

Es gelang uns auch, bei der Reduktion eine Base vom Schmp. 118° zu isolieren, die bei der Destillation mit Bleioxyd ein noch unbekanntes Tolunaphthazin (II.), Schmp. 179°, ergab, das die charakteristische Azinreaktion zeigte.

Es scheint demnach die merkwürdige anormale Reduktion auch bei homologen Derivaten einzutreten.

Zum Schluß möchten wir noch verschiedenen gelegentlichen Mitarbeitern, speziell den HHrn. Bukowiecki und Dr. Kaufler, für die Ausarbeitung einzelner Teile bestens danken.

Mülhausen i. Elsaß, Chemieschule.

Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

212. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[XIV. Mitteilung.]

(Eingegangen am 31. März 1909.)

In unserer heutigen Mitteilung beschreiben wir einige Kondensationsprodukte, die wir im Laufe der letzter Jahre Gelegenheit hatten darzustellen. Da wir mit anderen Untersuchungen beschäftigt waren, wurden diese Arbeiten nicht in systematischer Weise weitergeführt.

Benzaldehyd.

Schon in unserer 6. Mitteilung¹⁾ beschrieben wir das Verhalten des Benzaldehyds gegenüber dem Licht und zeigten, wie er durch eine hinreichende Belichtung in ein Harz von derselben Zusammensetzung verwandelt wird. Mascarelli²⁾ fand später, als er das Verhalten des Benzaldehyds zum Jodobenzol untersuchte, daß neben anderen Produkten bei dieser Reaktion ein krystallinisches Trimeres ($C_6H_7O_3$), vom Schmp. 250° entsteht.

Unsere alte Untersuchung haben wir nun von neuem wieder aufgenommen, einmal um zu sehen, ob dieses Trimeres auch ohne Gegenwart der Jodverbindungen entsteht, dann aber hauptsächlich, um das Harz, das Hauptreaktionsprodukt, eingehender zu studieren. 100 g Benzaldehyd wurden vom 19. Mai 1905 bis 30. Oktober 1907 belichtet. Im Rohr befand sich nach dieser Zeit eine rotbraune, durchsichtige, nahezu feste Masse, die einige Wassertropfen eingeschlossen

¹⁾ Diese Berichte 36, 1575 [1903].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 36, II, 670 [1906].

enthielt. Der Rohrinhalt wurde mit Äther, der nach und nach das Harz in Lösung bringt, aufgenommen. Als unlöslich in Äther scheidet sich eine kleine Menge von weißen Krystallen — 0.8 g — ab, die, aufs Filter gebracht, mit Äther ausgewaschen und später aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Sie schmelzen bei 245—246° und erwiesen sich als identisch mit dem von Mascarelli beschriebenen, oben erwähnten Trimeren.

$(C_7H_6O)_3$. Ber. C 79.24, H 5.66.
Gef. » 79.21, » 6.05.

Die ätherische Lösung läßt nach Abdunsten des Lösungsmittels einen Harzrückstand zurück, der einer Destillation unterworfen wurde. Es gehen geringe Mengen von Öl — 12 g — über, die ihrerseits destilliert, zwischen 177—200° sotten und der Hauptmenge nach aus Benzaldehyd bestanden. Aus der zurückbleibenden wäßrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, während das Harz am Boden des Kolbens in Gestalt eines großen, gelben Knopfes zurückbleibt.

Die weißen Krystalle bestehen zum Teil aus Benzoesäure, zum Teil aus Hydrobenzoin (Schmp. 136°). Gelegentlich der Bildung dieses letzteren möchten wir bemerken, daß wir sie anfangs der Gegenwart kleiner Mengen von Wasser zuschrieben, die auf den Benzaldehyd unter dem Einfluß des Lichtes eine gleichzeitig oxydierende und reduzierende Wirkung hätten ausüben können, unter Bildung von Hydrobenzoin und Benzoesäure. Versuche indessen, die wir mit Benzaldehyd in der Weise ausführten, daß wir die Gegenwart von Feuchtigkeit, so weit uns dies möglich war, völlig vermieden, gaben uns, nach einer Belichtung von einem Jahr, die gleichen Resultate.

Das obenerwähnte Harz wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, um es von den eben erwähnten Substanzen zu befreien. Es hatte das schon öfters beschriebene Aussehen und wog 82.5 g. Um es weiter zu reinigen, haben wir es in Äther gelöst, mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Fällen mit niedrig siedendem Petroläther erhielten wir eine etwas weiche, amorphe, licht-gelb gefärbte Fällung, die direkt zu den weiteren Versuchen verwandt wurde.

In unserer früheren Untersuchung gaben wir an, daß dieses Harz, welches dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie der Aldehyd, von dem es herstammt, aufweist, in Benzol ein Molekulargewicht von ungefähr 9 C_7H_6O gibt; es erschien nun geboten, das Molekulargewicht in einem anderen Lösungsmittel zu bestimmen, um zu sehen, ob obiges Resultat nicht zum Teil vom Assoziationsvermögen des Benzols verursacht war. Zu dem Zweck haben wir einen Teil des Harzes weiter gereinigt, in dem wir seine Benzollösung wiederholt mit niedrig

siedendem Petroläther fällten. Das schließlich durch Fällung der völlig trocknen Ätherlösung mit Petroläther erhaltenen Produkt stellt, bei 100° getrocknet, ein weißes, zwischen 160—170° schmelzendes Pulver dar. Als wir nun das Molekurlarge wicht in Eisessig bestimmten, erhielten wir in der Tat einen geringeren Wert, und zwar entsprechend einem Tetrameren $4C_7H_6O$.

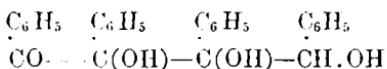
Mol.-Gew. Ber. 424. Gef. 408, 413, 451.

Damit indessen diese Formel als Ausdruck der wirklichen Molekulargröße des Harzes betrachtet werden durfte, waren noch weitere Versuche nötig. Diese ergaben nun, daß das erwähnte Kondensationsprodukt des Benzaldehyds sich mit Phenylhydrazin und Semicarbazid verbindet. Da das Semicarbazon leichter zu reinigen ist, haben wir dessen Darstellung vorgezogen. Wir behandelten zu dem Zweck eine Lösung von 3 g Harz in 90 ccm Eisessig mit 3 g salzaurem Semicarbazid und 3 g essigsaurem Natrium in 15 ccm 66-prozent. Essigsäure. Nach 24-stündigem Stehen wurde das trübe Gemisch in Wasser gegossen und die abgeschiedene harzige Fällung auf dem Saugfilter ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 3.9 g.

Im Gegensatz zu dem ursprünglichen Harz löst sich dieses Produkt nun nicht mehr vollständig in Äther. Nach oftmaligem Behandeln mit Äther erhielten wir so schließlich 0.9 g unlösliches Produkt. Wir reinigten es, indem wir die entsprechende Essigätherlösung mit Petroläther versetzten. Das so erhaltene, gefällte, weiße Pulver hatte den Schmp. 232° und gab bei der Analyse, nach dem Trocknen bei 100°, Zahlen, die mit den für ein Monosemicarbazon des Tetrameren $4C_7H_6O$ geforderten, übereinstimmen.

$(C_{28}H_{24}O_3 \cdot CO N_3 H_3) = C_{29}H_{27}N_3O_1$. Ber. C 72.35, H 5.61, N 8.73.
Gef. » 72.12, » 5.97, » 8.92.

Diese Tatsachen machen die Annahme nicht unwahrscheinlich, daß das Kondensationsprodukt des Benzaldehyds ein Keton von folgender Formel ist:



Da es sich aber in diesem Fall um amorphe Substanzen handelt, so hat diese Auffassung noch weitere Versuche zur Stützung nötig, die wir später auszuführen gedenken.

Dibenzyliden-aceton und Alkohol.

Setzt man das erwähnte Keton in Alkohol, worin es zum weitaus größten Teil ungelöst bleibt, dem Lichte aus, so beobachtet man schon nach wenigen Tagen, daß die Krystalle des ersten sich in ein gelbes

Harz verwandeln, das an den Wänden des Rohrs anhaftet, während der Alkohol eine rötliche Farbe annimmt. Die Belichtung von 45 g Dibenzylidenaceton in 225 ccm Alkohol, dauerte während des ganzen Sommers. Das schließlich erhaltene Harz wog 40 g, der abdestillierte Alkohol enthielt keine bemerkenswerten Spuren von Acetaldehyd.

Das Harz wurde gereinigt durch Fällung der ätherischen Lösung mit Petroläther. Wiederholt man mehrmals diese Behandlung, so erhält man schließlich ein fast weißes, zwischen 125—135° schmelzendes Pulver. Seine Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{17}H_{15}O$.

$C_{17}H_{15}O$. Ber. C 86.81, H 6.38.
Gef. » 86.38, 86.15, » 6.53, 6.31.

Die Bestimmung in Benzol ergab das doppelte Molekular-Gewicht.

$C_{34}H_{30}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 470. Gef. 468, 470.

Man versteht, daß bei der Konstitution des Dibenzylidenacetons, außer der Kondensation wegen der doppelten Bindungen auch die der Pinakonbildung möglich ist.

Verhalten von Safrol und Isosafrol in Gegenwart von Jod.

Aus den Untersuchungen verschiedener Forscher, Angeli, Balsano, Bruni und anderer, ist bekannt, daß die doppelte Bindung dieser beiden Isomeren ein verschiedenes Verhalten zeigt; daß im allgemeinen die Propenylgruppe leichter angreifbar ist, als die Allylgruppe und auch leichter zu Polymerisationsprodukten Veranlassung gibt. Einen neuen Beweis haben wir nun ebenfalls gefunden in dem Verhalten dieser beiden Körper gegenüber dem Licht. Denn während das Safrol fast vollständig unverändert bleibt, verwandelt sich das Isosafrol in ein Harz, aus dem wir in kleiner Menge das Diisosafrol abscheiden konnten, das von Angeli und Mola¹⁾ durch Erhitzen von Isosafrol mit alkoholischer Salzsäure im Rohr bis auf 160° zuerst erhalten wurde.

Safrol und Isosafrol, beide unter Zugabe einer Spur von Jod, wurden während eines ganzen Jahres belichtet.

Beim Destillieren des ersten mit Wasserdampf ging, bis auf einen geringen, im Kolben zurückbleibenden Harzrückstand, alles unverändert über.

Das Isosafrol hingegen hatte sich in eine braune, mit Krystallen durchsetzte Harzmasse verwandelt. Indem wir diese mit Äther behandelten, blieben die Krystalle unlöslich zurück. Nach Einengung der von den Krystallen getrennten Harzlösung schied sich noch eine

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **24**, 128 [1894].

weitere Menge derselben ab. Aus Alkohol gereinigt, schmolzen sie bei 145—146° und erwiesen sich als identisch mit dem Diisosafrol.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.

Gef. » 74.35, » 6.04.

Aus 38 g Isosafrol erhielten wir so 3 g Diisosafrol. Das übrige Produkt liefert nach Entfernung des Lösungsmittels bei der Destillation mit Wasserdampf geringe Spuren von unverändert gebliebenem Isosafrol. Der Rückstand nach der Destillation stellt ein braunes, sprödes Harz dar. Aus den oben erwähnten 38 g Isosafrol erhielten wir 34 g dieses Harzes.

Verhalten von Methyleugenol und Isomethyleugenol in Gegenwart von Jod.

Auch bei diesen beiden Körpern beobachtet man die Tatsache, daß in den durch das Licht hervorgerufenen Kondensationen die Allylgruppe widerstandsfähiger ist, als die Propenylgruppe, wie dies auch unter anderen Umständen der Fall ist.

Setzt man Methyleugenol mit Spuren von Jod dem Lichte aus, so bleibt es auch nach Jahresfrist fast völlig unverändert. Isomethyleugenol hingegen, in derselben Weise behandelt, verwandelt sich in eine gelbräunliche, nahezu feste Harzmasse. Diese letztere löst sich fast völlig in Äther und liefert nach Entfernung des Lösungsmittels eine Art Firnis, der mit Wasserdampf destilliert wurde. Hierbei gehen geringe Mengen unverändert gebliebenen Isomethyleugenols über, während der größte Teil des Produkts im Kolben zurückbleibt. 35 g Isomethyleugenol lieferten 32.9 g Harzrückstand. Zur Reinigung haben wir dieses Harz mit niedrig siedendem Petroläther ausgezogen; dieser löst bis auf einen geringen braunen Rückstand fast die ganze Menge des Harzes. Durch langsames Eindunsten der Lösung scheidet sich eine weitere Menge eines Harzrückstandes ab, gleichzeitig fallen aber auch mehr oder weniger große weiße Warzen aus. Diese haben wir aus Petroläther und später Methylalkohol gereinigt; sie stellen weiße, feine, bei 96° schmelzende Nadeln dar. Sie haben die Zusammensetzung des Diisomethyleugenols,

$(C_{11}H_{14}O_2)_2$. Ber. C 74.16, H 7.87

Gef. » 74.15, » 7.88,

scheinen aber nicht identisch zu sein mit dem schon von Tibor Szeki¹⁾ und jüngst von Francesconi und Puxeddu²⁾ beschriebenen, bei 106° schmelzenden Produkt.

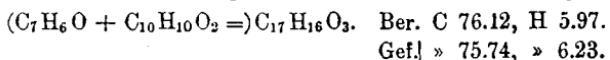
¹⁾ Diese Berichte 39, 2422 [1906]. ²⁾ Gazz. chim Ital. 39, I, 202 [1909].

Benzaldehyd und Safrol und Isosafrol.

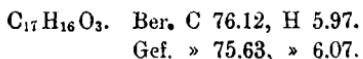
Aus den interessanten Versuchen von Benrath¹⁾), die eine Fortsetzung der bekannten Klingerschen Versuche bilden, weiß man, daß das Benzaldehyd unter dem Einfluß des Lichts sich an viele Körper addiert, um so verschiedene Kondensationsprodukte zu bilden. Wir haben nun, gleichzeitig mit den erwähnten Versuchen, sehen wollen, ob sich Safrol und Isosafrol Benzaldehyd gegenüber verschiedenen verhalten. In diesem Fall reagieren nun beide Isomere und liefern Additionsprodukte von derselben Formel »C₇H₆O.C₁₀H₁₀O₂«; hiermit ist aber noch nicht gesagt, daß die beiden Isomeren ein analoges Verhalten haben, denn die Konstitution der beiden Produkte kann, je nachdem die Reaktion stattfindet, verschieden sein.

Während eines Jahres haben wir gleichzeitig 16 g Safrol und 16 g Isosafrol, gemischt je mit 10 g Benzaldehyd, belichtet. Die entstandenen harzigen Produkte wurden zunächst von den unangegriffen gebliebenen Körpern mittels einer Destillation mit Wasserdampf getrennt. Aus 16 g Safrol und Isosafrol erhielten wir 21 g bzw. 18 g Harzrückstand.

Der vom Safrol herstammende wurde wiederholt mit Alkohol ausgekocht; das zurückbleibende, in Alkohol sehr schwer lösliche Harzpulver schmolz zwischen 150—180°, und gab bei der Analyse Zahlen, die für die oben angedeutete Zusammensetzung sprechen:



Der aus dem Isosafrol gebildete Harzrückstand unterlag einer gleichen Behandlung mit Methylalkohol. Beim wiederholten Behandeln in der Kälte blieb schließlich ein weißes, amorphes, zwischen 170—180° schmelzendes Pulver zurück, das bei der Analyse die gleichen Zahlen wie oben gab.



Bologna, 7. März 1909.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 78, 383 [1906].