

Verbindungen mit zwei verschiedenen Acylen. Ähnlich ist bei Diglyceriden die Beweglichkeit des Hydroxyl-Wasserstoffs geringer, wenn die beiden Fettsäurereste verschieden, als wenn sie gleich sind. Wir befreien das Reaktionsprodukt von viel beigemengtem Chlorhydrin-ester durch häufiges Umkrystallisieren aus Ligroin-Äther-Mischungen von wechselndem Verhältnis.

$\alpha$ -Myristo- $\beta$ -stearin krystallisiert in weißen, feinen Blättchen, die in Chloroform, Äther, Benzol leicht, in kaltem Alkohol schwerer, dagegen in Ligroin praktisch unlöslich sind. Es schmilzt bei  $58^{\circ}$ . Das isomere  $\alpha$ -Myristo- $\alpha'$ -stearin schmilzt bei  $52$ — $53^{\circ}$  (Grün und v. Skopnik, loc. cit.).

0.1155 g Sbst.: 0.3109 g  $\text{CO}_2$ , 0.1227 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.2440 g Sbst.: 0.24723 g KOH.

$\text{C}_{35}\text{H}_{68}\text{O}_5$ . Ber. C 73.82, H 12.07, Verseifungszahl 197.3.  
Gef. » 73.53, » 11.90, » 198.7.

#### 458. Oskar Baudisch und Rose Fürst:

#### Lichtchemische Vorlesungsversuche. (IV. Lichtchemische Mitteilung.)

(Eingegangen am 15. November 1912.)

Oskar Baudisch und Erwin Mayer haben gezeigt<sup>1)</sup>, daß die Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten und Nitriten, ferner aus aliphatischen und aromatischen Nitroverbindungen mit Hilfe von ultravioletten, kurzwelligen (Glas nicht durchdringenden) Strahlen einer Quarz-Quecksilber-Lampe (Kohlen-Eisenbogen-Lampe) als Vorlesungsversuch einfach demonstriert werden kann.

Der hier beschriebene lichtchemische Vorlesungsversuch soll nun speziell die chemische Wirkung der langwelligen violetten und blauen (Glas durchdringenden) Strahlen demonstrieren. — Der eine von uns (B.) hat bereits in der Chemiker-Zeitung<sup>2)</sup> in der Arbeit »Entwicklung von Färbungen auf der Faser durch Lichtenergie« gezeigt, daß das  $\alpha$ -Nitroso-naphthyl-hydroxylamin-Ammonium ähnlich den Küpenfarbstoffen zum Färben von Wolle und Seide verwendet werden kann.

Während jedoch bei wahren Küpenfarbstoffen der Sauerstoff der Luft die farblose, wasserlösliche Verbindung in den wasserunlöslichen Farbstoff verwandelt, wird diese Umwandlung hier durch Lichtenergie hervorgebracht.

<sup>1)</sup> B. 45, 1771 [1912].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 1911, 1141.

Es wurde in der oben erwähnten Abhandlung der chemische Vorgang folgendermaßen zu erklären versucht: Das in Wasser lösliche  $\alpha$ -Nitroso-naphthyl-hydroxylammonium wird zunächst auf der Faser fixiert und durch das Dämpfen unter Abspaltung von  $=\text{NO}(\text{NH}_4)$  bzw. von  $\text{NOH}$  und  $\text{NH}_3$  in  $\alpha$ -Nitroso-naphthalin übergeführt; dieses geht höchstwahrscheinlich, begünstigt durch die reduzierende Kraft der tierischen Faser, in  $\alpha$ -Azoxy-naphthalin über. — Das gelbe  $\alpha$ -Azoxynaphthalin lagert sich nun im Tageslicht in  $\alpha$ -Oxy-azonaphthalin um.

Die damals aufgestellte Vermutung hat sich nun durch die experimentelle Untersuchung als richtig erwiesen.

Zunächst wurde festgestellt, daß der auf der Faser niedergeschlagene gelbe Körper wirklich  $\alpha$ -Azoxy-naphthalin ist, indem der Faser der gelbe Farbstoff durch organische Lösungsmittel entzogen und identifiziert wurde.

Dieser gelbe Farbstoff wurde dann in methylalkoholischer Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt. Aus der klaren, gelben Lösung scheiden sich schon nach einigen Stunden lange, glänzende, braunrote Nadeln mit grüngoldenem Oberflächenschimmer aus, die als reines  $\alpha$ -Oxy-azonaphthalin erkannt wurden. Schmp. 224°.

Das Produkt wurde mit einem Originalpräparat verglichen. Es ist somit kein Zweifel mehr vorhanden, daß der auf der Faser gebildete echte, rote Farbstoff  $\alpha$ -Oxy-azonaphthalin ist.

Diese eben beschriebene Lichtreaktion läßt sich nun als Vorlesungsversuch folgendermaßen gut verwerten. Es wird am einfachsten ein Stück starkes Filtrierpapier nach der oben angegebenen Methode mit  $\alpha$ -Nitroso-naphthyl-hydroxylamin-ammoniumsalz behandelt und zunächst gezeigt, daß das gelbgefärbte Papier mit einer durchsichtigen Glasplatte halb verdeckt, durch die Strahlen einer Quarzquecksilberlampe gleichmäßig rot gefärbt wird, als ob kein Glasfilter vorhanden wäre. (Ein kleiner Teil der chemisch wirksamen Strahlen wird vom Glas reflektiert.) Dasselbe Resultat erhält man, wenn man die Glasplatte durch eine käufliche Gelatineplatte ersetzt. Wir verwendeten ferner als kolloidale Filter eine klare kolloidale Stärkelösung und eine Lösung von frischem Hühnereiweiß in destilliertem Wasser. Auch durch diese kolloidalen Lösungen gingen die in diesem speziellen Falle chemisch wirksamen Strahlen glatt hindurch, d. h. das gelbe Filtrierpapier wurde durch kurze Bestrahlung rot gefärbt.

Als Gegenversuch wurde ein mit Kalisalpeter und Jodkalium-Stärkekleister getränktes, feuchtes Filtrierpapier hinter den eben genannten Filtern die gleiche Anzahl von Sekunden oder Minuten belichtet, wodurch nun gezeigt werden konnte, daß in diesem Falle die für die Abspaltung von Sauerstoff aus Kalisalpeter wirksamen Strahlen

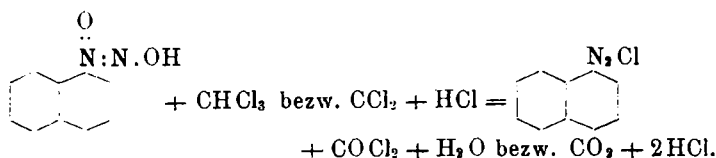
durch die kolloiden Lösungen außerordentlich stark absorbiert werden, so daß keine Jodstärkebläuung stattfindet. Das Filtrierpapier färbt sich dabei an den filterfreien Stellen tief blau und bleibt hinter den Filtern vollkommen unverändert.

Daraus ergibt sich, daß die hier angewandten kolloidalen Substanzen und Lösungen die zur Umwandlung des gelben in den roten Farbstoff nötigen langwelligen chemischen Strahlen glatt hindurch lassen, während die kurzwelligen Strahlen von den Kolloiden außerordentlich stark absorbiert werden. Diese Resultate lassen vermuten, daß vielleicht auch das kolloidale Plasma der Pflanzenzellen das eindringende Tageslicht in ähnlicher Weise differenziert, wodurch dieses dann in den verschiedenen kolloidalen Kammern zu verschiedener chemischer Wirkung gelangen würde. Ist dies wirklich der Fall, dann ist für die Pflanzenzelle eine vollständige Ausnutzung des Sonnenspektrums gesichert, d. h. die lebende Zelle kann die ihr unaufhörlich zufließende lebenserhaltende Energie voll und ganz verwerten.

#### Anhang.

Aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes des  $\alpha$ -Nitroso-naphthyl-hydroxylamins erhielt man durch Ansäuern mit Metaphosphorsäure leicht die freie Säure, die als fast weißer, käsiger Niederschlag ausfällt. Aus Petroleumäther krystallisiert sie in weißen Nadeln, die bei 54—55° schmelzen. In reinem Zustand ist sie unter Luftabschluß längere Zeit unverändert haltbar.

In Chloroform gelöst, zeigt die Säure ein eigentümliches Verhalten, indem hier dieses Lösungsmittel als Reduktionsmittel einwirkt und das  $\alpha$ -Nitroso-naphthyl-hydroxylamin in das  $\alpha$ -Diazo-naphthalinchlorid umwandelt. Der dabei stattfindende chemische Prozeß verläuft höchstwahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Löst man eine kleine Menge von der reinen freien Säure in wenig Chloroform und läßt das Ganze im Dunkeln stehen, so färbt sich die anfänglich schwach gelbliche Lösung dunkelrot und scheidet nach wenigen Stunden lange, strohgelbe Nadeln reichlich ab, die sich als reines  $\alpha$ -Diazo-naphthalinchlorid erwiesen haben. Schmp. 95°  
Alle Reaktionen wurden mit dem Originalpräparat verglichen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.