

188. **Paul Hoering und Karl Paul Grälert:**

Über das sogenannte Photoanethol.

Ein Beitrag zur chemischen Lichtwirkung.

[Aus Dr. Paul Hoerings Privatlaboratorium. Berlin.]

(Eingegangen am 25. März 1909.)

Im Verlauf der Arbeiten über Anethol¹⁾), die der eine von uns ausführte, lag es ihm daran, das Photoanethol in die Hand zu bekommen, das G. de Varda im Jahre 1891²⁾ beschrieben hat.

G. de Varda erhielt das Photoanethol, indem er Anethol der direkten Einwirkung der Sonnenstrahlen während dreier Monate aussetzte. Das Photoanethol, welches in einer Ausbeute von 0.5% erhalten wurde, beschreibt de Varda als tafelartige, weiße, geschmack- und geruchlose Krystalle von perlmutterartigem Glanze, welche eine leichte, violette Färbung annehmen, die sich auch dem Lösungsmittel mitteilt. Mit Wasserdämpfen war die neue Verbindung nicht flüchtig, sie ließ sich dagegen unzersetzt sublimieren. Schmp. 207°.

G. de Varda hielt nach der Analyse das Photoanethol für ein polymeres Anethol. Den zu geringen Befund an Kohlenstoff schrieb er der »Schwerverbrennlichkeit« des neuen Körpers zu. Er fand diese Annahme weiterhin dadurch bestätigt, daß bei der Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd (durch Schwefelsäure) ein gleiches amorphes Pulver entstand, wie aus dem Anethol selbst.

Wir haben uns seit einigen Jahren mit der Wirkung des Lichts auf Anethol beschäftigt und zunächst das Photoanethol näher untersucht. Auch bei uns erwies sich das Photoanethol als »schwerverbrennlich«, d. h. es wurde zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden, jedoch waren die Zahlen mehrerer Analysen so nahe übereinstimmend, daß wir uns genötigt sahen, daraus eine andere Formel zu berechnen, die zwischen $(C_8H_8O)_x$ und $(C_8H_6O)_x$ schwankte. Es konnte also die Konstitution $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ oder der gesättigte Äthankörper in Betracht kommen. Für den letzteren sprach der Umstand, daß Brom bei einigen Vorversuchen anscheinend nicht addiert wurde; da diese Verbindung inzwischen bekannt wurde³⁾ und andere Eigenschaften zeigte (Schmp. 125°), so konnte der Äthankörper nicht weiter in Frage kommen. Dagegen zeigte unsere Substanz die gleichen Eigenschaften wie das von Fritsch und Wiechell⁴⁾.

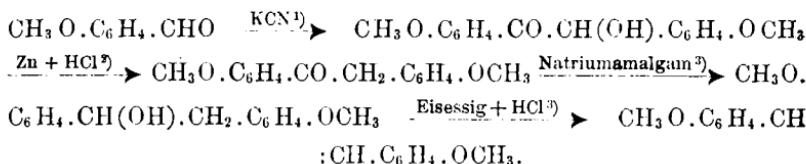
¹⁾ Diese Berichte **37**, 1542 [1904]; **38**, 3458 [1905].

²⁾ Gazz. chim. Ital. **21**, 183.

³⁾ K. Freund und Reitz, diese Berichte **39**, 2235 [1906].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **279**, 341 [1894].

beschriebene Dimethoxystilben. Jedoch hielten wir die Entstehung eines Körpers von dieser Formel aus Anethol für so unwahrscheinlich, daß wir uns veranlaßt sahen, das Dimethoxystilben selbst herzustellen. Der Weg ist durch folgende Formeln gegeben:



Die Darstellung war mit Schwierigkeiten verbunden, und es darf nicht verschwiegen werden, daß der Hydroxyl-Zwischenkörper nicht rein vorlag. Trotzdem kann es bei dieser Darstellungsweise keinem Zweifel unterliegen, daß das rein erhaltene Endprodukt das gesuchte war, da es alle von Wiechell angegebenen Eigenschaften zeigte. Mit diesem synthetischen Produkt war nun das Photoanethol tatsächlich identisch und ihm kommt also die Formel eines Di-*p*-methoxy-stilbens zu. Das Photoanethol muß daher aus der chemischen Literatur ausscheiden.

Nach dieser Erkenntnis liegt die Vermutung nahe, daß das sogenannte Photoanethol nicht aus Anethol direkt, sondern aus Anisaldehyd entstanden ist, der sich leicht aus Anethol beim Stehen an Licht und Luft bildet⁴⁾ und beim Belichten in Alkohol Hydroanisoin⁵⁾ gibt. Es wurde nun frisch bezogenes Anethol auf Anisaldehyd untersucht, der sich auch in geringen Mengen darin vordarf. Das belichtete Anethol wird ihn ebenfalls enthalten haben, wenn es auch sonst aufs sorgfältigste gereinigt worden war. Doch ist es ausgeschlossen, daß das Dimethoxystilben bereits im Anethol war; denn dieser Körper läßt sich ziemlich leicht abscheiden, und es wurde auch das abdestillierte, mehrfach im Vakuum fraktionierte Anethol einer zweiten und dritten Belichtung unterworfen und jedesmal neues Dimethoxystilben erhalten. Die meisten Belichtungsversuche wurden in zugeschmolzenen Glaskolben ausgeführt, aber es wurde auch Anethol in offenen Gefäßen gleichzeitig belichtet. Obwohl dabei große Mengen Anisaldehyd intermediär entstanden und in Anissäure übergegangen sind, war doch nahezu nur die gleiche Menge Dimethoxystilben in den offenen wie in den geschlossenen Gefäßen gebildet.

¹⁾ Stierlein, diese Berichte **22**, 377 [1889].

²⁾ Nach d. Verf. f. Desoxybenzoin Stobbe, diese Berichte **35**, 912 [1902].

³⁾ Wiechell, Ann. d. Chem. **279**, 341 [1894].

⁴⁾ Ber. v. Schimmel & Co. 1904, II, 38.

⁵⁾ Ciamician u. Silber diese Berichte **34**, 1539 [1901].

Um die Frage zu entscheiden, ob der Gehalt des Ausgangsmaterials an Anisaldehyd die Bildung von Dimethoxystilben veranlaßt, haben wir sowohl anisaldehydhaltiges als auch sorgfältig davon befreites Anethol dem direkten Sonnenlichte in zugeschmolzenen flachen Glasflaschen ausgesetzt. Über den Erfolg dieser Versuche wird später berichtet werden. Wir möchten noch bemerken, daß bei der Belichtung von Anethol nicht allein Dimethoxystilben entsteht, sondern auch andere Verbindungen, was auch schon aus der starken Erniedrigung des Schmelzpunktes des belichteten Anethols hervorgeht. Diese Untersuchungen konnten aber bis jetzt nicht zum Abschluß gebracht werden, da die Lichtwirkung in unseren Breiten nur sehr langsam vor sich geht.

Es muß noch hervorgehoben werden, daß seit einigen Jahren etwa 100 g Anethol in einer etwa $\frac{1}{3}$ gefüllten, nur einfach verkorkten Flasche dem zerstreuten Tageslichte im Laboratorium ausgesetzt ist und sich bis jetzt unverändert erhalten hat.

Experimenteller Teil.

Von Anethol (von Schimmel & Co.) mit einem Schmp. 21—22°, welches wir zweimal nur teilweise erstarrten ließen, entfernten wir die Reste, obgleich diese auch noch vollkommen fest wurden. Außerdem destillierten wir es zuerst unter gewöhnlichem Druck und hiernach im Vakuum; das so gereinigte Anethol ging bei 14 mm vollständig bei 113.5° über. Von diesem Anethol wurden je 100 g in zwei zugeschmolzenen, dünnwandigen Kolben außerhalb des Fensters (S—SW gelegen) während 10 Monaten der Sonne ausgesetzt (Juli—Mai). Anfangs erstarrte das Anethol in der Nachtkühle und schmolz wieder in der Sonnenwärme. Nach längerer Belichtung erstarrte es hingegen erst bei —10° und zeigte einen Schmelzpunkt von wenig über 0°, außerdem hatte es sich gelblich gefärbt. Es siedete nun bei 13 mm von 108—111° und ließ nur einen geringen, dickflüssigen Rückstand. Der Siedepunkt ist also (auch bei Berücksichtigung des niederen Druckes) etwas heruntergegangen und vor allem nicht mehr scharf. Im Rückstand schieden sich nach einem Stehen Krystalle aus, die sich nach Abdestillieren von noch unverändertem Anethol und höher-siedendem Öl etwas vermehrten. Sie blieben beim Verreiben mit Äther unlöslich zurück und ließen sich aus Benzol umkristallisieren: glänzende Blättchen. Schmp. 208—210° (de Varda 207°). Ausbeute 0.18 g aus 200 g Anethol.

Das abdestillierte Anethol wurde nochmals in zwei zugeschmolzenen Kolben 15 $\frac{1}{2}$ Monate (Mai—August des folgenden Jahres) belichtet. Beim Abdestillieren bleibt diesmal etwas mehr dickflüssiger Rück-

stand (7 g), aus dem 0.42 g sog. Photoanethol (aus 193 g Anethol) rein gewonnen wurden.

Das reine sog. Photoanethol ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, in heißem Benzol oder Eisessig ist es ziemlich löslich und krystallisiert daraus in glänzenden Blättchen vom Schmp. 214—215° (korr.). Die Krystalle zeigen fest und in Lösung eine blaue Fluorescenz.

Sie erwiesen sich als mit dem synthetisch dargestellten Di-*p*-methoxy-stilben identisch.

I. 0.1568 g Sbst.: 0.4601 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — II. 0.1538 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.0951 g H₂O.

C ₁₀ H ₁₂ O (Anethol).	Ber.	C 81.03, H 8.16.
C ₁₆ H ₁₆ O ₂ .	«	79.96, » 6.71.
	Gef. I	» 80.0, » 6.85.
	» II	» 79.8, » 6.9.

Mol.-Gew. nach Landsberger in Benzol bestimmt: 249, 222, 261, 245, 223, ber. 240.

Das abdestillierte Anethol siedet wieder bei 13 mm von 108° an, es wurde mehrfach fraktioniert und dabei zeigte sich, daß die erste Fraktion 108—110° ein geringeres spezifisches Gewicht hat als das reine Anethol über 111° und daß diese Fraktion auch in Eis nicht mehr erstarrt.

Dimethoxy-stilben-dibromid.

Das Photoanethol wie auch das synthetische (substituierte) Stilben absorbieren in zerstreutem Tageslich nicht leicht Brom; läßt man aber eine Aufschlämmung in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom 24 Stunden stehen, so hat sich (statt der vorher oben schwimmenden Blättchen) ein körniges Pulver zu Boden gesetzt, das sich in Benzol schwer löst und beim Erkalten fast vollständig in kurzen Nadeln herauskommt, die sich bei 178° zu einer braunen Flüssigkeit zersetzen.

0.1267 g Sbst.: 0. 1177 g AgBr.

C₁₆H₁₆O₂Br₂. Ber. Br 39.98. Gef. Br 39.5

Durch Zinkstaub in Alkohol-Benzollösung wird das gesamte Brom herausgenommen, aber nicht das Stilben zurückgebildet.

Die Untersuchungen werden weiter fortgesetzt.