

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

[VI. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Mai 1903.)

Nach unserer ersten Mittheilung¹⁾ unter obigem Titel haben wir inzwischen noch öfter Gelegenheit gehabt, Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf Benzaldehyd, Benzophenon und einige andere Ketonverbindungen in Gegenwart von Alkoholen und anderen Lösungsmitteln anzustellen und so unsere Beobachtungen zu erweitern. Die heute kurz beschriebenen Versuche sind daher gleichsam als Nachtrag bezw. Fortsetzung zu unserer ersten Mittheilung aufzufassen.

Benzaldehyd.

Ueber das Verhalten dieses Körpers in alkoholischer Lösung haben wir seiner Zeit berichtet: wir zeigten, dass sich der Benzaldehyd in ein Gemisch der beiden Hydrobenzöine verwandelt, gleichzeitig aber in sehr bedeutender Menge Harzbildung eintritt. Es war nun, um ein vollständiges Bild des Vorganges zu haben, nöthig, zu sehen, wie das Verhalten des Benzaldehyds im Lichte ohne weiteres Lösungsmittel sein würde.

Wir setzten zu dem Zweck ein Rohr mit 35 g Benzaldehyd während eines ganzen Sommers dem Lichte aus. Das schliesslich erhaltene Product stellte eine dicke, gelbbraune Masse dar, die hin und wieder geringe Krystallbildung von Benzoësäure aufwies. Mit Aether aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt, gehen geringe Mengen noch unveränderten Benzaldehyds über, während der grössere Theil (26 g) in Gestalt einer festen und spröden Harzmasse zurückbleibt. Zur weiteren Reinigung wurde Letztere in Aether gelöst, diese Lösung mit kohlensaurem Natrium gewaschen und nach Verdunstung des Lösungsmittels der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Auf Zusatz von Petroläther zu letzterer Lösung erhält man eine weisse, pulverförmige Fällung, die, bei 80° getrocknet, den Schmp. 125—130° und die gleiche procentische Zusammensetzung wie der angewandte Aldehyd aufweist.

C_7H_6O . Ber. C 79.24, H 5.66.
Gef. » 79.17, » 5.69.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol führte zur Formel $(C_7H_6O)_9$.

Ber. Molekulargewicht 954. Gef. Molekulargewicht 894, 997.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1530 [1901].

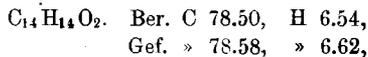
Es würde sich hier also um einen einfachen Polymerisationsvorgang handeln.

Das in alkoholischer Lösung entstandene Harz hatte eine andere Zusammensetzung, entsprechend der Formel $4 C_{14}H_{14}O_2$; da es sich indessen in diesem Fall um amorphe Körper handelt, ist es schwierig, geringe Unterschiede in der Analyse festzustellen, und es ist nicht ausgeschlossen, dass in beiden Fällen dasselbe Product entsteht.

Benzaldehyd und Benzylalkohol.

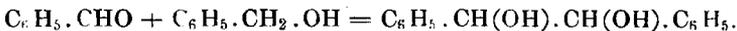
Es erschien uns interessant, im Lichte das Verhalten dieser beiden Körper zu einander zu untersuchen und zu sehen, ob Benzylalkohol ebenso wie Aethylalkohol einwirkt. In der That ist dem so. Eine Lösung von 5 g Aldehyd in 5 g Benzylalkohol, die während eines ganzen Sommers belichtet worden war, stellte nach dieser Zeit eine dicke, hellgelbe, stark von farblosen Krystallkrusten durchsetzte Flüssigkeit dar.

Die Krystallkrusten, von der Letzteren durch Absaugen getrennt und aus Benzol gereinigt, erwiesen sich durch Schmp. 136° und Analyse:



als Hydrobenzoïn. Das Filtrat, mit Wasserdampf destillirt, lieferte, ausser geringen Spuren von Benzaldehyd, den unangegriffenen Benzylalkohol. Der Rückstand von der Destillation bestand zum grössten Theil (4.4 g) aus dem bekannten Harz. In dem wässrigen Antheil desselben liessen sich weiter noch Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn, vom Schmp. 121° , nachweisen.

Abgesehen von der Harzbildung lässt sich also der Vorgang durch die folgende Gleichung wiedergeben:



Benzophenon und Benzylalkohol.

Wie vorauszusehen war, wirkt Benzylalkohol durch den Einfluss des Lichtes auch auf Benzophenon reducirend ein, indessen ist diese Reaction, da mehrere Producte entstehen, etwas complicirter als im vorigen Falle. Wir haben während eines ganzen Sommers und Herbstes, in verschiedenen Röhren vertheilt, im Ganzen 50 g Benzophenon in 100 ccm Benzylalkohol dem Lichte ausgesetzt.

Aus der völlig klaren Lösung setzen sich zuerst grosse Krystalle von Benzopinakon ab, sodann erfolgt später die Bildung von weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Warzen. Durch Filtriren mit der Pumpe wird der feste Antheil (ca. 50 g) vom öligen getrennt.

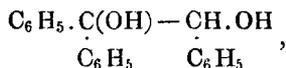
Ersterer wird nun aus Alkohol umkrystallisirt und so, als darin schwer löslich, das Benzopinakon vom Schmp. 186° erhalten. Es stellt das Hauptproduct dar.

$C_{26}H_{22}O_2$. Ber. C 85.24, H 6.01.
Gef. » 85.58, 85.55, » 6.44, 6.50.

Durch Einengen der alkoholischen Mutterlaugen werden noch weitere geringe Mengen davon erhalten; die schliesslich hinterbleibenden Mutterlaugen stellen einen nur sehr langsam krystallisirenden Syrup dar. Wird derselbe nach völliger Entfernung des anfänglichen Lösungsmittels aus wenig Benzol krystallisirt, so werden farblose, bei 168° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_2$ erhalten.

$C_{20}H_{18}O_2$. Ber. C 82.76, H 6.21.
Gef. » 82.95, 82.77, » 6.44, 6.44.

Dieser neue Körper ist unlöslich in Wasser, leicht hingegen löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Er bildet sich nur in geringer Menge (7 g ungefähr). Seine Constitution könnte etwa die folgende sein:



indessen wäre es noch nöthig, diese Formel weiter experimentell zu beweisen. Erhitzt man die neue Verbindung während einiger Zeit auf Schmelzpunkttemperatur, so bleibt dieselbe, im Gegensatz zum Benzopinakon, ganz unverändert.

Der oben erwähnte, ölige Antheil des ursprünglichen Reactionproductes wurde zunächst behufs Entfernung des unverändert gebliebenen Benzylalkohols mit Wasserdampf destillirt. Eine Prüfung in diesem Destillat auf möglicherweise vorhandenen Benzaldehyd ergab ein negatives Resultat. Als Rückstand von der Destillation bleibt ein festes, sprödes Harz (14 g) zurück; aus der über Letzterem stehenden, farblosen, wässrigen Lösung scheidet sich nach dem Erkalten eine weisse, krystallinische, in Aether lösliche Masse ab. Dieselbe erwies sich durch den Schmp. 138° und Analyse:

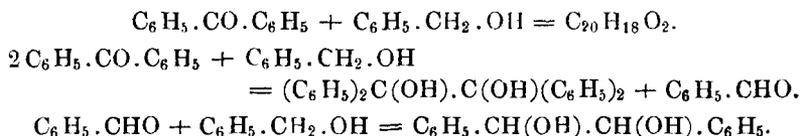
$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.50, H 6.54,
Gef. » 78.29, » 6.92,

als Hydrobenzoïn, nebst gleichzeitig vorhandenem Isohydrobenzoïn.

Das vorhin erwähnte Harz enthielt nun in geringer Menge die Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$ vom Schmp. 168°, die sich durch Behandlung mit Methylalkohol in der Kälte, wo sich nur das Harz löst, abscheiden liess.

Die unter dem Einfluss des Lichts zwischen Benzylalkohol und Benzophenon stattfindende Reaction lässt sich in folgender Weise er-

klären: Der Alkohol wirkt auf das Keton ein, indem er dasselbe grösstentheils in Pinakon verwandelt; er selbst wird hierbei zu Benzaldehyd oxydirt; in zweiter Linie addirt sich der Alkohol zum Keton und veranlasst so die Bildung der Verbindung $C_{20}H_{18}O_2$. Der einmal entstandene Benzaldehyd bleibt indessen nicht unverändert; theils polymerisirt er sich unter Harzbildung, theils, unter dem Einfluss des Benzylalkohols, giebt er Veranlassung zur Entstehung der Hydrobenzoinne. Sieht man von der Harzbildung ab, so liessen sich die einzelnen Vorgänge durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Benzophenon und Ameisensäure.

Während das Chinon sehr leicht durch Ameisensäure reducirt wird, lässt Letztere das Benzophenon unverändert. Eine Lösung von 4 g Benzophenon in 20 g wasserfreier Ameisensäure, die während des ganzen Sommers belichtet worden war, war gelb geworden, und es hatte sich eine geringe Harzausscheidung (1 g) an den Wänden des Rohrs abgelagert, der übrige Theil des Inhalts war jedoch unverändert geblieben; es hatte sich vor allem kein Benzpinakon gebildet.

Benzophenon und Cymol.

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der das Chinon im Licht mit Kohlenwasserstoffen reagirt — leider waren wir nicht im Stande, diese Producte zu fassen — haben wir geglaubt, auch das Verhalten des Benzophenons in dieser Richtung untersuchen zu müssen. Als zweiten Körper wählten wir das Cymol, worin sich das Keton gut in der Kälte löst, in der Hoffnung, möglicherweise in diesem Fall die Umwandlung, die dasselbe erleidet, entdecken zu können. Die dem Licht ausgesetzte Lösung gab schon nach einigen Wochen eine milchige Abscheidung von Benzpinakon; wir mussten uns jedoch überzeugen, dass zu einer genaueren Bestimmung der Umwandlung, die das Cymol erleidet, der Versuch mit grösseren Mengen Materials ausgeführt werden müsste.

Benzophenon und Benzaldehyd.

Nach den schönen und interessanten Versuchen Klinger's¹⁾ condensirt sich bekanntlich unter dem Einfluss des Lichts das Chinon mit Benzaldehyd und giebt neben anderen Körpern *p*-Dioxybenzophenon.

¹⁾ Diese Berichte 24, 1340 [1891].

Da das Verhalten des Benzophenons im Lichte in vielen Fällen mit dem des Chinons übereinstimmt, war es interessant, zu sehen, ob auch hier ähnliche Producte entstünden.

Der Versuch lieferte indessen nur ein wenig befriedigendes Resultat. Das dem Lichte vom 5. November 1901 bis 15. Februar 1902 ausgesetzte Gemisch von 5 g Benzophenon und 10 g Benzaldehyd stellte nach dieser Zeit einen gelben, dicken, von wenigen weissen Krystallen durchsetzten Syrup dar. Durch Eisessig lassen sich die Krystalle von Letzterem trennen; aus demselben Mittel umkrystallisirt, werden sie in Gestalt von farblosen, bei 236—237° schmelzenden Nadeln erhalten. Ihre Zusammensetzung würde der Formel $C_{41}H_{34}O_5$ entsprechen.

$C_{41}H_{34}O_5$. Ber. C 81.18, H 5.61.

Gef. » 81.02, » 5.75.

Die Menge ist jedoch eine so geringe, dass wir von einem eingehenderen Studium dieses Körpers Abstand nahmen.

Der in Eisessig lösliche Antheil des Rohproducts ist harzartiger Natur.

Benzil und Aethylalkohol.

Nach unseren früheren Versuchen verwandelt sich bekanntlich Benzil in alkoholischer Lösung unter dem Einfluss des Lichts in dieselbe Verbindung, die Klinger in ätherischer Lösung erhielt, in das sogenannte Benzilbenzoïn,



Wird indessen die Belichtung weiter fortgesetzt, so löst sich dieses anfangs sich ausscheidende Product in Folge einer weiteren Umwandlung wieder langsam auf.

Um diese Letztere genauer zu verfolgen, haben wir in den letzten zwei Jahren Versuche in grösserem Maassstabe angestellt, leider indessen mit sehr dürftigem Endresultat. Von vornherein möchten wir gleich bemerken, dass, wenn man an Stelle von Röhren in geschlossenen Kolben arbeitet, nicht immer eine völlige Lösung des Benzilbenzoïns erfolgt. Eine Lösung von 60 g Benzil in 600 ccm Alkohol beispielsweise, die in einem zugeschmolzenen Kolben während eines ganzen Jahres belichtet war, hatte nach dieser Zeit eine rothgelbe Farbe angenommen und enthielt ca. 6 g Benzilbenzoïn. Beim Abdestilliren der alkoholischen Lösung beobachteten wir oft auch nur Spuren von Aldehyd im Destillat. Der Rückstand von dieser Destillation ist ein dicker, rothgelber Syrup, der Neigung zur Krystallisation zeigt; mit Petroläther in der Wärme behandelt, lässt sich ein öliger und krystallinischer Antheil ausziehen, während leider der grösste Theil davon als unerquickliches Harz unlöslich hierbei zurückbleibt.

Wird der halb feste Petrolätherauszug in ätherischer Lösung mit einer Lösung von kohlen saurem Natrium behandelt, so giebt er an diese Letztere in bemerkenswerther Menge Benzoësäure ab. Der jetzt neutral reagirende Aetherrückstand wird mit Wasserdampf destillirt, im Destillat lassen sich Benzaldehyd und Benzoësäureäthylester nachweisen.

Das Hauptproduct — neben dem oben erwähnten Harz — ist in diesem Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf enthalten. Aus demselben konnten wir — allerdings auch wieder leider neben event. beträchtlichen Harzmengen — ausser einem nur in sehr geringer Menge vorhandenen, bei 212° schmelzenden und in langen, weissen, verfilzten Nadeln krystallisirenden Körper, in grösserer Menge Benzoïn,

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 79.05, » 5.80.

und unangegriffenes Benzil isoliren.

Die Umwandlung des Benzils in alkoholischer Lösung bei länger fortgesetzter Belichtung besteht also grösstentheils in einem Verharzungsprocess. Die Spaltung in Benzaldehyd und Benzoësäureester, durch den Alkohol erzeugt, ist eine äusserst beschränkte, etwas reichlicher ist die Bildung von Benzoësäure. Das erhaltene Benzoïn weist darauf hin, dass die Einwirkung des Alkohols auf das Benzil in vorliegendem Falle eine unvollständige war, denn Ersterer, in alkoholischer Lösung für sich genügend lange belichtet, lieferte uns nur ein völlig verharztes Product.

Benzil und Paraldehyd.

Aus Phenanthrenchinon in Aldehydlösung gelang es bekanntlich Klinger¹⁾, Acetylphenanthrenhydrochinon zu erhalten. Es interessirte uns nun, das Verhalten obiger beider Körper zu einander kennen zu lernen.

Im Anfang der Belichtung scheidet sich Benzilbenzoïn ab; Letzteres geht nach und nach dann wieder in Lösung. Das Hauptproduct der gelbroth gefärbten Flüssigkeit stellt auch hier wieder ein Harz, und, wenn die Belichtung nicht lange genug andauert hat, Benzoïn dar. In einem Falle, wo wir die Lösung ein ganzes Jahr dem Lichte ausgesetzt hatten, konnten wir bei der Destillation des Reactionproductes mit Wasserdampf die Bildung von Desoxybenzoïn beobachten.

$C_{14}H_{12}O$. Ber. C 85.71, H 6.12.

Gef. » 85.38, » 6.32.

¹⁾ Ann. d. Chem. 249, 137.

Diese Reduction:

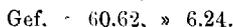


mit Hilfe des Paraldehyds ist bemerkenswerth.

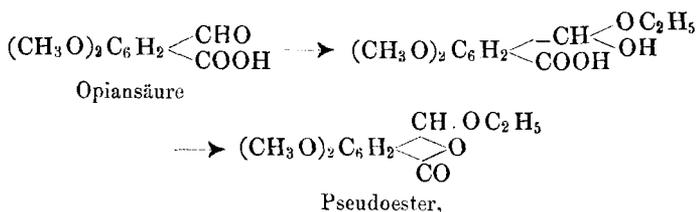
Opiansäure und Aethylalkohol.

Aus Gründen, die hier nicht zu erwähnen sind, war es uns interessant, das Verhalten dieses Körperpaares im Lichte zu untersuchen.

Die im Alkohol suspendirten weissen Krystalle der Säure lösen sich schon nach einigen Tagen unter dem Einfluss des Lichtes allmählich auf, und es setzen sich aus der Lösung lange Nadeln oder farblose Prismen ab. Die Belichtung währte vom Juli bis zum December. Das schliesslich erhaltene Product vom Schmp. 92° bestand aus dem sogenannten Pseudoester der Opiansäure.



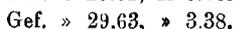
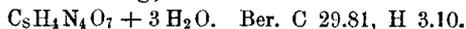
Es ist dies einer der Fälle, wo das Licht ganz besonders die Esterification begünstigt, weil die Bildung des Alkoholats¹⁾ hier vorausgeht:



die, wie wir bei anderer Gelegenheit bemerkt haben, von den Lichtstrahlen stark beeinflusst wird.

Alloxan und Aethylalkohol.

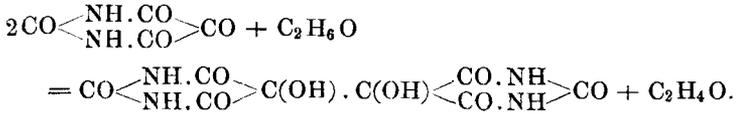
Die bekannte typische Reaction, die zwischen Keton und Alkohol statt hat, konnten wir auch an diesem Körperpaar beobachten: Es bilden sich Alloxantin und Aldehyd. Eine Lösung von 5 g Alloxan in 25 ccm absoluten Alkohols wurde dem Lichte ausgesetzt vom 15. December 1900 bis 6. Februar 1901. Schon nach zwei Wochen begann die Abscheidung der Alloxantinkrystalle. Im Ganzen wurden von Letzteren erhalten 1.7 g; der abdestillirte Alkohol enthielt Aldehyd



Als Gegenprobe haben wir eine alkoholische Alloxanlösung im Dunkeln aufbewahrt, dieselbe hat sich bis zur Stunde völlig unverändert erhalten.

¹⁾ Wegscheider, Monatsh. für Chem. 13, 702.

Dieser Versuch steht mit der Auffassung des Alloxantins als das entsprechende Pinakon des Alloxans in guter Uebereinstimmung:



Hydrolyse des Acetons.

Das Verhalten der Ketone der fetten Reihe dem Licht gegenüber ist noch ganz unbekannt. Obgleich wir mit dem Studium dieser Reaction schon seit einiger Zeit beschäftigt sind, sind unsere Versuche über die Einwirkung des Alkohols und Aethers auf das Aceton unter dem Einfluss des Lichtes noch nicht ganz abgeschlossen; wir hoffen jedoch, in nicht allzu langer Zeit auch hierüber mittheilen zu können.

Einfach und klar jedoch ergab sich das Resultat eines Versuches, den wir angestellt hatten, um das Verhalten des Acetons gegen Wasser zu studiren. Ein vorläufiger Versuch, auf den wir in der Folge zurückkommen werden, hatte ergeben, dass, als wir eine wässrige Lösung von Aceton in einer allerdings nicht völlig schliessenden Flasche mit Glasstopfen dem Lichte ausgesetzt hatten, eine Oxydation stattgefunden und sich Ameisen- und Essig-Säure gebildet hatte.

Als wir den Versuch nun in einem zugeschmolzenen Kolben wiederholten, war das Resultat ein sehr verschiedenes: Das Wasser unter dem Einfluss des Lichtes bewirkt eine Spaltung des Ketons in Essigsäure und Methan:



125 ccm Aceton, in 1250 ccm frisch ausgekochten Wassers gelöst, wurden in einem völlig sterilisirten, zugeschmolzenen Kolben vom 30. Mai bis 29. November dem Lichte ausgesetzt. Die Lösung blieb klar und farblos. Beim Oeffnen des Kolbens war Druck vorhanden, und es entwich ein brennbares Gas, das zum Glück in genügender Menge in übersättigter Lösung in der Flüssigkeit gelöst blieb. Mit Hilfe eines Kohlensäurestromes und durch Erwärmen des Kolbens auf dem Wasserbade, liess sich das Gas aus der Lösung austreiben, sodass es über Kalilösung in einer Gasbürette aufgefangen werden konnte. Es wurden so 76 ccm erhalten, die natürlich nur einen Theil des bei der Hydrolyse gebildeten Gases darstellen. In den Hempel'schen Apparat übergeführt, wurde das Gas nach einander zuerst mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, sodann mit rauchender Schwefelsäure, Kalilauge und schliesslich mit Wasser gewaschen. Nur durch das erste Lösungsmittel trat eine geringe Absorbirung (2 ccm) ein. Bei der Analyse ergab das Gas Zahlen, die

mit den für Methan berechneten völlig übereinstimmen. Das Gas war **lufthaltig**; das Verhältniss des gebildeten Kohlensäure- zum Wasserdampf-Volumen war jedoch das Geforderte von 1:2.

Angewandtes Gas: 10.3 ccm.

Contraction nach der Explosion: 15.9 ccm.

Contraction nach der Absorbirung der Kohlensäure: 7.9 ccm.

Die wässrige Lösung des ursprünglichen Kolbeninhaltes, aus welchem das Methan durch Erwärmen ausgetrieben worden war, besass saure Reaction. Sie wurde mit kohlensaurem Calcium abgesättigt und nach dem Abtreiben des darin gelösten, unverändert gebliebenen Acetons auf Calciumsalz, wovon schliesslich 3.5 g erhalten wurden, verarbeitet. Aus dem Calciumsalz wurde das Silbersalz dargestellt und dieses zur Analyse verwandt.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 64.34.

Sowohl die erste wie die letzte Fraction des Silbersalzes besass die Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

Diese elegante Hydrolyse des Acetons ladet natürlich zu weiteren Versuchen ein: wir gedenken, dieselbe auf andere Ketone der fetten Reihe, auf aromatische und cyclische Ketone auszudehnen, ebenso Ketonsäuren, Aldehyde und Chinone in Prüfung zu nehmen.

Hrn. Dr. Luigi Mascarelli, der uns bei Ausführung der Analysen auf's beste unterstützte, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Bologna, im April 1903.

287. Paul Rehländer: Ueber das Binaphtylthiophen und Trinaphtylbenzol.

(Eingegangen am 8. April 1903.)

Im 5. Heft¹⁾ dieses Jahrgangs der Berichte ist eine Arbeit von K. Dziewoński erschienen mit dem Titel: Ueber Dekacyclen (Trinaphtylbenzol), einen neuen, hochmolekularen, aromatischen Kohlenwasserstoff, und über Dinaphtylthiophen, einen rothen Thiokörper. Die Resultate dieser Arbeit sind in allen wesentlichen Punkten dieselben, welche ich vor 10 Jahren veröffentlichte, im 2. Theil meiner Inaugural-Dissertation (Berlin 1893, A. W. Schade's Buchdruckerei) »Ueber das Binaphtylthiophen und Trinaphtylbenzol«. Die Dissertation enthält dieselben neuen Körper, dieselben Darstellungsmethoden und Constitutions-Formeln, wie die jetzt von Dziewoński veröffent-

¹⁾ Diese Berichte 36, 962 [1903].