

**204. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen. XX.**

(Eingegangen am 22. Mai 1911.)

Auch in der heutigen Mitteilung kommen wir wieder auf alte Versuche zurück, die wir schon im Jahre 1901¹⁾ beschrieben haben, und die sich auf die Einwirkung von Äther auf die Ketone beziehen. Mit Acetophenon und Benzophenon entstehen danach die entsprechenden Pinakone; gleichzeitig neben diesen aber noch andere Verbindungen, deren nähere Untersuchung wir damals vernachlässigt haben. Wir haben diese Versuche nun von neuem wieder aufgenommen und außer mit dem Verhalten der beiden aromatischen Ketone, auch mit jenem des Acetons uns beschäftigt.

Aceton und Äther.

Das Gemisch aus einem Volumen Aceton und zwei Vol. Äther, das während der ganzen Sommer-Herbst-Monate belichtet worden war, blieb äußerlich unverändert. Wir haben es zunächst auf dem Wasserbad destilliert, um die unverändert gebliebenen beiden Körper zu entfernen. Dieses Destillat, das permanganatbeständig war, sott von 35–60°. Der Rückstand von der Destillation, 270 g, wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Der flüchtige Anteil, 210 g, wurde, nachdem er vom Wasser getrennt und getrocknet worden war, einer systematischen und genauen Fraktionierung unterworfen; auf diese Weise gelang es, ihn hauptsächlich in zwei Teile zu zerlegen: den flüchtigeren, zwischen 80–83° (50 g), und den höher siedenden, zwischen 138–149° (77.6 g) übergehend.

Die erstere Fraktion enthielt, neben Isopropylalkohol, nur sehr wenig Aceton, das sich mit einer ammoniakalischen Lösung von Jod in Jodammonium²⁾ nachweisen ließ; diese Anteile konnten infolgedessen zur Charakterisierung des Alkohols direkt verwendet werden. Durch Behandlung mit Jod und Phosphor erhielten wir aus 10 g dieser Fraktion 21 g Isopropyljodid, das 89–90° sott.

Auf diese Weise war die Anwesenheit des Isopropylalkohols unter den Reaktionsprodukten bewiesen.

Der zwischen 138–149° übergehende Anteil wurde seinerseits ebenfalls einer oft wiederholten Fraktionierung unterworfen; leider müssen wir indes sagen, mit nicht sehr gutem Erfolg, denn das

¹⁾ B. 34, 1541 [1901].

²⁾ Siehe P. Freer, A. 278, 129.

zwischen 138—141° siedende Produkt konnte nicht im Zustand völliger Reinheit erhalten werden. Die mit verschiedenen Präparaten ausgeführten zahlreichen Analysen führten zwar zur Formel: $C_3H_6O + (C_2H_5)_2O = C_7H_{16}O_2$, stimmen aber damit nicht gut überein.

$C_7H_{16}O_2$. Ber. C 63.63.

Gef. » 64.54, 64.72, 64.35, 63.89, 64.10, 64.79.

Ber. H 12.12.

Gef. » 12.24, 12.38, 12.15, 12.14, 12.10, 12.22.

Immerhin glauben wir mit Bestimmtheit annehmen zu können, daß in der um 140° siedenden Fraktion ein Additionsprodukt von Aceton und Äther enthalten war, entsprechend dem mit Alkohol, das wir in unserer letzten Mitteilung beschrieben haben. Der in Rede stehende Körper ließe sich vielleicht ansprechen als Monoäthyläther des Trimethyläthylenglykols, $(CH_3)_2C(OH).CH(CH_3).O.C_2H_5$.

Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, daß wir beim Erhitzen der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) im Rohr, auf 130° Methyl-isopropyl-keton erhielten, welches letztere außer dem Siedepunkt durch die bei 112° schmelzende Semicarbazonverbindung charakterisiert wurde. Nicht das ganze Produkt wird hierbei aber in Keton verwandelt, es bleibt auch bei öfterer Wiederholung des Erhitzens mit der verdünnten Säure immer ein öliger, mit Semicarbazid nicht reagierender Anteil zurück, über dessen Natur — die Analyse dieses bei 139° siedenden, permanganatbeständigen Öles ergab: C 65.67, H 12.27 % — wir nicht ins klare kommen konnten.

Der bei der Destillation des ursprünglichen Produkts mit Wasserdampf erhaltene Rückstand wurde aus der wäßrigen Lösung, in der er zum Teil suspendiert war, mit überschüssigem, kohlen-säurem Kalium abgeschieden; die hierbei erhaltene Ölschicht wurde dann mit dem bei der vorigen Destillation erhaltenen, höher siedenden Produkt vereinigt. Einem sorgfältigen, oft wiederholten Fraktionieren im Vakuum unterworfen, sott, außer den geringen Zwischenfraktionen, die Hauptmenge zwischen 109—112° bei 20 mm Druck. Wie voraus-zusehen war, ergaben die Analysen:

$C_{11}H_{22}O_3$. Ber. C 65.34, H 10.89.

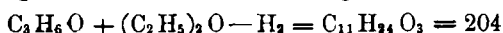
$C_{11}H_{24}O_3$. Ber. » 64.70, » 11.76.

Gef. » 64.55, 64.27, » 11.16, 11.38.

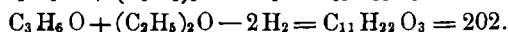
auch diesmal keine befriedigenden Zahlen. Sie würden aber hinweisen auf eine komplexe Verbindung, womit auch die Molekulargewichtsbestimmung (in Eisessig) in Übereinstimmung steht.

Lösungs- mittel g	Substanz	Konzen- tration	Δ	Mol.-Gew. k : 3 g
12.45	0.3274	2.630	0.510	201.2
6.850	0.3108	4.537	0.90	196.6
—	0.4384	6.40	1.245	200.5

Augenscheinlich ist in diesem Teil des Produkts der Rückstand enthalten, der der Reduktion des Acetons zum Isopropylalkohol unter Einwirkung des Äthers entspricht, und es ließen sich möglicherweise die beiden folgenden Formeln in Erwägung ziehen:



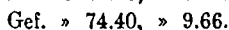
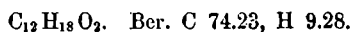
und



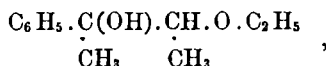
Das Interesse, das diese Frage bietet, erschien uns übrigens nicht derartig, daß wir weitere Zeit diesem Studium widmeten.

Acetophenon und Äther.

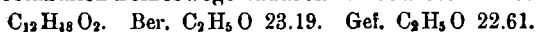
Dieser Versuch stellt die Fortsetzung des schon in unserer ersten Mitteilung¹⁾ kurz erwähnten dar. 50 g Acetophenon, in 200 ccm reinem Äther gelöst, wurden vom 16./5. 1910 bis 21./2. 1911 belichtet. Die Flüssigkeit, die fast farblos blieb, haben wir, um den Äther zu entfernen, zunächst auf dem Wasserbad destilliert und dann den Rückstand einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging hierbei langsam ein Öl über, das nach dem Ausziehen mit Äther 15 g wog. Durch Behandlung mit Semicarbazid entzogen wir ihm die geringe Menge von Acetophenon, die dasselbe noch enthielt, und unterwarfen dann das so gereinigte Produkt einer fraktionierten Destillation. Die Hauptmenge ging sogleich zwischen 245—250° über; zur Analyse verwandten wir die bei 247° siedende Fraktion. Die Analyse bewies, daß es sich um ein Additionsprodukt von der Formel: $C_6H_5.CO.CH_3 + (C_2H_5)_2O = C_{12}H_{18}O_2$ handelte.



Da, im Gegensatz zum Aceton, Acetophenon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl liefert, konnten wir nach der Zeiselschen Methode das Äthoxyl bestimmen; diese Bestimmung lieferte uns mit der folgenden Formel übereinstimmende Werte:



die selbstverständlich keineswegs dadurch als bewiesen zu betrachten ist.



¹⁾ B. 34, 1542 [1901].

Der bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene Anteil stellte eine harzige, lichtgelb gefärbte Masse dar (54.7 g), die einen Gehalt von 11.72 % an »OC₂H₅« aufwies, und aus der wir uns vergebens bemühten, Acetophenon-pinakon abzuscheiden. Sie stellte zweifelsohne ein weiteres Kondensationsprodukt dar; als wir sie unter einem Druck von 14 mm destillierten, erhielten wir Acetophenon und neben anderen, sehr dickölgigen Substanzen auch Acetophenonpinakon.

Benzophenon und Äther.

Gelegentlich unseres ersten Versuches im Jahre 1901 erhielten wir außer Benzopinakon eine harzartige Masse, die Äthoxyl enthielt. Wir haben den Versuch mit größeren Mengen von Material nun wieder aufgenommen, und es gelang uns, in diesem Falle ein den vorstehenden analoges Additionsprodukt zu erhalten.

Ein Gemisch von 50 g Benzophenon und 200 ccm reinem Äther wurde vom Juni bis Dezember belichtet. Der gelb gefärbte Rohrinhalt enthielt in reichlicher Menge Krystalle von Benzopinakon ausgeschieden. Die Ätherlösung wurde, nachdem sie von den abgeschiedenen Krystallen getrennt war, auf dem Wasserbade völlig verdunstet — im übergegangenen Äther war Acetaldehyd nachweisbar — und der Verdunstungsrückstand mit Petroläther aufgenommen. Auf diese Weise gelang es noch, den übrigen Rest von Benzopinakon, das in der verdünnten Petrolätherlösung in der Kälte unlöslich ist, abzuscheiden, im ganzen 23 g.

Die gelbgefärbte Petrolätherlösung hingegen enthält eine honiggelb gefärbte, halbweiche Harzmasse, die nach Entfernen des Lösungsmittels mit Wasserdampf destilliert wurde. Bei dieser Destillation gehen sehr langsam ölige Tropfen über, die bei mehrtägigem ruhigen Stehen an einem kühlen Ort zum Teil fest werden. Die so erhaltene halbweiche Masse wurde aufs Filter geworfen und dann auf Tonplatten gestrichen. Die Rohkrystalle schmolzen bei 49°, verbanden sich nicht mit Semicarbazid und wurden zunächst aus Petroläther und dann aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Analyse:

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.68, H 7.81,
Gef. » 79.53, » 7.91,

der jetzt bei 51° schmelzenden, farblosen, völlig permanganatbeständigen Prismen bewies, daß ein Additionsprodukt C₁₇H₂₀O₂ vorlag, dem die Formel C₆H₅.C(OH).CH.O.C₂H₅ zukommen könnte, womit



der gefundene Äthoxylgehalt im Einklang steht.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. OC₂H₅ 17.58. Gef. OC₂H₅ 17.42.

Es ist immerhin bemerkenswert, daß das Benzophenon, das mit Alkohol im Licht vollständig in Benzopinakon übergeht, durch die Ätherwirkung, gleichzeitig mit diesem letzteren, ein Additionsprodukt vom Glykol-Typus wie das Aceton liefert.

Der größte Teil der oben erwähnten Harzmasse bleibt indessen bei der Destillation mit Wasserdampf zurück, und aus diesem zähen, honiggelben Rückstand gelang es uns nicht, eine faßbare Verbindung abzuscheiden. Das hohe Molekulargewicht des Rohprodukts in Eisessig und das sonstige Verhalten — wir fanden einen Äthoxylgehalt von 14.80 % — berechtigt uns zu der Annahme, daß wir es nicht mit einem so einfachen Kondensationsprodukt wie dem vorigen zu tun haben; seine Bildung wird mit der des Benzopinakons im Zusammenhange stehen.

Lösungsmittel g	Substanz	Konzentration	η	Mol.-Gew.
14.575	0.2922	2.005	0.215	363.7
—	0.5292	3.631	0.380	372.6

Hrn. Fedro Pirani, der auch diesmal uns bei der Untersuchung unterstützte, sprechen wir unseren Dank aus.

Bologna, den 20. Mai 1911.

205. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXI.

(Eingegangen am 27. Mai 1911.)

Bei derartigen Untersuchungen, wie wir sie seit einer Reihe von Jahren ausführen, ist es fast unvermeidlich, daß in den Tagebüchern Beobachtungen sich anhäufen, die in keinem Zusammenhang untereinander stehen und von Versuchen herrühren, die aufgegeben und dann wieder aufgenommen wurden, oder von deren weiterer Verfolgung Abstand genommen wurde.

Aus derartigen Fragmenten setzt sich unsere heutige Mitteilung zusammen.

Benzaldehyd.

Vor einigen Jahren¹⁾ haben wir das Harz, welches bei der Belichtung des Benzaldehyds entsteht, untersucht und gefunden, daß, zu-

¹⁾ B. 42, 1386 [1909].