

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	$\eta$	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 Jahren<sup>1)</sup> haben wir das Harz, welches bei der Belichtung des Benzaldehyds entsteht, untersucht und gefunden, daß, zu-

<sup>1)</sup> B. 42, 1386 [1909].

sammen mit dem in sehr untergeordneter Menge entstehenden Trimeren von Mascarelli, hauptsächlich ein in Petroläther unlöslicher, harzartiger Körper sich bildet, der die Zusammensetzung eines Tetrameren aufweist. Gelegentlich der Reinigung dieses Rohproduktes erhielten wir bei der Fällung der trocknen ätherischen Lösung mit Petroläther in großer Menge Äther-Petroläther Abfallaugen, die einer freiwilligen Verdunstung in offenen Kolben überlassen wurden. Als Rückstand blieb ein gelber, dicker Sirup und andererseits eine kreideweisse, feste Masse; beim Aufnehmen mit wenig kaltem Methylalkohol ging der erstere in Lösung, während die letztere durch Filtrieren sich leicht trennen ließ. Beim darauffolgenden Behandeln der abgeschiedenen Masse mit warmem Methylalkohol löste sich diese der Hauptmenge nach auf; ein geringer, in Methylalkohol ganz unlöslicher, krystallinischer Rückstand, wurde durch den Schmp. 247—248° als Trimeres von Mascarelli erkannt.

Beim Einengen der methylalkoholischen Lösung scheiden sich nach längerem Stehen daraus weiße, anscheinend amorphe Massen ab, die ihrerseits weiter aus Methylalkohol und Benzol gereinigt werden. Der Körper, der schließlich den konstanten Schmp. 144—145° aufweist, besteht aus kreideweißen, mikrokrystallinischen Krusten. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in der Wärme in Methyl- und Äthylalkohol und in Benzol; bei gewöhnlicher Temperatur auch in Aceton und Essigäther. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt er auf vorsichtigem Zusatz von Wasser in Gestalt von voluminösen, weißen Nadelchen heraus.

Er stellt ein Polymeres des Benzaldehyds dar:

$C_7H_6O$ . Ber. C 79.24, H 5.66.

Gef. » 79.26, » 5.73,

und erwies sich zu unserer Verwunderung als isomer mit dem bei 247—248° schmelzenden Trimeren von Mascarelli.

Lösung Eisessig	Substanz	Konzentration	$\alpha$	Mol.-Gew.
11.595	0.0924	0.7972	0.10°	310.9
	0.1718	1.4820	0.185°	312.5

Mol.-Gew. ber. für  $(C_7H_6O)_3 = 318$ .

Mit Semicarbazid verbindet er sich nicht.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die beiden Trimeren des Benzaldehyds, vom Schmp. 144—145° und 247—248°, demselben Typus angehören und vielleicht geometrische Isomere darstellen.

## Zimtaldehyd.

Der Zimtaldehyd war in einer Röhre länger als ein Jahr belichtet werden. Nach dieser Zeit bestand der Inhalt aus einer rotbraunen, durchsichtigen Harzmasse.

Diese haben wir in Aceton gelöst und mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt, um die Zimtsäure zu entfernen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Wasserdampf destilliert; hierbei ging in geringer Menge Zimtaldehyd über, während im Kolben ein durchsichtiges, sprödes Harz zurückblieb. Alle Versuche, daraus Krystalle zu erhalten, schlugen fehl. Wir reinigten nun die Harzmasse, indem wir wiederholt ihre trockne ätherische Lösung mit Petroläther fällten. Die schließlich so erhaltene, nahezu weiße Fällung, stellt ein Harzpulver dar, das nach genügendem Trocknen bei  $115^{\circ}$  — unter vorhergehendem Sintern von  $103^{\circ}$  an — schmolz. Es hat die Zusammensetzung des Zimtaldehyds und stellt ein Polymeres desselben dar.

$C_9H_8O$ . Ber. C 81.81, H 6.06.

Gef. » 81.42, » 6.69.

In Benzol erhielten wir ein sehr hohes Molekulargewicht: 1337; in Eisessig von 523 bis zu 606, was in der Mitte zwischen den Formeln:  $4C_9H_8O = 528$  und  $5C_9H_8O = 660$  liegt.

In alkoholischer Lösung wird das Harzpulver von Permanganatlösung sogleich angegriffen. Wahrscheinlich stellt unser Produkt ein Gemisch dar; die Kondensation hat wenigstens teilweise am Kohlenstoff unter Intaktlassung der doppelten Bindung stattgefunden, vielleicht in analoger Weise wie wir dies beim Tetrameren des Benzaldehyds<sup>1)</sup> beobachten konnten.

## Benzophenon und Benzaldehyd.

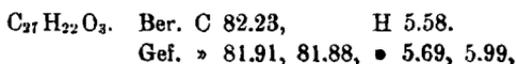
Schon vor vielen Jahren<sup>1)</sup> erhielten wir, als wir diese beiden Substanzen belichteten, ein Kondensationsprodukt vom Schmp.  $236-237^{\circ}$  dem wir damals, unter allem Vorbehalt, die Formel  $C_{41}H_{34}O_5$  zuschrieben. Da wir diesen Versuch inzwischen mit mehr Material wiederholt haben, sind wir heute in der Lage, die obige Formel richtig zu stellen.

Während der Belichtung von 25 g Benzophenon in 58 g Benzaldehyd, in den Monaten Juni-Januar, hatte die ursprüngliche Lösung sich in eine gelb-braune Harzmasse verwandelt, die mit Krystallen stark durchsetzt war. Indem wir den ganzen Rohrinhalt mit kaltem Eisessig einige Zeit stehen ließen, löste sich nach und nach das Harz

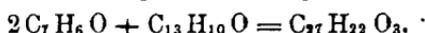
<sup>1)</sup> B. 36, 1578 [1903].

auf, während die Krystalle ungelöst zurückblieben. Diese abgeschiedenen Rohkrystalle wurden zunächst mit einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium gewaschen und dann, nach dem Trocknen, aus Essigäther mehrmals umkrystallisiert. So erhielten wir den Körper in Gestalt von weißen, voluminösen, bei 245° konstant schmelzenden Nadeln. Sie sind natürlich in Wasser ganz unlöslich und überhaupt im allgemeinen sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; relativ am leichtesten lösen sie sich noch in der Wärme in Essigäther und Eisessig.

Die Analysen führten diesmal, wo uns mehr Material zur Verfügung stand und wir ein reineres Produkt unter Händen hatten, zur Formel  $C_{27}H_{22}O_3$ .



die einem Anlagerungsprodukt von 2 Molekeln Benzaldehyd und einer Molekel Benzophenon entsprechen würde:



Es ließe sich vielleicht annehmen, daß diese Verbindung in Analogie zu dem Trimeren des Benzaldehyds stände, indem eine der 3 Molekeln dieses letzteren durch Benzophenon ersetzt wäre.

Der in Eisessig lösliche Teil des ursprünglichen Reaktionsprodukts lieferte, in Wasser geworfen und mit Wasserdampf destilliert, Benzaldehyd und Benzophenon; der Rückstand von der Destillation stellt eine nahezu feste, rotbräunliche Harzmasse dar, die wir nicht weiter untersucht haben.

#### Benzophenon und der Hantzschsche Ester.

Ein Gemisch von Benzophenon und Dihydrokollidin-dicarbonsäureäthylester (Hantzschscher Ester) wurde in Benzol-lösung während eines ganzen Jahres belichtet. Die Krystalle des letzteren, die zum größten Teil in Benzol anfangs unlöslich waren, gingen nach und nach in Lösung, so daß schließlich eine gelbrötliche Flüssigkeit entstanden war.

Nach Entfernung des Benzols erhielten wir einen mit einem dicken gelben Öl durchsetzten, krystallinischen, weißen Rückstand, der mit Petroläther ausgezogen wurde. Der hierbei unlöslich zurückbleibende Anteil bestand aus Benzopinakon; der Petroläther-Auszug wurde seinerseits völlig zur Trockne gebracht (dickes gelbes Öl) und dann mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die salzsaure Lösung, die wir mit Äther ausgeschüttelt haben, um sie von einem nicht basischen Anteil (unangegriffenes Benzophenon) zu befreien, ließ nach dem

Eindampfen auf dem Wasserbade einen dicken Sirup zurück, der nach einigem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Sie stellte das Chlorhydrat des Kollidin-dicarbonensäureester dar.

Das aus demselben dargestellte Pikrat krystallisiert in großen, gelben, fischgrätenartigen Nadeln vom Schmp. 164°:

$C_{20}H_{22}N_4O_{11}$ . Ber. C 48.58, H 4.45, N 11.33.

Gef. » 48.45, » 5.21, » 11.24.

Das Goldsalz fällt ölig heraus; das Platinsalz, krystallisiert aus absolutem Alkohol in orangeroten, bei 181° schmelzenden Blättchen:

$C_{20}H_{40}N_2O_4PtCl_6$ . Ber. Pt 20.91. Gef. Pt 20.58.

Aus 5 g Hantzschschem Äther erhielten wir 2.2 g obigen Chlorhydrats.

Benzophenon oxydiert also langsam unter Einwirkung des Lichts den Dihydrokollidin-dicarbonensäureester, indem es sich, wie gewöhnlich, in Benzopinakon verwandelt.

#### Chinaldin und Aceton.

Dieser Versuch lehnt sich an die bekannte und schöne Reaktion von A. Benrath<sup>1)</sup> an, der aus Chinolin und Chinaldin mit Benzaldehyd Additionsprodukte erhielt.

Während das Aceton mit dem ersteren nicht reagiert, liefert es mit dem zweiten ein interessantes Kondensationsprodukt, dessen Studium wir indessen noch nicht abgeschlossen haben.

Eine Lösung von gleichen Teilen Chinaldin und Aceton, im ganzen 44 g, wurde im Rohr während eines ganzen Jahres belichtet.

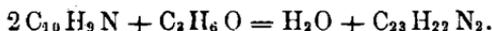
Die licht gelb gefärbte Lösung, vom Aceton durch Destillation auf dem Wasserbad befreit, wurde zur Entfernung des überschüssigen Chinaldins mit Wasserdampf destilliert. Im Kolben blieb nach der Destillation eine gelbe, schmutzige, zusammengebackene, harzartige Masse — 9.2 g —, die sich aus Alkohol und schließlich aus Benzol gut umkrystallisieren ließ. Die licht gelblichen, feinen Nadeln, zu Warzen vereint, schmelzen bei 212°.

Die Analyse führte zur Formel  $C_{23}H_{22}N_2$ ,

$C_{23}H_{22}N_2$ . Ber. C 84.66, H 6.75, N 8.59.

Gef. » 84.57, » 6.90, » 8.81,

und würde einem Kondensationsprodukt, entstanden aus zwei Molekeln Chinaldin und einer Molekel Aceton unter Bildung von Wasser, entsprechen:



<sup>1)</sup> J. pr. [2] 73, 384—386 [1906].

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Petroläther; löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: als bestes Lösungsmittel erweist sich Benzol in der Wärme, woraus es beim Erkalten wieder herauskrystallisiert. Die alkoholische Lösung ist gegen Permanganat unbeständig. Der Körper ist eine zweisäurige Base und zeigt bei der Salzbildung ein ganz merkwürdiges Verhalten. Mit Salzsäure in Berührung gebracht, färbt er sich sogleich orangerot; rührt man aber mit einem Glasstab, so verschwindet diese Farbe, und es bildet sich eine völlig farblose Lösung; wenn die Salzsäure konzentriert war, scheidet sich nach einiger Zeit das Salz in Gestalt von weißen Nadelchen ab. Dampft man die farblose salzsaure Lösung zur Trockne ein, so bleibt ein schwach gelb gefärbter Rückstand, der sich in Berührung mit Wasser sofort orangerot färbt und eine intensiv orangefarbene Lösung bildet; auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure verschwindet die Färbung. Diese Erscheinungen erklären sich dadurch, daß die einsäurigen Salze der Base gefärbt, die zweisäurigen hingegen farblos sind.

Das Bichlorhydrat,  $C_{23}H_{22}N_2, 2HCl$ , stellten wir dar, indem wir trocknes Salzsäuregas durch eine Lösung der Base in wasserfreiem Äther streichen ließen. Anfangs entsteht eine voluminöse, orangefarbene Fällung, die indessen, je länger das Gas einwirkt, mehr und mehr verblaßt und schließlich weiß wird. Es wurde rasch aufs Filter geworfen und im Vacuum über Ätznatron getrocknet.

$C_{23}H_{22}N_2, 2HCl$ . Ber. Cl 17.79. Gef. Cl 18.98.

Das Monochlorhydrat,  $C_{23}H_{22}N_2, HCl$ , erhielten wir, indem wir das obige farblose Salz aus absolutem Alkohol krystallisierten.

Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Abkühlen in Gestalt von orangefarbenen Wärrchen ab, die, bis  $270^\circ$  erhitzt, langsam sublimieren, ohne vorher zu schmelzen.

Das Chlorplatinat,  $C_{23}H_{22}N_2, H_2PtCl_6$ , ist ein zweisäuriges Salz; man erhält es, indem man die farblose salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung das Salz als krystallinische orangefarbene Fällung ab. Es wurde kurz gewaschen und zur Analyse über Chlorcalcium getrocknet.

$C_{23}H_{22}N_2, H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 26.52. Gef. Pt 26.63.

Das Chloraurat stellt augenscheinlich jene Fällung dar, die man aus der farblosen salzsauren Lösung der Base mit Goldchlorid erhält. Die feinkrystallinische, goldgelbe Fällung, auf dem Filter mit Wasser in Berührung gebracht, verwandelt sich sofort in eine stark braun gefärbte Masse, und das ablaufende Filtrat hat eine violettbraune Färbung. Das tabakfarbene, im Vacuum getrocknete Pulver ergab bei

der Analyse Zahlen, die sich den für ein einsäuriges Chloraurat berechneten nähern.

$C_{27}H_{22}N_2$ ,  $HAuCl_3$ . Ber. Au 29.5. Gef. Au 32.48.

Wir gedenken, das Studium dieser Base, sowie wir wieder über mehr Material verfügen, fortzusetzen.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Fedro Pirani für seine eifrige Unterstützung zu danken.

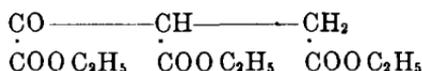
Bologna, 22. Mai 1911.

### 206. Wilhelm Wislicenus und Martin Waldmüller: Zur Kenntnis des Oxalbernsteinsäureesters.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

Die Kondensation von Oxalsäure- und Bernsteinsäureester durch trocknes Natriumäthylat ist vor Jahren beschrieben worden<sup>1)</sup>. Obwohl die Ausbeute an Oxalbernsteinsäureester,



nach diesem Verfahren sehr gut ist, so kann doch noch eine Verbesserung durch die Anwendung von ätherisch-alkoholischer Kaliumäthylatlösung<sup>2)</sup> erreicht werden. Der Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, daß die Kaliumverbindung des Esters sich aus der Reaktionsflüssigkeit fast vollständig ausscheidet, was die Natriumverbindung nicht tut.

#### Kalium-Oxalbernsteinsäureester.

13.4 g Kalium werden in Scheiben zerschnitten und unter der 10—15-fachen Menge absolutem Äther mit 40 g über Natrium destillierten Alkohols behandelt. Durch Erwärmen am Rückflußkühler löst sich das Metall bald auf. Nach dem Abkühlen werden 50 g reiner, säurefreier Oxalester hinzugegeben. In der Regel tritt hierbei eine gelbliche Färbung auf. Nach etwa 10 Minuten gießt man in der Kälte und unter Umschütteln 59.5 g Bernsteinsäureester ein. In ganz kurzer Zeit beginnt die Krystallisation der Kaliumverbindung, und nach wenigen Minuten ist die Reaktionsmasse breiig erstarrt. Durch Auswaschen mit Äther erhält man den Kalium-oxalbernsteinsäureester

<sup>1)</sup> B. 22, 885 [1889]; A. 285, 1 [1895]. <sup>2)</sup> Vergl. B. 43, 1826 [1910].