

Auf den (polierten) Kupferblechen trat, außer Korrosion, nur ein so leichter, grauweißer Anflug ein, daß die Kupferfarbe kaum beeinflußt wurde. Platin wurde absolut nicht verändert, obgleich es ebenfalls intensive Wirkung zeigte.

Beziehungen zum Tellur konnten auch diesmal nicht aufgefunden werden.

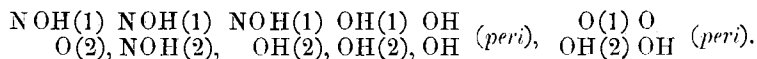
Helium in 2 Jahre alten, mit Polonium beschickten Vakuumröhren nachzuweisen, gelang nicht.

199. A. Werner: Zur Theorie der Beizenfarbstoffe.

(Experiment. z. T. gemeinschaftlich mit E. Thomann.)

(Eingegangen am 11. März 1908, mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Über die Bedingungen, die an die Konstitution eines Stoffes zu stellen sind, wenn ihm die Eigenschaft zukommen soll, mit Metalloxyden beständige, auf der Faser haftende, salzartige Verbindungen zu bilden, d. h. beizenziehend zu sein, sind verschiedene Regeln aufgestellt worden, die bis jetzt noch in keinen theoretischen Zusammenhang gebracht werden konnten. Die erste Regel dieser Art ist von C. Liebermann und St. v. Kostanecki¹⁾ formuliert worden und bezieht sich auf die Konstitution der beizenziehenden Oxyanthrachinone. Die Regel sagt aus, daß nur diejenigen Oxyanthrachinone Beizenfarbstoffe sind, welche zwei orthoständige Hydroxylgruppen enthalten. Es ist ferner das Verdienst von v. Kostanecki²⁾ gezeigt zu haben, daß auch Kombinationen anderer Atomgruppen beizenziehende Eigenschaften vermitteln. Für diese Kombinationen hat er die Bezeichnung »tinkto gene Gruppen« eingeführt und die folgenden als solche erkannt:



Ferner haben R. Möhlau und F. Steimig³⁾ für hydroxylhaltige beizenziehende Farbstoffe folgende allgemeine Regel aufgestellt: Wenn in einer hydroxylierten, aromatischen Verbindung eine Hydroxylgruppe in benachbarter (*o*- oder *peri*-Stellung) zum Chromophor sich befindet, so ist die Verbindung ein Beizenfarbstoff. Außerdem hat man erkannt, daß auch Farbstoffe mit *o*-Stellung von Hydroxyl und Carboxyl, und in

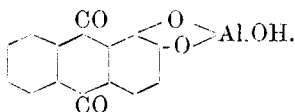
¹⁾ Ann. d. Chem. **210**, 245 [1887].

²⁾ Diese Berichte **20**, 3146 [1887]; **22**, 1347 [1889].

³⁾ Ztschr. f. Farben und Textilchem. **3**, 358 [1904].

der Anthrachinongruppe solche mit α -ständigen Amido- oder substituierten Amidogruppen beizenziehend sind.

Eine theoretische Deutung dieser Regeln ist für den Fall der Dioxyanthrachinone von C. Liebermann versucht worden, der die Beständigkeit der Alizarinlacke auf eine ringförmige Konstitution derselben zurückzuführen suchte und deshalb dem Aluminiumlack folgende Konstitutionsformel zuerteilte:



Es ist aber zu bemerken, daß diese Vorstellung, die seither erkannte Bedeutung der Nachbarstellung des einen Hydroxyls zur Carbonylgruppe unberücksichtigt läßt und deshalb keinen vollkommen befriedigenden Ausdruck für die experimentellen Ergebnisse liefert.

In neuerer Zeit hat L. Tschugaeff¹⁾ darauf hingewiesen, daß die beizenziehenden Eigenschaften der Isonitrosoketone möglicherweise auf die Bildung cyclischer, salzartiger Verbindungen zurückzuführen sind. Er äußert sich folgendermaßen: »In offenbarem Zusammenhang mit der eben entwickelten Formulierung der Oximidoketonkomplexe,

z. B. $\text{Me} \begin{cases} \text{NO} = \text{CR} \\ \text{---O} = \text{CR} \end{cases}$, scheint auch die bekannte v. Kostaneckische

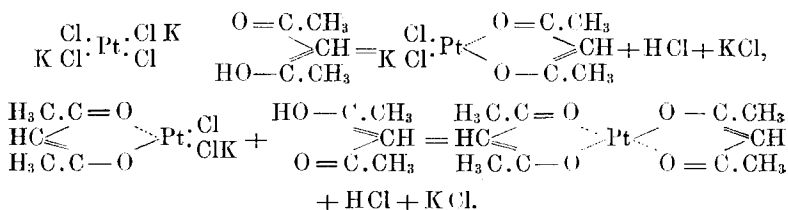
Regel zu stehen, nach welcher nur diejenigen Nitrosophenole zur Lackbildung befähigt sind, welche die beiden Atomgruppen $\text{C}=\text{N.OH}$ und $\text{C}=\text{O}$ in Orthostelle enthalten. Nach der hier vertretenen Ansicht wären Lacke Komplexverbindungen von cyclischer Struktur, deren Beständigkeitsgrad wenigstens zum Teil, mit dem Vorhandensein der fünfgliedrigen Ringe im Molekül in Beziehung steht.«

Das Mitgeteilte zeigt, daß es bis jetzt an einer allgemeineren Theorie der beizenziehenden Farbstoffe fehlt. Zu einer solchen Theorie bin ich nun schon vor längerer Zeit gelangt, und ich habe mich bemüht, sie durch zweckentsprechende Versuche zu stützen, was durch die Freundlichkeit von Hrn. A. Scheurer, der mir von seinen, mit den verschiedensten Metalloxyden gebeizten Baumwollstoffen zur Verfügung stellte, wesentlich erleichtert wurde. Ich möchte ihm dafür meinen besten Dank aussprechen.

Der Ausgangspunkt der neuen Theorie findet sich in den Untersuchungen über die nach dem Vorschlag von H. Ley als »innere Komplexsalze« bezeichneten Verbindungen. Die ersten Beispiele solcher Verbindungen habe ich vor einigen Jahren in den Platin-acetyl-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **75**, 88 [1907].

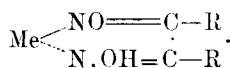
acetonaten¹⁾ aufgefunden, deren Bildung erkennen ließ, daß Acetylaceton bei der Einwirkung auf Kaliumplatinchlorür nicht nur das durch Hauptvalenzen gebundene Chlor, sondern auch die koordinativ gebundenen Chlorkaliumgruppen ersetzt:



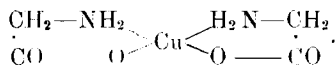
Diese aus der Bildungsweise abgeleitete Auffassung der Konstitution der Platinacetylacetonate erklärt ihr Verhalten in bester Weise und stimmt sehr gut mit der großen Beständigkeit der z. T. ohne Zersetzung flüchtigen Acetylacetonate von Aluminium, Chrom, Eisen und von dreiwertigem Kobalt überein.

Durch die schönen Arbeiten von W. Dilthey²⁾ und seinen Mitarbeitern hat diese konstitutionelle Auffassung der Metallacetylacetonate eine breite, experimentelle Basis erhalten.

Die Untersuchungen von L. Tschugaeff haben dann gezeigt, daß die α -Dioxime, welche die Fähigkeit haben, als einwertige Gruppe: $\text{R}-\text{C}=\text{N} \cdot \text{O}$, in die Metallammoniake einzutreten, immer zwei Moleküle Ammoniak ersetzen, d. h. zwei Koordinationsstellen besetzen, so daß die entstehenden Verbindungen cyclische Konstitution besitzen müssen:



Recht interessante innere Komplexsalze sind ferner durch die Arbeiten von G. Bruni³⁾ und von H. Ley⁴⁾ und ihren Mitarbeitern konstitutionell erkannt worden, nämlich das Glykokollkupfer und ähnliche Verbindungen, deren Konstitution analog der bestehenden des Glykokollkupfers zu formulieren ist:



Noch zahlreiche andere innere Komplexsalze sind bekannt; die hier erwähnten genügen jedoch, um das Charakteristische in der Kon-

¹⁾ Diese Berichte **24**, 2586 [1901]. ²⁾ Ann d. Chem. **344**, 300 [1905].

³⁾ Atti R. Ac. Linc. Roma [5] **13** 26 [1904].

⁴⁾ H. Ley u. P. Krafft, diese Berichte **40**, 697 [1907].

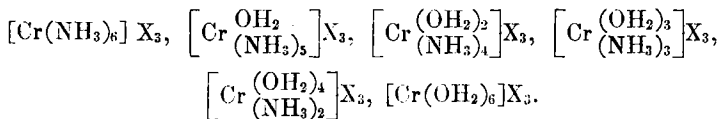
stitution dieser Verbindungen hervorzubeben, nämlich die gleichzeitige Bindung der Metallatome durch Haupt- und Nebervalenzen und die dadurch bedingte cyclische Konstitution dieser Verbindungen. Die inneren Komplexsalze zeigen eine Reihe interessanter Eigenschaften, durch die sie sich von den meisten einfachen Salzen unterscheiden und von denen die folgenden für unsere Betrachtungen wichtig sind.

a) Die inneren Komplexsalze zeichnen sich durch große Beständigkeit aus.

Dies zeigt sich in besonderem Maße in der schon erwähnten Eigenschaft einiger Acetylacetonate dreiwertiger Elemente, ohne Zersetzung flüchtig zu sein, und ebenso darin, daß, wie L. Tschugaeff gefunden hat, die Nickel- und Platoverbindungen von α -Dioximen im Vakuum flüchtig sind. Außerdem sind in den meisten dieser inneren Komplexsalze die Metalle durch ihre gewöhnlichen analytischen Reaktionen direkt nicht nachweisbar. Für das Glykokollkupfer ist dies schon lange bekannt, und die Arbeiten von G. Bruni und H. Ley haben gezeigt, daß dies auch für zahlreiche andere, ähnlich konstituierte Salze der Fall ist. Dieses eigentümliche Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß infolge der Nebervalenzbindung die elektrolytische Dissoziation der Metallatome verhindert wird.

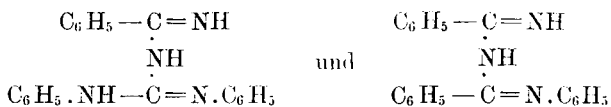
b) Die inneren Komplexsalze zeigen je nach der Natur der koordinativ geketteten Gruppen verschiedene Farbe.

Die Chemie der Koordinationsverbindungen zeigt, daß die Farbe der Metallsalze in hohem Maße von der Natur der durch Nebervalenzen an die Metallatome gebundenen Gruppen abhängig ist. Dies ergibt sich z. B. schon aus einem Vergleich der Salze folgender Übergangsreihe:



Während die Salze der Hexamminreihe gelb, diejenigen der Aquopentamminreihe orange sind, zeigen die wasserreicheren resp. ammoniakärmeren Verbindungen rote Farbe, die mit zunehmender Zahl der Wassermoleküle immer bläulichiger wird, und die Hexaquoosalze sind rein violett. Dagegen sind die Hexabarnstoffsalze: $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6] \text{X}_3$, intensiv grün. Die wasserhaltigen Ferrosalze: $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6] \text{X}_2$ sind blaßgrün, die Dipyridylferrosalze: $[\text{Fe}(\text{Dip.})_3] \text{X}_2$ intensiv rot. Die wasserhaltigen Kupfersalze des Succinimids sind blau, die ammoniak- und aninhaltenen rot bis braunrot, worauf schon H. Ley aufmerksam gemacht hat. Was für die gewöhnlichen Koordinationsverbindungen gilt, tritt in gleicher Weise auch bei den

inneren Komplexsalzen auf. So entspricht das Glykokollkupfer in seiner Farbe den Kupferammoniumsalsen, und die von H. Ley dargestellten inneren Komplexsalze von:



zeigen folgende Farben:

Cu: gelbbraun,	Cu: braun,
Ni: fleischfarben,	Ni: gelb,
Co: tiefgelb,	Co: gelb.

Auch die Dioximsalze von L. Tschugaeff zeigen die verschiedensten Farbenabstufungen.

Hieraus ist ersichtlich, daß durch Veränderungen in der Zusammensetzung der koordinativ geketteten Atomgruppen die Farbe der gebildeten Komplexsalze in verschiedenster Weise nuanciert werden kann.

c) Die inneren Komplexsalze sind häufig durch Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

Für den Beweis dieses Satzes braucht nur darauf hingewiesen zu werden, daß die Metallacetylacetonate in Wasser unlöslich sind, ferner auf die Tatsache, daß die analytischen Bestimmungsmethoden des Kobalts mit Nitroso- β -naphthol und des Nickels mit Dimethylglyoxim nach L. Tschugaeff oder mit Dicyandiamidin nach H. Großmann¹⁾ auf der Bildung solcher unlöslicher oder sehr schwer löslicher innerer Komplexsalze beruhen.

Die im Vorangehenden zusammengestellten Eigenschaften der inneren Metallkomplexsalze stimmen so vollständig mit den wichtigsten Eigenschaften der Farblacke überein, daß die beizenziehenden Eigenschaften chemischer Stoffe, wenn nicht in allen, so doch in sehr vielen Fällen auf der Bildung solcher innerer Metallkomplexsalze beruhen konnten. Um die Richtigkeit dieser Auffassung experimentell nachzuweisen, mußte man deshalb organische Verbindungen, welche innere Metallkomplexsalze bilden, auf ihre beizenziehenden Eigenschaften untersuchen.

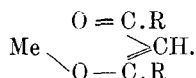
Diesen Weg habe ich eingeschlagen, und zwar wurden die Färberversuche mit den mit konzentrierten Beizen versehenen Baumwollstreifen von A. Scheurer durchgeführt, weil fast sämtliche untersuchten Ver-

¹⁾ Chem.-Ztg. **31**, 535 [1907].

bindungen an sich farblos waren und deshalb keine so intensiven Färbungen geben konnten wie Farbstoffe. Zunächst wurden einige β -Diketone auf ihre beizenziehenden Eigenschaften untersucht, nämlich die folgenden¹⁾:

Benzoylacetone,
Dibenzoylmethan,
Anisoylbenezoylmethan.

Die Erwartung, daß diese Verbindungen beizenziehende Eigenschaften haben würden, hat sich vollkommen bestätigt. Am kräftigsten ziehen die drei β -Diketone auf Eisenoxydbeize, die sie in schönen orangegelben Tönen anfärben. Ferner ziehen Dibenzoylmethan und Anisoylbenezoylmethan sehr gut mit reingelber Farbe auf Uranbeize. Die Metallkomplexsalze, die sich aus den Diketonen bilden, sind konstitutionell im Sinne folgenden allgemeinen Schemas aufzufassen:



Um diese Formel noch besser zu stützen, habe ich noch eine Verbindung untersucht, bei der die tautomere Atomgruppierung der β -

Diketone: $\begin{array}{c} \text{O} = \text{C} \cdot \text{R} \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{>} \\ \text{>} \end{array} \text{CH}$, als solche beständig ist, und von der bekannt

ist, daß sie innere Komplexsalze zu bilden vermag, nämlich den

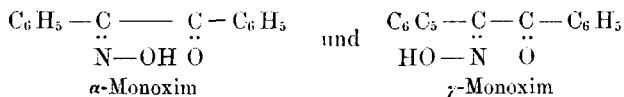
Oxymethylen-campher: $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C} = \text{C} \\ \text{C} = \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$. Es hat sich dabei

ergeben, daß der Oxymethylen-campher ausgeprägte beizenziehende Eigenschaften besitzt, und zwar zieht er besonders stark auf Eisenbeize, die er mit kräftigen violetten Tönen anfärbt. Ferner zieht er kräftig auf Uranbeize mit orangegelber Farbe. Kupfer wird schwach, mit blaßgrüner Farbe angefärbt.

Den Verbindungen mit der tinktogenen Gruppe: $\text{HO}-\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-$, analog gebaut sind die α -Isonitroso-ketone: $\text{HO}-\text{N}=\text{CR}-\text{CO}-$, für die schon v. Kostanecki die beizenziehenden Eigenschaften erkannt und L. Tschugaeff angenommen hat, daß zwischen ihrer Fähigkeit, ringgeschlossene Komplexsalze zu bilden und ihren beizenziehenden Eigenschaften Beziehungen bestehen. Ich habe einen Versuch ausgeführt, der diese Beziehungen klar hervortreten läßt und für die Konstitution der Lacke der α -Nitrosoketone von Bedeutung ist. Ich habe nämlich

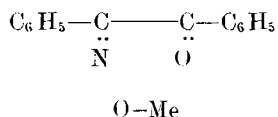
¹⁾ Bei den Färbeversuchen wurden die Verbindungen in Wasser aufgeschlämmt und durch Zusatz von etwas Alkohol und durch Erhitzen zum Kochen teilweise in Lösung gebracht.

die beiden stereoisomeren Benzil-monoxime, die folgenden Formeln entsprechen:



auf ihre beizenziehenden Eigenschaften untersucht.

Dabei hat sich gezeigt, daß das α -Benzilmonoxim beizenziehend ist, das γ -Oxim dagegen nicht. Das α -Benzilmonoxim zieht kräftig auf Kobaltbeize mit orangegelber Farbe und auf Kupferbeize mit satter grüner Farbe, während das γ -Monoxim keine Beize anfärbt. Dieses Resultat zeigt, daß das Oxim, dessen Stereoformel die Bildung eines inneren Komplexsalzes erwarten läßt:

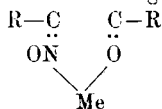


beizenziehende Eigenschaften hat, das isomere Oxim dagegen, bei dem die Stereoformel einen Ringschluß ausschließt, nicht beizenziehend ist¹⁾. Auch Isonitroso-acetophenon zieht auf Kobalt- und Kupferbeize; Isonitroso-campher färbt dagegen keine Beize an.

Von den α -Dioximen hat L. Tschugaeff gezeigt, daß sie zur Bildung von inneren Metallkomplexsalzen sehr befähigt sind. Daß einzelne dieser Verbindungen auch beizenziehend sind, hat schon v. Kostanecki für α -Benzildioxim nachgewiesen, welches im Gegensatz zu β -Benzildioxim mit bräunlichroter Farbe auf Nickelbeize zieht. Auch hier zeigt sich somit der Einfluß der Konfiguration auf die beizenziehenden Eigenschaften.

Ich habe noch einige Dioxime der Fettreihe auf ihren beizenziehenden Charakter untersucht und gefunden, daß Dimethylglyoxim mit schöner roter Farbe, Methyläthylglyoxim mit orangegelber Farbe auf Nickel zieht.

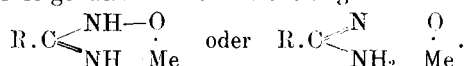
¹⁾ Das verschiedene Verhalten der beiden Benzilmonoxime führt zum Schluß, daß den α -Isonitroketonlacken die oben aufgestellte Konstitutionsformel mit einem Sechsring zukommt, und nicht, wie L. Tschugaeff angenommen hat, eine Formel mit einem Fünfring:



H. Ley hat gefunden, daß eine ganze Reihe von Verbindungen, welche die Atomgruppierung $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \end{array}$ enthalten, innere Komplexsalze bilden, und deshalb konnten auch die Amidoxime: $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$, hierzu befähigt sein.

Der Versuch hat in der Tat ergeben, daß Benzenylamidoxim und seine Homologen auf Kupferbeize mit braungrünen Tönen ziehen. Untersucht wurden Benzenylamidoxim, *p*-Tolonylamidoxim, *o*-Tolonylamidoxim, welche alle drei auf Kupferbeize gleiche Farbtöne erzeugen. Viel intensiver beizenziehend ist das Oxalendiamidoxim, welches auf Eisenbeize mit intensiv brauner, auf Wismuthbeize mit schwacher, gelblichbrauner, auf Kupferbeize mit grünlichgrauer, auf Chrombeize mit graugrüner, auf Nickelbeize mit schwacher, grauer und auf Kobaltbeize mit intensiver, bräunlichschwarzer Farbe zieht.

Die Konstitution der Komplexsalze der Amidoxime ist jedenfalls durch eine der folgenden Formeln wiederzugeben:



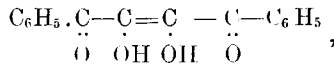
Da die Hydroxamsäuren den Amidoximen analog konstituiert sind, so durfte man erwarten, daß auch sie zur Bildung von Komplexsalzen befähigt und deshalb beizenziehend sein würden. Auch diese Folgerung hat der Versuch bestätigt.

Benzhydroxamsäure und ihre Homologen erzeugen auf Eisenbeize rötlichbraune, auf Uranbeize fleischfarbene Töne; *m*-Nitrobenzhydroxamsäure zieht außerdem auf Kupferbeize mit intensiv grüner Farbe. Bedeutend verstärkt werden die beizenziehenden Eigenschaften der Hydroxamsäuren, wenn ihr acider Charakter gestärkt wird. So zeigt z. B. die *p*-Nitrobenzhydroxamsäure viel ausgeprägtere tinktogene Eigenschaften. Sie zieht auf Eisen-, Wismut-, Kupfer-, Uran-, Aluminium-, Yttrium-, Zirkon-, Thor- und Cerbeize. Die Farbtöne auf Eisen-, Kupfer- und Uranbeize entsprechen den durch *m*-Nitrobenzhydroxamsäure erzeugten; auf Wismutbeize entsteht ein bräunliches Gelb. Aluminiumbeize wird schwach gelb, Yttrium-, Zirkonium- und Thoriumbeize werden intensiv rein gelb angefärbt. Den inneren Komplexsalzen der Hydroxamsäuregruppe ist jedenfalls folgende Formel zuzuerteilen: $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} - \overset{\cdot}{\text{O}} \\ \text{O} - \overset{\cdot}{\text{Me}} \end{array}$. Durch Ersatz des Stickstoffs in der

Hydroxamsäuregruppe durch Kohlenstoff gelangt man zu der für die beizenziehenden Flavonole charakteristischen Atomgruppierung:

$\cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH} - \text{OH} \\ \text{O} \end{array}$, deren Bau sofort erkennen läßt, daß sie sich zur Bildung innerer Komplexsalze eignen wird. Um festzustellen, ob dies

auch der Fall ist, wenn sich diese Gruppe in einer offenen Kette befindet, habe ich das Benzoin des Phenylglyoxals, das konstitutionell folgendermaßen geschrieben werden kann,

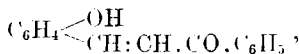


und welches eine schwach gelbe Farbe besitzt, auf seine beizenziehenden Eigenschaften untersucht. Es hat sich dabei ergeben, daß diese Verbindung ein ausgeprägter Beizenfarbstoff ist. Das Phenylglyoxalbenzoin zieht auf Eisen, Blei-, Wismut-, Cadmium-, Zink-, Kupfer-, Uran-, Nickel-, Kobalt-, Aluminium-, Yttrium-, Zirkon-, Thor- und Cerbeize. Über die Farbe der Lacke orientiert folgende Zusammenstellung:

Fe schwarzbraun,	Ni blaßrosa,
Pb blaßorange,	Co blaßrosa,
Bi bräunlichgelb,	Al schwach gelb,
Cd blaßfleischfarbig,	Y intensiv leuchtend orange,
Zn fleischfarbig,	Zr blaßgelb,
Cu kanariengelb,	Th blaßgelb,
Ur ziegelrot,	Ce matt ziegelrot.

Nach den mitgeteilten Versuchsergebnissen kann es nicht mehr zweifelhaft sein, daß die Eigenschaft chemischer Verbindungen, auf Beizen zu ziehen, von der Eigenschaft derselben, innere Metallkomplexsalze zu bilden, abhängt. Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann. Da hierbei ein Ringschluß stattfindet, und zahlreiche Untersuchungen gezeigt haben, daß für den Ringschluß bei Koordinationsverbindungen dieselben Gesetzmäßigkeiten gelten wie für den Ringschluß bei reinen Valenzverbindungen, so werden sich hauptsächlich diejenigen Stoffe als beizenziehend erweisen, bei denen die Bildung innerer Komplexsalze zu fünf- oder sechsgliedrigen Ringen führt. Als Beweis hierfür kann fast das gesamte experimentelle Material über die Beizenfarbstoffe dienen.

Andererseits zeigt sich, daß gerade dann, wenn nach bestimmten der aufgestellten Regeln Beizenfarbstoffe zu erwarten wären, eine innere Komplexsalzbildung aber unwahrscheinlich ist, die beizenziehenden Eigenschaften fehlen. Dies trifft z. B. für das *o*-Oxybenzalacetophenon zu:



welches nicht beizenziehend ist. Ein inneres Komplexsalz mit der Carbonylgruppe würde nämlich die Bildung eines achtgliedrigen Ringes erfordern, wozu keine Neigung vorhanden ist, und den Äthylenkohlenstoffatomen, die durch koordinative Bindung des Metalls fünf- oder sechsgliedrige Ringe geben würden, kommt bekanntlich nur ganz ausnahmsweise die Fähigkeit zu, sich an der Bildung von Koordinationsbindungen zu beteiligen.

Ich glaube, durch das Mitgeteilte dargetan zu haben, daß die Auffassung der Lacke als innere Komplexsalze, deren Konstitution auf dem Boden der Koordinationslehre zu erklären ist, eine umfassende und den Tatsachen angepaßte allgemeine Theorie der Beizenfarbstoffe ergibt.

Zürich, Universitätslaboratorium, März 1908.

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

[XII. Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. März 1908; mitgeteilt in der Sitzung am 9. März von Hrn. C. Mannich.)

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ über die hydrolysierende Wirkung des Lichts zeigten wir, daß dieser Prozeß nicht nur auf die Ketone mit offener Kette, sondern auch auf die cyclischen Ketone sich erstreckte, und wiesen auf unsere Absicht hin, die Hauptvertreter dieser Klasse einem eingehenden Studium unterwerfen zu wollen.

Zu den einfachsten cyclischen Ketonen gehören nun die Cyclohexanone, die jetzt dank dem von P. Sabatier entdeckten eleganten Reduktionsprozesse, im Handel vorkommen. Wir haben nun das Verhalten des Cyclohexanons selbst, sowie der drei isomeren Methylcyclohexanone, eingehender untersucht und gefunden, daß in allen diesen Fällen, mehr oder weniger leicht, die Hydrolyse in ähnlicher Weise wie beim Menthon statt hat. Es bildet sich immer durch Öffnung des Ringes eine Säure der Fettreihe $C_nH_{2n}O_2$, und daneben ein ungesättigter Aldehyd $C_nH_{2n-2}O$, der eine der ersteren entsprechende Konstitution aufweist.

Hydrolyse des Cyclohexanons.

Bei unseren ersten Versuchen, auf die wir weiter unten kurz zurückkommen werden, verwandten wir eine verdünnt, alkoholische

¹⁾ Diese Berichte 40, 2419 [1907].