

Wird aus Formyl-benzyl-semicarbazid durch Erwärmen mit Bariumhydroxyd erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen von Schmp. 147—148°. Schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Benzin, leicht löslich in Säuren und Alkalien.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3$ . Ber. N 24.06. Gef. N 24.18<sup>1)</sup>.

Basel, Universitätslaboratorium.

## 6. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXII. Autooxydationen. I.

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

Von uns sowohl, als auch von anderer Seite, ist schon zu verschiedenen Malen darauf hingewiesen worden, daß die Gegenwart von Sauerstoff einen bemerkenswerten Einfluß auf den Verlauf der Lichtwirkungen, dem die organischen Verbindungen unterliegen, haben kann. In den letzten Jahren haben wir nun eine Reihe darauf bezüglicher Versuche ausgeführt: ein Teil derselben bildet den Gegenstand unserer heutigen Mitteilung.

### Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Max Weger<sup>2)</sup> beobachtete schon vor einiger Zeit, daß gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe, dem Licht bei Gegenwart von Sauerstoff ausgesetzt, saure Reaktion annehmen; soviel wir aber wissen, sind über diesen Gegenstand keine eingehenden und systematischen Untersuchungen weiter ausgeführt worden.

Wir wandten zu unseren diesbezüglichen Versuchen immer große Glaskolben, die wir nach der Beschickung mit der Lampe zuschmolzen, oder Flaschen, beide aus farblosem Glas, an. Die letzteren waren mittels eines Stopfens, durch den ein eng ausgezogenes und am Ende zugeschmolzenes Glasrohr ging, geschlossen, und enthielten in beiden Fällen die zu untersuchende Substanz in Gegenwart von Wasser und

<sup>1)</sup> Versuche, die Semicarbazone des Valeraldehyds, Acetaldehyds, Acetons, Dibenzylketons, Menthons, Phenanthrenchinons und der  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure zu reduzieren, findet man in der Dissertation von E. Oestreicher.

<sup>2)</sup> B. 36, 309 [1903].

einer genügenden Menge von Sauerstoff. Nach der Belichtung war dann letzterer zum größten Teil verschwunden, infolgedessen machte sich beim Öffnen der Flaschen ein mehr oder weniger starkes Ansaugen bemerkbar. Auf diese Weise untersuchten wir Toluol, die drei Xylole und das Cymol; in allen Fällen trat eine Oxydation ein unter hauptsächlichlicher Bildung der entsprechenden Carboxylsäuren, wie wir dies weiter unten eingehender beschreiben werden.

Toluol: In drei Flasschen von je 4.5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden je 20 g Toluol und 20 ccm Wasser vom 24. Oktober 1910 bis 14. Oktober 1911 dem Lichte ausgesetzt. Nach der Belichtung hatte der Inhalt eine gelbliche Farbe angenommen; in zwei Flaschen wurde die Gegenwart einer krystallinischen, weißen, zusammengeballten Masse beobachtet. Der gesamte Flascheninhalt reagierte stark sauer; er wurde daher mit überschüssigem kohlen-saurem Natrium abgestumpft und unter Zusatz von Äther längere Zeit geschüttelt.

In die Ätherlösung geht auf diese Weise das unangegriffene Toluol und in geringer Menge Benzaldehyd, der bei der Autooxydation entstanden ist. Letzterer wurde in den bei der Destillation über 115° übergehenden Anteilen mittels der Angelischen Reaktion erkannt. Die von uns erhaltene Benzhydroxamsäure hatte den Schmp. 128°, während Rimini hierfür 131—132°<sup>1)</sup> angibt.

Die alkalische, mit Äther völlig erschöpfte Flüssigkeit, gelbbraunlich gefärbt, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und von neuem ausgeäthert. Der nach Abdunsten des Lösungsmittels bleibende krystallinische Rückstand, der einen starken Geruch nach Ameisensäure besaß, bestand fast ausschließlich aus Benzoesäure, die, entsprechend gereinigt, bei 119° schmolz und bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

$C_7H_6O_2$ . Ber. C 68.84, H 4.91.

Gef. » 68.48, » 5.12.

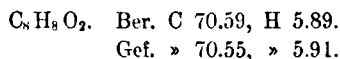
Aus 60 g Toluol erhielten wir 9.4 g Rohsäure, entsprechend einer Ausbeute von 12%.

Die Xylole: Die Aufarbeitung war in allen drei Fällen die gleiche. Das mit kohlen-saurem Natrium neutralisierte Reaktionsprodukt wurde mit Äther wiederholt ausgezogen, der nach dem Abdunsten des Äthers bleibende Rückstand fraktioniert und der Angelischen Reaktion unterworfen. In allen drei Fällen erhielten wir positive Resultate; wegen der unzulänglichen Menge der entstandenen Aldehyde waren wir jedoch nicht imstande, die entsprechen-

<sup>1)</sup> G. 31, II, 87.

den Hydroxamsäuren zu analysieren. Die alkalisch-wäßrige Lösung, mehr oder weniger braun gefärbt, am stärksten bei *o*-Xylol, lieferte nach dem Ansäuern und wiederholten Behandeln mit Äther die entsprechenden Rohsäuren, die durch eine Destillation mit Wasserdampf weiter gereinigt wurden. In allen Fällen wurde die Gegenwart von Ameisensäure beobachtet.

*p*-Xylol: Fünf Flaschen, jede von 5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, und je 8 g *p*-Xylol und 100 ccm Wasser enthielten, waren vom 10. April 1911 bis 17. Oktober 1911 belichtet worden. Schon nach dem ersten Monat der Belichtung beobachteten wir die Bildung einer krystallinischen weißen Masse, die dann langsam zunahm. Beim Öffnen der Flaschen machte sich ein starkes Ansaugen bemerkbar. Die in der oben beschriebenen Weise erhaltene Rohsäure wog 19 g, das entspricht einer Ausbeute von 37 %. Die bei der Destillation mit Wasserdampf krystallinisch übergehende Säure wurde ihrerseits nochmals aus Wasser umkrystallisiert und wies dann den Schmp. 181° auf. Sie stellt die *p*-Toluylsäure dar, die in weißen Nadelchen krystallisiert und nach Fischli<sup>1)</sup> bei 180° schmilzt.



Der von der Destillation mit Wasserdampf bleibende Rückstand setzt, neben einer geringen Menge eines braunen Harzes, Krystalle ab. Letztere sind zum größeren Teil in Äther löslich und erweisen sich ebenfalls als *p*-Toluylsäure, zum Teil sind sie darin unlöslich, und scheiden sich in Form eines weißen Pulvers ab. Dies sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, und besteht augenscheinlich aus Terephthalsäure; zu einer Analyse war jedoch die erhaltene Menge nicht ganz genügend.

*m*-Xylol: Zwei große Flaschen, jede von 13 l Inhalt und je 20 g *m*-Xylol und 200 ccm Wasser enthaltend, wurden vom 10. April 1911 bis 25. Oktober 1911 dem Lichte ausgesetzt. Auch in diesem Falle hatte sich eine krystallinische Masse aus dem gelb-rötlich gefärbten Öl abgeschieden, und beim vorsichtigen Öffnen der Flaschen zeigte sich ebenfalls ein starkes Ansaugen.

Die Menge der erhaltenen Rohsäure, 15.9 g aus 40 g *m*-Xylol, entspricht einer Ausbeute von 31 %.

Durch eine Destillation mit Wasserdampf erhielten wir die *m*-Toluylsäure, die, aus Wasser nochmals umkrystallisiert, bei 111° schmelzende, farblose Prismen darstellte.

$C_8H_8O_2$ . Ber. C 70.59, H 5.89.

Gef. » 70.24, » 5.94.

Aus dem Destillat erhielten wir, nachdem sich die Krystalle der *m*-Toluylsäure abgeschieden hatten, durch Behandlung der Filtrate mit Äther, eine unter  $100^\circ$  schmelzende Verbindung, deren Abtrennung und völlige Reindarstellung uns der geringen Menge wegen nicht gelang.

Der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf, der von einem obenschwimmenden, bräunlichen Harz durch eine sofortige Filtration getrennt worden war, setzte nach dem Erkalten eine krystallinische Substanz ab, die auch in heißem Wasser, nur sehr wenig löslich, war. Die langen, feinen Nadeln, die sublimieren, ohne vorher zu schmelzen, gaben uns bei der Analyse leider nicht ganz genaue Zahlen; es ist indessen nicht zu zweifeln, daß Isophthalsäure vorlag.

*o*-Xylol: Je 20 g *o*-Xylol und 200 ccm Wasser wurden in zwei mit Sauerstoff gefüllten Flaschen, jede von 13 l Inhalt, vom 10. April 1911 bis 6. November 1911 belichtet. Der Flascheninhalt ist nach dieser Zeit stark gelbrot gefärbt, und zwar ungleich mehr als in den beiden vorigen Fällen, und enthält ebenfalls eine krystallinische Ausscheidung. Beim Öffnen der Flaschen zeigte sich wieder, daß der Sauerstoff in großer Menge verbraucht war.

Die erhaltene Rohsäure betrug in diesem Fall, aus 40 g *o*-Xylol 13.6 g, entsprechend einer Umwandlung von 26.5%. Das rötlich gefärbte Produkt zeigte ebenfalls einen starken Geruch nach Ameisensäure. Durch eine Destillation mit Wasserdampf wurde in verschiedenen Anteilen aufgefangen, indessen alle diese Fraktionen erwiesen sich sofort als identisch. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, erhielten wir bei  $107$ – $108^\circ$  schmelzende Nadelchen, die die Zusammensetzung der *o*-Toluylsäure aufwiesen:

$C_8H_8O_2$ . Ber. C 70.59, H 5.89.

Gef. » 70.38, • 5.96.

Für die *o*-Toluylsäure wird der Schmp.  $102^\circ$  angegeben<sup>1)</sup>.

Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf enthielt, nachdem er vorher noch heiß durch Filtrieren von einem braunen Harz getrennt war, nur noch geringe Mengen der obigen Säure. Die Gegenwart von Phthalsäure konnten wir in diesem Fall nicht feststellen.

*p*-Cymol: Belichtet wurden vom 13. Juni 1911 bis 13. November 1911 in fünf Flaschen von je 5 l Inhalt, die mit Sauerstoff gefüllt waren, jedes Mal 15 g Cymol und 100 ccm Wasser; im ganzen also 75 g Cymol. Nach dieser Zeit hatten sich in zwei von den

<sup>1)</sup> Beilstein, II, S. 1385.

Flaschen Krystalle abgeschieden. Beim Öffnen zeigte sich wieder ein starkes Vakuum.

Der stark sauer reagierende Flascheninhalt wurde mit kohlen-saurem Natrium neutralisiert und wiederholt ausgeäthert. Die äthe-rische Lösung gab nach Entfernen des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der anfangs unter gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum destilliert wurde. Der flüchtigere, noch unter 200° siedende Anteil bestand aus unverändertem Cymol; der bei der Destillation im Vakuum aufgefangene Anteil (5 g) gab die Angeli-Riminische Aldehyd-Reaktion, indessen war die Menge der erhaltenen Hydro-xamsäure auch in diesem Fall zu einer Analyse ungenügend.

Aus der alkalischen Lösung erhielten wir nach dem Ansäuern und darauffolgenden Ausziehen mit Äther einen krystallinischen Rückstand, der einen starken Geruch nach Ameisensäure hatte; er wog 23.3 g, entsprechend einer Ausbeute von 25.3%, auf das angewandte Cymol berechnet. Um die verschiedenen Säuren, die bei der Reaktion entstanden sein konnten, zu trennen, haben wir das ganze Rohprodukt zunächst einer fraktionierten Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging hierbei zunächst die *p*-Cuminsäure,  $C_6H_4(C_3H_7).COOH$ , über, die aus verdünntem Alkohol weiter gereinigt wurde. Unsere Säure hatte den Schmp. 119°, während Jacobsen 116.5° angibt. Sie krystallisierte in langen weißen Nadeln.

$C_{10}H_{12}O_2$ . Ber. C 73.17, H 7.31.

Gef. » 72.84, » 7.31.

Bei der lange fortgesetzten Destillation gingen zum Schluß in geringer Menge weiße, bei 165° schmelzende Nadelchen über, die, nachdem sie noch weiter aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert worden waren, immer denselben Schmelzpunkt aufwiesen. Diese Krystalle erwiesen sich identisch mit der [Metho-vinyl]-benzoesäure,  $C_6H_4(C_3H_5).COOH$ , für welche R. Meyer und Rosicki den Schmp. 160—161<sup>1)</sup> angeben.

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

Gef. » 74.39, » 6.23.

Diese Säure stammt wahrscheinlich von der *p*-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-benzoesäure her, die wir in dem Rückstand von der Destillation der Rohsäure mit Wasserdampf vorgefunden haben.

Dieser Rückstand, der von einem harzigen Anteil durch eine Filtration in der Wärme getrennt wurde, schied nach der Behandlung mit Tierkohle und Konzentration der erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade, Krystalle ab, die ihrerseits weiter aus Wasser umkrystallisiert wurden. In geringer Menge erhielten wir so eine auch

<sup>1)</sup> A. 219, 270.

in heißem Wasser schwer lösliche, in Nadeln, die bei 208—209° schmolzen, krystallisierende Substanz, zur Analyse leider nicht genügend; der in heißem Wasser leicht lösliche Anteil bestand aus der schon oben erwähnten *p*-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-benzoesäure. Sie zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 156°; R. Meyer und Rosicki geben 155—156° an<sup>1)</sup>.

$C_{10}H_{12}O_3$ . Ber. C 66.66, H 6.66.

Gef. » 67.10, » 6.57.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß wir in allen erwähnten Fällen beim Prüfen der entsprechenden, im Dunkeln ausgeführten Versuche, kein Anzeichen einer Autooxydation beobachten konnten.

Gelegentlich der Versuche mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen führten wir auch einige Proben mit den entsprechenden Nitro-Derivaten aus: wir fanden aber, daß das *p*-Nitro-toluol, sowie das *o*-Nitro-toluol fast unverändert bleiben. Es tritt eine teilweise Verharzung ein; die Bildung von Säuren hatte indessen nur spurenweise stattgefunden.

Auch das Phenanthren, von dem man die Bildung von Phenanthrenchinon hätte erwarten können, wurde in Gegenwart von Sauerstoff unter dem Einfluß des Lichtes nicht in diesem Sinne verändert.

Auch bei diesen Versuchen wurden wir wieder aufs beste von Hrn. Dr. Fedro Pirani unterstützt.

Bologna, 14. Dezember 1911.

## 7. Arthur Slator: Über Dioxy-aceton als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung.

(Eingegangen am 9. Dezember 1911.)

Die Annahme, das Dioxy-aceton,  $HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ , stelle eine Zwischenstufe der alkoholischen Gärung dar, gründet sich auf gewisse Versuche, bei welchen anscheinend eine wenn auch langsame Vergärung dieser Substanz durch Hefe oder Hefe-Preßsaft zutage getreten ist. Eine zusammenfassende Schilderung der betreffenden Versuche findet man auf S. 93 der 1911 in London erschienenen Monographie von Harden: »*Alcoholic Fermentation*«.