

594. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. October 1902.)

Schon in unserer ersten Mittheilung¹⁾ über vorliegenden Gegenstand wiesen wir darauf hin, dass wir bei unseren Versuchen, die wir anfangs nur mit reinem Sonnenlicht ausführten, auch die Wirkung verschiedener Strahlen vergleichen wollten. Gleichzeitig mit unseren ersten Versuchen führten wir daher parallel einige andere, besonders geeignete, unter verschiedenfarbiger Belichtung aus.

Es kam uns bei unseren Versuchen darauf an, ein bequemes und praktisches Mittel zu haben, um je nach Wunsch die mehr oder die minder brechbaren Strahlen zu entfernen. Man hat sich zu diesem Zweck häufig farbiger Gläser bedient, die wir jedoch für wenig geeignet halten; auf Anrathen des Hrn. Prof. A. Righi wandten wir für unsern Zweck farbige Lösungen an. Zur Entfernung der weniger brechbaren Strahlen des Spectrums diente uns eine 10-procentige, alkoholische Kobaltchloridlösung, zur völligen Absorbirung des blauen und violetten Lichts eine kalt gesättigte, alkoholische Fluoresceïnlösung. In letzterem Falle jedoch werden die grünen Strahlen nur theilweise aufgehoben, und man muss, um den nicht absorbirten Theil noch mehr zu beschränken, zu der Fluoresceïnlösung eine ziemlich concentrirte, alkoholische Lösung von Gentianaviolett zugeben; so hat man es ganz in der Hand, das Spectrum so zu reduciren, dass nur die rothen Strahlen durchgelassen werden.

Unsere Versuche führten wir nun in folgender Weise aus. Die das betreffende Licht durchlassende Lösung befand sich in einem aufrechtstehenden, ungefähr einen Liter haltenden Glaszylinder, der einen inneren Durchmesser von 46 mm hatte; in der Achse desselben befand sich, auf einem kleinen Nickeldrahtdreifuss ruhend, das mit der zu untersuchenden Lösung beschickte, zugeschmolzene Glasrohr, welches durch eine kleine, durchlochte Messingscheibe in seiner Stellung festgehalten wurde. Der Glaszylinder wurde nun mit den entsprechenden Lösungen gefüllt, mit einer abgeschliffenen Glasplatte bedeckt und mit Schweinsleder verbunden. Der Durchmesser des Versuchsrohrs, das aus sehr dünnem Glase bestand, betrug 16 mm; die das betreffende Licht durchlassende Flüssigkeitsschicht hatte daher 15 mm Dicke. Bevor wir die Farblösungen verwandten, wurden dieselben vorher spectroscopisch untersucht. Die kalt gesättigte, alkoholische Fluoresceïnlösung löscht unter diesen Bedingungen

¹⁾ Diese Berichte 34, 1530 [1902].

alles Licht bis $\lambda = 510$ aus; durch Hinzufügen von Gentianaviolett wurde die Absorption bis $\lambda = 620$ gebracht, mit einem schwachen Lichtschein um E.

Diese Lösung diente uns zur Untersuchung der Einwirkung der rothen Strahlen. Für das blaue Licht wandten wir, wie schon oben erwähnt, eine 10-procentige, alkoholische Kobaltchloridlösung an, die, unter denselben Bedingungen, alle brechbareren Strahlen von $\lambda = 480$ ab, durchlässt; der minder brechbare Theil des Spectrums wird aber nicht vollständig ausgelöscht; es bleibt eine grüne Bande um $\lambda = 560$ und eine rothe bei A, $\lambda = 770$, übrig. Diese Durchlässigkeit für die äussersten rothen Strahlen hatte aber für unsere Versuche keine Bedeutung. Natürlich haben wir nicht alle von uns bisher beschriebenen Versuche wiederholt, um zu sehen, wie der Verlauf der Einwirkung bei den verschiedenen Lichtarten sich gestaltet; wir haben uns vielmehr auf einige charakteristische Beispiele und auf die Untersuchung der rothen und blauen Lichtwirkung beschränkt.

Das Resultat war folgendes: Alle Reactionen, mit denen wir uns beschäftigten, vollziehen sich unter dem Einfluss des blauen Lichtes; das rothe Licht übt keine bemerkenswerthe oder nur sehr schwache Einwirkung aus. War dieses Resultat auch vorauszusehen, so mussten die Versuche doch angestellt werden, um zu beweisen, dass alle Reactionen, auch die langsam verlaufenden, die von uns untersucht wurden, durch Lichtwirkung verursacht wurden, und nicht etwa einer lang fortgesetzten Wärmewirkung zuzuschreiben sind.

Wir gehen jetzt zu einer genaueren Beschreibung der einzelnen Versuche über.

Chinon und Aether.

Die Röhren werden ausgesetzt vom 13. Februar bis 24. Februar und enthalten je 1 g Chinon in 20 ccm absolutem Aether.

Rothes Licht. Die Lösung, sowie auch die Krystalle, die nicht gelöst waren, behielten völlig unverändert ihre gelbe Farbe.

Blaues Licht. Schon nach 6 Stdn. setzen sich lange, schwarze, stahlblau glänzende Nadeln von Chinhydron ab, die am Ende der Versuche das ganze Rohr erfüllen. Es ist dies einer der Fälle, in denen die verschiedene Wirkung der beiden Lichtarten ganz besonders hervortritt.

Chinon und Alkohol.

Zeit der Aussetzung: vom 18. März bis 15. April; die Röhren enthalten je 1 g Chinon in 20 ccm absolutem Alkohol. Es war vorauszusehen, dass, da alkoholische Chinonlösungen langsam auch im Dunkeln eine braune Färbung annehmen, das dem rothen Licht ausgesetzte Rohr sich nicht ganz unverändert, wie im obigen Fall, halten würde.

In der That war in beiden Fällen der Rohrinhalt braun gefärbt, ungleich stärker indessen, schon nach 6 Tagen, der im blauen Licht. Die Untersuchung der beiden Röhreninhalte ergab:

Roths Licht. Beim Eindampfen des Rohrinhalts auf dem Wasserbade lässt sich im Destillat mit ammoniakalischem Silber kein Aldehyd nachweisen. Der Rückstand enthält in grosser Menge unverändertes Chinon und, ausser einer schwarzen Masse, nur spurenweise Hydrochinon.

Blaues Licht. Der abdestillirte Alkohol enthält viel Aldehyd; im Rückstand finden sich äusserst wenig unangegriffenes Chinon, viel Hydrochinon und Chinhydrin, neben einer schwarzen, amorphen Masse.

Chinon und Glycerin.

Wir wählten dieses Beispiel, um den Einfluss eines mehrwerthigen Alkohols zu untersuchen. Auch hier, wie beim gewöhnlichen Alkohol, tritt schon im Dunkeln ein leichtes Schwarzwerden der Flüssigkeit ein, und die rothen Strahlen üben auch hier eine schwache Einwirkung aus. Die beiden Röhren enthalten je 10 g fein gepulvertes Chinon, 6 g Glycerin und 20 ccm Wasser. Aussetzung vom 21. März bis 6. April.

Roths Licht. Die Lösung erscheint etwas gedunkelt, aber am Boden des Rohres ist das ungelöste Chinon fast ganz unverändert.

Blaues Licht. Die Lösung ist stark braun gefärbt, das Chinon ist theilweise verschwunden und in eine schwarze Masse verwandelt. Die Einwirkung des blauen Lichtes würde ungleich stärker gewesen sein, wenn das Chinon sich in grösserer Berührung mit der Flüssigkeit befunden hätte; so hatte sich in Folge der verticalen Stellung des Rohres das Chinon am Boden abgesetzt und die Verwandlung blieb unvollständig.

Benzophenon und Alkohol.

Oechsner de Coninck und Devrien¹⁾, die fast gleichzeitig mit uns die Wirkung des Lichts auf diese beiden Körper beobachteten, aber die Natur des sich bildenden Productes nicht erkannten, haben auch einen Versuch angestellt, um zu zeigen, dass die Reaction dem blauen Lichte seinen Ursprung verdanke. Da das Benzophenon dem Alkohol gegenüber ein typisches Verhalten zeigt, das einer ganzen Reihe von Körpern eigen ist, haben wir uns von neuem von dieser Thatsache überzeugen wollen. Aussetzung vom 21. März bis 6. April.

Roths Licht. Die Lösung hält sich völlig farblos und enthält nur unverändertes Benzophenon.

¹⁾ Compt. rend. 130, 1768.

Blaues Licht. Die Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und enthält in bemerkenswerther Menge wohlausgebildete Krystalle von Benzopinakon.

Benzil und Alkohol.

Nach den Versuchen von Klinger¹⁾ und von uns ist bekannt, dass das Benzil in ätherischer und alkoholischer Lösung sich anfangs in das sogenannte Benzilbenzoïn verwandelt, um später dann einer tieferen Umwandlung, auf welche wir in kurzem zurückzukommen hoffen, zu unterliegen. Wir haben nun den Einfluss der verschiedenen Lichtarten auf die erste Phase der erwähnten Reaction untersucht. Ausgesetzt vom 26. Februar bis 12. März.

Roths Licht. Die Lösung hat eine grünlich-gelbe Färbung angenommen, ist aber völlig klar geblieben.

Blaues Licht. Aus der intensiv gelb-röthlichen Lösung haben sich am Boden des Rohrs, in nicht sonderlich grosser Menge, weisse Warzen von Benzilbenzoïn abgeschieden.

Vanillin und Alkohol.

Vanillin verwandelt sich im Sonnenlicht langsam in Dehydrovanillin; auch diese merkwürdige Reaction beruht nur auf einer Lichtwirkung, und zwar ist es nur das blaue Licht, welches diese Umwandlung hervorruft.

Je 3 g Vanillin in 10 ccm Alkohol wurden ausgesetzt vom 7. bis 21. April.

Roths Licht. Die Lösung bleibt vollständig farblos und klar.

Blaues Licht. Die Lösung hat eine lichtgelbe Farbe angenommen, und die hauptsächlich dem Licht zugewandte Seite des Rohres ist mit kleinen, weissen Nadeln von Dehydrovanillin bedeckt.

o-Nitrobenzaldehyd und Benzol.

Die elegante Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoësäure wird ebenfalls vornehmlich durch die blauen Strahlen verursacht. Der auffallende und lehrreiche Versuch zeichnet sich vor allen durch seine kurze Dauer aus. Aussetzungsdauer: 5 Stunden bei Februarsonne.

Roths Licht. Keine Wirkung.

Blaues Licht. Der ganze Rohrinhalt ist von schönen Krystallen von *o*-Nitrosobenzoësäure erfüllt.

In diesem Fall konnten wir auch, indem wir nur die gesättigte Fluorescinslösung als Lichtfilter anwandten, die Wirkung des gelben

¹⁾ Diese Berichte 19, 1864 [1886].

und grünen Lichts beobachten. Nach 8-tägigem Aussetzen liess sich eine geringe Einwirkung bemerken, insofern an den Wänden des Rohres ein leichter Krystallansatz sich abzuscheiden anfang. Das in demselben Zeitraum dem rothen Licht ausgesetzte Rohr war völlig klar und unverändert geblieben.

o-Nitrobenzaldehyd und Alkohol.

Bekanntlich setzt sich dieses Körperpaar in der Weise im Lichte um, dass ausser der *o*-Nitrosobenzoësäure auch noch deren Ester entsteht.

Die Röhren enthielten je 3 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 30 ccm Alkohol und wurden ausgesetzt vom 21. März bis 6. April.

Roths Licht. Die Lösung bleibt ganz unverändert.

Blaues Licht. Die Flüssigkeit ist gelbbraun gefärbt und übersättigt, beim Herausnehmen des Rohres und darauffolgendem Schütteln beginnen sich in grosser Menge Krystalle abzuscheiden.

o-Nitrosobenzoësäure und Paraldehyd.

Dieser Versuch hatte ein besonderes Interesse; *o*-Nitrosobenzoësäure in Gegenwart von Paraldehyd liefert im Sonnenlicht in sehr geringer Menge eine Verbindung von noch unbekannter Constitution¹⁾ und der Zusammensetzung $C_9H_7O_3N$, die sich in reichlicherer Menge beim Erhitzen bildet. Es war nun interessant zu beobachten, ob diese Umwandlung auch als eine echte Lichtwirkung betrachtet werden kann.

In der That war dem so, was übrigens nicht zu verwundern ist, da man z. B. weiss, dass die Verbindung von Chlor mit Wasserstoff ebenso bei Erhöhung der Temperatur wie unter der Wirkung der blauen Strahlen sich vollzieht, während das rothe Licht ohne Wirkung ist.

Je 2.4 g *o*-Nitrosobenzoësäure, feinstgepulvert, in 24 ccm Paraldehyd wurden vom 8. April bis 5. Mai ausgesetzt.

Roths Licht. Keine Wirkung, die über den Krystallen stehende Lösung ist farblos.

Blaues Licht. Die Lösung hat eine gelbbraune Färbung angenommen. Nach dem Abfiltriren der *o*-Nitrosobenzoësäure hinterblieb bei dem Verdunsten des Paraldehyds ein brauner, öliges Rückstand, der, mit Methylalkohol befeuchtet, nach einiger Zeit in der charakteristischen Form der Verbindung $C_9H_7O_3N$ krystallisirte. Die Menge des gebildeten Körpers war indessen nur so gering, dass sie eine weitere Reinigung nicht zulies.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1080 [1902].

o-Nitrobenzaldehyd und Schwefelsäure.

Vor einigen Jahren beobachtete R. J. Friswell¹⁾, dass eine Lösung von Nitrobenzol in Schwefelsäure am Licht sich schwärzt, ohne indessen über die chemische Natur dieser Umwandlung Aufklärung zu geben.

Wir haben diese Beobachtung bestätigen können, aber auch uns ist es nicht gelungen, die Natur der schwarzen Färbung festzustellen.

o-Nitrobenzaldehyd verhält sich nun wie Nitrobenzol, ja die Färbung, die er im Sonnenlicht giebt, erscheint noch intensiver. Giesst man das Product in Wasser, so erhält man eine schwarze, tintenartige Lösung, die wir nicht weiter untersucht haben. Diese Schwärzung wird ebenfalls nur durch das blaue Licht verursacht.

0.5 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm concentrirter Schwefelsäure.
Aussetzungsdauer: 7. bis 21. Mai.

Roths Licht. Hellgelbe Lösung.

Blaues Licht. Intensiv schwarzgrüne Lösung.

Bologna, September 1902.

595. L. Kaess und J. Gruszkiewicz: Einwirkung von Chlorcyan auf Methylamin.

(Eingegangen am 18. October 1902.)

Die Entstehung vom symmetrischen (a-b)-Dimethylguanidin aus Jodecyan und Methylamin ist schon von E. Erlenmeyer²⁾ kurz erwähnt worden, jedoch ohne Angabe der näheren Bedingungen und Analysen. Die Einwirkung von Chlorcyan auf die zusammengesetzten Ammoniake untersuchten Cahours und Cloëz³⁾. Diese beiden Forscher erhielten aber aus Methylamin und Chlorcyan lediglich das salzsaure Methylamin und Methylecyanamid.

Andererseits ist aber von W. Weith⁴⁾ gefunden worden, dass durch Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in Diphenylamin bei 170° Tetraphenylguanidin gebildet wird. Diese Reaction wurde von ihm so gedeutet, dass sich das Chlorcyan zunächst mit Diphenylamin zu salzsaurem Diphenylamin und Diphenylcyanamid umsetzt, und die beiden Körper dann zu salzsaurem Tetraphenylguanidin zusammentreten. In dieser Richtung liegen auch Studien von J. v. Braun⁵⁾

¹⁾ Chem. Centralblatt 1897 II, 547.

²⁾ Diese Berichte 14, 1868 [1881].

³⁾ Compt. rend. 38, 354.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 843 [1874].

⁵⁾ Diese Berichte 33, 2724 [1900].