

halten es im Gegentheil für wahrscheinlich, dass sie zu hoch ausgefallen sind, weil die Gährung nicht zellenfrei verlief, sondern wie oben berichtet, bei Anwesenheit einer beträchtlichen Menge lebender Hefezellen. Insbesondere haben wir auch gegen die Bernsteinsäurebestimmung Bedenken, da es nicht gelang, aus dem »bernsteinsäuren Silber« des Hauptversuches durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und dreimaliges Ausschütteln mit je 120 ccm Aether krystallisirte Bernsteinsäure zu gewinnen; es blieben nur 5 mg eines bräunlichen schmierigen Productes zurück. Aus dem »bernsteinsäuren Silber« des Controllversuches erhielten wir dagegen auf genau dieselbe unvollkommene Weise sofort 0.2 g Bernsteinsäure zurück.

Wir beabsichtigen noch einen weiteren Versuch über die Bildung von Nebenproducten bei einer Gährung durch mit Alkohol-Aether getödtete Hefe unter Zusatz von Toluol auszuführen.

Bestimmungsverfahren. Nach Beendigung der Gährung wurde beim Hauptversuch wegen Anwesenheit des Arsenits mit Schwefelsäure neutralisirt, dann der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben (und mit dem in der Schwefelsäure, die zum Waschen des Kohlendioxyds verwendet worden war, zurückgebliebenen und ebenfalls überdestillirten Alkohol vereinigt). Der Destillationsrückstand wurde sodann eingedampft, mit Salpetersäure stark angesäuert und zur Extraction der Nebenproducte neunmal mit 86-proc. Alkohol dreiviertel Stunden am Rückflusskühler ausgekocht (Anwendung eines Alkohol-Aether-Gemenges zur Extraction nach Pasteur genügt nicht). Die alkoholische Lösung wird sodann mit Kalkmilch im Ueberschuss erhitzt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat enthält das Glycerin, zu dessen Bestimmung mit Salpetersäure schwach angesäuert, dann eingedampft und mit Alkohol-Aether-Mischung (1 Th. Alkohol von 86 pCt., 1½ Th. Aether) extrahirt, hierauf abermals eingedampft und nach Graf Törning und Dietz verfahren wird. Zur Bernsteinsäurebestimmung wurde der Kalkniederschlag mit Alkohol von 86 pCt. gewaschen, in Salpetersäure gelöst, dann mit der obigen Alkohol-Aether-Mischung erschöpft, das Lösungsmittel verdunstet, hierauf mit Kalilauge neutralisirt und durch Silbernitrat gefällt.

Berlin und München, im April 1901.

### 233. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Mai 1901.)

Trotz der grossen Fortschritte der Photographie und des genauen Studiums der auf sie bezüglichen Probleme kann man nicht gerade behaupten, dass das Gebiet der Photochemie sehr ausgebaut sei, und obwohl man in der Literatur viele einzelne Thatsachen verzeichnet

findet, sind von Reactionen, die systematisch studirt wurden. nur wenige vorhanden. Dies waren die Gründe, die uns bewogen, schon vor vielen Jahren<sup>1)</sup> Versuche anzustellen, um zu sehen, welches die hauptsächlichsten chemischen Processe sind, die vollzogen oder besser durch die Lichtstrahlen beschleunigt werden. Diese Untersuchungen, die wir damals nicht weiter fortgesetzt haben, haben wir nun seit Jahr und Tag wieder aufgenommen und geben in der vorliegenden Mittheilung eine kurze Uebersicht der von uns bisher gefundenen Thatsachen. Die ausführlichere Veröffentlichung wird später in der *Gazzetta chim. ital.* erfolgen.

Der Ausgangspunkt der in Rede stehenden Versuche ist eine vor ungefähr 15 Jahren von uns beobachtete Reaction, welche sich auf die Wechselwirkung von Chinon und Alkohol bezieht.

Durch Einwirkung des Lichtes, und nur des Lichtes allein, bildet sich Hydrochinon und Aldehyd. Wir haben nun versucht, diese Untersuchung weiter auszuarbeiten, um so das Verhalten einer ganzen Reihe ähnlicher Körperpaare kennen zu lernen, und wenn möglich zu einer allgemeineren Schlussfolgerung zu gelangen.

Bezüglich unserer Versuche, die wir hier nicht eingehend beschreiben, bemerken wir nur, dass wir uns immer des Sonnenlichtes bedient haben, indem wir die einzelnen Körper in Lösungen in Röhren oder zugeschmolzenen Flaschen der Wirkung desselben aussetzten. Bisher haben wir uns noch nicht damit beschäftigt, die Wirkungen verschiedener Lichtquellen und Strahlen zu vergleichen; diese Messungen werden der Gegenstand späterer Studien sein.

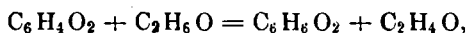
### I. *Chinon und Alkohole.*

Vor allem haben wir versucht zu sehen, ob die von uns seiner Zeit gefundene Grundreaction sich auf verschiedene ein- und mehrwerthige Alkohole ausdehnen lässt. Dieses Problem erschien uns namentlich auch deshalb interessant, weil aus den mehrwerthigen Alkoholen zuckerartige Körper, ähnlich oder identisch mit denen, die Emil Fischer durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Brom oder mit anderen Oxydationsmitteln erhielt, entstehen mussten. Der Versuch bestätigte vollständig unsere Voraussetzung: Chinon oxydirt unter Mitwirkung des Lichtes die mehrwerthigen aliphatischen Alkohole und führt sie in die von E. Fischer beschriebenen zuckerartigen Körper über.

1. Aethylalkohol. Unseren alten Versuch haben wir noch einmal wiederholt, um zu sehen, ob ausser Aldehyd und Hydrochinon

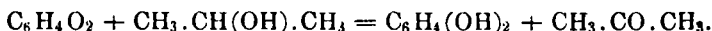
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 551 und 2899 [1886].

noch andere Producte entstehen. Die Reaction verläuft indessen völlig glatt im Sinne der Gleichung:



und es bildet sich nur in geringer Menge ein braun gefärbter Syrup.

2. Isopropylalkohol. Es interessirte uns sehr, das Verhalten eines secundären Alkohols kennen zu lernen; auch hier verlief die Reaction glatt im erwarteten Sinne. Ohne weitere Nebenproducte bilden sich Hydrochinon und Aceton:



3. Tertiärer Butylalkohol. In diesem Falle verläuft die Reaction sehr langsam, sodass sie bei wenig intensivem Licht gleich Null erscheinen könnte; nach und nach indessen schwärzt sich der Rohrinhalt, die Chinonkrystalle verwandeln sich in Hydrochinon und zum Theil in Chinhydron. In welcher Art das Trimethylcarbinol verändert wird, können wir nicht sagen. Auf diese Art des Chinons, zu reagiren, haben wir weiter unten noch Gelegenheit zurückzukommen.

4. Glycerin. In diesem Fall hatte der Versuch ein besonderes Interesse. Obwohl das Chinon sich nur in geringer Menge in der wässrigen Glycerinlösung löst, wird es doch in kurzer Zeit schwarz, indem es zum grössten Theil in Chinhydron übergeht, während die Flüssigkeit in Folge der gebildeten Glycerose Fehling'sche Lösung reducirt.

Wir wollen indessen gleich hier bemerken, dass in diesem, wie auch in den folgenden, zu beschreibenden Fällen die Reaction nie eine ganz glatte ist. Neben der Bildung von Chinhydron bzw. Hydrochinon findet auch, und zwar entsprechend der Dauer der Einwirkung mehr oder weniger, die Bildung von Kohlensäure und einer völlig verkohlten schwarzen Masse statt. Das erhaltene Product, welches in Gestalt der Phenylhydrazinverbindung abgeschieden wurde, hat die Zusammensetzung und Eigenschaften des von E. Fischer und Tafel<sup>1)</sup> beschriebenen Glycerosazons; nur fanden wir den Schmp. 136—137°, während die beiden Autoren 131° angaben:

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ . Ber. C 67.16, H 5.97, N 20.89.

Gef. » 67.43, » 6.33, » 21.05.

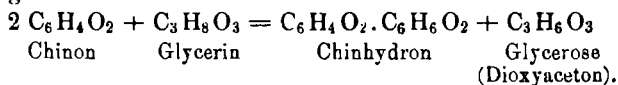
Die Glycerose ist in den letzten Jahren eingehend von A. Piloty<sup>2)</sup> untersucht worden; derselbe bewies, dass dieselbe fast bis zu 60 pCt. aus Dioxyaceton besteht. Die neueren Untersuchungen von A. Wohl und C. Neuberg<sup>3)</sup>, die erst bekannt wurden, als wir unseren Versuch schon ausgeführt hatten, zeigen, dass in Abwesenheit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 3384 [1887].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 3162 [1897].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 3099 [1900].

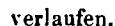
Der stattgehabte Reaktionsvorgang lässt sich also durch folgende Gleichung ausdrücken:



5. Erythrit. Auch in diesem Fall verläuft die Einwirkung des Lichtes genau wie im vorigen. Das in der wässrigen Lösung des Alkohols suspendirte Chinon schwärzt sich, während die Lösung eine braune Farbe annimmt. Die Verarbeitung ist in allen diesen Fällen die gleiche: man filtrirt vom Chinhydrone bew. der schwarzen, verkohlten Abscheidung ab, zieht das wässrige Filtrat mit Aether wiederholt aus und concentrirt die vorher mit Thierkohle behandelte Lösung im Vacuum. Meistentheils scheidet sich hierbei der unverändert gebliebene Theil krystallinisch ab; nach Entfernung desselben durch Filtration erhält man einen Syrup, der dann mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin behandelt wird. So haben wir in diesem Falle die Erythrose in Gestalt des Phenyllosazons vom Schmp. 167—168° abscheiden können. Sie hat die Zusammensetzung und Eigenschaften des von E. Fischer und Tafel<sup>1)</sup> durch Oxydation des Erythrits mit Salpetersäure, und von E. Fischer und Landstein<sup>2)</sup> durch Condensation des Glykolaldehyds erhaltenen Products. Der von diesen Forschern angegebene Schmelzpunkt des Osazons, 166—168°, stimmt mit unseren Beobachtungen überein.



Die Reaction ist also auch in diesem Falle gemäss der Gleichung:



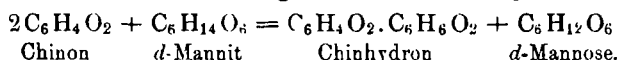
<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2554 [1892].

\*<sup>1</sup>) Diese Berichte 32, 3677 [1899].

6. Mannit. Die Oxydation des gewöhnlichen Mannits bot ein besonderes Interesse, weil der durch Einwirkung des Lichtes entstehende Aldehyd die in der Natur vorkommende Zuckerart, die *d*-Mannose, ist. Die Abscheidung des erhaltenen Products wurde ausgeführt, wie wir oben beschrieben haben. Der bei Verwendung von 6 g Mannit schliesslich erhaltene Syrup besass ein 3.81 g Glykose entsprechendes Reductionsvermögen. Wir haben das für die Mannose charakteristische Phenylhydrazon dargestellt und analysirt. Unsere Verbindung schmolz bei 192°. Der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons der Mannose ist nach den verschiedenen Beschreibungen kein glatter. E. Fischer und Hirschberger<sup>1)</sup> fanden 188°, aber auch 195—200°; Reiss<sup>2)</sup> giebt an: 185—186°. Ueber die Identität der verschiedenen Producte besteht indessen kein Zweifel.

$C_{12}H_{18}N_2O_5$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.41.

Die Reaction verläuft also gemäss der Gleichung:



7. Dulcit. Dieser Alkohol widersteht mehr als die anderen der Einwirkung des Chinons, und die Ausbeute an der Zuckerart ist unter gleichen Bedingungen geringer. Wir haben, wie immer, die Phenylhydrazinverbindung dargestellt; sie besitzt die Zusammensetzung des von E. Fischer und J. Tafel<sup>3)</sup> beschriebenen Phenyldulcitosazons, welches sie aus dem Oxydationsproduct des Dulcits mit Brom in alkalischer Lösung erhielten. Sie geben den Schmp. 205—206° an; wir fanden 207°.

$C_{18}H_{22}N_4O_4$ . Ber. N 15.64. Gef. N 15.28.

8. Glykose. Zum Schluss schien es uns interessant, zu sehen, ob die Glykose durch das Chinon unter Einwirkung des Lichtes weiter oxydirt wird. Es war die Bildung von Glykosen, oder einer andern Aldehyd-Keton-Verbindung oder des Bialdehyds vorauszusehen. Der Versuch bewies, dass auch hier, wie in den vorigen Fällen, das Chinon in Gegenwart des Lichtes die Alkohole oxydirt und die Producte liefert, welche man mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln erhält. In diesem Fall bestand das erhaltene Product aus Glykosen,  $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CHO$ .

Der Versuch wurde, wie oben beschrieben, ausgeführt; die vom Chinhydron bezw. der schwarzen verkohlten Masse befreite und genügend im Vacuum concentrirte Lösung gab mit essigsauerm Phenylhydrazin sogleich und in der Kälte das Phenylglykosazon vom Schmp. 204—205°. Da nun bekanntlich die Glykose in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1806 [1888] und 22, 1156 [1889].

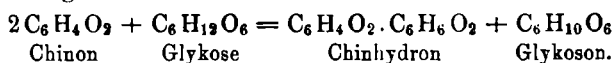
<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 610 [1889].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 3390 [1887].

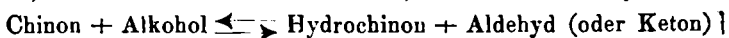
Kälte mit Phenylhydrazin keine unlöslichen Verbindungen giebt, muss man annehmen, dass das Glykosen sich in unserem Fall schon fertig gebildet in der Lösung vorfind.

$C_{18}H_{22}N_4O_4$ . Ber. N 15.64. Gef. N 16.08.

Die durch das Licht bewirkte Reaction verläuft daher gemäss der Gleichung:



Zum Schluss dieses Capitels möchten wir hier noch erwähnen, dass wir auch einige den obigen entgegengesetzte Reactionen versucht haben, denn es war immerhin denkbar, dass die beiden Systeme:



zu einem Gleichgewichtszustand kommen könnten. Dies scheint nun aber nicht der Fall zu sein; denn nachdem wir während des ganzen vorigen Sommers zwei Röhren, die eine mit Hydrochinon und Aceton, die andere mit einer wässrigen Glykoselösung und Hydrochinon dem Sonnenlicht ausgesetzt hatten, beobachteten wir, ausser einer geringen Braunfärbung der Flüssigkeiten, keine weitere Veränderung. Es scheint also, als ob das Licht nur einen der beiden möglichen Prozesse begünstigt.

## II. Andere Chinone und Alkohole.

Hier haben wir nur wenige Versuche angestellt, weil die Sache nur wenig Interesse bot. Die von uns untersuchten Chinone waren das Thymochinon und Phenanthrenchinon, die sich wie das gewöhnliche Chinon verhalten.

9. Thymochinon und Alkohol. Es war die Bildung von Hydrothymochinon und Aldehyd zu erwarten, was in der That auch der Fall war. Das erhaltene Product, aus weissen Krystallen bestehend, schmolz bei  $143^\circ$ ; Carstanjen giebt für Hydrothymochinon den Schmp.  $139.5^{(1)}$  an.

10. Phenanthrenchinon und Mannit. Trotz einer Belichtung während des ganzen Sommers vollzog sich die Umwandlung nur in sehr geringer Menge, wahrscheinlich veranlasst durch die sehr beschränkte Löslichkeit des Chinons in Wasser. Das wässrige, vom Chinon befreite Filtrat gab mit Fehling'scher Lösung nur eine geringe Reduction und ebenso mit essigsäurem Phenylhydrazin nach einiger Zeit nur eine geringe Fällung.

## III. Chinon und andere Körper.

In diesem Capitel stellen wir einige Versuche zusammen, die als nicht oder nur unvollständig vor sich gegangen angesehen werden müssen, immerhin aber verdienen, wenigstens kurz erwähnt zu werden.

<sup>1)</sup> siehe Beilstein, 3. Aufl., II. Bd., S. 971.

Nicht allein mit Hülfe der Alkohole reducirt sich das Chinon am Lichte, sondern man kann sagen, mehr oder weniger leicht mit fast allen organischen Substanzen. In diesen Fällen ist es indessen, wie wir dies schon gelegentlich des Trimethylcarbinols erwähnten, äusserst schwierig zu erfahren, welche Umwandlung der andere Körper erleidet. Das reine Chinon an sich, ohne Zuhülfenahme anderer Körper, schwärzt sich übrigens schon langsam am Lichte.

11. Chinon und Oxyssäuren der Fettreihe. Es war die Bildung von Ketonssäuren zu erwarten; dieselbe fand indessen nicht statt. Wir haben unsere Versuche mit Milch-, Aepfel- und Weinsäure ausgeführt, haben aber nur die Bildung von Kohlensäure beobachten können.

12. Chinon und Fettsäuren. Auch in diesem Fall war das Resultat ein ähnliches wie bei den vorigen Versuchen. Bei der Ameisensäure scheint die Reaction noch relativ am einfachsten zu verlaufen, denn das Chinon wird bis zu Hydrochinon reducirt, und es bildet sich Kohlensäure. Mit Essigsäure und Propionsäure erhielten wir langsam eine Schwärzung der Flüssigkeiten, ohne indessen weiter entdecken zu können, in welcher Weise die beiden Säuren sich verändert hatten.

13. Chinon und Kohlenwasserstoffe. Dasselbe lässt sich wiederholen bezüglich dieser Körperpaare. Während mit Benzol die Reduction des Chinons langsam verläuft, ist sie eine sehr schnelle mit den Paraffinen und mit Petroläthern oder besser mit Hexan und Octan; fügt man dieselben beispielsweise zu einer Benzollösung des Chinons, so scheidet sich aus derselben schon nach kurzer Zeit in grosser Menge ein schwarzer Körper ab, der die Wände des Rohres in feiner schwarzer Schicht bedeckt und sie schliesslich völlig undurchsichtig macht. Auch in diesen Fällen gelang es uns bisher nicht, über die Natur der stattgehabten Veränderung des zweiten Körpers Aufklärung zu erhalten.

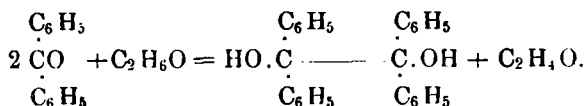
#### *IV. Ketone und Aldehyde mit gewöhnlichem Alkohol.*

Die bisher beschriebenen Versuche weckten in uns den Wunsch zu sehen, ob ausser den Chinonen oder Diketonen auch andere, die Carbonylgruppe enthaltende Körper im Stande wären, wasserstoffentziehend zu wirken, und so dehnten wir unsere Versuche auch auf einige Ketone und Aldehyde aus. In der That vollzieht sich nun die angedeutete Reaction in einigen Fällen: während der Alkohol in Aldehyd übergeht, verwandeln sich die Ketone und Aldehyde in die entsprechenden Pinakonverbindungen.

Wir möchten indessen gleich hier einige interessante Ausnahmen von dieser Regel erwähnen. Nach unseren bisherigen Versuchen scheint es, als ob die erwähnte Reaction nur mit aromatischen Ketonen

(oder Aldehyden) statt hat; Aceton liefert beispielsweise Producte, die wir bisher noch nicht zu fassen im Stande waren, darunter scheint das Pinakon zu fehlen; es hat ferner den Anschein, als ob die Gegenwart von Hydroxylgruppen in den Ketonen oder Aldehyden der aromatischen Reihe deren oxydierende Wirkung verhindert oder beeinträchtigt.

14. Benzophenon<sup>1)</sup>. Die Einwirkung dieses Ketons auf Alkohol lässt sich gut mit der des Chinons vergleichen. Mit derselben Leichtigkeit, wie hier das Hydrochinon sich bildet, verwandelt sich das Benzophenon in Benzopinakon, während aus dem Alkohol Aldehyd wird.



Die Reaction ist eine vollständige; weitere Nebenproducte treten nicht auf. Den Schmelzpunkt des Körpers fanden wir bei 185–187°. Wohl infolge eines Druckfehlers wird derselbe im Beilstein (Bd. III, S. 1105) bei 168° angegeben. Der von uns durch Reduction von Benzophenon mit Zink und Essigsäure dargestellte Körper zeigte ebenfalls den Schmp. 186°. Die krystallographische Bestimmung des Benzopinakons, die Hrn. Prof. Boeris in Mailand anführte, werden wir an anderer Stelle veröffentlichen.

Das Benzophenon ist wie das Chinon eine Verbindung, die sich mit grösster Leichtigkeit unter Einwirkung des Lichtes reducirt, und nicht nur Alkohol, sondern auch viele andere organische Substanzen, führen es in Benzopinakon über.

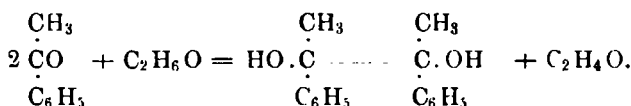
15. Acetophenon. Diese Verbindung verändert sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes in alkoholischer Lösung bedeutend langsamer als das Benzophenon; wird jedoch die Belichtung genügend lange fortgesetzt, so ist auch in diesem Falle die Umwandlung eine vollständige.

Der in unserer vorläufigen Mittheilung erwähnte Versuch war unter dem Einfluss der Wintersonne ausgeführt, die Umwandlung war daher eine sehr geringe. Bei Wiederholung der Versuche unter

<sup>1)</sup> Oechsner de Coninck und Devrien (Compt. rend. 130 1768) haben jüngst zufällig denselben Versuch ausgeführt, und erhielten hierbei ein Product vom Schmp. 182°. In Folge eines Analysenfehlers, der sich leicht erklärt, weil das Benzopinakon oft unvollständig verbrennt, geben sie der Verbindung die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ , anstatt  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , und knüpfen hieran eine nicht gerechtfertigte Erklärung des ganzen Vorganges. Dieses unliebsame zufällige Zusammentreffen veranlasste uns, unsere mit dem Benzophenon und Acetophenon erhaltenen Resultate schon in einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 33, 2911 [1900]) zu veröffentlichen.



genügender Belichtung während des ganzen Sommers, erhielten wir nach Destilliren des grosse Mengen von Aldehyd enthaltenden Alkohols eine fast geruchlose, zähe Masse, die nach einigem Stehen im Vacuum zu krystallisiren begann. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther gelingt es leicht, einen Theil des ganzen Products, der alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Acetophenonpinakons vom Schmp.  $122^{\circ}$  besitzt, zu erhalten. Ausserdem befindet sich aber in den Mutterlaugen, als leichter löslich, eine andere Verbindung, die bei ca.  $80-90^{\circ}$  schmilzt, welche wir aber bisher trotz vieler Mühe nicht in völliger Reinheit haben erhalten können. Auch Thörner und Zincke<sup>1)</sup>, die das Acetophenonpinakon darstellten, erwähnen ein anderes, bei  $107-108^{\circ}$  schmelzendes Product; es ist nun nicht unmöglich, dass, neben der bei  $122^{\circ}$  schmelzenden Verbindung, das andere Stereoisomere (Isoacetophenonpinakon), das niedriger schmelzen müsste, sich hier bildet. Jedenfalls folgt aus unseren Versuchen, dass auch das Acetophenon in alkoholischer Lösung sich unter dem Einfluss des Lichtes der folgenden Gleichung gemäss reducirt:



16. Benzaldehyd. Wie wir schon zu Anfang erwähnten, ist die Einwirkung, welche die Aldehyde (aromatische) auf Alkohol in Gegenwart des Lichtes ausüben, durchaus ähnlich der durch die Ketone bewirkten. Benzaldehyd ist in diesem Fall typisch, genau wie das Chinon und Benzophenon. Das vom Alkohol, der in grossen Mengen Aldehyd enthält, befreite, völlig geruchlose Reactionsproduct stellt ein weiches Harz dar, in welchem sich nach einigem Stehen Krystalle bilden, die mit Hülfe von Benzol sich leicht von dem harzigen Antheil trennen lassen. Dieser erste Körper, der sich leicht aus Benzol weiter reinigen lässt, schmilzt bei  $138-139^{\circ}$  und hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Hydrobenzoin's.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. » 78.64, » 6.80.

Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Paal<sup>2)</sup> angegebenen ( $138^{\circ}$ ) überein; Forst und Zincke hingegen fanden:  $134^{\circ}$ .

Hydrobenzoïn stellt indessen nicht das einzige Product dar. Aus dem bei der Behandlung mit Benzol zurückbleibendem Harz lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf geringe Mengen von Benzoesäureester entfernen; im Rückstand von der Destillation scheidet sich beim Abkühlen dann, während eine Harzmasse ungelöst bleibt, aus der wässrigen Lösung ein anderer krystallinischer Körper ab. Der-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1992 [1878].

<sup>2)</sup> Beilstein, II. Bd., S. 1100.

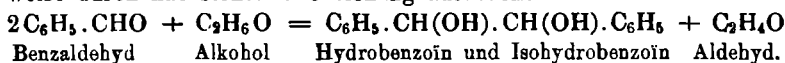
selbe besteht aus Isohydrobenzoïn. Bei 100° getrocknet, um das Krystallwasser zu entfernen, lässt es sich aus Benzol gut umkrystallisiren und schmilzt dann bei 121°. Forst und Zincke<sup>1)</sup> geben 119—120° an.

$C_{14}H_{14}O_2$ . Ber. C 78.50, H 6.54.

Gef. » 78.29, » 6.60.

Der in Wasser unlösliche, oben erwähnte gelbe, harte Harzrückstand besitzt alle für diese Harze charakteristischen Eigenschaften. Um denselben weiter zu reinigen, lösten wir ihn mehrmals in Benzol und fällten diese Lösung mit Petroläther. So erhielten wir schliesslich ein weisses, bei 100—101° erweichendes Harzpulver, welches dieselbe Zusammensetzung wie das Hydrobenzoïn (gef. C 78.40, H 6.6), aber ein vierfaches Molekulargewicht, besitzt. Von einer wirklichen Formel »4 ( $C_{14}H_{14}O_4$ )« zu sprechen, sehen wir jedoch ab, auch schon deshalb, weil eine Erklärung wie die Polymerisation des Hydrobenzoïns statt gehabt haben könnte, nicht leicht zu finden wäre.

Die durch Einwirkung des Lichtes auf eine alkoholische Benzaldehydlösung stattfindende Reaction lässt sich, wenn man von der tiefer gehenden Umwandlung bis zur Harzbildung absieht, also theilweise durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



17. Anisaldehyd. Die Reaction zwischen Anisaldehyd und Alkohol vollzieht sich wie beim Benzaldehyd, nur ist die Umwandlung langsamer und die Ausbeute geringer, weil ein grosser Theil des Anisaldehyds unverändert bleibt. Unter den Producten findet sich ebenfalls ein Harz; wir konnten als krystallinischen Körper das Hydroanisoin vom Schmp. 174°, das genügend<sup>2)</sup> mit der Angabe im Beilstein (II. Bd., S. 1119, Samosadsky) Schmp. 172° übereinstimmt, erhalten.

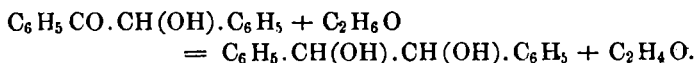
18. Benzoïn. Nach unseren obigen Versuchen war die Einwirkung, welche das Licht auf eine alkoholische Benzoïnlösung ausübt, voranzusehn: es mussten sich die beiden Hydrobenzoïne und Aldehyd bilden. Und so ist es in der That. Das vom Alkohol und Aldehyd befreite Product stellt eine Harzmasse dar, aus der sich mit Petroläther in der Wärme der krystallinische Antheil ausziehen lässt. Die Harzbildung ist in diesem Falle sehr bedeutend. Der krystallinische Petrolätherauszug giebt an kohlen-saures Natrium geringe Mengen von Benzoëssäure ab, der darin unlösliche Bestandtheil lässt sich

<sup>1)</sup> Beilstein, II. Bd., S. 1102.

<sup>2)</sup> Unsere Schmelzpunkte sind fast immer etwas höher als die der anderen Autoren: wir wenden ein Zincke'sches Thermometer an, dessen Scala bei +70° beginnt, unsere Temperaturen können daher als corrigirt gelten.

durch vorsichtiges Krystallisiren aus Benzol unschwer in Hydrobenzoïn vom Schmp. 137° (gef. C 78.66, H 6.76) und Isohydrobenzoïn vom Schmp. 121° (Letzteres leichter in Benzol löslich als Ersteres) zerlegen.

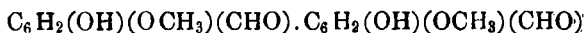
Die Reaction vollzieht sich also zum Theil wenigstens nach der Gleichung:



19. Benzil. Das Verhalten dieses Körpers in ätherischer Lösung hat Klinger<sup>1)</sup> schon, der seine Untersuchungen gleichzeitig mit unseren ersten Versuchen in Rom ausführte, bearbeitet. Er fand, das Benzil in ätherischer Lösung, während Aldehyd entsteht, <sup>4</sup>/<sub>17</sub> das sogenannte Benzil-Benzoïn von der Formel  $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  übergeführt wird. Ueber das Verhalten in alkoholischer Lösung wurden indessen seine Studien nicht weitergeführt. Auch unsere Versuche in dieser Richtung sind noch nicht ganz beendet, wir möchten jedoch jetzt schon bemerken, dass wenn man eine alkoholische Benzillösung dem Lichte aussetzt, die weisse Fällung von Benzil-Benzoïn, die anfangs entsteht, nach und nach sich löst und nach längerer Zeit völlig verschwindet. Die Lösung enthält dann ein sehr complicirtes Gemisch verschiedener Körper, worauf wir später genauer zurückkommen werden.

20. Vanillin. Das Verhalten dieses Aldehyds ist ein so specielles und bis zu einem gewissen Grade merkwürdiges, dass es eigentlich nicht in diesem Kapitel, sondern gesondert für sich, abgehandelt werden sollte.

Setzt man eine alkoholische, ätherische oder auch Aceton-Lösung von Vanillin dem Lichte aus, so scheiden sich nach einiger Zeit schon kleine weisse Krystalle, die nichts anderes als das sogenannte, von Tiemann<sup>2)</sup> vor vielen Jahren entdeckte Dehydrovanillin darstellen, ab. Dieser Körper, der ein Derivat des Diphenyls ist, und die folgende Constitution:



besitzt, bildet sich aus dem Vanillin durch Oxydation mit gelinden Oxydationsmitteln, wie z. B. Eisenchlorid. Unser Product schmolz bei 305°, während Tiemann den Schmp. 303—304° angiebt.

Was mit dem Wasserstoff, der durch Einwirkung des Lichts aus dem Vanillin frei wird, geschieht, können wir vorläufig nicht sagen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1864 [1886].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 3493 [1885].

## V. Verhalten der ätherischen Lösungen.

Ueber das Verhalten der ätherischen Lösungen hat Klinger<sup>1)</sup> schon wichtige Beobachtungen gemacht; derselbe fand, gleichzeitig mit unserem ersten Versuch über das Verhalten einer alkoholischen Chinonlösung, dass Phenanthrenchinon und Benzil in ätherischer Lösung unter Einwirkung des Lichts sich reduciren, indem Phenanthrenhydrochinon und das schon erwähnte Benzil-Benzoin neben Aldehyd entstehen. Er schrieb diese Einwirkung der Gegenwart von Wasser zu, indem er bei seinen Versuchen geradezu feuchten Aether verwandte. Wir können seine Beobachtungen bestätigen: in der Mehrzahl der Fälle wirkt der Aether wie Alkohol, und es ist sehr wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Wasser die reducirende Wirkung begünstigt und manchmal beschleunigt.

Mit dem gewöhnlichen Chinon ist die Umwandlung eine sehr elegante; denn ist die Lichtwirkung keine sehr intensive, so beobachtet man zunächst in der gelben Lösung die Bildung von Chinhydron; die stahlblauen Nadeln desselben verschwinden dann bei weiterer Lichteinwirkung wieder unter Bildung von Hydrochinon. Wie Chinon, so verhalten sich Benzaldehyd, Benzophenon und Acetophenon, aus denen man dieselben Producte wie mit Alkohol erhält. In einigen Fällen scheint es dann eben, als ob die Reduction in ätherischer Lösung besser von Statten ginge als in alkoholischer; so liefert Anisaldehyd in ätherischer Lösung eine bessere Ausbeute an Hydroanisoin:

$C_{16}H_{18}O_4$ . Ber. C 70.07, H 6.57.

Gef. • 70.22, » 6.87,

als unter gleichen Bedingungen in alkoholischer Lösung, und Isatin, das in alkoholischer Lösung ganz unverändert bleibt, verwandelt sich im Aether in eine bei  $217^{\circ}$  schmelzende Verbindung, die das von Baeyer'sche<sup>2)</sup> Hydroisatin, ( $C_8H_7O_2N$ ), dem es, seiner Zusammensetzung und Eigenschaften nach, entspricht, zu sein scheint.

$C_8H_7NO_2$ . Ber. C 64.43, H 4.69.

Gef. • 64.98, » 4.82.

Es ist möglich, dass dieses so verschiedene Verhalten der sich bildenden Producte bedingt ist durch ihre geringere Löslichkeit in Aether.

Die Wirkung des Aethers auf die Carbonylgruppen enthaltenden Körper in Gegenwart des Lichtes ist indessen nicht nur die eben beschriebene. Fast immer entstehen neben den beschriebenen Körpern noch andere Producte, und überdies wäre zu bemerken, dass die Reaction sich auch mit absolutem Aether und unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit vollzieht. In diesen Fällen bildet sich kein Aldehyd oder ist derselbe wenigstens nur in Spuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1870 [1886].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 1309 [1879].

nachweisbar: die Reaction hat indessen gleichfalls statt. Ausser den oben erwähnten Körpern entstehen nämlich noch ölige oder harzige Producte, deren Trennung und Reinigung eine schwierige ist, in denen aber mittels der bekannten Zeisel'schen Methode die Gegenwart von Oxyäthylgruppen sich nachweisen lässt. Hierdurch wird bewiesen, dass bei diesen Umwandlungen der Aether als solcher an der Bildung der neuen Producte theilnimmt.

Bisher gelang es uns noch nicht, einen dieser Körper in völlig reinem Zustande zu fassen; wir beschränken uns daher auf die Mittheilung, dass unter Anwendung von Chinon, Benzaldehyd, Benzophenon und Acetophenon in absolutem Aether nur Spuren von Aldehyd nachweisbar sind, in allen diesen Fällen sich aber ausser Hydrochinon, Hydrobenzoïn, Benzopinakon und Acetophenonpinakon ölige oder harzige Producte bilden, die Oxyäthylgruppen enthalten, wie wir dies für das Chinon und Acetophenon nachweisen konnten. Diese Reaction verdiente eingehender verfolgt zu werden; um dies aber vortheilhaft auszuführen, müsste sich ein Fall bieten, in welchem die verschiedenen Producte sämmtlich krystallinisch sind und mit Sicherheit getrennt werden können.

#### VI. Kurze Zusammenfassung.

Zum Schluss glauben wir, dass es von Nutzen sei, in einer kurzen Tabelle alle Versuche, in denen die sich bildenden Producte festgestellt werden konnten, zu vereinigen. In der ersten Colonne sind alle bisher versuchten Alkohole u. s. w. zusammengestellt, in der zweiten die Chinone, Ketone und Aldehyde unter der allgemeinen Bezeichnung der Carbonylverbindungen, in der dritten endlich die durch die Einwirkung des Lichts aus jedem einzelnen Paar entstandenen Producte.

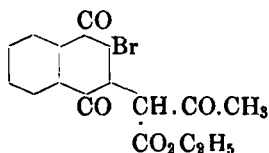
	Alkohole und Ameisensäure (Reductions-mittel)	Carbonyl- verbindungen (Oxydations- mittel)	Producte
1	Aethylalkohol	Chinon	Aldehyd und Hydrochinon
2	»	Thymochinon	» » Hydrothymochinon
3	»	Benzophenon	» » Benzopinakon
4	»	Acetophenon	» » Acetophenonpinakon
5	»	Benzoïn	» » Hydro- und Isohydro- Benzoïn und Harz (viel)
6	»	Benzaldehyd	» » Hydro- und Isohydro- Benzoïn u. Harz (wenig)
7	»	Anisaldehyd	» » Hydroanisoïn u. Harz
8	Isopropylalkohol	Chinon	Aceton und Hydrochinon
9	Glycerin	»	Chinhydrone und Glycerose
10	Erythrit	»	» » Erythrose
11	Mannit	»	» » Mannose
12	Dulcit	»	» » Dulcitolose
13	Glykose	»	» » Glykosen
14	Ameisensäure	»	Hydrochinon und Kohlensäure

Die hier angeführten Thatsachen lassen die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, dass diese Versuche in der Folge zu der einen oder anderen Schlussfolgerung allgemeiner Art führen werden.

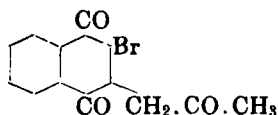
Bologna.

**234. C. Liebermann und Th Lanser: Ueber die fluorescirende Substanz aus Brom- $\alpha$ -naphtochinonacetessigester.**  
(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Bei der Einwirkung von Alkali auf Brom- $\alpha$ -naphtochinonacetessigester,

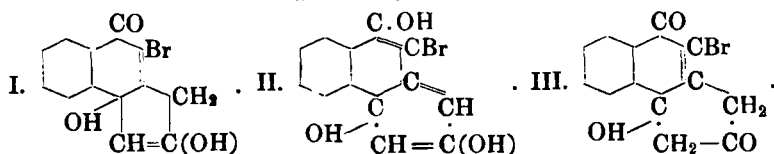


hatte der Eine von uns<sup>1)</sup> eine Verbindung erhalten, welche einer eingehenderen Durcharbeitung werth schien, weil sie, abweichend von allen übrigen Naphtochinonderivaten mit malonesterartigen Resten, die Eigenschaft besitzt, in alkalischer Lösung stark zu fluoresciren, und man durch die Feststellung der näheren Constitution möglicherweise den Sitz der Fluorescenz in dieser Verbindung ermitteln zu können hoffen durfte. In der citirten Abhandlung war schon gezeigt worden, dass die neue Verbindung durch Verlust einer Carboxäthylgruppe aus dem Bromnaphtochinonacetessigester entsteht, dass ihr aber die zunächst zu vermuthende Constitutionsformel



nicht zukommt, da sie sich mit Alkohol und verdünnten Säuren sofort unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Alkyl verestert.

Für die Verbindung war, vorbehaltlich der weiteren Untersuchung, die Constitution I als möglich hingestellt worden.



<sup>1)</sup> Liebermann, diese Berichte 33, 573 [1900].