

361. Hans Stobbe und Annemarie Hensel:
Polymere des Anisal-acetophenons und anderer Ohalkone.
 (I. Mitteilung über Truxill- und Truxin-Ketone).

(Eingegangen am 30. Juli 1926.)

Das ω -*p*-Anisal-acetophenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wird nach Stobbe und Wilson¹⁾ durch Sonnen-Belichtung seiner jod-haltigen Benzol-Lösung oder durch Erhitzen seiner Schmelze in ein rotes Harz verwandelt, aus dem weder ein stereoisomeres Keton, noch irgend eine andere einheitliche Verbindung isoliert werden konnte. Wir haben diese Versuche neuerdings mehrfach variiert und das Keton zunächst in Eisessig-, Alkohol- oder Chloroform-Lösung, teils unter Luft, teils im Vakuum, an der Sonne oder an der Quarz-Quecksilberlampe belichtet. Auch hierbei bildete sich immer wieder dieses meist neutrale Harz, dessen Menge mit der Belichtungsdauer wächst, aber sonst unabhängig ist von der An- oder Abwesenheit von Luft. Da nun außerdem in den Belichtungs-Produkten nur ein einziges Mal Anissäure aufgefunden wurde, beruht die Bildung des Harzes sicher nicht auf einer Autoxydation, sondern auf anderen, bisher nicht näher erforschten Vorgängen.

Ganz abweichend hiervon gestaltet sich die Photo-Reaktion, wenn das Anisal-acetophenon nicht in Lösung, sondern in fester Form mit Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt wird. Hierbei verlieren die grünlich-weißen Krystalle zunächst ihren Glanz; sie werden allmählich gelb, um bei längerer Belichtung unter teilweiser Verharzung in eine braungelbe, klebrige Masse überzugehen, aus der leicht ein farbloses krystallinisches Polymerisations-Produkt — das Dimere A, $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2]_2$, Schmp. 164⁰ — gewonnen wird.

Die folgenden Versuche a—e sind sämtlich in Gegenwart von Luft ausgeführt.

Lichtquelle	Lichtfilter	Belichtungsdauer	Ausbeute an	
			Dimerem A %	Harz %
a) U-V.-Lampe	ohne Filter	1000 Stdn.	45	55
b) „	Uviolglas	„	50	50
c) „	gewöhnliches Glas	„	60	40
d) Sonne	„	3 Monate	58	42
e) „	Chininsulfat-Filter	2 „	100	0

Sept./Okt. 1922

Aus Versuch e folgt, daß die als Haupt-Reaktion anzusprechende Dimerisation vornehmlich im sichtbaren Strahlengebiet erfolgt, daß hingegen die als Neben-Reaktion gekennzeichnete Harz-Bildung nur durch die U-V-Strahlen verursacht wird; je kürzerwellig diese sind, desto stärker die Verharzung (vergl. Versuche a—d).

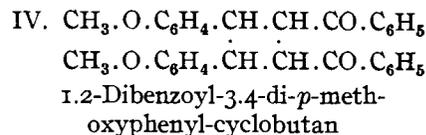
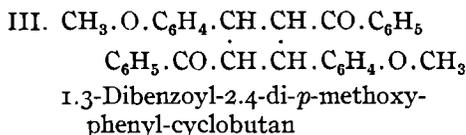
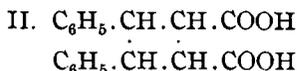
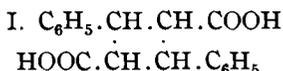
Der Versuch d wurde mehrfach abgeändert. Ein im Vakuum 3 Monate lang belichtetes, trockenes Keton lieferte 60% Dimeres, also ebensoviel wie der Parallelversuch d in Gegenwart von Luft. Bei gleichzeitiger Sonnen-Bestrahlung einer wäßrigen und einer wäßrig-salzsäuren Suspension des Ketons wurden Ausbeuten von 57 bzw. 43% Dimerem erzielt. Das mit Wasser befeuchtete Anisal-acetophenon dimerisiert sich also ebenso schnell wie das

¹⁾ Soc. 97, 1722 [1910].

trockene. Salzsäure vermindert dagegen die Polymerisation, weil sie die Harz-Bildung befördert.

Das Dimere A verhält sich indifferent gegen eine eisgekühlte, sodaalkalische Permanganat-Lösung, addiert kein Brom und ist, wie Fig. 1 zeigt, weit licht-durchlässiger als das zugehörige Monomere. Die Absorptions-Kurve seiner $n/100$ - und $n/1000$ -Lösung ist gegenüber der des Monomeren um 500 bis 1100 Schwingungseinheiten weiter nach dem kürzerwelligen U.-V. verschoben, ganz ähnlich wie bei den Dimeren der Zimtsäuren²⁾, der Cinnamal-malonsäure³⁾, des Cinnamal-acetophenons³⁾, und des Cinnamal-benzylcyanids⁴⁾. Hiernach ist das dimere Anisal-acetophenon A eine gesättigte Verbindung, die durch Addition zweier Moleküle des monomeren Ketons unter Aufrichtung der Doppelbindungen entstanden sein muß.

Das monomere Anisal-acetophenon gleicht also in seinem photo-chemischen Verhalten den stereoisomeren Zimtsäuren. Wie diese durch geeignete Belichtung zu Truxillsäuren (I) oder Truxinsäuren (II), also zu Cyclobutan-Derivaten, polymerisiert werden, sind auch für das dimere Anisal-acetophenon zunächst die analogen Konstitutionsformeln III oder IV zur Diskussion zu stellen.



Um die nahen Beziehungen solcher dimerisierten Aryliden-essigsäuren I und II und Aryliden-ketone III und IV auch äußerlich zum Ausdruck zu bringen, wird vorgeschlagen, das dimere Anisal-acetophenon als Di-*p*-methoxy-diphenyl-truxill-keton (III) oder als Di-*p*-methoxy-diphenyl-truxin-keton (IV) zu bezeichnen. Nach Formel III wäre es ein 1,5-, nach Formel IV ein 1,4-Diketon.

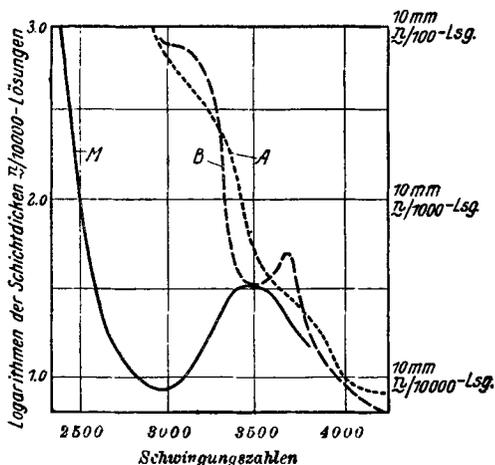
²⁾ B. 58, 2860 [1925].

³⁾ B. 44, 962 [1911].

⁴⁾ B. 58, 86 [1925].

Fig. 1.

Alkoholische Lösungen



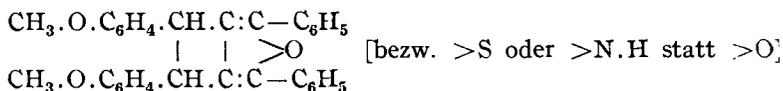
M ————— Monomeres Anisal-acetophenon Schmp. 76°
 A ————— Dimeres A, Schmp. 164°
 B - - - - - Dimeres B, Schmp. 191—192°

Die Methoden, die bisher zur Aufklärung der Konstitution und der Konfiguration stereoisomerer Truxill- und Truxinsäuren dienten, sind Spaltung in niedermolekulare Verbindungen durch Oxydation oder durch trockene Destillation, ferner intramolekulare Ring-Bildung (Anhydrid-, Imid-, Truxon-Bildung u. dergl.), schließlich noch Zerlegung der Säuren und der Säure-Derivate in ihre optischen Antipoden mittels ihrer Salze mit optisch aktiven Basen (Stoermer). Von diesen Methoden kommen für den vorliegenden Fall nur die Oxydation, die trockene Destillation und intramolekulare Ringschlüsse in Betracht.

Die Oxydation mit Chromsäure bei 30° liefert Kohlensäure, Anisäure, Benzoessäure und ein Harz, also Produkte, aus deren Auftreten keine Entscheidung zwischen den Formeln III und IV getroffen werden kann.

Bei der trockenen Destillation spaltet sich das Dimere A nach zwei Richtungen, einmal unter Depolymerisation zu dem ursprünglichen monomeren Keton, das andere Mal unter Bildung von Di-*p*-methoxy-stilben, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Dieser letztere Vorgang spricht für die Formel IV, da nur diese, nicht aber III, die fortlaufende Kette $\text{Ar} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{Ar}$ enthält. Man hat nur noch zu prüfen, ob sich das Di-*p*-methoxy-stilben nicht etwa aus dem durch Depolymerisation entstandenen monomeren Anisal-acetophenon gebildet haben könnte, ebenso wie ja Stilben nicht nur bei der Destillation der β -Truxinsäure (II)⁵⁾, sondern auch aus der α -Truxillsäure (I) und aus der *trans*-Zimtsäure⁶⁾ entsteht. Die hierauf zielenden Versuche haben ergeben, daß bei der schnellen Destillation des monomeren Anisal-acetophenons nur das unveränderte Keton übergeht, während bei sehr langsamem Erhitzen auch Di-*p*-methoxy-stilben auftritt, aber in viel geringerer Menge als bei der Destillation des Dimeren. Formel IV bleibt also der wahrscheinlichste Ausdruck für das Dimere A.

Um die 1,4-Diketon-Konstitution weiterhin zu stützen, haben wir versucht, das Truxin-keton A nach den bekannten Methoden in ein Furfuran-, Thiophen- oder Pyrrol-Derivat:



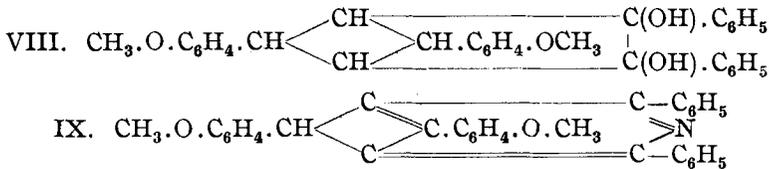
überzuführen. Gleich der erste Versuch des Erhitzens mit Essigsäureanhydrid führte nicht zu dem erwarteten Furfuran-Abkömmling, sondern zu einem Dimeren (Schmp. 191–192°), das schon vor längerer Zeit auf synthetischem Wege⁷⁾ beim Erwärmen des monomeren Anisal-acetophenons mit Cyclopentanon in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin im Dunkeln erhalten worden ist. Dieses höherschmelzende Dimere wird durch kalte Permanganat-Lösung nicht oxydiert, addiert kein Brom und hat ein dem Truxin-keton A sehr ähnliches Absorptions-Spektrum (siehe Fig. 1). Es ist stereoisomer mit A und daher als Truxin-keton B zu bezeichnen. Während also durch Belichtung des festen Anisal-acetophenons bei gewöhnlicher

⁵⁾ Der bei dieser Reaktion auftretende krystallisierte Kohlenwasserstoff ist von Liebermann, B. **22**, 2255 [1889], zuerst als Distyrol angesprochen, später aber nach den Veröffentlichungen von E. Erlenmeyer, A. **372**, 247 [1910], und von Stobbe, A. **372**, 249 [1910], als Stilben erkannt worden.

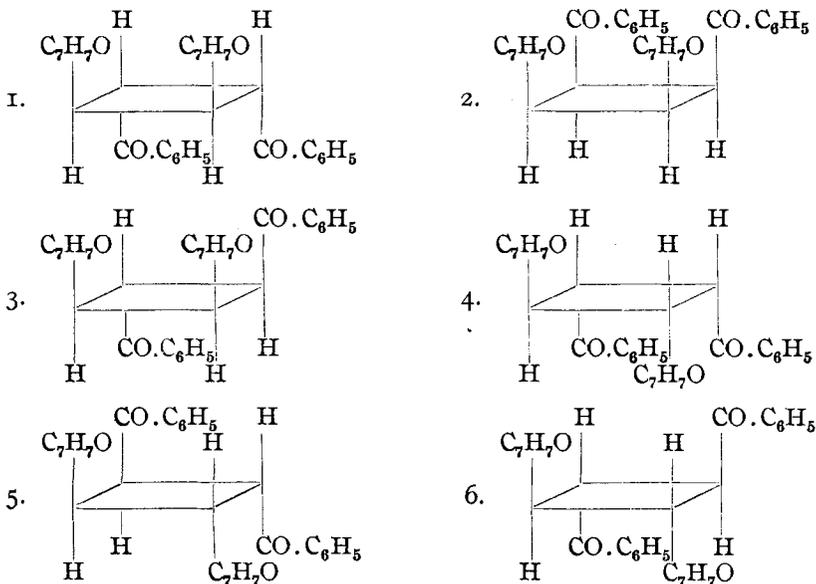
⁶⁾ Stobbe und Zschoch, B. **56**, 676 [1923].

⁷⁾ Stobbe und Striegler, J. pr. [2] **86**, 248 (Anm.) [1912].

cyclische Pinakone⁹⁾ (VIII) oder beim Erhitzen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat Pyridin-Derivate¹⁰⁾ (IX) liefern würden.



Das Dimere A bleibt bei der Einwirkung von Natrium auf die feuchte Benzol-Lösung bei Zimmer-Temperatur unverändert, während nach dem Clemmensen'schen Verfahren¹¹⁾ durch die konz. Salzsäure lediglich Isomerisierung zu B bewirkt wird. Mit Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur behandelt, verharzt sowohl A als auch B. Das Erhitzen mit salzsauerm Hydroxylamin liefert keine Pyridin-Verbindung; bei 130° findet Isomerisierung statt, bei 140–150° dagegen eine tiefergehende Zersetzung, bei der auch Di-*p*-methoxy-stilben auftritt. Die Tatsache, daß diese Verbindung schon bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur entsteht, dürfte ein weiterer Beweis für die 1,4-Diketon-Konstitution der beiden Dimeren, d. h. für den Truxin-keton-Typus, sein. Wie für die Säuren¹²⁾ sind natürlich auch für die Ketone, hinsichtlich der Lage der Benzoylgruppen zur Vierring-Ebene, sechs Raumformeln möglich, drei *cis*-Formen (1, 2, 4) und drei *trans*-Formen (3, 5, 6).



Eine Konfigurations-Bestimmung der Truxin-ketone kann bei dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung nur angebahnt werden durch einen Vergleich mit den Truxinsäuren bezüglich ihrer Synthesen, Umlagerungen

⁹⁾ J. Wislicenus, A. **302**, 225 [1897].

¹⁰⁾ J. Wislicenus, A. **281**, 134 [1894].

¹¹⁾ B. **46**, 1838 [1913].

¹²⁾ Stoermer und Bachér, B. **55**, 1861 [1922].

und Spaltungen. Wie das Truxin-keton A leicht durch Photo-Polymerisation aus dem monomeren Anisal-acetophenon entsteht, sind auch zwei Truxinsäuren photo-synthetisch erhalten, die β -Truxinsäure aus den *cis*-Zimtsäuren, die ζ -Säure neben der β -Säure durch Sonnen-Belichtung einiger zimtsaurer Salze¹³⁾. Wie ferner das Truxin-keton A durch Erhitzen mit Basen (Pyridin, Piperidin, Kali) oder mit Mineralsäuren leicht in das stabile Truxin-keton B übergeht, werden auch die β - und die ζ -Truxinsäure durch alkohol. Kali oder durch Salzsäure bei höherer Temperatur in die δ -Truxinsäure umgelagert. Piperidin isomerisiert die ζ -Säure zunächst zur Neo-Säure, die dann aber durch Kali auch wieder die δ -Säure liefert. Es besteht also zweifellos eine Parallele zwischen dem Truxin-keton A und der β - bzw. ζ -Truxinsäure, ferner aber auch eine zweite Parallele zwischen dem Truxin-keton B und der δ - bzw. Neo-Truxinsäure.

Da nun nach den sehr wertvollen Arbeiten Stoermers¹⁴⁾ und seiner Schüler die β - und die ζ -Truxinsäure die Konfigurationen 1 und 4 (man ersetze in den obigen Formeln $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch COOH) haben, da ferner die δ - und die Neo-Säure *trans*-Säuren (nach 3, 5 oder 6) sind, wird auch das Truxin-keton A die *cis*-, das Truxin-keton B eine *trans*-Konfiguration haben. Hiernach wird nun auch erklärlich die große Abneigung der beiden Truxin-ketone gegen intramolekulare Ringschlüsse (Bildung von Furfuran-, Thiophen- und Pyrrol-Derivaten). Das stabile Truxin-keton B ist hierzu nicht befähigt, weil seine beiden $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen auf zwei verschiedenen Seiten der Vierring-Ebene liegen — das labile Truxin-keton A nicht, weil seine so leicht erfolgende Umlagerung zu B jeden sonst vorher möglichen Ringschluß vereitelt.

Bei ihren Spaltungen zeigen die *cis*- und *trans*-Formen der Truxinsäuren und der Truxin-ketone wiederum eine große Ähnlichkeit. Sie werden durch Erhitzen auf über 300° oder durch trockene Destillation bei Atmosphären-Druck zu den zugehörigen Monomeren depolymerisiert oder anderweit unter Bildung von Stilben-Derivaten zerlegt. So liefert die β - und δ -Truxinsäure die Zimtsäure, die erstere daneben das Stilben; die Truxin-ketone A und B zerfallen beide in das monomere Anisal-acetophenon und in Di-*p*-methoxy-stilben.

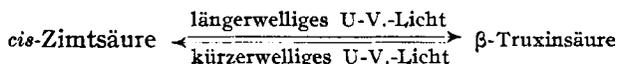
Durch konz. Schwefelsäure wird die β -Truxinsäure in die Sulfo- β -truxinsäure, das Truxin-keton A ebenfalls in eine Truxin-keton-sulfonsäure übergeführt. Eine Depolymerisation zur Sulfo-zimtsäure oder zu einer Anisal-acetophenon-sulfonsäure ist nicht oder nur in sehr geringem Maße beobachtet worden. Etwas Ähnliches gilt für das Verhalten dieser beiden *cis*-Verbindungen gegen Trichlor-essigsäure.

In ihrem Verhalten gegen kürzerwelliges Licht zeigen die zu vergleichenden Verbindungen wohl beträchtliche Abweichungen, aber auch wieder keine prinzipiellen Unterschiede. β -Truxinsäure wird bei der Bestrahlung an der Quarz-Quecksilber-Lampe sowohl in fester Form als auch in Form ihres gelösten Natriumsalzes unter nur sehr geringer Verharzung zur *cis*-Zimtsäure depolymerisiert¹⁵⁾. Die beiden Truxin-ketone sind dagegen in fester Form und in ihren salzsauren Suspensionen bei 850-stdg. Bestrahlung mit der U-V-Lampe beständig, werden aber in ihren Aceton- und Chloroform-Lösungen durch lang- oder auch kurzwelliges U-V-Licht schnell verharzt,

¹³⁾ de Jong, B. 56, 820 [1923]. ¹⁴⁾ B. 55, 1860 [1922], 58, 1164 [1925].

¹⁵⁾ Stobbe und Lebfeldt, B. 58, 2418 [1925].

B etwas weniger als A. Da nun, wie eingangs erwähnt, das gelöste monomere Anisal-acetophenon unter diesen Bedingungen ebenfalls verharzt, ist anzunehmen, daß die gelösten Truxin-ketone durch das U-V-Licht primär depolymerisiert werden, und daß dann das hierbei entstandene Monomere in sekundärer Reaktion der Verharzung anheimfällt. Wenn also für die β -Truxinsäure und die *cis*-Zimtsäure ein von der Wellenlänge des Lichtes abhängiges Gleichgewicht:



erwiesen ist, läßt sich Ähnliches für das Anisal-acetophenon und seine beiden Dimeren wegen der großen Verharzungs-Tendenz des Monomeren nicht ermitteln.

Zur Photochemie des *o*-Methoxybenzal-acetophenons.

Dieses dem Anisal-acetophenon isomere Keton wird nicht nur bei der Sonnen-Bestrahlung seiner jod-haltigen Benzol-Lösung¹⁶⁾, sondern auch in Chloroform- und in methyl-alkoholischer Lösung stark verharzt. Nur in dem Belichtungs-Produkt der letzteren Lösung waren neben dem Harz einige wenige farblose Nadeln vorhanden, die bei 162° schmolzen und wegen ihrer Indifferenz gegen Brom und Permanganat als ein gesättigtes Dimeres angesprochen werden dürfen.

In fester Form belichtet, werden die Krystalle des *o*-Methoxybenzal-acetophenons in ein Harz eingehüllt, das den weiteren Licht-Zutritt stark behindert. Man findet daher nach einer Belichtungsdauer von 5 Monaten noch unverändertes Keton vor.

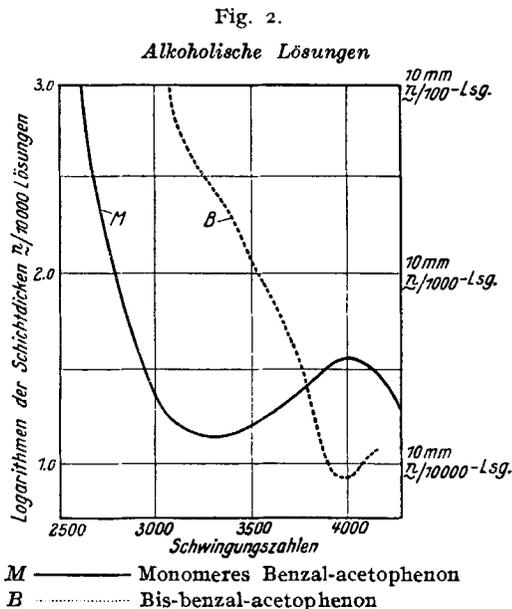


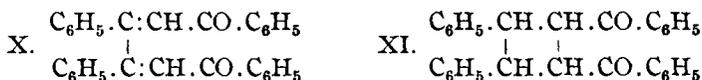
Photo-Polymerisationen des Benzal-acetophenons.

1. Bei der Sonnen-Bestrahlung von Eisessig- oder Chloroform-Lösungen des Benzal-acetophenons bildet sich im Beisein oder in Abwesenheit von Luft neben viel Harz eine farblose, gesättigte, bei 124° schmelzende Verbindung, deren Molekulargewichts-Bestimmung auf ein Bis-benzal-acetophenon schließen läßt (Ausbeute 16%). Die Grenze seiner kontinuierlichen Absorption ist, wie Fig. 2 zeigt, gegenüber der des Monomeren, um 450—800 Schwingungseinheiten nach dem kürzerwelligeren U-V verschoben.

¹⁶⁾ Stobbe und Wilson, loc. cit.

Wieland¹⁷⁾ erhielt bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure auf Benzal-acetophenon in geringer Ausbeute ein ebenfalls gesättigtes dimeres Keton, Schmp. 134°. Über die Beziehungen dieser beiden Präparate können wir noch keine Angaben machen.

2. Belichtet man das Benzal-acetophenon in wäßriger Suspension unter Zusatz von Sublimat 12 Monate an der Sonne, so entsteht eine in viel Harz eingebettete, farblose, krystallinische Verbindung, Schmp. 222°, in einer Ausbeute von 10%. Der Ersatz des Quecksilberchlorids durch Salzsäure hat eine Verminderung der Ausbeute bis auf 4% zur Folge. Wir vermuten, daß auch hier ein Photodimeres vorliegt, und daß dieses identisch ist mit der durch Reduktion des Dibenzoyl-diphenyl-butadiens (X) gebildeten Verbindung C₃₀H₂₄O₂ (Schmp. 220—222°), für welche Wislicenus und Lehmann¹⁸⁾ neben anderen Formeln auch die Formel XI eines dimeren Benzal-acetophenons diskutiert haben.



Frl. Klara Bremer hat diese seit 1923 abgebrochene, mehr orientierende Untersuchung wieder aufgenommen, um erstens die Kinetik der Photo-Reaktionen des Benzal-acetophenons nochmals eingehend zu studieren, dann aber auch die gegenseitigen Beziehungen der genannten Dimeren (ob Truxill- oder Truxin-keton-Typus?) sicherer als bisher zu ermitteln.

Beschreibung der Versuche.

Monomeres Anisal-acetophenon.

Darstellung nach Pond, Maxwell und Normann¹⁹⁾. Gelbe Nadeln, Schmp. 76° (aus Ligroin oder hochsiedendem Petroläther). Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen nach George S. Cruikshanks²⁰⁾.

0.2035, 0.2330 g Sbst.: 0.6010, 0.6870 g CO₂, 0.1080, 0.1265 g H₂O. — 0.2580, 0.4295, 0.6715 g Sbst. erhöhen in 15.89 g Benzol den Siedepunkt um 0.20, 0.29, 0.45°.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.67, H 5.88, Mol.-Gew. 238.

Gef. „ 80.58, 80.41, „ 5.89, 6.03, „ 216, 246, 250.

Das Anisal-acetophenon wird beim Erhitzen unter Atmosphären-Druck teilweise zersetzt. Man erhält bei schneller Temperatur-Steigerung ein gelbes, öliges Destillat, das bald erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol das unveränderte Keton liefert. Im Kolben hinterbleiben teerige Produkte. Werden dagegen 8 g Anisal-acetophenon langsam erhitzt, so färbt sich die Schmelze allmählich dunkelbraun bis schwarz. Zwischen 220—260° destilliert ein gelbes Öl über, das in der Vorlage erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Di-*p*-methoxy-stilben, Schmp. 212°, liefert. Ausbeute 6.2%.

Belichtungen des Anisal-acetophenons.

a) In Lösungen: Bei 5 Monate langer Sonnen-Belichtung in Gegenwart von Luft vertiefte sich die anfangs grünlich-gelbe Farbe der Eisessig- oder alkoholischen Lösungen des Anisal-acetophenons bis zu rotbraun. Zusatz von Wasser schied eine gelbe Masse ab, die mit Äther und Soda-Lösung

¹⁷⁾ B. 37, 1147 [1904]. ¹⁸⁾ A. 302, 191 [1898].

¹⁹⁾ Am. Soc. 21, 966 [1899]. ²⁰⁾ Dissertat., Leipzig 1904, S. 44.

geschüttelt wurde. Die letztere gab beim Ansäuern keine Fällung (Abwesenheit von Anissäure, Benzoesäure). Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen ein in Alkohol, Benzol und Ligroin lösliches Harz, das Permannat-Lösung reduzierte.

Das aus einer wie oben belichteten Chloroform-Lösung gewonnene Harz enthielt sehr geringe Mengen von Anissäure (identifiziert durch Sublimierbarkeit und Misch-Schmelzprobe). Bei Belichtung einer Chloroform-Lösung in einer auf 12 mm Druck evakuierten Röhre wurde keine Anissäure beobachtet.

Eine benzolische Lösung von 5 g Anisal-acetophenon hinterließ beim Eindampfen nach 50-stdg. Bestrahlung an der Quarz-Quecksilberlampe eine klebrige Masse, die durch Ligroin in viel unverändertes Keton und wenig Harz zerlegt werden konnte.

b) In fester Form: Man schmilzt das Anisal-acetophenon in weiten Röhren und belichtet die an den Wänden in dünner Schicht erstarrten Schmelzen unter den eingangs dieser Abhandlung angegebenen Bedingungen. Das amorphe gelbe Belichtungsprodukt ist durch Äther oder Alkohol zu trennen in die löslichen harzigen Anteile und das unlösliche Truxin-*keton* A.

1.2 - Dibenzoyl - 3.4 - di - *p* - methoxyphenyl - cyclobutan oder Di-*p*-methoxy-diphenyl-truxin-*keton* A (IV).

Dieses Dimere A krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, Schmp. 164°.

0.1451 g Stbst.: 0.4280 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.5681, 1.0037 g Stbst. erniedrigen in 21.87 g Benzol (K = 5.1) den Gefrierpunkt um 0.284°, 0.494°.

[C₁₈H₁₄O₂]₂. Ber. C 80.67, H 5.88, Mol.-Gew. 476.

Gef. „ 80.45, „ 5.84, „ 467, 474.

Leicht löslich in Benzol, Aceton, schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin.

Verhalten beim Erhitzen: 1. Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck eine in der Vorlage erstarrende, gelbliche Masse, die durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in das schwer lösliche, unveränderte Truxin-*keton* A und das durch Depolymerisation entstandene monomere Anisal-acetophenon (Schmp. 76°) zerlegt wird. — 2. Bei der Destillation unter Atmosphären-Druck geht ein gelbes Öl über, das bereits im Kühlrohr erstarrt. Durch Umkrystallisieren des Destillates aus Alkohol gewinnt man das darin leicht lösliche, monomere Anisal-acetophenon und die weit schwerer löslichen, glänzenden, violett fluoescierenden Blättchen des Di-*p*-methoxy-stilbens. Schmp. 212° (aus Alkohol).

4.614 mg Stbst.: 13.470 mg CO₂, 2.810 mg H₂O²¹⁾.

C₁₆H₁₀O₂. Ber. C 79.87, H 6.71. Gef. C 79.64, H 6.82.

3. Bei 4-stdg. Erhitzen von 0.2 g Keton auf 150–160° entsteht ein sprödes, braunes Harz, dessen Aceton-Lösung beim Eindunsten Krystalle des unveränderten Truxin-*ketons* A fallen läßt. — 4. 0.5 g Truxin-*keton* A liefert bei 5-stdg. Erhitzen auf 180–200° ebenfalls ein braunes Harz, aus dessen heißer alkohol. Lösung beim Abkühlen die feinen Nadeln des Truxin-*ketons* B (Schmp. 191–192°) auskrystallisieren; identifiziert durch Misch-Schmelzprobe

²¹⁾ Für diese im hiesigen Physiologisch-chemischen Institut ausgeführte Mikro-Analyse sind wir Hrn. Dr. Flaschentraeger zu großem Dank verpflichtet.

mit dem zuerst von Stobbe und Striegler²²⁾ dargestellten Di-*p*-methoxyphenyl-dibenzoyl-cyclobutan.

Weitere Isomerisierungen des Truxin-ketons A: 1. 2 g A 3 Stdn. in alkoholischer Kalilauge erhitzt. Beim Erkalten Ausscheidung des Truxin-ketons B. 2. Eine Lösung von 0.1 g A in 10 ccm Pyridin erhitzt. Der durch Wasser ausgefällte Niederschlag, aus Alkohol umkrystallisiert, gibt die Nadeln von B neben wenig unverändertem A. 3. 0.1 g A in Piperidin 4 Stdn. erhitzt. Resultat wie unter 2. 4. Lösung von 0.2 g A in Eisessig 3 Stdn. erhitzt. Resultat wie bei 2 und 3. 5. Lösung von 0.2 g A mit 0.5 g entwässertem Natriumacetat und 5 g Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser Ausscheidung eines gelben Öles, das nach kurzer Zeit erstarrt zu Truxin-keton B; außerdem geringe Verharzung.

Oxydation: Man versetzt eine Eisessig-Lösung von 5 g Truxin-keton A allmählich mit der für 9 Atome Sauerstoff berechneten Menge Chromtrioxyd (6 g). Nach einiger Zeit tritt unter Selbsterwärmung lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung ein, die durch zeitweilige Kühlung bis auf 30–40° gemäßig wird. Die entstandene grüne Lösung läßt auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag fallen, der nacheinander mit Petroläther und Soda-Lösung (Sdp. 50–60°) extrahiert wird. Hierbei bleibt unverändertes Truxin-keton A (3 g) zurück. Der Petroläther-Auszug hinterläßt nach dem Eindampfen ein gelbes Harz, das geringe Mengen des Ketons enthält, nicht nach Anisaldehyd riecht, aber doch ammoniakalische Silber-Lösung unter Spiegel-Bildung reduziert. Beim Ansäuern der Soda-Lösung entsteht Anissäure (Schmp. 183°, aus heißem Wasser oder Alkohol) und daneben wahrscheinlich die etwas leichter lösliche Benzoesäure.

Verhalten gegen Reduktionsmittel: Eine mit Wasser unterschichtete Benzol-Lösung des Truxin-ketons A (1 g) enthält nach Einwirkung von metallischem Natrium (3 g) nur unverändertes Keton. — Bei 4-stdg. Erhitzen von 0.5 g Keton mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 140° bildet sich ein rotes Harz, aus dem kein krystallinisches Produkt zu gewinnen war. — Durch 6-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure und amalgamiertem Zink²³⁾ wird das Truxin-keton A fast vollständig in das Truxin-keton B verwandelt.

Verhalten gegen Keton-Reagenzien: 1. Gegen Semicarbazid: Ein in Alkohol gelöstes Truxin-keton A wird weder nach 20-tägigem Stehen mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat, noch durch 4-stdg. Erhitzen mit dem Semicarbazid-Salz und Bariumcarbonat verändert. — 2. Gegen Hydrazin: Eine alkohol. Lösung von 2 g Truxin-keton A scheidet bei Zugabe von 4 g Hydrazin-Hydrat nach kurzer Zeit eine farblose Masse ab, die in allen organischen Flüssigkeiten unlöslich ist und durch Erhitzen verharzt. — 3. Gegen Hydroxylamin: Man erhitzt 0.5 g Truxin-keton in 40 ccm Alkohol 5 Stdn. mit 0.3 g Bariumcarbonat und 0.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig Wasser. Beim Eindunsten des Filtrats scheidet sich das Monoxim in farblosen Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 199° unter Zersetzung schmelzen.

0.3223 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 760 mm). — C₃₂H₂₀O₄N. Ber. N 2.85. Gef. N 2.78.

4. Gegen Hydroxylamin-Chlorhydrat: Bei 3-stdg. Erhitzen von 2.5 g Truxin-keton A und 1.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat im Rohr auf 120–130° entsteht eine hellbraune Lösung, in der einige Krystalle des Di-*p*-methoxy-stilbens suspendiert sind. Aus dem eingeeengten Filtrat

²²⁾ J. pr. [2] 85, 248 (Anm.) [1910].

²³⁾ vergl. Clemmensen, B. 47, 387 [1914].

krystallisiert das Truxin-ke-ton B aus. Wird obiges Gemisch ebensolang auf 130—140° erhitzt, findet stärkere Harz-Bildung statt. — 5. Gegen Ammoniak: Bei 1-stdg. Erhitzen von 2 g Truxin-ke-ton A mit absolut-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150—160° entsteht eine gelbe Lösung, aus der beim Einengen das Mono-imin des Truxin-ke-ton B, Schmp. 154° (s. u.), auskrystallisiert. Der Bildung dieses Imins geht also eine Isomerisierung A → B voraus.

Bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen mit überschüssigem Phosphor-pent-asulfid im Rohr auf 135° erleidet das Truxin-ke-ton A, abgesehen von einer geringen Verharzung, keine Veränderung.

Di-*p*-methoxy-diphenyl-truxin-ke-ton B (IV).

Bildung aus Truxin-ke-ton A und aus Anisal-acetophenon s. o. Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen s. J. pr. [2] 85, 248, Anm. [1910]. — Nadeln Schmp. 191—192° (aus Alkohol). Verhalten beim Erhitzen: 1. Bei 5-stdg. Erhitzen von 0.5 g B bis auf 200° entsteht eine gelbbraune Schmelze, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, neben sehr wenig Harz, nur unverändertes B liefert. — 2. 0.2 g B geben beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein gelbes Destillat, das nach kurzer Zeit zu dem ursprünglichen Truxin-ke-ton B erstarrt; im Kolben geringe Mengen von Zersetzungs-Produkten. — 3. Das Truxin-ke-ton B liefert bei stärkerem Erhitzen unter Atmosphären-Druck ein gelbes Öl, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol in das schwerer lösliche Di-*p*-methoxy-stilben (Schmp. 212°) und das leichter lösliche Anisal-acetophenon (Schmp. 76°) zerlegt werden kann. Im Kolben bleibt ein schwarzer Teer zurück.

Verhalten gegen Ke-ton-Reagenzien: 1. Gegen Semicarbazid: Unter gleichen Bedingungen wie bei Truxin-ke-ton A keine Reaktion. — 2. Gegen Hydrazin: Zu einer siedenden Eisessig-Lösung von 2 g Truxin-ke-ton B werden 4 g Hydrazin-Hydrat gegeben. Lebhaftige Reaktion; die Flüssigkeit wird einige Minuten im Sieden gehalten. Beim Abkühlen Aus-scheidung von weißen Blättchen des Dihydrasons. Schmp. 215° (aus Alkohol).

0.1104 g Sbst.: 18.8 ccm N (17°, 756 mm). — $C_{32}H_{32}O_2N_4$. Ber. N 11.11. Gef. N 11.34.

3. Gegen Hydroxylamin: Nach 4-stdg. Erhitzen von 0.5 g Truxin-ke-ton B mit einer konz. wäßrigen Hydroxylamin-Lösung (aus 0.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.3 g Bariumcarbonat) entsteht kein Oxim. Aus der Flüssigkeit krystallisiert unverändertes B aus. — 4. Gegen Hydroxylamin-Chlorhydrat: Versuchsanordnung wie bei Truxin-ke-ton A. Beim Erhitzen auf 130—140° bleibt B größtenteils unverändert. Wird hingegen 3 Stdn. auf 150—160° erhitzt, so scheiden sich beim Einengen der Reaktions-flüssigkeit ein braunes Harz und Di-*p*-methoxy-stilben (Schmp. 212°) aus. — 5. Gegen Ammoniak: Versuchsanordnung wie bei Truxin-ke-ton A. Hierbei Bildung des Mono-imins des Truxin-ke-ton B (V), seiden-glänzende Nadeln, Schmp. 154° (aus Alkohol).

4.304 mg Sbst.: 12.775 mg CO₂, 2.600 mg H₂O. — 0.2878 g Sbst.: 7.4 ccm N (7°, 736 mm). — 0.3972, 0.5060 g Sbst. erniedrigen in 21.87 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.203, 0.258°.

$C_{32}H_{30}O_2N$. Ber. C 80.80, H 6.14, N 2.95, Mol.-Gew. 475.
Gef. „ 80.97, „ 6.76, „ 3.00, „ 456, 458.

Das Truxin-Ketimin ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Chloroform; unlöslich in kalter Salzsäure; beim Erwärmen tritt Verharzung ein. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die allmählich in rotbraun umschlägt. Aus dieser Lösung fällt Wasser blaurote Flocken aus.

Wird eine Eisessig-Lösung von 0.1 g Truxin-Ketimin mit einem geringen Überschuß von Phenyl-hydrazin versetzt, so entsteht eine gelbe Lösung, die sich unter Erwärmung trübt. Das ausgeschiedene, feinkristallinische Truxin-ketimin-Phenyl-hydrazon wird nach 1-tägigem Stehen abfiltriert und aus seiner Benzol-Lösung mit Petroläther gefällt. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 178° (unter Zersetzung).

Das Truxin-keton B ist beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentasulfid im Rohr auf 135° beständig. Beim Erhitzen von 0.2 g Truxin-keton B mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° entsteht ein leicht lösliches Harz.

Benzal-acetophenon und seine beiden Photodimeren.

1. Eine Chloroform-Lösung von 6 g Benzal-acetophenon in einem evakuierten Glasgefäß 8 Monate an der Sonne belichtet. Starke Dunkelfärbung der Lösung, Ausscheidung einiger farbloser Prismen des Dimeren, Schmp. 124° (aus Alkohol). Wird das nach dem Verdunsten der Chloroform-Mutterlauge hinterbliebene Harz mit Äther extrahiert, so gehen die amorphen Anteile in Lösung, während weitere Mengen des Dimeren zurückbleiben. Ausbeute 1 g = 16.6%.

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.3213, 0.4943 g Subst. in 21.87 g Benzol ($E = 5.1$); $\Delta = 0.187, 0.285^\circ$.

$[C_{15}H_{12}O]_2$. Ber. Mol.-Gew. 416. Gef. Mol.-Gew. 404, 400.

Das Bis-benzal-acetophenon ist indifferent gegen eine Brom-Chloroform-Lösung und reduziert eine soda-alkalische Kaliumpermanganat-Lösung bei 0° nur ganz allmählich. Es bleibt beim Kochen mit alkohol. Kalilauge unverändert.

2. Eine Eisessig-Lösung von 5 g Benzal-acetophenon 8 Monate belichtet. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute an Bis-benzal-acetophenon 0.75 g = 15%.

3. 4 g Benzal-acetophenon in wäßriger Suspension unter Zusatz von Quecksilberchlorid 12 Monate belichtet. Abscheidung eines gelbbraunen Harzes am Boden des Gefäßes. Beim Extrahieren des Harzes mit heißem Alkohol hinterbleiben 0.4 g (10%) einer festen Substanz, die aus Eisessig in kurzen, farblosen Prismen kristallisiert. Schmp. 220–222°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Substanz addiert in Chloroform-Lösung kein Brom und reduziert langsam eine soda-alkalische Permanganat-Lösung.

4. Belichtung von 5 g Benzal-acetophenon in wäßrig-salzsaurer Suspension. Aufarbeitung wie bei 3. Ausbeute 0.2 g = 4%.