

0.1649 g Sbst.: 0.4365 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1861 g Sbst.: 16.8 ccm N (17°, 737 mm).

C₁₇H₁₈O₂N₂. Ber. C 72.3, H 6.4, N 9.9.

Gef. » 72.2, » 6.3, » 10.3.

Das β -Methyl-chinolin kann man aber in einer Ausbeute von 80—85% der theoretischen Menge erhalten, wenn man molekulare Mengen von Propionaldehyd und *o*-Amidobenzaldehyd im Bombenrohr langsam bis auf 220° erhitzt und nach einer Stunde erkalten läßt. Im Rohr findet sich dann neben Wasser das β -Methylchinolin als dunkles Öl, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Als Siedepunkte wurden gefunden 252—254° bei 735 mm, 160—162° bei 12—14 mm.

173. A. Byk: Zur Berechnung photochemischer Prozesse.

(Eingegangen am 9. März 1909.)

In einer Mitteilung »Über chemische Lichtwirkungen. IV. Weitere Beiträge zur thermodynamischen Theorie photochemischer Prozesse¹⁾, die im vorletzten Hefte dieser Berichte erschienen ist, führt Hr. Weigert eine thermodynamische Behandlung photochemischer Reaktionen durch, welche eine quantitative Darstellung von neuen Versuchen über Reaktionsgeschwindigkeiten im Lichte gestattet, sowie die Berechnung desjenigen Bruchteils der Strahlungsenergie erlaubt, der bei der Polymerisation des Anthracens zu chemischer Arbeit verwandt wird.

Da Hr. Weigert sich bei Benutzung der zugrundeliegenden Formeln auf eine eigene, von ihm früher publizierte Arbeit²⁾ bezieht, so möchte ich mir erlauben, darauf hinzuweisen, daß die von ihm bestätigten Gleichungen von mir herrühren und speziell zur Erklärung seiner in Gemeinschaft mit R. Luther angestellten früheren Versuche über Anthracen entwickelt worden sind³⁾. Erst nachdem ich meine Formeln veröffentlicht hatte, hat Hr. Weigert unter Aufgabe seines früheren Standpunktes (Annahme von Zwischenkörpern zur Erklärung seiner Versuchsergebnisse) diese noch einmal abgeleitet²⁾, und zwar aus der gleichen Voraussetzung, daß nämlich, wie ich es ausgedrückt hatte⁴⁾, »die gesamte, von der lichtempfindlichen Substanz absorbierte

¹⁾ Diese Berichte **42**, 850 [1909].

²⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **63**, 458 [1908].

³⁾ Berichte d. Deutsch. Physikal. Ges. **10**, 67 [1908]; Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 454 [1908].

⁴⁾ Byk, Ztschr. f. physik. Chem. **62**, 456 [1908].

Energie oder ein konstanter Bruchteil derselben zur Arbeitsleistung gegen die im Dunkeln freiwillig vor sich gehende Gegenreaktion verwandt wird«. Hr. Weigert formuliert dies so, daß »die pro Zeiteinheit von dem betrachteten System chemisch ausgenutzte Strahlungsenergie praktisch stets lediglich proportional der vom Anthracen absorbierten Lichtmenge, bei vollständiger Absorption also konstant ist«¹⁾.

Hr. Weigert meint²⁾, daß seine rein thermodynamische Theorie der photochemischen Prozesse der meinigen »in einigen Punkten ähnlich« sei. Die Sache liegt indes, wie ich glaube zeigen zu können, so, daß sie der erste thermodynamische Teil meiner Theorie ist. Man sieht das am deutlichsten bei der Betrachtung von Weigerts³⁾ Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit⁴⁾:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\text{konst.}}{VRT \left(\ln \frac{D}{A^2} - \ln K \right)} \quad \dots \quad (I),$$

die als Differentialgleichung des Vorganges den eigentlichen Kern der Theorie darstellt und von welcher Weigerts⁵⁾ Gleichung (1) nur eine integrierte Form ist⁶⁾, deren Benutzung sich bei numerischer Berechnung der Konzentrationen empfiehlt. Ich hatte⁷⁾ für die Reaktionsgeschwindigkeit die Gleichung angegeben:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\alpha E A}{V \left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2} \right)} - k D \quad \dots \quad (II),$$

die für niedrige Temperaturen (kleiner Wert von k , langsame Reaktionsgeschwindigkeit im Dunkeln), wie sie Weigert betrachtet, sich reduziert auf:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{\alpha E A}{V \left(\varepsilon + RT \ln \frac{D}{A^2} \right)} - \frac{\alpha E A}{VRT \left(\ln \frac{D}{A^2} - \ln K \right)} \quad \dots \quad (III),$$

wenn man für ε seinen Wert⁸⁾

$$RT \ln \left(\frac{A^2_0}{D_0} \right) - RT \ln \left(\frac{D_0}{A^2_c} \right) - RT \ln K \quad ^9)$$

¹⁾ Weigert, diese Berichte **42**, 850 [1909].

²⁾ Weigert, l. c. S. 850. ³⁾ l. c. S. 859 Gleichung (4).

⁴⁾ Die Identität seiner Relation für das photochemische Gleichgewicht mit der meinigen konstatiert Hr. Weigert selbst (Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 461 [1908]).

⁵⁾ Diese Berichte **42**, 852 [1909].

⁶⁾ Hr. Weigert selbst macht (diese Berichte **42**, 859 [1909]) die hiermit identische Feststellung, daß Gleichung (I) aus Gleichung (I) durch Differentiation entsteht.

⁷⁾ Byk, Zeitschr. f. physikal. Chem. **62**, 458 [1908]; Gleichung (I).

⁸⁾ Byk, l. c. S. 458.

⁹⁾ Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 460 [1908].

einsetzt. Von dieser meiner Gleichung (III) meint Hr. Weigert¹⁾, daß sie seiner Gleichung (I) »formal ähnlich« sei. Sie ist, wie man sieht, mit ihr identisch, wenn man $\alpha E_A = \text{konst.}$ setzt. Hr. Weigert¹⁾, sagt, daß erst durch Annahme dieser Konstanz die durchgeführte thermodynamische Behandlungsweise möglich sei. Das ist richtig, und ich hatte denn auch aus diesem Grunde im ganzen ersten Teil meiner Arbeit²⁾ die Theorie ausdrücklich unter Annahme eines konstanten Ausnutzungsfaktors durchgeführt und mit dem vorhandenen Versuchsmaterial verglichen, und zwar weit eingehender, als dies Hr. Weigert getan hat. Welcher Wert hier gerade auf die Konstanz des Ausnutzungsfaktors gelegt wurde, sieht man deutlich gleich aus den ersten Worten³⁾ des thermodynamischen Teils meiner Arbeit: »Wir wollen zunächst die elektromagnetische Auffassung nicht spezialisieren, sondern nur allgemein annehmen, daß durch irgendwelche elektrolitische Prozesse die gesamte, von der lichtempfindlichen Substanz absorbierte Energie oder ein konstanter Bruchteil derselben zur Arbeitsleistung gegen die im Dunkeln freiwillig vor sich gehende Gegenreaktion verwandt wird«. Im Anschluß hieran wird Gleichung (II) respektive deren Spezialfall (III) abgeleitet, wo also αE_A , wie scharf hervorgehoben, eine Konstante bedeutet. Weiter wird dann mit Hilfe des vorliegenden Versuchsmaterials der Zahlenwert dieser Konstanten⁴⁾ aus Versuchen über die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration des Dianthracens von der Anthracen-Konzentration bestimmt, wobei also ausdrücklich die Voraussetzung gemacht wird, daß bei dieser Veränderung der Konzentration αE_A als Konstante anzusehen ist. Die chemisch verbrauchte Energie wird dabei auf etwa $\frac{1}{1000}$ der nach dem Wattverbrauch berechneten, maximal auf das Gefäß auffallenden Energie geschätzt⁵⁾. Nach Weigerts neuen Versuchen⁶⁾ stellt sich dieser Bruchteil zu $\frac{0.0042}{4.7}$, also ebenfalls nahezu gleich $\frac{1}{1000}$. Ich hatte dann die Theorie unter der Annahme des konstanten Ausnutzungsfaktors durchgeführt, neben dem schon erwähnten Wert des $\alpha E_A = \text{konst.}$ die Umwandlungsarbeit berechnet⁷⁾, sowie

¹⁾ Weigert, diese Berichte **42**, 859 [1909]. ²⁾ Byk, l. c. S. 456—475.

³⁾ Byk, l. c. S. 456.

⁴⁾ In der Überschrift des betreffenden Abschnittes (l. c. S. 460) wird sie nochmals besonders als Konstante bezeichnet.

⁵⁾ Byk, l. c. S. 465. ⁶⁾ l. c. S. 858.

⁷⁾ Auch Hr. Weigert muß sich, da genügende Messungen über die Umwandlungsarbeit resp. -wärme noch nicht vorliegen, vorläufig mit der nach meiner Formel berechneten theoretischen Umwandlungsarbeit begnügen, um sie mit der direkt gemessenen, vom Anthracen absorbierten Energie zu vergleichen und so den wichtigen Ausnutzungsfaktor der strahlenden Energie zu berechnen.

die Gleichungen auf das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit angewandt, insbesondere die asymptotisch erreichte nullte Ordnung dieser merkwürdigen Reaktion hergeleitet. Erst dann ¹⁾ habe ich, weil mir der quantitative Anschluß an die vorliegenden Versuche in Phenetol als Lösungsmittel nicht hinreichend zu sein schien, in zweiter Annäherung den Faktor α als Funktion von Temperatur und Konzentration angesehen und die Art seiner Variabilität elektrochemisch begründet. Hr. Weigert glaubt ²⁾, daß diese zweite Annäherung nicht nötig sei. Ich fürchte indes ³⁾, daß er, soweit das frühere, auf Phenetol bezügliche Material in Betracht kommt, die Leistungsfähigkeit des ersten, rein thermodynamischen Teiles meiner Theorie doch wohl überschätzt.

Die neuen Versuche des Hrn. Weigert über Berechnung von photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten und des Ausnutzungsfaktors der strahlenden Energie ⁴⁾ stellen sich somit als Ausführung gewisser, durch meine theoretische Arbeit gestellter Aufgaben dar. Ich behalte mir vor, an anderer Stelle auf die Folgerungen zurückzukommen, die sich aus diesen neuen Versuchen für meine Theorie ergeben ⁵⁾. Diese Versuche sind in diesem Sinne um so interessanter, als hier Verhältnisse vorzuliegen scheinen, die sich genauer mit Hilfe des rein thermodynamischen Ansatzes darstellen lassen, als dies nach dem vorliegenden Material für Phenetol als Lösungsmittel möglich ist. Hier möchte ich nur auf einen Punkt hinweisen. Der Wert von αE_A , die pro Sekunde ausgenutzte Strahlungsenergie, ist, da direkte Messungen über die Umwandlungswärme oder -arbeit leider noch nicht vorliegen, zunächst nur eine Rechengröße der Theorie. Ich hatte, um zu zeigen, daß die errechnete Zahl einen physikalischen Sinn hat, darauf hingewiesen ⁶⁾, daß sie sich, wie es sein muß, kleiner stellt als die gesamte, auf das Gefäß in der Zeiteinheit auffallende Strahlungsenergie, die ich, wie jetzt Hr. Weigert ⁷⁾, aus dem Wattverbrauch der Lampe berechnete; sie betrug etwa $1/1000$ davon. Hr. Weigert hat nun, wie erwähnt, die chemisch vernutzte Energie mit der vom

¹⁾ l. c. S. 475. ²⁾ Weigert, Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 466 [1908].

³⁾ Dies wird demnächst an anderer Stelle näher begründet werden.

⁴⁾ Die Aufgabe der Bestimmung des Ausnutzungsfaktors aus der vom Anthracen absorbierten Energie und der nach meiner Formel berechneten Umwandlungsarbeit ist speziell auf S. 465 meiner Arbeit (Zeitschr. f. physik. Chem. **62** [1908]) gestellt.

⁵⁾ Dazu dürfte übrigens in größerem Umfange Gelegenheit sein, da Hr. Weigert (diese Berichte **42**, 851 [1909]) weitere Experimentaluntersuchungen von diesem Gesichtspunkte aus ankündigt.

⁶⁾ Byk, l. c. S. 466. ⁷⁾ Diese Berichte **42**, 858 [1909].

Anthracen selbst absorbierten verglichen, was ich mangels vorliegender Daten nicht tun konnte. Er findet, daß die erstere etwa $\frac{1}{1000}$ der letzteren beträgt. Also auch diese Zahl ist, wie es sein muß, ein echter Bruch. Nur gestattet sie eine weit schärfere Kontrolle der Theorie als der früher von mir benutzte Zahlenwert. Wenn nämlich die Theorie falsch wäre, so könnte die aus bloßen Konzentrationsänderungen errechnete Umwandlungsarbeit die zugeführte frei verwendbare Energie sehr wohl übersteigen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist natürlich weit größer, wenn man als zugeführte Energie nur die vom Anthracen absorbierte Strahlung betrachtet, als wenn man die etwa fünfzigmal so große, nach dem Wattverbrauche geschätzte Gesamtstrahlung zugrunde legt.

174. Kurt H. Meyer: Ein Beitrag zur Kenntnis der Additionsprodukte von Phenolen an Chinone.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingeg. am 11. März 1909; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Durch die Ansichten, welche von Baeyer¹⁾ und von Willstätter²⁾ über die Natur der Triphenylmethan-Farbstoffe geäußert worden sind, haben die Chinhydrone und die Phenochinone erneutes Interesse erlangt. Da das Material über diese Verbindungen bis jetzt sehr lückenhaft ist, habe ich eine Anzahl von neuen Phenochinonen dargestellt, durch die vor allem die Kenntnis der stöchiometrischen Verhältnisse, nach denen sich Chinone und Phenole vereinigen, wesentlich erweitert wird.

Bis jetzt galt es als feststehende Tatsache, daß ein Molekül Chinon sich stets mit zwei Molekülen eines einwertigen, dagegen nur mit einem Molekül eines zweiwertigen Phenols verbinde, so daß also stets eine Hydroxylgruppe auf jeden Chinonsauerstoff käme³⁾. Diese Regel ist von den meisten Autoren bestätigt und von Jackson und Oenslager⁴⁾, sowie von Posner⁵⁾ bei ihren Theorien über die Konstitution der Phenochinone benutzt worden.

Die erste Ausnahme von dieser Regel findet sich in einer kürzlich von W. Siegmund⁶⁾ publizierten Arbeit, in der eine Verbindung des Benzochinons mit zwei Molekülen Brenzcatechin, also eines zwei-

¹⁾ Ann. d. Chem. **354**, 152 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 1467 [1908].

³⁾ Hesse, Ann. d. Chem. **200**, 250 [1879].

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. **18**, 1 [1896]. ⁵⁾ Ann. d. Chem. **336**, 85 [1904].

⁶⁾ Wiener Monatsh. **29**, 1087 [1908].