

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

[Zweite Mittheilung.]

(Eingeg. am 18. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand haben wir kurz einige Versuche beschrieben, die sich auf die durch das Licht bewirkte gegenseitige Umwandlung zwischen verschiedenen Alkoholen und Carbonylverbindungen (Aldehyden, Ketonen, Chinonen) beziehen.

Heute hingegen möchten wir kurz über einige chemische Verwandlungen berichten, welcher durch die Einwirkung des Lichtes einige Nitroverbindungen unterliegen. Auch diesmal fussten unsere diesbezüglichen Versuche auf einer alten, von uns in Rom im Jahre 1886 gemachten Beobachtung: Der Einwirkung des Alkohols auf Nitrobenzol, wobei sich Anilin und Aldehyd<sup>2)</sup> bilden. In diesem Falle ist indessen die Umwandlung immer eine sehr unvollständige, und auch ein hier wiederholter Versuch gab uns keine besseren Resultate als früher in Rom.

Bezüglich der Wirkung des Lichtes auf organische, die Nitrogruppe enthaltende Körper haben wir bisher leider kein grosses positives Beobachtungsmaterial sammeln können; um uns indessen gleichsam für die vielen fruchtlosen Versuche zu entschädigen, haben wir eine Reaction gefunden, die den interessantesten, bisher bekannten, photochemischen Reactionen an die Seite gestellt werden kann.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit hier gleich bemerken, dass der Alkohol durchaus nicht immer unter dem Einfluss des Lichtes jene reducirende Wirkung ausübt, wie wir sie beim Nitrobenzol beobachten konnten. Pikrinsäure z. B. bleibt selbst längere Zeit hindurch (März-Januar) dem Lichte ausgesetzt, fast vollständig unverändert. Es bildet sich kein Aldehyd, sondern nur geringe Mengen einer braunschwarzen Schmiere.

#### Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds.

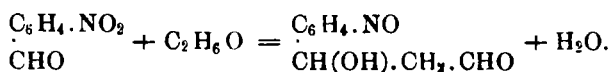
Das bemerkenswerthe Resultat, das wir oben andeuteten, erhielten wir mit diesem Körper. Von der Voraussetzung ausgehend, dass Alkohol unter dem Einfluss des Lichts eine Reducationswirkung ausüben könnte, haben wir *o*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt. Schon nach wenigen Stunden Belichtung beobachteten wir, dass der Rohrinhalt eine grüne Farbe annahm und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1530 [1901].

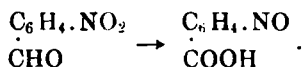
<sup>2)</sup> Neben anderen Körpern, worauf wir später noch weiter zurückkommen werden. Diese Berichte 19, 2899 [1886].

nach zwei Tagen, während diese Farberscheinung immer intensiver wurde, dass sich wohlausgebildete farblose Krystalle aus der Lösung abschieden. Je mehr die Krystallabscheidung zunahm, desto schwächer wurde die Intensität der grünen Färbung, und zum Schluss, als die Reaction beendet war, hatte die über den Krystallen stehende Flüssigkeit eine gelbe Färbung angenommen. Die Krystalle schmolzen bei  $120-121^{\circ}$  und hatten die Zusammensetzung  $C_9H_9O_3N$ . Sie sind, wie wir schon sagten, farblos, lösen sich aber mit grüner Farbe in den bekannten Lösungsmitteln. Die geschmolzenen Krystalle besitzen gleichfalls eine smaragdgrüne Farbe. Der Alkohol, aus dem sich die Krystalle abgeschieden hatten, enthielt nur Spuren von Aldehyd.

In Rücksicht hierauf, sowie auf die Formel und die Eigenschaften der neuen Verbindung, welche die einer Nitrosoverbindung sind, erschien uns folgende Erklärung des Vorgangs als wahrscheinlich: Der Alkohol reducirt die Nitrogruppe zur Nitrosogruppe, der Aldehyd, der sich bilden müsste, bleibt nicht frei, sondern vereinigt sich mit dem Nitrosobenzaldehyd, um eine aldolartige Verbindung zu bilden.



Weitere Versuche klärten uns indessen bald darüber auf, dass diese Auffassung durchaus nicht den Thatsachen entspricht: denn der Alkohol wirkt durchaus nicht als Reductionsmittel, und es bildet sich auch kein Aldehyd. Der *o*-Nitrobenzaldehyd ist vielmehr ein Körper, der am Lichte sich von selbst, auch ohne Zuhülfenahme anderer Mittel, umwandelt. Die Umwandlung geschieht in der Weise, dass aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluss des Lichtes *o*-Nitrosobenzoëssäure entsteht.



In folgender Weise lässt sich dieser Versuch ausführen. Mit einer gesättigten Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in Benzol benetzt man die Wände eines Kolbens in der Art, dass nach völliger Entfernung des Lösungsmittels dieselben gleichmässig mit Krystallen bedeckt sind. Setzt man nun den zugeschmolzenen Kolben dem Lichte aus, so beobachtet man, dass die Krystalle nach und nach ihre lichtgelbe Farbe verlieren, undurchsichtig, grünlich und schliesslich weiss werden. Behandelt man dann, wenn die Umwandlung vor sich gegangen zu sein scheint (wir belichteten den Kolben vom 12.—22. Januar), den Kolbeninhalt wieder mit Benzol in der Kälte, so bleibt fast die ganze Masse ungelöst, weil die entstandene *o*-Nitrosobenzoëssäure in Benzol nur sehr wenig löslich ist.

Die *o*-Nitrosobenzoëssäure wurde vor wenigen Jahren von E. Fischer<sup>1)</sup> durch Oxydation des Phenyloxyindols erhalten; wie wir weiter zeigen werden, ist ihre Darstellung aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd eine glatte und demnach bedeutend vortheilhaftere als nach jenem Verfahren. Die in Rede stehende Reaction erinnert an die Umwandlung des *o*-Nitrobenzylidenacetophenons in Indigblau und Benzoëssäure durch Einwirkung des Lichtes, die von Engler und Dorant<sup>2)</sup> beobachtet wurde.

#### Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds zu indifferenten Lösungsmitteln.

Die Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoëssäure vollzieht sich gleich gut, aber schneller, bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels, das an der Reaction selbst sich nicht theiligt.

Benzol: Eine Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in Benzol ist so empfindlich, dass eine halbe Stunde Belichtung genügt, um das ganze Rohr, in welchem die Lösung sich befindet, mit einem weissen, feinpulverigen, krystallinischen Niederschlag zu erfüllen<sup>3)</sup>. Die Reaction geht so schnell und vollständig von statten, dass sie als Darstellungsmethode der *o*-Nitrosobenzoëssäure dienen kann. Das Product, das an und für sich schon vollständig rein ist, wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es hat die Zusammensetzung und alle Eigenschaften, die E. Fischer angiebt; auch wir fanden, dass der Körper bei 180° schwarz wird und zwischen 205—210° unter Zersetzung schmilzt. Die heisse alkoholische Lösung besitzt eine smaragdgrüne Farbe.

$C_7H_5O_3N$ . Ber. C 55.63, H 3.30.  
Gef. » 55.79, » 3.54.

Aether und Aceton. Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds zu diesen beiden Lösungsmitteln ist fast das gleiche. Die schwach gelblich gefärbte Lösung nimmt nach einigen Stunden Belichtung eine grüne Färbung an, die, während die Rohrwände sich nach und nach mit einer feinen Krystallschicht bedecken, noch mehr und mehr zunimmt. Je mehr die Krystallausscheidung fortschreitet, nimmt dann die grüne Färbung wieder ab, bis sie schliesslich wieder nach gelblich umschlägt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2064 [1896].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 2497 [1895].

<sup>3)</sup> Diese Umwandlung ist eine so schnelle und glatte, dass es sonderbar wäre, wenn sie bisher noch nie beobachtet sein sollte, um so mehr, als der *o*-Nitrobenzaldehyd im Grossen dargestellt wird. Sicher ist sie wohl schon oft beobachtet, aber noch nie Gegenstand einer besonderen Untersuchung geworden.

Da die *o*-Nitrosobenzoësäure nur sehr wenig löslich in Aether und Aceton ist, scheidet sich das gesammte Product als fein krystallinischer, an den Wänden des Rohrs fest haftender Beschlag ab; in Lösung finden sich nur Spuren einer braunen Schmiere.

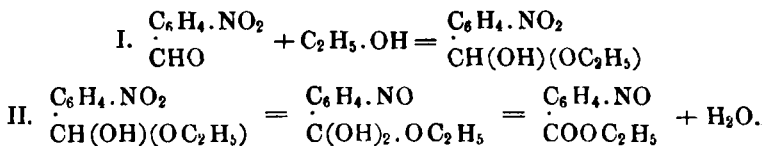
$C_7H_5O_3N$ . Ber. C 55.63, H 3.30.  
Gef. (Aether): » 55.85, (Aceton): 55.76, » 3.48, 3.56.

Der Grund, weshalb in Benzol die Umwandlung anscheinend schneller von statten ging, ist wahrscheinlich auf die Thatsache zurückzuführen, dass die *o*-Nitrosobenzoësäure in Aether und Aceton leichter übersättigte Lösungen bildet.

#### Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds zu Alkoholen.

Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds in alkoholischer Lösung ist besonders bemerkenswerth, weil man in diesem Fall anstatt der *o*-Nitrobenzoësäure die entsprechenden Ester erhält. Die Thatsache an sich wäre nicht auffallend, aber sie wird es dadurch, dass *o*-Nitrosobenzoësäure, in Gegenwart von Alkohol (Aethyl-) unter denselben Bedingungen dem Lichte ausgesetzt, sich nicht verestert, wie dies auch bei der *o*-Nitrobenzoësäure nicht der Fall ist. Natürlich wollen wir nicht ausschliessen, dass in diesen Fällen eine langsame Esterbildung statt hat, wir wollen hier nur darauf hinweisen, dass die Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds in *o*-Nitrosobenzoësäureester mit ungleich grösserer Schnelligkeit von statten geht.

Der Grund des verschiedenen Verhaltens des *o*-Nitrobenzaldehyds und der *o*-Nitrosobenzoësäure in Gegenwart von Alkohol liesse sich möglicher Weise in der Bildung eines Alkoholats seitens der Ersteren suchen, welches dann auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrogruppe oxydirt würde. Die Reaction könnte etwa in folgender Weise verlaufen:



Aethylalkohol. Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds in alkoholischer Lösung gegenüber dem Licht wurde schon oben beschrieben. Wir möchten hier noch hinzufügen, dass die Umwandlung niemals eine vollständige zu sein scheint, insofern, als sich neben dem Ester auch *o*-Nitrosobenzoësäure, die im Alkohol gelöst bleibt, bildet. Bei Belichtung einer Lösung von 1 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 20 ccm absolutem Alkohol erhielten wir 0.7 g Ester. Gelegentlich eines anderen Versuches im Grossen, bei welchem wir 10 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm Aethylalkohol anwandten, erhielten wir nur

2.8 g Ester, und in diesem Fall befand sich in der Lösung, neben der Säure, auch noch unveränderter Aldehyd. Es ist indessen möglich, dass auf die Schnelligkeit der Reaction auch die Dicke der belichteten Flüssigkeitsschicht von Einfluss ist: im ersteren Falle führten wir den Versuch in einer Röhre, im zweiten in einem zugeschmolzenen Kolben aus.

Wie wir schon erwähnten, sind die auf diese Weise erhaltenen Krystalle farblos und geben bei  $120 - 121^{\circ}$  eine smaragdgrüne Schmelze. Sie haben die Zusammensetzung des *o*-Nitrosobenzoësäureäthylesters.

$C_9H_9O_3N$ . Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 59.94, » 5.32, » 8.09.

Da diese Verbindung bisher noch nicht beschrieben war, haben wir sie uns vergleichsweise, vom Silbersalz der *o*-Nitrosobenzoësäure ausgehend, dargestellt. Letzteres erhält man leicht aus der grünen Ammoniumsalzlösung durch Fällen mit salpetersaurem Silber, in Gestalt eines hellgrünlichen Pulvers. Die Umsetzung mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; das genügend gereinigte Product schmilzt ebenfalls bei  $120 - 121^{\circ}$  und hat auch sonst alle Eigenschaften des durch Vermittlung des Lichts erhaltenen Körpers.

$C_9H_9O_3N$ . Ber. C 60.33, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.79, » 5.30, » 8.01.

Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass, wenn man eine alkoholische *o*-Nitrobenzaldehydlösung während längerer Zeit, z. B. während des ganzen Sommers, dem Lichte aussetzt, die oben erwähnten Krystalle sich wieder lösen, und andere Producte, auf die wir später zurückkommen werden, entstehen.

Methylalkohol. Der äussere Vorgang der Erscheinung ist sehr ähnlich dem oben beschriebenen. Auch in diesem Falle scheiden sich aus der grün gewordenen Lösung farblose Krystalle in Gestalt von rhombischen Tafeln ab, die wir, wenn wir das Rohr nicht berühren, etwa 2 Centimeter lang erhalten konnten. Die Umwandlung ist auch mit Methylalkohol keine vollständige: aus 3 g Aldehyd z. B. erhielten wir nur 2 g Ester. Aus Methylalkohol krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei  $152 - 153^{\circ}$ , eine smaragdgrüne Flüssigkeit bildend. Sie besitzt die Zusammensetzung des Methylesters der *o*-Nitrosobenzoësäure.

$C_8H_7O_3N$ . Ber. C 58.18, H 4.25.

Gef. » 57.79, » 4.40.

Isopropylalkohol. Es war interessant, den Einfluss eines secundären Alkohols auf die Umwandlung des *o*-Nitrobenzaldehyds kennen zu lernen. Folgendes war das Resultat: Isopropylalkohol

verhält sich wie ein indifferentes Lösungsmittel; der erhaltene Körper war: *o*-Nitrosobenzoëssäure.

Diese Thatsache darf nicht wunder nehmen, denn es ist bekannt, dass die secundären Alkohole langsamer als die primären reagieren.

#### Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds zu Paraldehyd.

Das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyds in einer Lösung von Paraldehyd ist zum grössten Theil das bei den indifferenten Lösungsmitteln beobachtete. Die Lösung färbt sich sehr bald grün, und es scheidet sich sodann aus derselben ein fest an den Wänden haftender krystallinischer Niederschlag ab. So wie die Umwandlung erfolgt ist, schlägt die grüne Farbe der Lösung wieder nach gelb um. Der sich abscheidende Niederschlag besteht aus *o*-Nitrosobenzoëssäure.

$C_7H_5O_3N$ . Ber. C 55.63, H 3.30.

Gef. » 56.04, » 3.59.

Er stellt weitaus das Hauptreactionsproduct dar, denn aus je 4 g Aldehyd erhielten wir bei zwei verschiedenen Versuchen 3.5 bzw. 3.6 g Ausbeute. In der Paraldehydlösung, aus der sich die Säure abgeschieden hat, ist indessen noch ein anderer Körper enthalten, selbstverständlich nur in sehr geringer Menge. Dampft man nämlich die Lösung langsam ein, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der sich durch seine eminente Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und so aus Alkohol leicht weiter gereinigt werden kann. Der Körper krystallisirt in farblosen, grossen, bei  $121^\circ$  schmelzenden Prismen, und ist weder seine Lösung noch Schmelze gefärbt: ein Zeichen, dass er die Nitrosogruppe nicht enthält. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:  $C_9H_7O_3N$ .

$C_9H_7O_3N$ . Ber. C 61.02, H 3.95, N 7.91.

Gef. » 60.98, » 4.23, » 8.31.

Der Körper besitzt neutrale Reaction, er reducirt ammoniakalische Silberlösung und giebt beim Kochen mit Alkalien kein Indigblau. Seiner Zusammensetzung und seinem ganzen Verhalten nach, könnte er als *o*-Nitrozimmtaldehyd anzusprechen sein, indessen stimmt hier der Schmelzpunkt nicht, der für Letzteren zu  $127^\circ$  <sup>1)</sup> angegeben wird.

Die geringe, uns zur Verfügung stehende Menge gestattete uns nicht, weitere Versuche über die Natur dieser interessanten Verbindung anzustellen.

Bessere Ausbeute zu erhalten, hatten wir erwartet, indem wir statt des Paraldehyds gewöhnlichen Aldehyd anwandten, indessen vergebens: neben der Nitrosobenzoëssäure erhielten wir nur in sehr geringer Menge einen braunen verharzten Rückstand.

<sup>1)</sup> Siehe Beilstein, 3. Aufl., III, 59.

### Verhalten der anderen beiden Nitrobenzaldehyde.

Das Verhalten dieser beiden Körper in alkoholischer Lösung gegenüber dem Licht ist total verschieden von dem des *o*-Nitrobenzaldehyds: es bilden sich in diesem Falle nicht die entsprechenden Nitrosobenzoësäuren und bleiben die Aldehyde zum Theil unverändert.

*m*-Nitrobenzaldehyd, in absolut-alkoholischer Lösung dem Lichte ausgesetzt, verwandelt sich zum grössten Theil in eine schwarze harzige Masse, aus der mit Petroläther geringe Mengen unveränderter Substanz sich ausziehen lassen. Die abgeschiedene Harzmasse ladet wenig zu weiterer Untersuchung ein.

*p*-Nitrobenzaldehyd verharzt hingegen weniger leicht, scheint indessen zum grössten Theil unverändert zu bleiben. Im Alkohol war Aldehyd nachweisbar. Es ist möglich, dass in diesem Falle bei länger fortgesetzter Belichtung sich bessere Resultate erzielen lassen.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, der Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rhein auch an dieser Stelle für das uns mit steter Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellte und zu unseren Versuchen dienende Ausgangsmaterial unseren Dank auszusprechen.

Bologna, im Mai 1901.

### 315. C. Zengelis: Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür.

(Eingegangen am 24. Juni 1901.)

Von allen Reductionsmethoden zur volumetrischen Bestimmung des Eisens, ist wohl die durch Zinnchlorür diejenige, welche sich als die beste bewährt hat: sie wird sogar den Oxydationsmethoden und namentlich der Chamäleonmethode meistens vorgezogen, deshalb, weil das Eisen in eine Oxydverbindung übergeführt wird und infolgedessen nicht die Uebelstände auftreten, welche die Reduction des Eisenoxys zum Eisenoxydul mit sich bringt. Ausserdem hat die Chamäleonmethode viel von ihrer Bedeutung verloren, seitdem Löwenthal und Lensen gezeigt haben, dass die Anwesenheit von Chloriden die Resultate stark beeinflusst.

Die Zinnchlorürmethode wird dagegen den Nachtheil haben, dass die Endreaction nicht scharf ist und eine Zurücktitrirung des Ueberschusses von Zinnchlorür durch in Jodkalium gelöstes Jod erforderlich ist, welche ausserdem die Fehlerquellen infolge der doppelten Titrirung verdoppelt.

Um diese zweite Titrirung zu vermeiden, müsste man einen empfindlichen Indicator finden, welcher den kleinsten Ueberschuss von