

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

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. October.)

Seit einiger Zeit schon sind wir mit Untersuchungen beschäftigt, welche in obiger Aufschrift angedeutet sind und die gewissermaassen die Fortsetzung einiger Versuche bilden, welche wir vor etwa 14 Jahren in Rom angestellt haben ¹⁾. Damals beobachteten wir nämlich, dass alkoholische Chinonlösungen, dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich verändern, sodass Hydrochinon und Aldehyd entstehen; ferner fanden wir, dass das Licht eine ähnliche Umsetzung zwischen Nitrobenzol und Alkohol verursacht, indem Anilin und Aldehyd gebildet werden. Fast gleichzeitig mit uns hatte Klinger ähnliche Versuche begonnen, die er im Laufe der letzten Jahre fortgesetzt hat und die ihn zu sehr bemerkenswerthen Resultaten geführt haben. Wir werden diese Arbeiten bei späterer Gelegenheit besonders anführen.

Während des verflossenen Jahres haben wir nun eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen namentlich neben der Einwirkung von Chinonen auch die von Ketonen und Aldehyden auf Alkohole eingehender studirt wurde, indem wir nämlich fanden, dass nicht nur Chinone, sondern auch einfache Ketone und Aldehyde in ähnlicher Weise auf Alkohol oxydirend wirken. Es war unsere Absicht, diese Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind und die ihrer Natur nach sich nicht beschleunigen lassen, nicht einzeln zu veröffentlichen ²⁾, sondern sie demnächst im Zusammenhange zu beschreiben. Allein eine Mittheilung der HHrn. Oechsner de Coninck und Devrien, welche im Junihefte der Comptes rendus ³⁾ enthalten ist, und uns der Ferien halber erst dieser Tage zu Gesichte kam, zwingt uns leider, ein Bruchstück unserer Arbeit schon jetzt hier zu veröffentlichen.

Die genannten Autoren fanden, dass, wenn man eine alkoholische Lösung von Benzophenon dem directen Sonnenlichte aussetzt, sich nach kurzer Zeit farblose Krystalle absetzen, die bei 182° schmelzen, und nach der Formel C₁₇H₁₆O zusammengesetzt sein sollen. Daneben entsteht Aldehyd. Sie fassen die »neue« Verbindung als ein Condensationsproduct von der Formel C₆H₅.C(:CH.C $\begin{smallmatrix} O \\ \parallel \end{smallmatrix}$ C₂H₅).C₆H₅ auf.

¹⁾ Siehe unter Anderen auch: O. Loew, »Die chemische Energie der lebenden Zellen«, S. 50.

²⁾ Wir haben sie bisher nur in den Rendiconti der hiesigen Academie zum Abdruck gebracht.

³⁾ Compt. rend. 130, 1768.

Mit Acetophenon erhielten sie ebenfalls in alkoholischer Lösung, neben Aldehyd, einen bei 120° schmelzenden Körper, über dessen Analyse und Zusammensetzung sie sich indessen nicht weiter äussern.

Die Sache ist nun wesentlich einfacher, als die beiden Autoren annehmen, und es lässt sich das Verhalten der besagten Ketone jenem des Chinons an die Seite stellen. Das Benzophenon und ebenso das Acetophenon verwandeln sich nämlich einfach in die entsprechenden Pinakone, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird. Die Formel der bei 182° schmelzenden Krystalle ist: $C_{26}H_{22}O_2$, und der Körper ist natürlich nicht »neu«, sondern das von Linnemann¹⁾ zuerst beschriebene Benzpinakon. (Wir fanden den Schmelzpunkt höher: 185 — 187°, Zincke und Thörner²⁾ geben 185 — 186° an.)

Benzophenon und Alkohol. Eine Lösung von 4 g Benzophenon in 20 ccm absolutem Alkohol wurde in einer zugeschmolzenen Röhre dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Nach einigen Tagen färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb, und es setzen sich aus ihr farblose, wohlausgebildete Krystalle ab. Nach 8 Tagen wurde der Rohrinhalt verarbeitet. Die Lösung zeigte einen deutlichen Aldehydgeruch und das erhaltene Destillat gab mit ammoniakalischem Silbernitrat sofort reichliche Spiegelbildung. Die abgeschiedenen Krystalle wogen 3.6 g, sodass die Umwandlung nahezu als quantitativ anzusehen ist. Das aus Alkohol wiederholt umkrystallisirte Product stellte farblose, bei 185 — 187° schmelzende Prismen dar und besass alle Eigenschaften des Benzpinakons, $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$.

$C_{26}H_{22}O_2$. Ber. C 85.24, H 6.01.
Gef. » 84.92, » 6.31.

Acetophenon und Alkohol. Die Umwandlung des Acetophenons in das entsprechende Pinakon vollzieht sich ungleich schwerer und langsamer, als die des eben beschriebenen Benzophenons. Die während des Winters, allerdings bei nur wenig directer Sonne, dem Licht ausgesetzte Lösung (26 Tage) von 15 g Acetophenon in 100 ccm absolutem Alkohol zeigte sich äusserlich völlig unverändert. Im Destillate liess sich jedoch unschwer wieder Aldehyd nachweisen. Der Rückstand von der Dèstillation begann nach einiger Zeit nach dem Stehen über Schwefelsäure zum Theil fest zu werden. Die schliesslich abgesaugten Krystalle (1.7 g) werden aus Petroläther umkrystallisirt und in Gestalt von farblosen, bei 122° schmelzenden, reinen Prismen, die alle Eigenschaften des Acetophenonpinakons aufweisen, erhalten.

$C_{16}H_{18}O_2$. Ber. C 79.34, H 7.44.
Gef. » 79.17, » 7.63.

¹⁾ Ann. d. Chem. 133, 26.

²⁾ Diese Berichte 10, 1473.

Weitere Mittheilungen hoffen wir, sowie unsere bezüglichen Versuche zu einem gewissen Abschluss gekommen sind, in nicht allzuferner Zeit machen zu können.

Bologna, 13. October 1900.

476. A. F. Holleman:

Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper.

(Eingegangen am 9. October.)

In einer unter gleichem Titel erschienenen Notiz (diese Berichte 33, 2542) behauptet Hr. Hantzsch, dass die erste Mittheilung über einen freien Isonitrokörper von ihm und Schultze herrührt; ferner, dass er mit Veit zuerst bewiesen hat, dass sich freie Isonitrokörper zu echten Nitrokörpern isomerisiren, sowie, dass freie Isonitroparaffine in wässriger Lösung wirklich existiren. Ich kann mich hiermit nicht einverstanden erklären. Denn die erste Mittheilung der HHrn. Hantzsch und Schultze über diesen Gegenstand ist vom 3. März 1896 (diese Berichte 29, 699); diejenige von Hantzsch und Veit vom 8. Februar 1899 (diese Berichte 32, 575, 607).

Ich habe aber in einer Abhandlung, welche Juni 1897 datirt ist (Rec. trav. chim. 14, 129) nachgewiesen, dass die Natriumverbindung des *m*-Nitrophenylnitromethans, deren wässrige Lösung gelb gefärbt ist, beim Hinzufügen einer äquivalenten Menge Salzsäure sich erst in einigen Minuten entfärbt, und dass während dieser Zeitperiode die Leitfähigkeit der Lösung bedeutend sinkt. Wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, krystallisirte nach einiger Zeit der normale Nitrokörper aus. Ich äusserte mich damals über diese Versuche folgendermaassen: »Il me semble qu'on peut déduire de ces expériences que le *m*-nitrophenylnitrométhane existe en deux modifications dont l'une, très instable, correspond avec les sels.« Dies ist die erste Mittheilung über einen freien Isonitrokörper, und auch der Beweis, dass freie Isonitrokörper sich zu echten Nitrokörpern isomerisiren. Hr. Hantzsch hat dies übrigens selber anerkannt, denn diese Berichte 29, 701 sagt er: »Das Verdienst, eine Isomerisation bei einem primären Nitrokörper zuerst, wenn auch nur indirect, nachgewiesen zu haben, gebührt übrigens Holleman.«

Was die Existenz der freien Isonitroparaffine in wässriger Lösung betrifft, so folgt diese ebenfalls aus demselben Versuch. Weiter habe ich in einer Abhandlung (Rec. trav. chim. 16, 162, datirt Mai 1897) an der Nitrobarbitursäure und der Dimethylnitrobarbitursäure gezeigt, dass diese Körper sich in wässriger Lösung als