

Schluss.

Aus den hier geschilderten Versuchen ergiebt sich, dass die von Lehmann als flüssige Krystalle bezeichneten, trüben, doppelbrechenden Flüssigkeiten die Erscheinungen der elektrischen Kataphorese, wie sie feinen Suspensionen, Emulsionen und colloidalen Flüssigkeiten meistens zukommen, in keinem der einwandfreien Fälle zeigten. Bisher also bestätigt das Ergebniss unserer elektrischen Prüfung der flüssigen Krystalle durchaus nicht die Ansicht, dass es sich bei diesen trüben Flüssigkeiten um Emulsionen oder Suspensionen von zufälligen Verunreinigungen handelt, sondern lässt sich besser mit der Ansicht von O. Lehmann, Schenck, de Kock u. A. vereinigen, dass es sich hier um eine specifische optische Eigenschaft reiner chemischer Individuen handelt.

Der Einwand, dass wir hier zufällig gerade nur solche Emulsionen oder Suspensionen vor uns haben, welche keine elektrische Kataphorese zeigen, lässt sich wohl durch den Hinweis entkräften, dass ein solches zufälliges Zusammentreffen bei Stoffen so verschiedener Körperklassen und Herkunft nicht wahrscheinlich ist. Eine Untersuchung im Ultramikroskop ist übrigens noch in Aussicht genommen.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, den Herren Gattermann-Freiburg, Schenck-Marburg und Franzen-Heidelberg für Ueberlassung ihrer schönen Präparate unseren besten Dank auszusprechen.

Heidelberg, August 1904.

526. Franz Sachs und Siegfried Hilpert: Chemische Lichtwirkungen¹⁾.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. August 1904.)

Die schönen Untersuchungen der Hrn. Ciamician und Silber haben uns unter vielen anderen Ergebnissen die Kenntniß der merkwürdigen Umlagerung gebracht, welche die aromatischen *o*-Nitrobenzaldehyde im Lichte erleiden, indem sie sich in Nitrosobenzoësäuren verwandeln:



¹⁾ Frühere Untersuchungen von F. Sachs und seinen Mitarbeitern über Lichtwirkungen vergl. diese Berichte 35, 2707, 2716 [1902]; 36, 962, 3302, 4373 [1903].

Der Eine von uns konnte später zeigen¹⁾), dass eine ganz analoge intramolekulare Reduction und Oxydation auch bei dem Anil des *o*-Nitrobenzaldehyds stattfindet, aus welchem unter dem Einfluss des Lichtes Nitrosobenzanilid gebildet wird:



Nach diesen Thatsachen schien es möglich, dass eine solche photochemische Umlagerung nur in den Fällen eintritt, in denen sich im Benzolkern eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zu einer Kohlenstoffseitenkette befindet, in der zwischen dem ersten und zweiten Gliede eine mehrfache Bindung vorhanden ist ($\text{CH:O, CH:N.C}_6\text{H}_5$). Beim Durchsehen der Präparatensammlung unseres Institutes fanden wir in Bestätigung dieser Ansicht, dass die Substanzen in dem dem Licht zugewandten Theile der Flaschen, welche *o*-Nitrozimmtsäure und *o*-Nitrophenylpropionsäure enthielten, eine deutliche braunrothe Färbung angenommen hatten, während die Theilchen z. B. unter dem Etiquette farblos geblieben waren.

Von Substanzen, bei denen das in *o*-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Kohlenstoffatom nur mit einwertigen Resten in Verbindung getreten ist, ist bisher noch keine in Bezug auf ihre Lichtempfindlichkeit untersucht worden. Wir haben das Studium dieser Substanzen jetzt aufgenommen und haben constatiren können, dass auch hier in den untersuchten Fällen eine durch das Licht herbeigeführte Reaction wahrgenommen werden kann, sodass man als Regel aufstellen kann, dass alle aromatischen Verbindungen, welche in *o*-Stellung zu einer CH-Gruppe eine Nitrogruppe enthalten, lichtempfindlich sind.

Unter den von uns geprüften Substanzen befinden sich einige von ausserordentlicher Lichtempfindlichkeit, so vor allem der *o*-Nitrobenzylalkohol. Belichtet man diese Substanz in Benzollösung, so tritt bereits nach einer Stunde Abscheidung eines zuerst hellen, bald braunroth werdenden Niederschlags ein, welcher sich in Ammoniak leicht auflöst. Unsere erste Vermuthung, dass in ihm Azobenzoësäure, die sich leicht durch Reduction der Nitrogruppe bis N: und Oxydation der CH_2OH -Gruppe durch die frei werdenden beiden Sauerstoffatome hätte bilden können, vorlag, hat sich bisher nicht bestätigt. Möglicherweise entsteht sie in einer der ersten Phasen der anschein-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 35, 2707 [1903].

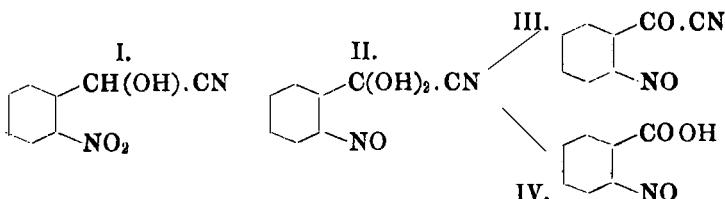
nend recht complicirten Reaction. Die erste Phase ist auch hier, wie in allen bisher untersuchten Fällen, die Bildung einer Nitrosoverbindung. Dies geht ausser aus der grünlichen Färbung, die die Flüssigkeit fast momentan im Lichte annimmt, hauptsächlich aber aus folgendem Versuche hervor. Belichtet man eine Lösung von Nitrobenzylalkohol in Eisessig, dem 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin hinzugegeben sind, so beginnt nach wenigen Secunden eine Stickstoffentwicklung, welche nur durch die Bildung einer Nitrosoverbindung (*o*-Nitrosobenzaldehyd) verursacht sein kann, da eine essigsäure Lösung von Phenylhydrazin im Licht keinen Stickstoff entwickelt. Bekanntlich ist die Entwicklung von Stickstoff aus Phenylhydrazin und Nitrosoverbindung in Eisessig eine quantitative, von Clauer empfohlene Methode zur Bestimmung von Nitrosokörpern. Wir beabsichtigen auch, hier-nach quantitative Geschwindigkeitsmessungen der Lichtumlagerung auszuführen.

Als zweite, ebenfalls sehr stark lichtempfindliche Substanz dieser Klasse sei das *o*-Nitrophenylmilchsäureketon angeführt. Auch hier entsteht zunächst eine Nitrosoverbindung (Nitrosobenzoylacetone?), welche jedoch sehr schnell weitere Veränderungen erleidet. Merkwürdig ist, dass hier nur durch den Einfluss des Lichtes eine Wasserabspaltung hervorgerufen wird; nach einigen Stunden trübt sich die Benzollösung, und nach zwei Tagen sind deutliche Wassertröpfchen sichtbar. Das Umlagerungsproduct, das sich in diesem Falle bildet, dürfte noch ein besonderes Interesse deshalb besitzen, weil es vielleicht ein weiteres Zwischenproduct bei der bekannten Indigosynthese aus Nitrobenzaldehyd, Aceton und Alkali ist. Wenigstens bildet sich aus ihm noch leichter als aus dem Nitrophenylmilchsäureketon Indigo, nämlich schon mit gasförmigem Ammoniak, während beim Keton ja Alkali nötig ist.

Auch *o*-Nitrobenzylanilinderivate, *o*-Nitrobenzylacetat, *o*-Nitrobenzylchlorid und selbst *o*-Nitrotoluol sind lichtempfindlich, Letzteres allerdings nur in ganz geringem Grade; ein Rohr damit, welches in diesem sonnenscheinreichen Sommer von April bis Anfang August belichtet war, hatte nur eine schwach bräunlich-grüne Farbe angenommen.

Zu einem unerwarteten Resultate führte uns die Untersuchung des *o*-Nitrobenzaldehyd-cyanhydrins. Wir hofften, hier zum Nitrosobenzoylcyanid zu gelangen; als Reactionsproduct konnten wir jedoch unter verschiedenen Bedingungen nur die von Ciamician und Silber bei der Belichtung des Nitrobenzaldehyds selbst erhaltene Nitrosobenzoësäure auffinden.

Bei der Belichtung des Cyankhydrins hat man zuerst, wie in allen bisher studirten Reactionen, die Oxydation des CH zu C.OH anzunehmen, also:



Das Zwischenprodukt II kann nun entweder Wasser abspalten und müsste dann in Nitrosobenzoylcyanid (III) übergehen, oder Blausäure, wobei sich dann Nitrosobenzoësäure (IV) bildet. Der Versuch hat, wie angeführt, in letzterem Sinne entschieden; die Säure bildete sich selbst dann, als wir Nitrobenzaldehyd in wasserfreier Blausäure belichteteten; diese wirkte hier also nur als indifferentes Lösungsmittel.

Die HH. Ciamician und Silber, denen wir vor einiger Zeit unsere Versuchsergebnisse briefflich mittheilten, hatten die grosse Liebenswürdigkeit, für die wir ihnen unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten, uns das Weiterarbeiten auf diesem von ihnen erschlossenen Gebiete zu gestatten; nur die Verfolgung der Reactionen beim Nitrophenylmilchsäureketon, dessen Untersuchung sie selbst auch bereits begonnen hatten, haben sie sich vorbehalten.

Erwähnen möchten wir auch, dass wir Versuche angestellt haben, die Sonne bei unseren Belichtungsversuchen durch künstliche Lichtquellen moderner Art zu ersetzen. Die Strahlen, welche von der Heraus'schen Quecksilberbogenlampe mit Quarzglas ausgesandt werden, sind, wie bereits Hr. Dr. E. Sichel auf Veranlassung des Einen von uns constatirt hatte¹⁾, wirksam, dagegen konnten wir leider kein Resultat erzielen, als wir eine Nernst-Lampe von 1000 Kerzen Lichtstärke anwandten, die uns von der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft zur Verfügung gestellt war. Wir wollen nicht verfehlten, Hrn. Dr. Ernst Salomon, dem Leiter der Nernst-Lampenabtheilung der genannten Gesellschaft, hierfür bestens zu danken.

Sodann haben wir noch geprüft, ob etwa die Umlagerung sich in Quarzgefäßen, die ja die ultravioletten Strahlen im Gegensatz zu Glas durchlassen, schneller vollziehen würde; wir haben aber bei quantitativen Versuchen keinen Unterschied constatiren können.

¹⁾ Vergl. Dissertation von E. Sichel, Berlin 1904. S. 24.

o-Nitro-benzylalkohol.

Die festen Krystalle bedecken sich am Lichte rasch mit einer braunen Schicht, die sich mit Ammoniak ablösen lässt. Noch viel rascher tritt diese Veränderung ein in einer Lösung des Alkohols in Benzol. Letztere nimmt nach kurzer Belichtungsdauer eine gelbgrünliche Färbung an; dann tritt bald ein hellgelber, flockiger Niederschlag auf, dessen Farbe im Lichte immer dunkler wird, sodass die letzten Fällungsfractionen fast schwarz erscheinen. Doch besitzen sie, unabhängig von der Farbe, die Eigenschaft, in Ammoniak leicht löslich zu sein und aus dieser Lösung beim Zusatz von Säure als leichte Flocken auszufallen. Auch hierbei ist die Färbung variabel, je nach der Belichtungsdauer von hellrosa bis dunkelbraun.

Die Versuche wurden immer so geleitet, dass nach einigen Tagen der gebildete Niederschlag abfiltrirt und die Lösung von neuem belichtet wurde. So ergab eine Lösung von 4.2 g des Alkohols in Benzol nach 2 Tagen 0.7 g Niederschlag, nach abermals 2 Tagen 0.7 g, nach 2 Tagen 0.32 g, nach 8 Tagen 0.7 g, nach 14 Tagen 0.12 g. Die nach einiger Zeit eintretende deutliche Abnahme der Fällungsgeschwindigkeit röhrt daher, dass die Lösung mit der Zeit immer dunkler wird, sodass sie zuletzt den Sonnenstrahlen nur in geringem Maasse den Durchgang gestattet.

Der ausgefallene Körper ist amorph, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin. Aus der Eisessiglösung lässt er sich mit Wasser, aus der alkoholischen mit Wasser und Aether ausfällen. Auf letztere Weise wurde er gereinigt; er bildet dann ein violettes Pulver. Im Schmelzpunktsröhren beginnt er bei 237° sich zu zersetzen, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen.

Bei den Analysen wurden nur für H und N constante Werthe gefunden. Für C schwanken sie innerhalb so erheblicher Grenzen, dass anzunehmen ist, dass bei der Verbrennung, die nur sehr langsam und bei grosser Hitze vor sich geht, ein Theil des Kohlenstoffes unverbrannt geblieben ist.

Die aus H und N gefundenen Zahlen passen auf die Formel $C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot OH - H_2O$.

Ber. C 62.2	H 3.7	N 10.87.
Gef. • 61.1, 59.6, 59.0, • 3.9, 3.65, • 10.58.		

Doch ist die Verbindung nicht identisch mit der Azobenzoësäure, die zum Vergleiche dargestellt wurde. Sie unterscheidet sich von dieser vor allem durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Reductionsmittel aller Art, Zinkstaub in saurer und alkalischer Lösung, saure und alkalische Stannolösung und $TiCl_3$. Der amorphe Zustand und die chemische Indifferenz deuten auf ein höheres Molekulargewicht hin; doch sind die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Da doch anzunehmen war, dass bei der Belichtung des *o*-Nitrobenzylalkohols sich wenigstens intermediär der *o*-Nitrosobenzaldehyd bildet, wurden Versuche angestellt, denselben in statu nascendi mittels Condensationsmittel in eine stabilere Verbindung überzuführen.

Die Verwendung des Anilins hatte keinen Erfolg, da das entstehende Anil des Benzolazobenzaldehyds eine so intensive Färbe Kraft besitzt, dass nach kurzer Reactionsdauer das Licht selbst in dünnen Schichten nicht mehr durchdringen kann. Auch als wir einer Lösung von 1 g des Alkohols mit 1.8 g Anilin eine Belichtungsfläche von $\frac{1}{3}$ qm gaben, erhielten wir keine nennenswerthen Ausbeuten.

Belichteten wir dagegen 1 Mol.-Gew. des Alkohols bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Eisessiglösung, so begann sofort eine lebhafte Stickstoffentwickelung, die erst nach einigen Tagen aufhörte.

Durch Wasser lässt sich ein Körper ausfällen, der nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol ein braungelbes Krystallpulver bildet, das bei 160° zusammensintert und bei 184° bei raschem Erhitzen schmilzt; mit seiner Untersuchung sind wir beschäftigt.

o-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin.

Nitrobenzaldehyd wurde in absoluter Blausäure gelöst und in einem zugeschmolzenen Rohre belichtet. Nach kurzer Zeit begannen sich in der Lösung Krystalle zu bilden, die nach einigen Tagen die ganze Flüssigkeit durchsetzten. Als keine weitere Abscheidung zu beobachten war, wurde das Rohr geöffnet und die Blausäure langsam abgedunstet. Das Reactionsproduct bestand nach dem Umkrystallisiren aus einem weissen Krystallmehl; es löste sich in Ammoniak und zeigte im Schmelzpunktströhrchen dasselbe Verhalten, wie es Fischer für die *o*-Nitroso-benzoësäure beschrieben hat.

0.1491 g Sbst.: 12.1 ccm N (26° , 764.5 mm).

$C_6H_4(NO).CO_2H$. Ber. N 9.32. Gef. N 9.17.

Die wasserfreie Blausäure hatte in diesem Falle also als anscheinend vollkommen indifferentes Lösungsmittel gewirkt. Anscheinend, denn die folgenden Versuche zeigen, dass die Tendenz zur Bildung der *o*-Nitrosobenzoësäure eine weit grösse ist als zur Bildung des *o*-Nitrosobenzoylcyanids, dessen Entstehung man hätte erwarten dürfen.

Auch als wir direct vom *o*-Nitro-mandelsäurenitril ausgingen, das erst in jüngster Zeit durch die Arbeiten von Heller¹⁾ ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, schieden sich nach einer Belichtungsdauer von 24 Stunden weisse Flocken ab, die sich bald als feste Krystallmassen an den Gefässwänden festsetzten. Beim Oeffnen der

¹⁾ Diese Berichte 37, 948 [1904].

Flasche machte sich sofort starker Blausäuregeruch bemerkbar. Der Niederschlag wurde umkristallisiert und erwies sich durch sein Verhalten im Schmelzpunktsröhren als *o*-Nitroso-benzoësäure.

Die abgegossene Lösung, die eine dunkelgelbe Färbung hatte, wurde eingedampft. Es hinterblieb ein bräunliches Öl, das stark Blausäure abgab und bald so verharzte, dass von einer weiteren Verarbeitung Abstand genommen wurde.

527. C. Harries und Valentin Weiss: Ueber das Ozobenzol.

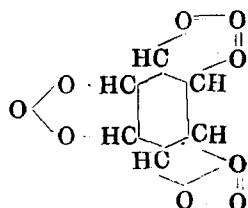
(Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.)

[Vorgetragen von Hrn. C. Harries in der Sitzung am 27. Juni 1904.]

Renard¹⁾ hat durch Einwirkung von Ozon auf Benzol eine gelatinöse, sehr explosive Masse erhalten, die er »Ozobenzol« nannte. Er schrieb ihr die Zusammensetzung $C_6H_6O_6$ zu, da er bei ihrer Zersetzung mit Wasser eine Quantität Kohlensäure erhielt, welche für diese Formel zu sprechen schien.

In der Abhandlung über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation hat der Eine²⁾ von uns darauf hingewiesen, dass die von Renard für das Ozobenzol aufgestellte Formel nicht richtig sein könne, wenn anders die Beobachtung allgemeinere Gültigkeit besässe, dass bei der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Körper für jede Doppelbindung ein Molekül Ozon addirt werde. Da das Benzol drei Doppelbindungen aufweist, sollte das Ozobenzol die Formel $C_6H_6O_9$ besitzen.

Bei der Wiederaufnahme der Versuche von Renard und bei der mit grossen Schwierigkeiten genau durchgeföhrten Elementaranalyse hat sich nun nachweisen lassen, dass die damals ausgesprochene Vermuthung richtig ist, denn das Ozobenzol besitzt in der That die Zusammensetzung $C_6H_6O_9$, und die Constitution dürfte folgende sein:



Hiermit steht im Einklang, dass das Ozobenzol beim Kochen mit Wasser in Glyoxal gespalten wird, welcher Umstand von Renard

¹⁾ Compt. rend. 120, 1177 [1895].

²⁾ Diese Berichte 37, 840 [1904].