

**242. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen. XVIII.**

(Eingegangen am 9. Mai 1910.)

Auch in dieser Mitteilung, ebenso wie in unserer 16.¹⁾, handelt es sich um Versuche, die wir schon vor vielen Jahren begonnen und jetzt wieder von neuem aufgenommen haben. Schon in unserer ersten Mitteilung²⁾ wiesen wir seinerzeit darauf hin, daß das Benzophenon, ebenso wie das Chinon, ein Körper ist, der unter der Einwirkung des Lichts mit der größten Leichtigkeit einem Reduktionsprozeß unterliegt, und daß nicht nur Alkohol, sondern viele andere organische Substanzen es in Benzopinakon verwandeln. Später, in unserer 6. Mitteilung³⁾, haben wir die Versuche wieder aufgenommen und sie auf Kohlenwasserstoffe ausgedehnt; wir fanden, daß mit Cymol das Benzophenon gleichfalls in Benzopinakon übergeht, bemerkten aber, daß, um die Umwandlung, die das Cymol dabei erleidet, festzustellen, der Versuch mit einer größeren Menge von Material ausgeführt werden müßte. In der jüngsten Zeit nun hat sich mit diesen Versuchen auch Hr. Paternò beschäftigt: wir stellen im Folgenden seine Resultate vergleichsweise mit den unserigen zusammen.

Benzophenon und Cymol.

Eine Lösung von 50 g Benzophenon in 50 g *p*-Cymol wurde während der Sommer- und Herbstmonate belichtet. Nach dieser Zeit findet sich das Rohr voll von Krystallen. Diese bestehen aus Benzopinakon und wiegen nach dem Absaugen und Waschen mit Petroläther 33 g. Das Filtrat, etwas zähflüssig, wurde mit Wasserdampf destilliert. Anfangs geht ein Öl über, das hauptsächlich aus Cymol besteht, dann kommen ölige Tropfen, die im Kühlrohr schon zu erstarren beginnen. Auf dem Filter gesammelt, vom anhaftenden Öl durch Liegen auf einer Tonplatte befreit und dann aus Alkohol umkrystallisiert, stellt der Körper bei 159⁰ schmelzende, breite Blätter dar von der Zusammensetzung C₂₀H₂₆.

C₂₀H₂₆. Ber. C 90.22, H 9.77.

Gef. » 90.26, » 10.02.

Die Formel stimmt mit der für ein Bicymyl berechneten überein. Cannizzaro und Rossi⁴⁾ erhielten ein solches aus dem Cuminalkohol; da aber die Schmelzpunktsangabe fehlt, können wir nicht sagen, ob dasselbe identisch mit unserem ist.

¹⁾ Diese Berichte **43**, 945 [1910]. — XVII. Mitteil. vgl. S. 1340 dieses Heftes.

²⁾ Diese Berichte **34**, 1537 [1901]. ³⁾ Diese Berichte **36**, 1578 [1903].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **121**, 251.

Der größte Teil dieses Kohlenwasserstoffs findet sich jedoch nur in dem sehr zäh-barzigen Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf. Destilliert man ihn nämlich im Vakuum, so geht unter 12 mm Druck anfangs um 173° ein Öl über, dann aber ein Anteil, der nach kurzer Zeit erstarrt. Vom anhaftenden dicken Öl befreit und aus Alkohol umkrystallisiert, erweist sich der Körper in allem identisch mit dem oben beschriebenen.

Aus dem öligen Destillat war es uns nicht möglich, andere Körper außer Benzophenon, das mittels der Semicarbazonverbindung abgetrennt wurde, zu isolieren. Hr. Paternò, der unseren alten Versuch wiederholte¹⁾, hat das Auftreten des Kohlenwasserstoffs nicht beobachtet; da er aber beabsichtigt, auf diesen Versuch nochmals zurückzukommen, überlassen wir ihm gern das weitere Studium der bei dieser Reaktion auftretenden Produkte.

Vorläufig steht also nur fest, daß das Cymol unter dem Einfluß des Lichts das Benzophenon zum Teil in Benzopinakon reduziert, indem es selber in Bicymyl sich verwandelt.

Benzophenon und Toluol.

Das während der Sommer- und Herbstmonate belichtete Gemisch bestand aus 30 g Benzophenon und 45 g Toluol. Die abgeschiedenen Krystalle von Benzopinakon, die abgesaugt und mit Petroläther nachgewaschen worden waren, betragen der Menge nach 15 g. Das Filtrat wurde mit Wasserdampf destilliert. Es geht zuerst ein Öl über, das hauptsächlich aus Toluol besteht; dann erscheinen in geringer Menge ölige Tropfen, die im Kühlrohr schon krystallinisch erstarren. Auf dem Filter gesammelt und vom anhaftenden Öl durch Streichen auf Tonplatten befreit, stellten sie eine feste, krystallinische Masse dar, die bei ungefähr 28° schmolz; sie enthielt jedoch Benzophenon, das bei der Destillation mit übergegangen war. Um dies zu entfernen, haben wir es in die Semicarbazonverbindung verwandelt. Wir behandelten zu diesem Zweck die Masse in essigsaurer Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und essigsauerm Natrium. Als wir das Reaktionsprodukt in Wasser gossen, schied sich anfangs eine ölige Masse ab, die aber nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Im Vakuum getrocknet und dann wiederholt kalt mit Äther ausgezogen, blieb ein sandiges, weißes Pulver zurück, das als Semicarbazon des Benzophenons vom Schmp. 168° erkannt wurde. Die ätherische Lösung hingegen hinterließ einen Rückstand, der aus Alkohol einige Mal krystallisiert, in großen, einige Zentimeter langen, glänzenden, bei 52° schmelzenden Krystallen erhalten wurde. Diese hatten die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$.

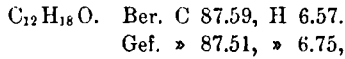
$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.06, » 8.11.

¹⁾ Paternò und Chieffi, Gazz. chim. Ital. **39**, II, 429.

Dieser Kohlenwasserstoff ist augenscheinlich identisch mit dem von Cannizzaro und Rossi¹⁾ beschriebenen Dibenzyl, für welches die beiden Forscher den Schmp. 51.5—52.5° angeben.

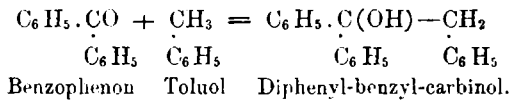
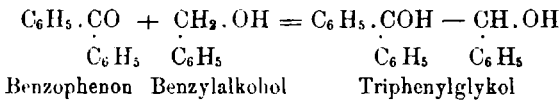
Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf stellt eine dicke, zähe, harzige Masse dar. Man nimmt mit Äther auf, verdunstet und erhält so einen Rückstand, der nach längerem Stehen, namentlich nach zeitweiliger Zugabe von einigen Tropfen Methylalkohol, nach und nach zu krystallisieren beginnt. Als die Masse nahezu fest geworden war, wurde sie zunächst in der Kälte mit niedrig siedendem Petroläther, der einen harzigen Anteil löste, behandelt. Der darin unlösliche Anteil, ein weißes Pulver, wurde seinerseits aus siedendem Petroläther wiederholt umkrystallisiert. So erhielten wir schließlich zu Rosetten vereinigte Prismen, die bei 88—89° schmolzen und unter 11 mm Druck bei 222° siedeten.

Sie stellten das Diphenyl-benzyl-carbinol²⁾ dar,



das von Paternò³⁾ schon aufgefunden war (Schmp. 79—82°).

Wie man sieht, entspricht die Einwirkung des Toluols auf das Benzophenon jener des Benzylalkohols, wie wir dies in unserer 6. Mitteilung⁴⁾ beschreiben. Auch in diesem Falle wird das Benzophenon teilweise zu Benzopinakon reduziert, gleichzeitig entsteht aber ein Additionsprodukt: das Triphenylglykol von Gardeur.



Diesem Typus gehören nun auch die anderen, von Paternò untersuchten Reaktionen — von einigen wird weiter unten ausführlicher die Rede sein — an, d. h. die Bildung der Produkte, die aus Benzophenon bzw. mit Äthylbenzol, Propylbenzol, *p*-Xylol, Diphenylmethan und α -Toluylsäure⁵⁾ entstehen und die im einfachsten Fall der Einwirkung des Acetons auf Methylalkohol, wie wir dies jüngst be-

¹⁾ Ann. d. Chem. **121**, 250, sowie Beilstein II, 232 und Ergänzungsband II, 112.

²⁾ s. C. Hell und Fr. Wiegandt, die ebenfalls, wie wir, den Schmp. 88—89° angeben. Diese Berichte **37**, 1430 [1904].

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte **36**, 1576 und 1953 [1903].

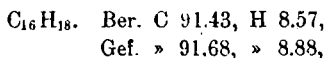
⁵⁾ loc. cit. und Rendiconti Soc. chimica [2] **1**, 301.

schrieben¹⁾, entsprechen. Auch das von Benrath²⁾ erhaltene Additionsprodukt von Chinaldin und Benzaldehyd verdankt sein Entstehen einem ähnlichen Vorgang.

Es scheint uns daher die Auffassung, die mehr oder weniger deutlich aus den jüngsten Veröffentlichungen des Hrn. Paternò durchblickt, als ob die von ihm jüngst beschriebenen chemischen Lichtwirkungen wesentlich verschieden von den unseren seien, wenig berechtigt.

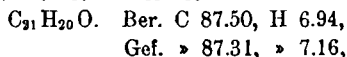
Benzophenon und Äthylbenzol.

Die Lösung von 45 g Benzophenon in 70 g Äthylbenzol wurde während des ganzen Sommers belichtet. Die Anfarbung war genau dieselbe wie im vorigen Fall. Es wurden 22 g Benzopinakon erhalten. Der flüssige Anteil, mit Wasserdampf destilliert, gab außer dem unverändert gebliebenen Äthylbenzol eine feste Verbindung, die aus Alkohol gereinigt, große, bei 128—129° schmelzende Krystalle lieferte. Sie stellen den von Paternò auch schon erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ dar:



für welchen er den Schmp. 124—125° angibt.

Aus dem bei der Destillation mit Wasserdampf gebliebenem Rückstand konnten wir ebenfalls das von Paternò beschriebene Additionsprodukt $C_{13}H_{10}O + C_8H_{10} = C_{21}H_{20}O$:



isolieren. Er gibt für diese Verbindung den Schmp. 87—90° an, unser Produkt schmolz bei 89—90° und sott unter 11 mm Druck unzersetzt bei 226°. Beim Reinigen aus Petroläther konnten wir es in großen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, die von Hrn. Prof. Giov. Boeris gemessen wurden. Derselbe hatte die Freundlichkeit, uns Folgendes mitzuteilen:

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.8207 : 1 : 0.6671 \quad \beta = 86^\circ 11'$$

Beobachtete Formen: {110} {001} {011} {211} {211}

(110) : ($\bar{1}10$)	57° 15'—57° 44'	57° 33'	32
(011) : (011)	33° 22'—33° 55'	33° 39'	12
(011) : (110)	87° 41'—88° 27'	88° 10'	14

Auch wir sind der Meinung, daß der in Rede stehende Körper als ein Carbinol anzusprechen ist; in Rücksicht auf die Untersuchun-

¹⁾ Diese Berichte 43, 945 [1910].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem., N F. 73, 384.

gen, die Hr. Pafernò in Aussicht gestellt hat, haben wir von einer weiteren Untersuchung bezüglich der Konstitution Abstand genommen; erwähnen möchten wir aber nur kurz, daß die Verbindung beim Erhitzen unter Druck bei 300° teilweise in ihre Komponenten zerfällt, daß sich daneben aber ein in rhombischen Tafeln krystallisierender, bei 88° schmelzender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O - H_2O = C_{21}H_{18}$ bildet.

$C_{21}H_{18}$. Ber. C 93.33, H 6.66.
Gef. » 93.36, » 6.84.

Benzophenon und *p*-Xylol.

Die Lösung von 70 g Benzophenon in *p*-Xylol, die während der Sommer- und Herbstmonate belichtet wurde, verhielt sich ganz wie die vorige. Die Menge des in diesem Fall abgeschiedenen Benzopinakons betrug 61 g. Der flüssige Anteil, mit Wasserdampf destilliert, lieferte ein Destillat, in dem das *p,p'*-Dimethyl-dibenzyl, $C_{16}H_{18}$, enthalten war, welches, aus Methylalkohol krystallisiert, breite, bei 82—83° schmelzende Blätter darstellt.

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91.43, H 8.57.
Gef. » 91.44, » 8.68.

Pafernò gibt für das von ihm erhaltene Produkt den Schmp. 85—86° an¹⁾.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf, ein zähes, gelbes Harz darstellend, wurde in derselben Weise wie bei den früheren Versuchen, d. h. nach zeitweiliger Zugabe von einigen Tropfen Methylalkohol, wodurch die Krystallisation sehr beschleunigt wird, und nach längerem Stehen zunächst in der Kälte mit Petroläther wiederholt behandelt. Es löst sich so ein harziger Anteil, während ein weißes Pulver zurückbleibt, das wiederholt aus heißem Petroläther umkrystallisiert, in großen, schön krystallisierenden Rosetten vom Schmp. 113° erhalten wurde. Sie siedeten unter 24 mm Druck bei 258—260°. Ihre Zusammensetzung entspricht auch in diesem Falle der eines Additionsproduktes $C_{13}H_{10}O + C_8H_{10} = C_{21}H_{20}O$.

$C_{21}H_{20}O$. Ber. C 87.50, H 6.94.
Gef. » 87.54, » 7.37.

Die Konstitution könnte nach Analogie der früheren Fälle die folgende sein:



Wir verzichten indessen in Anbetracht der obwaltenden Umstände auf jede weitere Untersuchung.

¹⁾ S. auch Moritz und Wolfenstein, diese Berichte **32**, 2532 [1899].

Aceton und Toluol.

Zum Schluß möchten wir noch erwähnen, daß auch Aceton unter dem Einfluß des Lichts auf Toluol einwirkt; wir setzten eine Lösung von 58 g Aceton in 92 g Toluol während der Sommer- und Herbstmonate der Belichtung aus. Das Produkt wurde zuerst auf dem Wasserbad und dann unter vermindertem Druck destilliert.

Es bleibt bei dieser Destillation ein Rückstand, der nach dem Erkalten teilweise krystallisierte. Der unter 35 mm übergehende flüssige Anteil besteht hauptsächlich aus Toluol. Die Krystalle, von einem anhaftenden Öl getrennt, wurden aus Alkohol umkrystallisiert. So erhielten wir den Körper in Gestalt von einigen Zentimeter langen, gestreiften Blättern und vom Schmp. 52°. Die Analyse gab Zahlen, die mit der für das Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$, berechneten übereinstimmen.

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.29, » 7.78.

Hrn. Dr. L. v. Vecchiotti, dessen Unterstützung wir uns bei Ausführung dieser Versuche zu erfreuen hatten, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Bologna, 6. Mai 1910.

243. P. Biginelli: Digallussäure oder »künstliches Tannin« von Hugo Schiff. Erwiderung an Hrn. W. Nierenstein.

(Eingegangen am 9. April 1910.)

In seiner Mitteilung »Zur Konstitutionsfrage des Tannins«¹⁾ widerspricht Hr. Nierenstein meiner Angabe, wonach die Digallussäure von H. Schiff ein Gemisch von arsenhaltigen und arsenfreien Verbindungen, wie Hexaoxybenzophenon und Gallussäure, ist. Er begründet seinen Widerspruch lediglich damit, daß er bei wiederholter Destillation der Digallussäure mit Zinkstaub niemals den Geruch von Arsenwasserstoff beobachtet hat.

Ich will zunächst bemerken, daß meine Arbeit über das künstliche Tannin nur den Zweck hatte, den Verlauf und die Ausbeute der Loeweschen Reaktion, auf welche sich die Herstellung der Schiffschen Digallussäure gründet, festzustellen.

Wie sich aus meiner Publikation²⁾ ergibt, sind die Produkte dieser Reaktion verschieden nicht nur nach dem Mengenverhältnis der reagierenden Körper, sondern auch nach dem Grade des Erhitzens; immer entstehen jedoch nur arsenhaltige Verbindungen.

¹⁾ Diese Berichte **43**, 628 [1910].

²⁾ Gazz. chim. Ital. **39**, II, 268 [1909].