

stallinisch erstarrte und bei 25° schmolz. Dies sind die charakteristischen Eigenschaften des Trimethyl-carbinols¹⁾.

C₄H₁₀O. Ber. C 64.86, H 13.51.
Gef. » 64.86, » 13.36.

Die Autooxydation des Pinakolins war eine vollständige. Das Verhalten dieses Körpers, sowohl bei der Aldehydspaltung als auch bei der Autooxydation, läßt die Untersuchung des Verhaltens am Licht ähnlicher Verbindungen aussichtsreich erscheinen.

Zum Schluß möchten wir noch der tatkräftigen Hilfe, die uns bei der Ausführung dieser Untersuchung die HHrn. G. B. Bernardis sowie Emilio v. Sernagiotto zuteil werden ließen, gedenken.

Bologna, 10. Januar 1915.

25. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXXII.

(Eingegangen am 22. Januar 1915.)

Die Versuche, die wir in unserer heutigen Mitteilung kurz beschreiben, beruhen auf einer ursprünglichen Beobachtung des Hrn. Dr. Eugen Bernhard in Schwanheim a. Main. Er teilte uns nämlich brieflich vor einiger Zeit — im Dezember 1913 — mit, daß er beobachtet habe, daß, wenn Benzaldehyd, der benzoesaures Kupfer enthält, dem Lichte ausgesetzt werde, ein Kupferspiegel an den Gefäßwänden sich abscheidet, der im Dunkeln wieder verschwinde. Dieses Verhalten sei nicht nur auf das benzoesaure Kupfer beschränkt, insofern als auch Bleisalz e ein analoges Verhalten aufweisen.

Diese seine Beobachtungen stellte er uns zur Verfügung, und es ist uns heute eine angenehme Pflicht, ihm für sein außerordentliches Entgegenkommen zu danken.

Um diese Vorgänge nun genauer zu verfolgen, haben wir die Anwendung des Benzaldehyds als Lösungsmittel von vornherein ausgeschlossen, da er Veranlassung zur Bildung seiner Polymerisationsprodukte gegeben hätte, und in Benzollösung gearbeitet.

Benzoesaures Kupfer und Benzaldehyd.

7 Glasröhren, die jede 6 g benzoesaures Kupfer und 2 g Benzaldehyd, in 50 ccm Benzol gelöst, enthielten, wurden während der Monate März-September belichtet. Während der Belichtung ballt sich

¹⁾ Butlerow, A. 162, 232.

das blaue Pulver zusammen und nimmt eine bräunliche Färbung an, während sich gleichzeitig an den Wänden der Röhren ein Metallspiegel abscheidet; am Schluß der Belichtung befand sich in den Röhren eine graue, krystallinische Masse, daneben in geringerer Menge ein braunes, schweres Pulver, und einige blaue wohl ausgebildete Krystalle; die Lösung war gelb-bräunlich gefärbt.

Die krystallinische Ausscheidung wurde auf dem Filter abgesaugt, mit Benzol kurz nachgewaschen, und an der Luft getrocknet, sie wog 10 g und bestand zum weitaus größten Teil aus 2—5 mm großen Prismen und dem oben erwähnten braunen Metallpulver. Die Trennung dieser beiden Körper voneinander bot uns anfangs große Schwierigkeiten, insofern die Krystalle sich ungemein leicht durch die gewöhnlichen Lösungsmittel zersetzten; schließlich gelang es uns ziemlich gut, die Krystalle aus dem Gemisch mittels eines elektrisierten Ebonitstabes, an dem die Krystalle haften blieben, abzuscheiden. Indem wir dieses Verfahren mehrmals wiederholten, konnten wir ein ziemlich homogenes Produkt erhalten. Es bestand aus kleinen farblosen Krystallen, die in Masse betrachtet eine graue Farbe hatten. Diese Krystalle sind in Wasser unlöslich, in konzentrierter Salzsäure lösen sie sich; fügt man zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich Benzoesäure ab, auf Zusatz von Kalilauge erhält man eine rote Fällung von Kupferoxydul. Obwohl die Analysenzahlen, der Natur der Sache nach, nicht ganz vollständig stimmen, glauben wir dennoch die Krystalle als benzoesaures Kupferoxydul ansprechen zu müssen.

$C_6H_5 \cdot COOCu$. Ber. C 45.50, H 2.73, Cu 34.42.

Gef. » 44.61, » 2.79, » 35.08.

Der Rückstand des Produkts von der Behandlung mit dem elektrisierten Ebonitstab wurde von dem Salz mittels Ammoniaks befreit, worin sich das benzoesaure Kupferoxydul leicht löst. Schließt man die Luft völlig aus, so erhält man eine farblose Lösung, die andererseits sofort sich intensiv blau färbt. Das in Ammoniak unlöslich zurückbleibende braune Pulver besteht der Hauptsache nach aus metallischem Kupfer.

Die oben erwähnte, ursprüngliche Benzollösung, gelbbraunlich gefärbt, färbt sich an der Luft sofort intensiv grün, ein Beweis, daß diese noch Oxydulsalz gelöst enthielt. Beim Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine krystallinische Masse zurück, die nach Benzaldehyd roch. Mit Petroläther aufgenommen, blieben blaue Krystalle — 2.9 g — zurück, die augenscheinlich aus benzoesaurem Kupfer bestanden. Die Petrolätherlösung ließ nach Entfernung des Lösungsmittels einen Rückstand — 29 g —, der der Hauptmenge nach aus Benzoesäure bestand. Mit kohlensaurem Natrium aufgenommen

und ausgeäthert, bekamen wir ein Öl — 9 g —, das noch Benzaldehyd enthielt. Nach der Behandlung mit Bisulfitlösung blieb ein ölig-er, harzartiger Rückstand (3.2 g), von dessen näherer Untersuchung der geringen Menge wegen wir Abstand nehmen mußten.

Das benzoesaure Kupfer wird also durch die Einwirkung des Benzaldehyds im Licht zu benzoesaurem Kupferoxydul und metallischem Kupfer reduziert, während sich Benzoesäure bildet. Die Reaktion gehört daher zu den gegenseitigen Reduktionen und Oxydationen, die das Licht mit Vorliebe begünstigt. Sehr wahrscheinlich spielt das Wasser bei diesem Vorgang eine Rolle, aber um das mit Sicherheit entscheiden zu können, müßte der ganze Versuch unter Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit wiederholt werden. Wir gedenken später hierauf noch zurückzukommen. Inzwischen teilen wir heute noch kurz einen zweiten Versuch mit, den wir mit benzoesaurem Kupfer und Acetaldehyd ausführten.

Benzoesaures Kupfer und Acetaldehyd. 5 g benzoesaures Kupfer suspendiert in 50 ccm Acetaldehyd wurden in einem Rohr während der Monate Mai-Dezember belichtet. Das blaue Pulver, das im Aldehyd ganz unlöslich ist, färbt sich schon nach einigen Tagen braun, und verwandelt sich schließlich nach und nach in ein rot-braunes Pulver, während sich an den Wänden des Rohrs ein Kupferspiegel abscheidet. Die Lösung erhält sich farblos.

Der Rohrinhalt wurde filtriert und der Niederschlag einer Analyse unterworfen; dieselbe ergab:

C 0.77, H 0.63, Cu 98.91.

Das Pulver bestand also aus metallischem Kupfer, dem noch etwas organische Substanz anhaftete.

Das gesamte im Rohr ausgeschiedene Kupfer, sowohl das als Metallpulver abgeschiedene, sowie auch der an den Wänden haftende Spiegel wurde gewogen, wir erhielten im ganzen 0.951 g davon; auf das angewandte Benzoat berechnet ergibt sich, daß 91.5 % zu metallischem Kupfer reduziert waren.

Beim Eindampfen der Aldehydlösung blieb ein krystallinischer Rückstand, der stark nach Paraldehyd und Essigsäure roch.

Nachdem er im Vakuum über Natriumhydrat gestanden hatte, wurde er mit Petroläther aufgenommen, um so die bei der Reduktion gebildete Benzoesäure zu entfernen. Der in Petroläther unlösliche, schmutzig-grüne Rückstand gab in wäßriger Lösung mit Kalibydrat eine rote Fällung: ein Zeichen, daß geringe Mengen von Kupferoxydulsalzen in demselben vorhanden waren.

Benzoesaures Kupfer wird also im Licht von Acetaldehyd zu metallischem Kupfer reduziert. Benzoesäure wird frei und es entsteht

augenscheinlich Essigsäure. Auch diese Reaktion soll nochmals aufgenommen werden. Es ist ferner unsere Absicht, das Verhalten noch anderer Metallsalze im Licht in Gegenwart von Aldehyden und auch von Ketonen zu untersuchen.

Zum Schluß sprechen wir noch Hrn. Emilio v. Sernagiotto unsern Dank aus für die eifrige Unterstützung, die er uns bei Ausführung dieser Versuche zuteil werden ließ.

Bologna, 11. Januar 1915.

26. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXXIII.

(Eingegangen am 22. Januar 1915.)

In dem jüngst erschienenen Heft der Gazzetta chimica hat Hr. Prof. Paternò als Anhang zu seinen ebendasselbst früher veröffentlichten Arbeiten, eine Mitteilung unter dem Titel »Allgemeine Betrachtungen«¹⁾ veröffentlicht, die hauptsächlich an unsere Adresse gerichtet ist. Wir hätten sehr wohl diese Herausforderung mit Stillschweigen übergehen können, denn unsere Arbeiten sind genügend bekannt und bedürfen keiner weiteren Aufklärung; in Rücksicht aber auf einige seiner Bemerkungen glauben wir zeigen zu müssen, daß diese gänzlich unberechtigt sind.

Seit dem Jahre 1900 haben wir, indem wir alte Versuche²⁾ wieder aufnahmen, eine Reihe von systematischen Untersuchungen über »Chemische Lichtwirkungen« ausgeführt, wie sie in dieser Ausdehnung vor uns noch nicht gemacht worden waren, in der Absicht, nachzusehen, welche Reaktionen das Licht in den verschiedenen Gebieten der organischen Chemie veranlaßt oder begünstigt. Unsere Untersuchungen begannen wir, indem wir natürlicherweise ausgingen von unseren ersten Beobachtungen über das Chinon und das Nitrobenzol.

Bei Inangriffnahme einer derartigen weitläufigen Untersuchung glaubten wir von vornherein, daß es weder geboten noch nötig wäre, in allen Fällen die einzelnen Argumente zu erschöpfen, wir waren vielmehr der Meinung, es genüge gewissermaßen nur Besitz davon zu nehmen, um später bei gelegener Zeit wieder darauf zurückkommen zu können. So kam es, daß verschiedene von uns behandelte

¹⁾ G. 44, II, 463. ²⁾ B. 19, 2899 und Ref. 551 [1886].