

Potentialgefälle durch dasselbe wandern, während die complexen Ionen der Sauerstoffsalze von der Kathode fortwandern und nur durch Diffusion an diese gelangen können; Letztere aber wird durch das Diaphragma eingeschränkt.

Da Selen aus seinen Sauerstoffsalzen bei Gegenwart von Chromat nicht elektrolytisch reducirt wird, wohl aber das Tellur aus den analogen Verbindungen, so scheint es möglich, eine elektrolytische Trennung der beiden Elemente auf dieser Grundlage auszuführen.

Ueber dahin zielende Versuche hoffe ich später berichten zu können.
Dresden, den 6. December 1903.

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

[VII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

In unserer 5. Mittheilung¹⁾ über den obigen Gegenstand haben wir einige Versuche beschrieben, die sich auf das Verhalten ungesättigter Verbindungen am Licht bezogen. Wir haben seither einige weitere Beobachtungen auf diesem Gebiete gemacht, die wir im Folgenden kurz beschreiben.

Zunächst möchten wir feststellen, dass die Polymerisirung der Zimmtsäure nur im festen Zustande und nicht in Lösung erfolgt. Wir können nämlich zu dem Bekannten noch beifügen, dass ebenso wenig wie in alkoholischer die Bildung von Truxillsäure in Aether- und Aceton-Lösung stattfindet.

Beim Cumarin hingegen geht sowohl in Lösung (Alkohol, Paraldehyd, Benzol) als auch im festen Zustand die Bildung des sogenannten Hydrodicumarins²⁾ vor sich.

Bezüglich des Stilbens möchten wir hier noch kurz eines Versuches Erwähnung thun, der sich sozusagen wider unseren Willen, zufällig, vollzogen hat. Um nämlich zu untersuchen, ob das Stilben besser in festem Zustande als in Lösung der Polymerisirung unterliege, haben wir 5 g davon, fein gepulvert, in einer flachen Schale, die sich in einem Exsiccator befand, dem Lichte ausgesetzt. Während des Winters und Frühlings blieb das Product unverändert, nur hatte die obere Schicht eine geringe Gelbfärbung erlitten; nach Ablauf des Sommers hingegen, im Herbst, fanden wir das in der flachen Schale

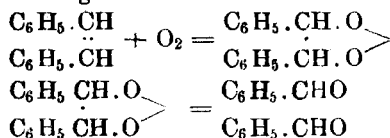
¹⁾ Diese Berichte 35, 4128 [1902].

²⁾ Beilstein, II, 2026 und Chem. Centralblatt 1890 I, 525.

befindliche, ursprünglich weisse Pulver in eine fast schwarze Masse verwandelt. Die Wände des ganzen Exsiccators, und vornehmlich die direct von der Sonne belichteten, zeigten sich mit einer Schicht von langen, weissen Nadeln bedeckt. Bei näherer Untersuchung der einzelnen Producte erwiesen sich die die Wände bedeckenden Krystalle als Benzoësäure, während der Schaleninhalt hauptsächlich aus unverändertem Stilben bestand. Ausser diesen beiden krystallinischen Producten war indessen sowohl in der Schale, als auch an den Wänden haftend, ein amorpher, harzartiger, in Aether fast ganz unlöslicher Körper vorhanden.

Nach den Engler'schen Untersuchungen¹⁾ über die Autooxydation ungesättigter Verbindungen in Gegenwart von Sauerstoff im Licht lässt sich der Vorgang unschwer erklären:

Da der Exsiccator nicht völlig schloss, hat eine Oxydation des Stilbens stattgefunden, vielleicht unter vorübergehender Bildung eines Peroxyds und darauffolgendem Zerfall in zwei Moleküle Benzaldehyd:



Letzterer seinerseits ist dann unter dem Einfluss des Lichtes theilweise verharzt, theilweise weiter zu Benzoësäure oxydirt worden.

Wir beabsichtigen nicht weiter, uns mit vorliegendem Versuch zu beschäftigen, um die schönen Untersuchungen Engler's nicht zu stören; es war unsere Absicht nur, kurz diese Beobachtung zu erwähnen, die, wie wir glauben, noch nicht beschrieben ist.

Wir haben ferner auch den Malein-Fumarsäure-Fall in den Kreis unserer Versuche eingezogen, und konnten feststellen, dass im Einklang mit den Beobachtungen von J. Wislicenus²⁾ das Licht den Uebergang der Maleinsäure in Fumarsäure bewirkt, und zwar auch ohne Gegenwart der von genanntem Forscher angewandten Katalysatoren, nämlich des Broms und des Jods. Die Verwandlung erfolgt sowohl in wässriger Lösung wie auch im festen Zustande, allerdings nur sehr langsam. Wir haben bei Anwendung von fester Maleinsäure nach einer fast 12-monatlichen Belichtung nur 12.5 pCt. Fumarsäure erhalten.

Als hierher gehörig mögen die folgenden Versuche über das Verhalten der Nitrobenzaloxime Platz finden.

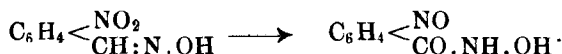
¹⁾ Diese Berichte 30, 1669 [1897]; 31, 3046, 3055 [1898]; 33, 1090, 1097, 1109 [1900]; 34, 2933 [1901]; 36, 2642 [1903].

²⁾ Diese Berichte 29, Ref. 1080 und Abhandlungen der kgl. sächsischen Akademie 1895, 489.

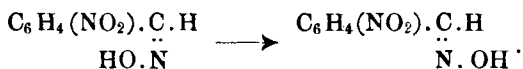
Nach unseren Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf *o*-Nitrobenzaldehyd beobachteten Fr. Sachs und R. Kempf¹⁾, dass das *o*-Nitrobenzilidenanilin im Lichte in *o*-Nitrosobenzanilid übergeht:



Es war nun möglich, dass das Oxim des *o*-Nitrobenzaldehyds eine gleiche Umwandlung erlitt unter Bildung von *o*-Nitrosobenzhydroxamsäure:



Das Licht bewirkt aber in diesem Falle eine ganz andere Reaction, an der die Nitrogruppe unbetheiligt ist. Es findet nur eine Isomerisation in der Weise statt, dass die labilere Form von niedrigerem in die stabilere von entsprechend höherem Schmelzpunkt übergeht. Aus dem sogenannten Antialdoxim entsteht das Synaldoxim. Da bei dieser Umlagerung die Nitrogruppe in keiner Weise direct betheiligt ist, so vollzieht sich die Reaction bei allen drei Isomeren und lässt sich in folgender Weise darstellen:



Wie man sieht, entspricht sie völlig der Umlagerung der Malein- in Fumar-Säure, der Angelica- in Tiglin-Säure, der Allozimmit- in Zimmt-Säure etc. oder im allgemeinen der maleinoiden in die fumaroide Form.

Diese unsere Versuche haben ein gewisses Interesse, denn sie bestätigen die stereochemische Theorie für die Isomerie der Oxime: wie im Malein-Fumarsäure-Fall handelt es sich auch bei den Oximen um stereoisomere Formen.

Mit weiteren Versuchen über das Verhalten der Oxime im Lichte sind wir augenblicklich noch beschäftigt, und wir hoffen, in nicht zu langer Zeit hierüber berichten zu können.

o-Nitrobenzaldoxim. Aus *o*-Nitrobenzaldehyd, nach den Angaben von Gabriel²⁾ dargestellt, wurde es in licht gelblichen Kry- stallen vom Schmp. 102—103° erhalten. Goldschmidt und Riet- schoten geben den Schmp. 96—97° an. 5 g dieses Körpers, in 100 ccm Benzol suspendirt, wurden dem Lichte vom 27./3.—16./4, ausgesetzt. Schon nach 2 Tagen geht der ungelöste Antheil in Lö- sung, und aus dieser gelben Lösung scheiden sich nach und nach ver-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2704 [1902].

²⁾ Diese Berichte 16, 520 [1883].

Ästelte, braune Nadeln ab, die von einer geringen Menge eines amorphen Pulvers begleitet sind. Nach beendeter Belichtung wird der feste Antheil (3.8 g) von der Lösung getrennt, und Ersterer aus Benzol rasch umkrystallisirt. So erhielten wir lauge, feine Blättchen, die bei 148—150° schmolzen und die Zusammensetzung der Muttersubstanz aufwiesen.

$C_7H_8N_2O_3$. Ber. C 50.60, H 3.61.

Gef. » 50.51. » 3.85.

Durch ein lang fortgesetztes Kochen mit Benzol werden sie in Letztere wieder übergeführt. Die Verbindung ist augenscheinlich das sogenannte *o*-Nitrobenzosynaldoxim von Goldschmidt und Riet-schoten¹⁾, erhalten nach der Beckmann'schen Methode aus dem Antioxim. Der niedrigere Schmelzpunkt, 136°, den diese beiden Forscher angeben, ist wohl darauf zurückzuführen, dass nach der Beckmann'schen Methode nur eine theilweise Umwandlung des Antioxims in das Synaldoxim statt hat, und in unserem Fall das aus der Benzol-lösung im Licht abgeschiedene Product augenscheinlich reiner war.

p-Nitrobenzaldoxim. Nach den Angaben von Gabriel²⁾ aus *p*-Nitrobenzaldehyd dargestellt, wurde es in gelblichen, bei 130° schmelzenden Nadeln erhalten. Nach Gabriel liegt der Schmelzpunkt bei 128.5—129°. Das vom 28./4.—1./5. belichtete Rohr enthielt 2 g Oxim und 40 ccm Benzol. Schon nach wenigen Stunden scheidet sich aus der Lösung ein stetig zunehmendes krystallinisches Pulver ab, während die in der ursprünglichen Lösung ungelöst gebliebenen Nadeln nach und nach verschwinden. Schliesslich wird das abgeschiedene, krystallinische, licht gelbe Pulver von der Lösung durch Filtration getrennt. Das erhaltene Rohproduct, das den Schmp. 168° hatte, wird aus Petroläther umkrystallisirt; hierbei werden licht gelb gefärbte, bei 174° schmelzende Täfelchen erhalten. Die einmal geschmolzenen Krystalle zeigen bei nochmaligem Schmelzen den Schmp. 128°. Das Product hat dieselbe Zusammensetzung wie die angewandte Muttersubstanz:

$C_7H_6N_2O_3$. Ber. C 50.60, H 3.61, N 16.86.

Gef. » 51.09, 51.01, » 3.92, 4.01, » 16.95.

und entspricht in allen Eigenschaften dem *p*-Nitrosynbenzaldoxim von Goldschmidt und Kjellin³⁾, für welches Behrend und König⁴⁾ den Schmp. 173—175° angeben. Also auch in diesem Fall, und zwar mit noch grösserer Schnelligkeit als bei dem *o*-Oxim, bewirkt das Licht den Uebergang aus der maleinöiden in die fumaröide Form.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2101 [1893].

²⁾ Beilstein, III. 49.

³⁾ Diese Berichte 24, 2550 [1891].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 263, 350.

m-Nitrobenzaloxim. Das angewandte Product war nach den Angaben von Gabriel¹⁾ dargestellt. Aus Wasser krystallisirt, schmolz es bei 121°; in der Literatur wird der Schmp. 118° angegeben. 2.5 g obigen Oxims, in 200 ccm Benzol suspendirt, wurden vom 28./4.—27./5. belichtet. Während dieser Zeit blieb der ungelöste Theil äusserlich unverändert; aus der Lösung schied sich nur eine geringe Menge von braunen, amorphen Flocken ab. Bei näherer Untersuchung des Rohrinhalts zeigte es sich, dass der ungelöst gebliebene Antheil bei 119°, und der durch Verdampfen der Lösung erhaltene bei 118° schmolz. Das zu diesem Versuch angewandte Oxim hatte also keine Veränderung erlitten.

Die Thatsache, dass das Licht hier ohne Wirkung war, schien uns so bemerkenswerth, dass wir diesen Fall eingehender verfolgten. Nach Goldschmidt²⁾ sollen die beiden Oxime des *m*-Nitrobenzaldehyds sehr nahe bei einander liegende Schmelzpunkte haben; das direct aus dem Aldehyd erhaltene soll bei 118+119°, das nach der Beckmann'schen Methode umgelagerte Oxim bei 116—118° schmelzen. Wir haben nun das aus dem Aldehyd dargestellte, bei 120° schmelzende Product nach der Beckmann'schen Methode umgelagert. Die aus Benzol rasch, ein Mal umkrystallisirten Krystalle wiesen den Schmelzpunkt 95—100° auf.

Als wir nun diese so schmelzende Substanz (2 g), in Benzol (30 ccm) suspendirt, dem Lichte vom 11.—26./5. aussetzten, erhielten wir sogleich ein Product, das den Schmp. 118—119° aufwies.

Auf Grund dieses Versuchs glauben wir, dass die Sache sich folgendermaassen verhält: Der aus dem *m*-Nitrobenzaldehyd direct erhaltene Körper stellt die stabilere, fumaröide Form, das Synaloxim, vom Schmp. 118—119°, bzw. 121°, je nach dem verschiedenen Grade der Reinheit dar; am Lichte verändert es sich nicht. Durch die Beckmann'sche Methode wird es zum Theil in die maleinöide Form, in das Antioxim, umgelagert, die in diesem Fall sehr unbeständig und noch nicht rein für sich dargestellt worden ist. Unser bei 95—100° schmelzendes Product enthielt von Letzterem augenscheinlich mehr als das entsprechende Goldschmidt'sche Präparat.

Im Lichte wandelt sich dieses Antioxim in das Synaloxim um, in gewisser Weise wie in den beiden vorher beschriebenen Fällen. Das bei 121° schmelzende Oxim des *m*-Nitrobenzaldehyds würde also die fumaröide Form, oder das Synaloxim, darstellen und nicht das andere Isomere, wie es bisher angenommen wurde³⁾. Diese Erklärung der Thatsachen wollen wir indessen durchaus noch nicht als definitiv

¹⁾ Beilstein, III. 47.

²⁾ Diese Berichte 23, 2170 [1890]. ³⁾ Beilstein 3, 47, 48.

hinstellen; um die Frage zu entscheiden, sind weitere Versuche nöthig, die nicht nur mit dem Oxim, sondern auch mit einigen Derivaten desselben anzustellen wären.

Wir wollen diese Gelegenheit noch benutzen, um einen Versuch, der in unserer letzten VI. Mittheilung beschrieben worden ist, richtig zu stellen. Auf Seite 1581 (diese Berichte 36) haben wir nämlich einen Versuch erwähnt, nach welchem eine alkoholische Opiansäurelösung im Licht in den entsprechenden Pseudoester sich verwandelt. Hr. Geheimrath Prof. Dr. C. Liebermann hat uns nun kurz darauf freundlichst aufmerksam gemacht, dass diese Esterbildung auch im Dunkeln erfolge, da, wie schon aus einer älteren Mittheilung von ihm und Kleemann¹⁾ hervorgeht, die Opiansäure äussert leicht in ihre Pseudoester übergeht. Nach einem Versuch, den er uns gütigst mitgetheilt hat, geht nach 10 tägigem Stehen einer Lösung von Opiansäure in Aethylalkohol beim Lichtabschluss die Säure vollständig in ihren Pseudoäthylester vom Schmp. 92^o über.

Zu unserer Entschuldigung wollen wir anführen, dass unser Versuch zu einem ganz anderen Zweck angestellt war, nämlich um zu sehen, ob nach dem Vorbilde der Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoësäure auch die Carboxylgruppe eine ähnliche Einwirkung auf die Aldehydgruppe durch das Licht ausüben könne. Als unsymmetrische Aldehydsäure hatten wir die Opiansäure dazu gewählt, und da wir bemerkten, dass das Ergebniss nicht das erwartete war, haben wir den üblichen Controllversuch im Dunkeln nicht ausgeführt und leider die für uns belanglose Beobachtung ohne weiteres veröffentlicht.

Die Sache verhält sich nun wirklich so, wie Hr. Liebermann angiebt, indem die Veresterung auch schon im Dunkeln erfolgt, jedoch mit geringerer Geschwindigkeit als im Licht.

Wir haben 2 Röhren mit Opiansäure und Alkohol beschickt und beide vom 24. Juni 10.30 Uhr vormittags bis zum 25. Juni 4 Uhr nachmittags dem directen Sonnenlicht ausgesetzt; das eine Rohr jedoch mit schwarzem Papier umwickelt. Das Ergebniss war nun Folgendes: Das belichtete Rohr enthielt eine farblose Lösung, das andere neben unveränderter, fester Opiansäure die Nadeln des Aethylesters.

Der Inhalt beider Röhren wurde getrennt mit kohlenurem Natrium versetzt und wiederholt ausgeäthert. Die entsprechenden Auszüge haben wir dann in vacuo bis zum constanten Gewicht getrocknet. Wir erhielten aus:

¹⁾ Diese Berichte 20, 881 [1887].

1.32 g Opiansäure im Licht:	0.8088 g Pseudoester, entsprechend	} angewandter Opian-säure.
54 pCt.		
1.52 g Opiansäure im Dunkeln:	0.4260 g » »	}
24.8 pCt.		

Man kann demnach auch in diesem Fall von einer Beschleunigung einer allerdings auch im Dunkeln erfolgenden Reaction durch das Licht sprechen.

Bologna, 30. November 1903.

720. J. W. Brühl: Neuere Versuche über Camphocarbonsäure¹⁾.

[VIII. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. December 1903.)

Inhalt: I. Benzoylirung des camphocarbonsauren Methyls; 1. Mittels Natriumstaub und Benzoylchlorid, 2. Nach Schotten-Baumann, in wässriger Emulsion und in Acetonlösung, 3. Nach der Pyridinmethode. II. Benzoylirung des jod- resp. brom-camphocarbonsauren Methyls; 1. Mittels Natriumstaub und Benzoylchlorid, 2. Mittels Magnesium und Benzoylchlorid (Benzoylcampher). III. Acetylirung des brom- resp. jod-camphocarbonsauren Methyls; 1. Mittels Magnesium nach Grignard (Acetylcampher), 2. Nach der Zinkmethode. IV. Versuche zur Acylirung der freien Camphocarbonsäure. V. Versuche zur Carboxylirung von Jodformylcampher. VI. Carboxylirung von Dibrom- und Dijod-Campher; neue Synthesen der Camphocarbonsäure. VII. Nachtrag: Verhalten des Aethylacetessigesters gegen Alkalien und Vergleichung mit Camphocarbonsäuremethylester. VIII. Rückblick.

Es mag hier zunächst daran erinnert werden, dass bei den bisherigen Umsetzungen der Camphocarbonsäureester resp. ihrer Natriumverbindungen mit Chloriden von Carbonsäuren das Acyl in allen Fällen an den Sauerstoff des enolisirten Campherradicales gebunden wurde, und dass es unter keinen, mannigfach variirten Umständen gelingen wollte, das am Kohlenstoff acylirte Derivat der Ketoform zu erhalten²⁾. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid war dagegen der organische Sulfonsäurerest überhaupt nicht in die Camphergruppe eingetreten, sondern hatte sich mit dem Natrium zu benzolsulfinsaurem Salz vereinigt, während das Chlor sich mit dem Kohlenstoff verbunden und ortho-Chlorcamphocarbonsäureester gebildet hatte³⁾. In meiner letzten Mittheilung habe ich dann gezeigt, dass die Tendenz zur

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 24, 3382, 3708 [1891]; 26, 290 [1893]; 35, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902]; 36, 668, 1305, 1722 [1903].

²⁾ loc. cit. 35, 4030 [1902].

³⁾ a. a. O. 35, 4113.