

mit Arsenigsäure-Lösungen ausgeführt, indessen eine Zeitreaktion bei der Arsenitbildung auf diesem Wege niemals beobachtet.

Zeitreaktionen bei der Salzbildung aus Basen und Säuren bezw. Säureanhydriden oder Anhydrosulfiden sind demnach bisher nur bei typischen Kolloiden (Kieselsäure + Alkalien<sup>1)</sup>, Schwefelarsen + Alkalien, Schwefelantimon oder Schwefelzinn + Schwefelalkalien) und bei Kohlendioxyd wie bei organischen Säureanhydriden nachzuweisen.

**200. A. Kailan: Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitrosobenzoessäure. Erwiderung an die HHrn. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer.**

(Eingegangen am 21. April 1913.)

Gegenüber der eigentümlichen Kritik, welche die HHrn. Weigert und Kummerer in ihrer unter obigem Titel in diesen Berichten<sup>2)</sup> erschienenen Abhandlung an einem Teil meiner Untersuchung: »Über die Einwirkung von ultravioletttem Lichte auf *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, sowie auf Benzaldehyd selbst«<sup>3)</sup> übten, möchte ich Folgendes hervorheben.

Meine Arbeit war im Anschluß an Versuche über die Geschwindigkeit der Säurebildung bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf *o*-Nitrobenzaldehyd-Lösungen<sup>1)</sup> unternommen worden, um »zu untersuchen, wie sich ähnliche Lösungen im ultravioletten Lichte einer Quarzglas-Quecksilberlampe verhielten«. Es handelte sich somit hier und ebenso bei der Beantwortung der sonst noch aufgeworfenen Fragen eigentlich nur um Erzielung von unter einander und mit den bei den Radiumstrahlen-Versuchen erlangten Werten vergleichbaren Resultaten über die erwähnte Säurebildungsgeschwindigkeit. Die entstandene Säure wurde ebenso wie dort durch Titration mit alkoholischer Lauge und Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Eine andere Analysenmethode zu wählen, liegt, entgegen der Behauptung von Weigert und Kummerer, gar kein Grund vor. Denn der Farbumschlag erfolgt in den alkoholischen und alkoholisch-benzolischen Lösungen mit für den vorliegenden Fall ausreichender Schärfe, und

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Ph. Ch. **12**, 783 [1893].

<sup>2)</sup> B. **46**, 1207 [1913]. <sup>3)</sup> Wiener Sitz.-Ber. **121**, Abt. IIa, 1329 [1912].

<sup>4)</sup> Wiener Sitz.-Ber. **121**, Abt. IIa, 1388 [1912].

die *o*-Nitroso-benzoesäure läßt sich, wie die folgenden Beispiele zeigen, auf diese Art auch richtig titrieren.

0.0200 g *o*-Nitrosobenzoesäure, dargestellt nach der von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> angegebenen Methode durch Bestrahlung einer Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd in Benzol und nachheriges gründliches Waschen des filtrierte Niederschlags mit Benzol und Trocknen bei ca. 90°, wurden in neutralem Äthylalkohol gelöst und verbrauchten (mit Phenolphthalein) 1.55 ccm einer 0.0863-n. Barytlauge, während 1.53 ccm berechnet waren.

Die Übereinstimmung ist also ausgezeichnet, ebenso in wäßriger Lösung: 0.0266 g verbrauchten 2.02 ccm (ber. 2.04). Das Gleiche gilt für die Titration der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge.

0.0512 g der nach der oben angegebenen Methode frisch dargestellten Säure<sup>2)</sup> wurden in 20 ccm neutralem Alkohol gelöst und verbrauchten an 0.0744-n. alkoholischer Kalilauge 4.62 ccm (ber. 4.55); 0.0235 g einer abermals frisch dargestellten Säureprobe verbrauchten von der gleichen Lauge 2.09 ccm (ber. 2.09).

Als Endpunkt wurde wegen der grünen Färbung der Lösung das Auftreten einer solchen Mischfarbe (grau)<sup>3)</sup> angesehen, daß ein weiterer Tropfen (0.015 ccm) deutliche Rötung bewirkte. Das Erkennen dieses Punktes macht bei einiger Übung gar keine Schwierigkeiten.

Nun haben aber Weigert und Kummerer ihre abweichenden Beobachtungen in Aceton-Lösungen gemacht, wenigstens von alkoholischen Lösungen nichts erwähnt, obgleich ihre Kritik meiner in letzteren erhaltenen Resultate einen ähnlichen Befund auch bei Alkohol voraussetzen ließe. Es mußte somit<sup>4)</sup> noch untersucht werden, ob etwa Aceton störend wirke. Indessen war dies nicht der Fall:

0.0374 g Säure, versetzt mit 20 ccm neutralisiertem (Kahlbaumschem) Aceton, verbrauchten an obiger alkoholischer Lauge 3.35 ccm (ber. 3.33 ccm); dabei scheidet sich das Kaliumsalz aus, was aber nicht weiter stört, und überdies kann durch Alkoholzusatz diese Ausscheidung vermieden werden.

Jedenfalls läßt sich also auch in Aceton-Lösungen die *o*-Nitrosobenzoesäure richtig titrieren und von einem »Versagen dieser Analysenmethoden« kann daher gar keine Rede sein.

<sup>1)</sup> B. 34, 2040 [1901].

<sup>2)</sup> Deren Verhalten beim Erhitzen und Schmelzen überdies konform den Angaben von Ciamician und Silber (l. c.) gefunden wurde.

<sup>3)</sup> Etwa wie minderwertiges Glycerin, dem zur Verdeckung eines ursprünglich gelben, beziehungsweise grünen Farbstichs, bekanntlich gelbe, beziehungsweise rote Farbstoffe zugesetzt werden.

<sup>4)</sup> Zumal für das »Versagen« der acidimetrischen Bestimmung sogar ein wahrscheinlicher Grund angeführt wird, »die bei Nitrosoderivaten häufig beobachtete Polymerisation«.

Somit erweist sich die auf Grund einiger mißlungener Titrationsen eventuell nur mit anderen Indicatoren und in einem anderen Lösungsmittel von den HHrn. Weigert und Kummerer aufgestellte Behauptung, meine Titrationsergebnisse seien nicht als eine quantitative Darstellung der Versuche zu betrachten, als gänzlich unrichtig.

Daß die Lösungen schon vor der Bestrahlung mit ultravioletem Lichte kleine Mengen Alkali bis zum Farbenumschlag verbrauchten — in einem Falle z. B. 0.11 ccm 0.08-n. Lauge für 10 ccm gegenüber 0.66 ccm nach 10 Minuten Bestrahlung, in anderen Fällen, z. B. bei den erwähnten Versuchen über den Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung<sup>1)</sup> weit weniger<sup>2)</sup>, meist nur 0.03—0.05 ccm — war bei dem Umstande, daß Säurebildung schon beim Stehen der Lösungen im zerstreuten Tageslichte erfolgt, nicht weiter zu verwundern und konnte wenn dieser Alkaliverbrauch bekannt war, nicht gegen diese Art der Messung sprechen.

Nach der Bestrahlung wurde der gesamte Tiegelinhalt titriert, um nicht einen allzu geringen Alkaliverbrauch und dadurch zu unsichere Resultate zu erhalten, ferner u. a. aber auch, um etwa ausgeschiedene geringe Säuremengen noch mitbestimmen zu können.

Daß durch die Titrationsen die Lösungen verunreinigt wurden, war ja klar. Aber bei der weiteren Bestrahlung der titrierten Lösungen konnte eben gezeigt werden, daß diese Verunreinigungen, soweit sie nicht Trübung bewirkten, gar keinen merklichen Einfluß ausübten, da in achtmal titrierten Lösungen nach dem Filtrieren wieder angenähert die gleiche Säurebildungsgeschwindigkeit wie in den ursprünglichen

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Bei der Belichtung wird, worauf ich hinwies, unter den Versuchsbedingungen weder Alkohol noch Benzol sauer, wohl aber nimmt die saure Reaktion von Aceton (Kahlbaum) sehr beträchtlich zu, weshalb nicht mit letzterem gearbeitet wurde, um unsichere Blindversuche zu vermeiden. So z. B. wurden für 10 ccm nicht belichtetes Aceton 0.18 ccm 0.0744-n. alkoholischer Lauge benötigt, nach einstündiger Bestrahlung dieser so neutralisierten Menge im Glasgefäß bei 8 cm Lampenabstand weitere 0.26 ccm, für je 10 ccm nicht neutralisiertes Aceton dagegen im Glasgefäß 0.48 ccm (Zuwachs 0.30 ccm) im Quarzgefäß 1.00 ccm (Zuwachs 0.82 ccm). Natürlich nimmt entsprechend dieser Säurebildung auch die Leitfähigkeit des Acetons zu. Die so bedingte Korrektur würde zwar, wie ich mich durch Versuche überzeugte, eine geringere Rolle als bei der Titration spielen, aber wenigstens bei meiner Versuchsanordnung noch immer von gleicher Größenordnung mit den zu messenden Werten bleiben. Wahrscheinlich muß dieser Fehler auch bei der Versuchsanordnung von Weigert und Kummerer berücksichtigt werden, ob es indessen geschehen ist, geht aus der Darstellung nicht hervor.

reinen Lösungen beobachtet wurde<sup>1)</sup>. Auch konnte gezeigt werden, daß weitgehende Änderung des Mediums, sowie etwa Zusatz von 10% Wasser zum Alkohol gänzlich einflußlos war. Damit werden aber die diesbezüglichen Bedenken der HHrn. Weigert und Kummerer hinfällig.

Die Angabe, daß das verwendete Benzol über Natrium destilliert war, wurde mit Rücksicht auf die Dichtenangabe gemacht, die ja sonst sich auf eine ungenügend definierte Substanz bezogen hätte.

Daß es dagegen bei den Bestrahlungsversuchen durchaus nicht auf Trockenheit des Mediums ankommt, war ja schon durch die erwähnte Bemerkung beim Alkohol gesagt.

Entgegen der Behauptung von Weigert und Kummerer fällt merkwürdigerweise unter meinen Versuchsbedingungen (je 15 Minuten Bestrahlung) auch in den Benzollösungen das Reaktionsprodukt nicht aus oder nur in ganz geringfügigen Mengen — als hauchartiger Streifen beim Flüssigkeitsmeniscus an der Tiegelwand. — Entweder ist die Lösung sehr stark übersättigt oder es entsteht zunächst eine labile, weit löslichere Modifikation der Säure. Tatsächlich wird die ursprünglich grüne Lösung beim längeren Stehen (in Berührung mit *o*-Nitroso-benzoesäure) allmählich gelb und enthält dann nur mehr etwa 0.3 mg Säure in 10 ccm gegenüber der 20—30-fachen Menge und darüber vorher.

Die bei der Neutralisierung der Benzollösungen mit alkoholischer Lauge auftretende geringfügige Trübung, sowie das damit bedingte Hinzufügen der von Weigert und Kummerer aufgezählten Verunreinigungen hat gar keinen Einfluß: 10 ccm 0.2 - normaler, mit 0.03 ccm alkoholischer Lauge (Phenolphthalein) neutralisierter, leicht getrüübter *o*-Nitrobenzaldehyd-Lösung in Benzol verbrauchten nach 15 Minuten Bestrahlung 0.68 ccm (zusammen also 0.71 ccm) 0.0744-n.

---

<sup>1)</sup> Daß die bei der Titration entstehenden Produkte, so lange die Lösungen klar bleiben, gar keinen Einfluß haben, geht noch deutlicher aus folgendem Versuche hervor: Je 10 ccm 0.1-n. *o*-Nitrobenzaldehyd-Lösung in absolutem Alkohol wurden nach je 10 Minuten Bestrahlung in einem Falle titriert und weiter bestrahlt, wobei 0.21, 0.18, 0.18, 0.19, 0.18, 0.19, zusammen 1.13 ccm 0.0744-n. alkoholischer Kalilauge verbraucht wurden, im anderen Falle mit obigem Laugenverbrauch entsprechenden Mengen absoluten Alkohols versetzt und erst am Schlusse titriert: Verbrauch 1.05 ccm. Für 2-stündige ununterbrochene Bestrahlung war der Verbrauch 2.35 ccm. Zur Neutralisierung der nicht belichteten Lösungen wären 0.03 ccm erforderlich gewesen. Die Lösungen der beiden ersten Versuche waren vollkommen klar geblieben.

alkoholischer Lauge, die nicht neutralisierte Lösung, die auch nach der Bestrahlung vollkommen klar geblieben war, dagegen 0.70 ccm<sup>1)</sup>).

Aber auch die Wahl von Alkohol als Lösungsmittel bemängeln die HHrn. Weigert und Kummerer und zwar mit der Behauptung, daß nach Ciamician und Silber in diesem Falle teilweise Veresterung der entstehenden Säure eintrete<sup>2)</sup>).

Allein gerade Ciamician und Silber sagen ausdrücklich<sup>3)</sup>, daß *o*-Nitrosobenzoesäure in Gegenwart von Alkohol dem Lichte ausgesetzt, nicht verestere und das Gleiche konnte ich in eben der in Rede stehenden Arbeit<sup>4)</sup> von der Benzoessäure zeigen.

Aber auch bei der *o*-Nitrosobenzoesäure zeigt sich unter meinen Versuchsbedingungen keine Spur von Veresterung: 10 ccm einer frisch dargestellten, absolut alkoholischen Lösung obiger Säure verbrauchten nach einstündiger Bestrahlung (bei den Versuchen meist je 10 Minuten) in 8 cm Lampenabstand im Quarztiegel 1.02 ccm 0.0744 *n*-alkoholischer Lauge, 10 ccm der gleichen Lösung vor der Bestrahlung ebenfalls 1.02 ccm<sup>5)</sup>).

Auch konnte noch niemals eine Beschleunigung der Esterbildung aus Säure und Alkohol durch Belichtung konstatiert werden und gegen die Wahrscheinlichkeit einer solchen Beschleunigung spricht wohl auch der Umstand, daß, wie ich kürzlich nachweisen konnte<sup>6)</sup>, kein diesbezüglicher Einfluß der durchdringenden Radiumstrahlung vorhanden ist. Jedenfalls findet nach obigem Beispiele eine merkliche Esterbildung aus Säure und Alkohol unter meinen Versuchsbedingungen ganz und gar nicht statt. Die von Ciamician und Silber unter ihren Versuchsbedingungen beobachtete teilweise Bildung von Ester ist auch keineswegs als Reaktion der entstandenen Säure, wie die HHrn. Weigert und Kummerer behaupten, sondern worauf auch Ciamician und Silber hinweisen als Reaktion des Aldehyds mit dem Alkohol aufzufassen. Es handelt sich hier somit um eine ganz andere Frage. Denn da bei meinen Versuchen die Säurebildungsgeschwindigkeit gemessen werden sollte, kommt diese zweite Reaktion, bei der der Aldehyd mit dem Lösungsmittel reagiert, also überhaupt keine

<sup>1)</sup> Die hier gegebenen Zahlen sind mit den in meiner Arbeit angeführten nur ihrem relativen Werte nach zu vergleichen. Auch hier ergibt sich wieder wie dort (nur die Anfangswerte werden und wurden zu diesem Vergleiche herangezogen) in Benzollösungen etwa die doppelte Säurebildungsgeschwindigkeit wie in alkoholischen. Auch Ciamician und Silber bemerken, diese Geschwindigkeit sei in Benzol größer als in Alkohol.

<sup>2)</sup> B. 46, 1208 [1913].    <sup>3)</sup> B. 34, 2040 ff. [1901].    <sup>4)</sup> loc. cit. S. 1345.

<sup>5)</sup> Ciamician und Silber (l. c.) beobachteten bei alkoholischen *o*-Nitrosobenzaldehyd-Lösungen nach zweitägiger Belichtung die ersten Esterkrystalle.

<sup>6)</sup> Wiener Sitz.-Ber. 121, 1390 [1912].

Säure entsteht, gar nicht in Betracht<sup>1)</sup>. Nach meiner ganzen Versuchsmethode konnte und sollte eben nur die eine Reaktion, welche der in indifferenten Lösungsmitteln wie z. B. Benzol ausschließlich vor sich gehenden entsprach, die Säurebildung aus dem Aldehyd, erfaßt werden.

Somit ist auch dieser Vorwurf der HHrn. Weigert und Kummerer widerlegt.

Bezüglich der Bedenken wegen der nicht konstant gehaltenen Temperatur ist zu bemerken, daß sich ein Temperatureinfluß nicht konstatieren ließ, wie ich ausdrücklich hervorhob unter Hinweisung auf die Versuche von W. H. Ross<sup>2)</sup>, der bei der Bestrahlung von Jodidlösungen mit ultraviolettem Licht bei 15° die gleichen Resultate wie bei 30° erhielt. Wenn bei den Absorptionsversuchen die Tiegel einfach hinter einander aufgestellt wurden, so beweist dies doch genügend, daß nur die Frage, ob sich überhaupt Absorption der wirksamen Strahlen unter den Versuchsbedingungen beobachten ließe, rein qualitativ beantwortet werden sollte. Dazu aber wäre eine kompliziertere Versuchsanordnung gänzlich überflüssig gewesen.

Ebenso sollte die Frage nach der Art der hier wirksamen Strahlen nur qualitativ beantwortet werden, dazu aber waren die Versuche in den Glasfläschchen, die angenähert die gleichen Dimensionen wie die Quarztiegel hatten, völlig ausreichend. In der Tat konnte damit gezeigt werden, daß im farblosen Glasgefäß der Unterschied gegenüber dem Quarztiegel jedenfalls nur gering war, im rotgelben dagegen — Entsprechend dem Befunde von Ciamician und Silber für rotes Licht<sup>3)</sup> — die Reaktion ganz oder fast ganz unterblieb.

Die Belehrung, die scheinbare Abweichung vom Entfernungsgesetze sei durch die nicht punktförmige Natur der Lichtquelle bedingt, hätten sich die HHrn. Weigert und Kummerer wohl ersparen können, denn ich habe, wo von dieser Abweichung die Rede war, ausdrücklich bemerkt: »Indessen ist nach der Versuchsanordnung eine genaue Übereinstimmung gar nicht zu erwarten.« Auch habe ich in der Zusammenfassung nur von einer »eher« langsamen Abnahme gesprochen.

Zur Beantwortung der Fragen, die ich mir vorgelegt hatte, war die Genauigkeit meiner Methoden und meiner Versuchsanordnung völlig ausreichend. Ein darüber hinausgehender Anspruch wurde nirgends gemacht.

<sup>1)</sup> Falls diese Reaktion unter meinen Bedingungen überhaupt in merklichem Maße eintritt.

<sup>2)</sup> Am. Soc. 28, 786.

<sup>3)</sup> B. 35, 3596 [1902].

Unter solchen Umständen hatte ich und habe ich natürlich nichts dagegen einzuwenden, wenn von anderer Seite ähnliche Versuche angestellt wurden. Ja es konnte nur interessant sein, wenn, wie im vorliegenden Falle, meine Resultate in einigen Punkten — obschon bei der Verschiedenheit der Versuchsanordnung, des Mediums, der wirksamen Strahlen (hier Quarz-, dort Glasgefäße) usw., ein Vergleich überhaupt schwer ist —, so in der Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Umsatz und der Abweichung des letzteren von der Proportionalität mit der Konzentration, auch unter ganz anderen Versuchsbedingungen bestätigt wurden.

Jedenfalls haben also die HHrn. Weigert und Kummerer kein einziges meiner Resultate auch nur unwahrscheinlich gemacht — eine einwandfreie Widerlegung wäre bei erwähnter Schwierigkeit eines Vergleiches ja überhaupt ausgeschlossen gewesen — und zwei meiner Befunde bestätigen müssen.

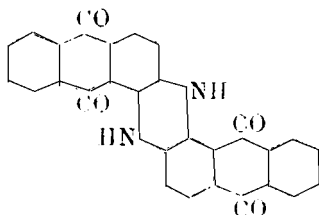
Wien, am 19. April 1913.

## 201. Ernst Terres: Über 1.2-Diamino-anthrachinon und eine davon ausgehende Synthese des Indanthrens.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz.]

(Eingegangen am 3. April 1913.)

Der durch seine Schönheit und unverwüsthche Echtheit rasch zu großer Bedeutung gelangte Küpenfarbstoff Indanthren, in dem von seinem Entdecker R. Bohn<sup>1)</sup> ein Hydroderivat eines Dianthrachinon-azins vermutet wurde und der nach den Untersuchungen von Scholl und seinen Mitarbeitern als *trans-bisangularis*<sup>2)</sup> N,N'-Dihydro-1.2,1'.2'-anthr<sup>h</sup>achinon-azin aufgefaßt werden muß,



ist im Laufe der auf seine Entdeckung folgenden Jahre nach zahlreichen Verfahren dargestellt worden, von denen mehrere als einwand-

<sup>1)</sup> B. A. S. F., D. R.-P. 129845 (Friedl. 6, 412).

<sup>2)</sup> Vergl. Scholl und Seer, B. 44, 1235 [1911].