

57. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen. XXV. Autooxydationen. III.

(Eingegangen am 1. Februar 1913.)

Unsere heutige Mitteilung, die sich ebenfalls mit der Autooxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe befaßt, ist als Fortsetzung unserer XXII. Mitteilung¹⁾ über denselben Gegenstand aufzufassen.

Inzwischen sind die interessanten Arbeiten von H. Suida²⁾ über den Einfluß des Lichts bei der Autooxydation des Terephthalaldehyds, und auch einiger Homologen des Benzols erschienen. Seine Beobachtungen vervollständigen teilweise die unsrigen, insofern er mit kurzen Belichtungen quantitativ den Reaktionsvorgang zu verfolgen sucht. Unsere Versuche gehen hingegen darauf hinaus, die Natur der schließlich bei der Autooxydation auftretenden Produkte festzustellen, und so war es uns nur selten möglich, die Reaktion der Peroxyde beobachten zu können.

Benzol wird, wie H. Suida³⁾ bemerkt, am Lichte von Sauerstoff nicht verändert. Unsere Versuche bestätigen vollständig dieses Verhalten. Wir haben in mehreren 3 l fassenden Kolben je 5 g reines Benzol und 100 ccm Wasser mit Sauerstoff während des ganzen Sommers belichtet. Das Benzol war völlig unverändert geblieben: die Reaktion der Flüssigkeit war neutral, und ein Prüfen auf etwa entstandenes Phenol ergab ein negatives Resultat.

Äthyl-benzol. Vier 2½ l fassende Kolben, jeder 5 g Äthylbenzol, 100 ccm Wasser und Sauerstoff enthaltend, wurden vom 24. Februar bis 18. Oktober 1912 belichtet. Nach der Belichtung war die wäßrige Lösung hellgelb-bräunlich gefärbt, und beim Öffnen der Kolben machte sich ein starkes Ansaugen bemerkbar. Der Inhalt hatte einen ausgesprochenen Geruch nach Acetophenon und saure Reaktion; er wurde mit kohlen saurem Natrium neutralisiert und dann mit Äther behandelt. Der so erhaltene ätherische Auszug gab nach der Entfernung des Lösungsmittels bei der Destillation anfangs Äthylbenzol und dann Acetophenon. Aus 15 g des Ausgangsproduktes erhielten wir so 6.5 g Acetophenon, bei 202–203° siedend. Um es schärfer zu charakterisieren, haben wir mit einer Probe das Semicarbazon dargestellt; es krystallisierte aus Methylalkohol in großen farblosen Prismen, hatte den Schmp. 200–201° und verwitterte unter Verlust von 1 Mol. Methylalkohol beim Liegen über Schwefelsäure.

¹⁾ B. 45, 38 [1912]. ²⁾ M. 33, 1173, 1255 [1912]. ³⁾ l. c. S. 1277.

Klages¹⁾, der den Schmp. 201° angibt, erwähnt diese letztere Eigenschaft nicht.

$C_9H_{11}ON_3 + CH_3.OH$. Ber. $CH_3.OH$ 15.31. Gef. $CH_3.OH$ 15.77.

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. N 23.77. Gef. N 23.93.

Aus der alkalischen Lösung erhielten wir neben Ameisensäure nur geringe Mengen eines krystallinischen, bei 121° schmelzenden Produkts, das als Benzoesäure sich zu erkennen gab.

Mesitylen. Es wurden im ganzen 40 g Mesitylen belichtet; sie befanden sich in fünf großen 5 l haltenden Kolben, welche mit Sauerstoff und im ganzen mit 500 ccm Wasser beschickt waren. Die Belichtung währte vom 26. Februar bis 26. September 1912. Beim Öffnen der Kolben zeigte sich ein starkes Vakuum. Der sehr sauer reagierende Inhalt wurde mit kohlensaurem Natrium abgestumpft und dann wiederholt mit Äther geschüttelt. Diese ätherische Lösung gab, nach Entfernung des Lösungsmittels mit der Angelischen Reaktion geprüft, nur geringe Mengen eines schmutzig-grünen Niederschlages, jedoch genügend zum Beweis für das Vorhandensein einer Aldehydverbindung. Bei der Destillation sott jedoch die ganze Menge fast vollständig zwischen 163—165°; bestand also hauptsächlich aus unangegriffenem Mesitylen, dessen Siedepunkt bei 163° liegt. Im Kolben blieb nur ein geringer, hochsiedender, verharzter Anteil zurück.

Die wäßrige, alkalische Lösung wurde dann mit Schwefelsäure angesäuert und ihrerseits mit Äther behandelt. So erhielten wir einen stark nach Ameisensäure riechenden dickflüssigen Rückstand, der bald krystallinisch erstarrte und (aus 40 g angewandtem Mesitylen) 22.7 g wog. Dieses Produkt mit überhitztem Wasserdampf der Destillation unterworfen, ging nun zum größten Teil krystallinisch über; die fraktioniert aufgefangenen Krystalle erwiesen sich unter einander identisch. Aus Alkohol umkrystallisiert erhielten wir so die Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2.COOH$, bei 170° schmelzend, in woblausgebildeten, monoklinen Krystallen. Für die Säure wird der Schmp. 166° angegeben²⁾.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 72.00, H 6.66.

Gef. » 71.86, » 6.84.

Die nach der Destillation der Mesitylensäure mit Wasserdampf zurückbleibende Lösung gab nach der Abscheidung einer harzigen Masse und der darauffolgenden Einengung eine kleine Menge eines weißen, pulverigen Produktes, das, gegen 300° erhitzt, sublimiert, ohne vorher zu schmelzen; es handelt sich in diesem Falle offenbar um eine Polycarbonsäure, die wir aber der geringen Menge wegen nicht haben weiter charakterisieren können.

¹⁾ B. 37, 2316 [1904].

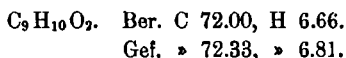
²⁾ siehe Beilstein II, 1378.

Pseudocumol. Von diesem Isomeren des Mesitylens haben wir in fünf 5 l fassenden Kolben, die im ganzen 500 ccm Wasser enthielten und mit Sauerstoff gefüllt waren, 44 g vom 27. Februar bis 8. Oktober 1912 belichtet. Die milchige Lösung enthielt am Boden ein gelb-rötliches Öl, und im letzteren gelb-rötliche Krystallabscheidungen. Die Aufarbeitung dieses Produktes geschah in der gleichen Weise, wie oben beim Mesitylen genauer beschrieben wurde. Auch in diesem Fall bestand der in Äther lösliche Anteil hauptsächlich aus dem unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoff, und enthielt nur Spuren einer aldehydartigen Verbindung, die wir ebenfalls mit Hilfe der Angelischen Reaktion nachweisen konnten.

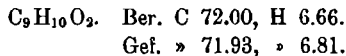
Der saure Anteil, der stark nach Ameisensäure roch, stellte eine braune, krystallinische Masse dar; aus 44 g angewandtem Pseudocumol erhielten wir davon 21.8 g. Um die darin enthaltenen Körper zu trennen, haben wir die ganze Menge wieder mit überhitztem Wasserdampf fraktioniert und destilliert. Die einzelnen Anteile wurden dann, nach dem Filtrieren und Trocknen, wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert.

Auf diese Weise gelang es uns zunächst, einen relativ schwer löslichen Körper, entsprechend der bei der Destillation mit Wasserdampf zuletzt übergehenden Fraktion, vom Schmp. 163°, und einen relativ leichter löslichen, vom Schmp. 124—125°, abzuscheiden. Beide Körper stellen die bei der Oxydation des Pseudocumols entstehenden isomeren Monocarbonsäuren dar.

Die erstere erwies sich identisch mit der Paraxylylsäure oder 1.2-Dimethyl-4-benzoesäure, für welche der Schmp. 163° angegeben wird¹⁾.



Die andere, die nach oft wiederholtem Krystallisieren aus Petroläther sich in langen, zu großen Warzen vereinigten Nadeln, welche bei 124—125° schmolzen, abschied, ist identisch mit der Xylylsäure oder 1.3-Dimethyl-4-benzoesäure, für welche der Schmp. 126° angegeben wird²⁾.



Es sind dies die beiden Xylylsäuren, die Fittig und Laubinger bei der Oxydation des Pseudocumols mit verdünnter Salpetersäure erhielten. Ob unter den Produkten der Autooxydation im Lichte auch die Isoxylylsäure, d. h. die 1.4-Dimethyl-2-benzoesäure, die dritte, die

¹⁾ Beilstein II, 1375 und 1376.

²⁾ ebenda.

dem Pseudocumol (1.2.4-Trimethyl-benzol) entsprechende und bei 132° schmelzende Säure vorhanden war konnten wir nicht entscheiden.

Auch in diesem Fall enthielt die bei der Wasserdampf-Destillation der flüchtigen Säuren zurückbleibende Lösung nur ganz geringe Mengen einer krystallinischen Verbindung. Aus der stark konzentrierten Lösung abgeschieden und weiter für sich gereinigt, sublimierte sie beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Inden. Es wurden zwei Flaschen, im ganzen 10 g Ioden enthaltend, und zwar jede 5 l Sauerstoff, 5 g Ioden und 100 ccm Wasser, vom 28. Februar bis 8. November 1912 belichtet.

Während der Belichtung bedecken sich die Wände der Kolben mit einer gelbrötlichen Harzabscheidung, die später nach und nach freiwillig abblättert. Beim Öffnen der Kolben macht sich ein starkes Ansaugen bemerkbar. Die wäßrige Lösung, die gelb gefärbt war, zeigte stark saure Reaktion und gab mit Jodkalium-Stärkekleister geschüttelt nach einiger Zeit eine stark blaue Färbung.

Der Inhalt der beiden Kolben wurde zunächst mit kohlensaurem Natrium genau abgesättigt, und dann, um die obenerwähnten Harzmassen, das Hauptprodukt der Reaktion, zu trennen, filtriert. Das Inden war fast vollständig verändert, insofern sein charakteristischer Geruch kaum mehr wahrzunehmen war. Das so erhaltene Harz wurde zunächst in einem Extraktionsapparat mit Äther behandelt: der hierbei zurückbleibende, in Äther unlösliche Anteil ist gering, und stellt eine teerartige Masse dar, die wir nicht weiter untersucht haben; aus der ätherischen Lösung hingegen erhielten wir ein braunes, amorphes, durchsichtiges Harz. Dieses letztere gibt an siedendes Wasser kleine Mengen einer krystallinischen Substanz, die sich durch Äther daraus ausziehen läßt und, genügend gereinigt, den Schmp. 72° aufweist. Wir werden hierauf weiter unten zurückkommen. Das so mit heißem Wasser ausgezogene Harz haben wir weiter gereinigt, indem wir seine essigsäure Lösung mit Wasser fällten; das abgeschiedene und getrocknete Harzpulver wurde dann nochmals in Benzol gelöst und diese Lösung mit überschüssigem Petroläther versetzt. So erhielten wir ein amorphes, hellgelbes Harzpulver, das bei ca. 123° schmolz und bei der Analyse folgende Werte lieferte.

C 81.55, H 5.66, O 12.79.

Von einer weiteren Untersuchung dieses Produktes haben wir Abstand genommen.

Die wäßrige Salzlösung, die durch Filtration vom Harze getrennt wurde, gibt beim Behandeln mit Äther ebenfalls geringe Mengen des oben erwähnten krystallinischen Körpers ab. Der Ätherauszug stellt einen dicken Sirup dar, der beim Stehen im Vakuum nach und nach

fest wird. Aus Petroläther gereinigt, erhielten wir farblose, bei 72° schmelzende Blätter. Leider war indessen die Menge zu gering, um die Zusammensetzung dieses Körpers mit Sicherheit feststellen zu können. Der saure Anteil des Reaktionsprodukts, der nach Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure der neutralen Salzlösung und dem darauffolgenden Ausziehen mit Äther erhalten worden war, ist braun gefärbt, riecht stark nach Ameisensäure und krystallisiert langsam. Bei der Reinigung aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle erhielten wir zunächst eine in Wasser weniger lösliche Säure, die in Form von gestreiften großen Blättern krystallisierte, bei 195° schmolz und als Phthalsäure erkannt wurde.

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.61.

Gef. » 57.75, » 3.80.

Aus den Mutterlaugen schied sich eine Verbindung von anderem Aussehen aus, die den Schmp. 174° zeigte und wahrscheinlich Homophthalsäure enthielt. Unsere Analysen ergaben indessen nicht vollständig darauf stimmende Zahlen.

Das Inden verharzt also hauptsächlich bei Gegenwart von Sauerstoff im Lichte: nur ein kleiner Teil unterliegt der Oxydation, und zwar hauptsächlich zu Phthalsäure.

Naphthalin: Obwohl dieser Kohlenwasserstoff nicht permanganatbeständig ist, autooxydiert er sich nicht am Lichte. Wir haben vier 5 l haltende Flaschen, die mit Sauerstoff gefüllt waren, und im ganzen 40 g Naphthalin und 400 ccm Wasser enthielten, vom 16. Februar bis 1. November 1912 belichtet. Das Naphthalin sublimiert an den Wänden der Flaschen; die Lösung ist hellbraun gefärbt und reagiert ganz schwach sauer. Beim Öffnen der Flaschen, die Sauerstoff enthielten, machte sich nur ein ganz minimales Ansaugen bemerkbar.

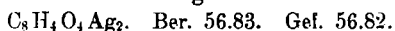
Tetrahydro-naphthalin. E. Bamberger¹⁾ beschreibt das Tetrahydro-naphthalin, erhalten bei der Reduktion von Naphthalin in Amylalkohol mit Natrium, als eine Flüssigkeit, die sich sehr leicht an der Luft oxydiert. Unsere Beobachtungen bestätigen dieses sehr bemerkenswerte Verhalten. 25 g Tetrahydro-naphthalin und 500 ccm Wasser wurden in 5 Kolben, deren jeder $2\frac{1}{2}$ l enthielt und mit Sauerstoff gefüllt war, während des letzten Sommers belichtet. Das Produkt war zum größten Teil verharzt und stark braun gefärbt. Der Sauerstoff war vollständig verschwunden; die Flüssigkeit besaß saure Reaktion.

Der Inhalt der sämtlichen Kolben wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisiert, und dann die Massen mit Wasserdampf destilliert,

¹⁾ B. 23, 1561 [1890].

um den unangegriffen gebliebenen Kohlenwasserstoff zu entfernen. Letzterer destillierte hauptsächlich bei 205—206°. Einen geringen Nachlauf, der bei 212—230° übergang, haben wir vergebens mittels der Angelischen Reaktion auf Aldehyde geprüft.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf, der durch Filtration von einer harzigen Masse getrennt worden war, lieferte uns nur eine geringe Menge von Phthalsäure vom Schmp. 196°. Das daraus dargestellte Silbersalz ergab:



Zum Schluß möchten wir bemerken, wie dies aus unseren vorläufigen Versuchen hervorgeht, was übrigens zu erwarten war, daß die Grenzkohlenwasserstoffe sich am Lichte nicht autooxydieren. Von den Olefinen haben wir bisher nur das Trimethyl-äthylen untersucht, hierüber werden wir später nähere Mitteilung machen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Giov. Battista Bernardis, der uns bei dieser Untersuchung eifrig unterstützte, unseren Dank auszusprechen.

Bologna, 27. Januar 1913.

58. Kasimir Fajans: Die radioaktiven Umwandlungen und das periodische System der Elemente.

(Eingegangen am 17. Januar 1913.)

Man vermutet schon seit längerer Zeit, daß dem periodischen System die Umwandlungen der Elemente zugrunde liegen. Daß derartige Umwandlungen in der Tat freiwillig in der Natur verlaufen, hat man, für einen Teil der Elemente wenigstens, durch die Entdeckung der radioaktiven Umwandlungen mit voller Sicherheit nachweisen können. Es ist deshalb verständlich, daß man die radioaktiven Vorgänge zur Deutung des periodischen Systems der Elemente heranzuziehen sich bemühte. Wenn nun bis jetzt derartige Versuche ohne nennenswerten Erfolg geblieben sind, so liegt das daran, daß ihnen eine gesunde Grundlage fehlte: man konnte ja erst dann hoffen, aus den radioaktiven Vorgängen Schlüsse auf die vermuteten genetischen Beziehungen zwischen den anderen Elementen ziehen zu können, wenn es gelang, das Verhältnis der radioaktiven Elemente zu dem periodischen System klarzulegen, m. a. W. diese neuen Elemente in das allgemeine System einzureihen. Das stieß bis jetzt auf Schwierigkeiten.