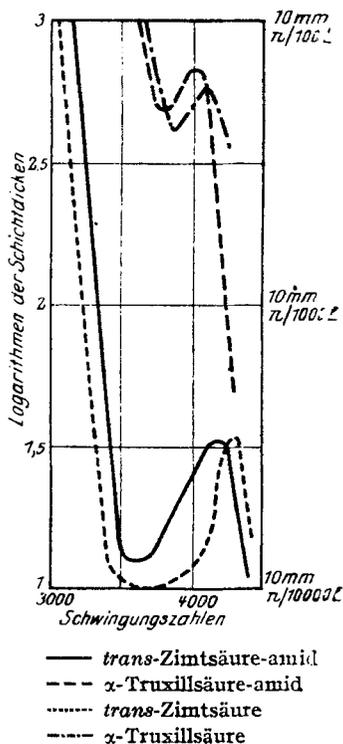
³⁾ B. 56, 820 [1923]. ⁴⁾ B. 11, 150, [1878].

⁵⁾ B. 22, 2251 [1889], 44, 842 [1911], 46, 1059 [1913], 48, 1647 [1915].

⁶⁾ Über die Kinetik dieser Prozesse soll demnächst gemeinsam mit Alfred Lippold berichtet werden.

Einen sehr ähnlichen, ebenfalls amorphen Polyester erhielt Liebermann bei einer mehrmonatigen Sommersonnenbestrahlung des festen Zimtsäure-methylesters (Schmp. 33.4⁰). Er wurde aus der Chloroform-Lösung des Belichtungsproduktes mit Petroläther gefällt und ist, zahlreichen Molekulargewichts-Bestimmungen zufolge, als ein Tetrameres oder Pentameres anzusprechen (Ausbeute 1%). Da nun Liebermann nur den Niederschlag, nicht aber die Fällungsflüssigkeit untersucht hat, haben wir seine Versuche ergänzt. Wir erhielten nach einer sechsmonatigen Sonnenbestrahlung in dem lichtreichen Sommer 1921 eine Masse, die aus 96.8% unverändertem Zimtsäure-methylester, 0.2% Liebermannschem Polyester und 2.9% des in der Fällungsflüssigkeit löslichen, krystallinischen, leicht verseifbaren α -Truxillsäure-methylesters (Schmp. 174⁰) bestand. Hierdurch ist also erwiesen, daß der *trans*-Zimtsäure-methylester einerseits zu einem tetrameren bzw. pentameren, andererseits zu einem dimeren Ester vom Truxillsäure-Typ polymerisiert wird. Diese beiden Reaktionsverläufe sind so zu erklären, daß der Zimtsäure-methylester bei den Liebermannschen und auch bei unseren Versuchen durch die Sonnenwärme zeitweilig geschmolzen war und in diesem Zustande, ähnlich wie seine flüssigen Homologen, das Höherpolymere bildete, daß dagegen die zur kühleren Tageszeit vorhandenen Krystalle in den festen Truxillsäure-methylester übergegangen sind. Eine Bestätigung dieser Auslegung wird durch die Beobachtung de Jongs⁷⁾ erbracht, nach welcher der monomere Methylester während achttägiger Belichtung an schattiger Stelle ebenfalls Truxillsäure-methylester gebildet hatte. Die Dimerisation des ungeschmolzenen *trans*-Zimtsäure-methylesters ist also wesensgleich mit der Dimerisation der rautenförmigen α -*trans*-Zimtsäure zur α -Truxillsäure.

trans-Zimtsäure-amid (Schmp. 141.5⁰) lieferte bei fünfmonatiger Sonnenbestrahlung seines Krystallpulvers (März-Juli 1921) das bereits von Liebermann und Drory⁸⁾ aus der α -Truxillsäure über das Chlorid dargestellte α -Truxillsäure-diamid (Schmp. 266⁰) in einer Ausbeute von 75%. Die gleiche Reaktion vollzieht sich in salzsaurer Suspension (25:1). Die Polymerisation des festen Zimtsäure-amids führt also ebenso wie bei der Zimtsäure und deren festen Methylester zu einer Verbindung vom Truxillsäure-Typ. Die nebenstehende Figur enthält die Lichtabsorptionskurven von alkoholischen Lösungen der vier in diesem Abschnitt besprochenen Verbindungen. Man ersieht hieraus die große Ähnlichkeit der Spektren der korrespondierenden Säuren und Amide.



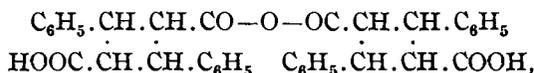
⁷⁾ B. 56, 826 [1923].

⁸⁾ B. 22, 681, 2261 [1889].

trans-Zimtsäure-anilid (Schmp. 150⁰) wird weder durch eine sechsmonatige Sonnenbestrahlung (April—Oktober 1921) in trockner Form oder in salzsaurer Suspension, noch durch eine 500-stdg. Belichtung zwischen Glas- oder Uviolglasplatten polymerisiert. Das Anilid ist also im Gegensatz zu dem Amid eine sehr lichtstabile Verbindung.

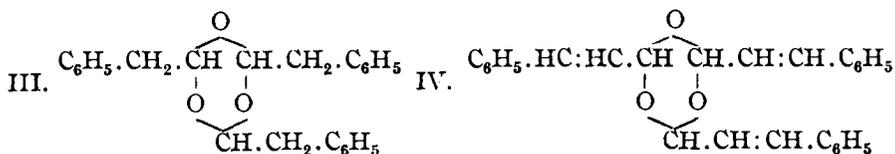
Anhydride der *allo*- und *trans*-Zimtsäure: Das bei Zimmertemperatur ölige *allo*-Zimtsäure-anhydrid isomerisiert sich nach Liebermann⁹⁾ schon in der Dunkelheit spontan zum *trans*-Zimtsäure-anhydrid. Diese Reaktion wird, ebenso wie durch Erwärmen, auch durch Belichtung beschleunigt. Ein neun Wochen lang an der Sonne oder an der Quarz-Quecksilber-Lampe bestrahltes Präparat enthielt 80% *trans*- und 20% *allo*-Anhydrid. Eine Polymerisierung zum β -Truxinsäure-anhydrid (nach Formel II) ist also nicht erfolgt.

trans-Zimtsäure-anhydrid (Schmp. 127⁰): Da ein normales inneres Anhydrid der α -Truxillsäure C₁₈H₁₄O₃ nicht existiert, hätte eine Photopolymerisation des *trans*-Zimtsäure-anhydrids höchstens zu einer Anhydridsäure C₃₆H₃₀O₇,



oder zu ihrem Trimeren, dem von Liebermann¹⁰⁾ beschriebenen „äußeren α -Truxillsäure-anhydrid (C₃₆H₃₀O₇)₃“ führen können; β -Truxinsäure-anhydrid war ja nach den Befunden beim *allo*-Anhydrid nicht zu erwarten. Mehrfache Versuche haben denn auch gezeigt, daß das *trans*-Zimtsäure-anhydrid bei der Belichtung zu geringem Teile verharzt, sonst aber unverändert bleibt.

Zimtaldehyd: Nach Ciamician und Silber¹¹⁾ wird dieser Aldehyd bei einjähriger Sonnenbelichtung zu einem Harze (C₉H₈O)₄ bzw. (C₉H₈O)₅, Schmp. 103—105⁰, polymerisiert. Da dieses Produkt bisher nur wenig untersucht worden ist, haben wir es unter möglicher Anlehnung an die Vorschrift obiger Forscher hergestellt. Wir erhielten nach achtmonatiger Sonnenbelichtung (Juli 1921—März 1922) in (auf 17 mm Druck) evakuierten Glasröhren eine Masse, die aus 60% unverändertem Aldehyd, 33% Zimtsäure und 7% Polyzimtaldehyd (Schmp. 103—112⁰) bestand. Der Polyaldehyd ist nach unseren Molekulargewichts-Bestimmungen ein Tetrameres, das durch trockne Destillation leicht zu monomerem Zimtaldehyd depolymerisiert wird, essigsäure Permanganat-Lösung reduziert, aber kein Oxim bildet und nicht mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Fuchsin-Schwefliger-Säure reagiert. Es verhält sich also nicht wie ein Polymeres mit CHO-Gruppen, sondern vielmehr wie der Paraldehyd oder der Triphenyl-paraldehyd¹²⁾ (III).



Als Basis für die Formel des Tetrameres des Zimtaldehyds käme daher wohl auch der Ausdruck eines Trimeren (IV) in Betracht. Das aus seiner

⁹⁾ B. 27, 2045 [1894].

¹⁰⁾ B. 22, 681, 2245 [1889]; mit Sachse, B. 26, 835 [1893].

¹¹⁾ B. 44, 1560 [1911]. ¹²⁾ Stobbe und Lippold, J. pr. [2] 90, 277 [1914].

Molekulargewichts-Bestimmung errechnete vierte Molekül des Monomeren müßte dann derart an das Trimere addiert sein, daß die Aldehydgruppe dabei beteiligt wäre, aber mindestens eine der Doppelbindungen erhalten bliebe.

α -Brom-zimtsäure: Nach siebenmonatiger Sonnenbelichtung dieser Säure (März—September 1921), sowie nach 375-stdg. Bestrahlung an der Quarz-Quecksilber-Lampe blieben 91% unverändert. Aus dem Rest war durch Autoxydation Oxalsäure, Benzoesäure und freies Brom entstanden. Verharzung war nicht eingetreten. Ein Polymeres konnte, auch nicht in Spuren, nachgewiesen werden. Die α -Brom-zimtsäure verhält sich also im Lichte ganz anders als die Zimtsäure. Vielleicht läßt sich das gänzliche Ausbleiben der erwarteten Dibrom- α -truxillsäure der spaltenden Wirkung des Broms auf ein intermediär entstandenes Dimeres zuschreiben. Man kennt mehrere derartige Reaktionen, so beispielsweise die von Perkin jun. und Simonsen¹³⁾ beobachtete Ringöffnung der *cis*-Cyclobutan-1,3-dicarbonensäure (Schmp. 135 bis 136⁰) zur α , β , δ -Tribrom-butan- β , δ -dicarbonensäure, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{Br})(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{COOH}$; desgleichen die von Willstätter und Bruce¹⁴⁾ bewirkte Spaltung des Cyclobutendichlorids zu Dichlor-tetrabrom-butan.

Ein Überblick über die voranstehenden Darlegungen läßt den großen Einfluß erkennen, den kleine molekulare Änderungen auf das photochemische Verhalten solcher strukturell nahestehender Verbindungen ausüben. Einige Zimtsäure-Derivate, insbesondere die festen, werden zu krystallinischen Cyclobutan-Abkömmlingen dimerisiert, andere liefern höher molekulare amorphe Stoffe, wieder andere sind nicht photopolymerisierbar. Während beispielsweise das Zimtsäure-amid und ganz besonders das Zimtsäure-anilid sehr leicht Brom addieren unter Bildung der bereits auf anderem Wege dargestellten Dibromide $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁵⁾, findet eine Vereinigung zweier Moleküle, also eine Dimerisation wohl beim Amid, nicht aber beim Anilid statt, — wieder ein Beitrag zu dem kürzlich aufgerollten Problem¹⁶⁾, das photochemische Verhalten ungesättigter Verbindungen zur Beurteilung ihrer jeweils vorhandenen Restaffinitätsbeträge zu verwerten.

Frl. Dr. Lehfeldt sage ich für die geschickte Ausführung der Versuche meinen besten Dank.

Beschreibung der Versuche.

Bei einer 2—3-tägigen Bestrahlung einer wäßrigen Lösung des *trans*-zimtsauren Natriums an der Quarz-Quecksilber-Lampe erhielt Stoermer 30% *allo*-zimtsaures Natrium. Nach hiesigen Versuchen von Franz Karl Steinberger erfolgt diese Isomerisierung schon durch das längerwellige U.-V.-Licht der Sonne in allerdings viel längerer Zeit.

Das Belichtungsprodukt des *trans*-Zimtsäure-methylesters wurde nach Liebermann¹⁷⁾ mit Äther extrahiert. Der Polyester (Schmp. 321⁰) blieb ungelöst. In der ätherischen Lösung befanden sich unveränderter monomerer Ester und α -Truxillsäure-methylester, die durch Alkohol getrennt wurden. Der darin schwerlösliche Truxillsäure-ester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 174⁰ und lieferte nach der Verseifung mit alkohol. Kali α -Truxillsäure (Schmp. 274⁰).

¹³⁾ Soc. **95**, 1172 [1909]. ¹⁴⁾ B. **40**, 3991 [1907].

¹⁵⁾ Edeleanu und Zaharia, C. **1894**, II 208.

¹⁶⁾ J. pr. [2] **110**, 137 ff. [1925]; B. **58**, 1549 [1925]. ¹⁷⁾ B. **44**, 842 [1911].

Belichtungsprodukt des *trans*-Zimtsäure-anhydrids: Das rohe Photoprodukt roch nach Zimtaldehyd, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und lieferte bei der Sublimation Benzoesäure. 0.6451 g wurden mit einem siedenden Benzol-Ligroin-Gemisch extrahiert. Ungelöst blieben 0.1094 g Harz (16.9%); die Lösung enthielt nur das unveränderte Anhydrid (Schmp. 127°).

α -Truxillsäure-diamid: 2 g des schwachgeröteten Photoproduktes des *trans*-Zimtsäure-amids wurden durch Auskochen mit Wasser von dem darin leicht löslichen Monomeren getrennt. Ausbeute 1.5 g. Schmp. 266° (aus Alkohol). Keine Schmelzpunkts-Depression mit dem nach Liebermann und Drory¹⁸⁾ dargestellten Truxillsäure-diamid.

Polymeres des Zimtaldehyds: Aufarbeitung des rötlichgelben, zähflüssigen Photoproduktes des Zimtaldehyds nach Ciamician und Silber¹⁹⁾. Die durch Autoxydation entstandene Zimtsäure wurde mit Sodalösung aufgenommen und der unveränderte Zimtaldehyd durch Wasserdampf-Destillation entfernt. Der nicht flüchtige Anteil war das Polymere des Aldehyds.

15 g Reaktionsprodukt enthielten 1 g Polymeres und 5 g Zimtsäure.

Molekulargewichts-Bestimmung des Polymeren nach Rast:

0.0012 g Subst. in 0.0240 g Campher: $F = 3.5, 3.6, 4.0$. $M. = 571, 555, 500$.

$(C_9H_8O)_n$. Ber. M. 528. Gef. M. (Mittelwert) 542.

Das Polymere liefert beim Kochen mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin-Chlorhydrat und Kaliumhydroxyd auch nach 6-stdg. Kochen kein Oxim, wird aber in Eisessig-Lösung durch eine 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung sofort entfärbt. Beim Erhitzen im Metallbad beginnt es bei 103° zu sintern, ist bei 112° geschmolzen und wird bei weiterem Erhitzen dunkelbraun. Zwischen 240 und 300° destilliert ein schwach gelbes Öl über, das nach Zimtaldehyd riecht, Fuchsin-Schweflige-Säure rot färbt und ammoniakalische Silberlösung sofort reduziert. Mit konz. Schwefelsäure oder Trichloressigsäure bildet das Polymere schon bei Zimmertemperatur ein Harz; eine Depolymerisation erfolgt dabei nicht.

Verhalten der α -Brom-zimtsäure im Licht: Das gelbbraune Belichtungsprodukt enthielt freies Brom, Benzoesäure, unveränderte α -Brom-zimtsäure, aber keine Bromwasserstoffsäure. Man löst das Photoprodukt in Natronlauge, säuert die farblos gewordene Lösung mit Schwefelsäure an und treibt die Benzoesäure mit Wasserdämpfen über. Die beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit ausfallende Säure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression mit unbelichteter α -Brom-zimtsäure. 2 g Reaktionsprodukt enthielten noch 1.82 g unveränderte Säure.

Dibromide des Zimtsäure-amids und des Zimtsäure-anilids.

(Nach Versuchen von Max Richter.)

a) 5 ccm einer Chloroform-Lösung von 0.2 g Amid (1 Mol.) nehmen im diffusen Tageslicht bei Zimmertemperatur leicht 0.2 g Brom auf unter baldiger Ausscheidung des Dibromids. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Chloroform bei langsamer Steigerung der Temperatur gegen 214° unter starker Zersetzung (nach Edeleanu bis 217°).

b) Die unter gleichen Bedingungen ausgeführte Bromierung des Zimtsäure-anilids erfolgte wesentlich schneller als beim Amid. Das Dibromid des Zimtsäure-anilids erweicht gegen 150° und schmilzt bei langsamer Steigerung der Temperatur unter sehr starker Zersetzung bei 190° (nach Edeleanu bei 174°).

¹⁸⁾ B. 22, 681, 2261 [1889]. ¹⁹⁾ B. 44, 1560 [1911].