

augenscheinlich Essigsäure. Auch diese Reaktion soll nochmals aufgenommen werden. Es ist ferner unsere Absicht, das Verhalten noch anderer Metallsalze im Licht in Gegenwart von Aldehyden und auch von Ketonen zu untersuchen.

Zum Schluß sprechen wir noch Hrn. Emilio v. Sernagiotto unsern Dank aus für die eifrige Unterstützung, die er uns bei Ausführung dieser Versuche zuteil werden ließ.

Bologna, 11. Januar 1915.

## 26. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXXIII.

(Eingegangen am 22. Januar 1915.)

In dem jüngst erschienenen Heft der Gazzetta chimica hat Hr. Prof. Paternò als Anhang zu seinen ebendasselbst früher veröffentlichten Arbeiten, eine Mitteilung unter dem Titel »Allgemeine Betrachtungen«<sup>1)</sup> veröffentlicht, die hauptsächlich an unsere Adresse gerichtet ist. Wir hätten sehr wohl diese Herausforderung mit Stillschweigen übergehen können, denn unsere Arbeiten sind genügend bekannt und bedürfen keiner weiteren Aufklärung; in Rücksicht aber auf einige seiner Bemerkungen glauben wir zeigen zu müssen, daß diese gänzlich unberechtigt sind.

Seit dem Jahre 1900 haben wir, indem wir alte Versuche<sup>2)</sup> wieder aufnahmen, eine Reihe von systematischen Untersuchungen über »Chemische Lichtwirkungen« ausgeführt, wie sie in dieser Ausdehnung vor uns noch nicht gemacht worden waren, in der Absicht, nachzusehen, welche Reaktionen das Licht in den verschiedenen Gebieten der organischen Chemie veranlaßt oder begünstigt. Unsere Untersuchungen begannen wir, indem wir natürlicherweise ausgingen von unseren ersten Beobachtungen über das Chinon und das Nitrobenzol.

Bei Inangriffnahme einer derartigen weitläufigen Untersuchung glaubten wir von vornherein, daß es weder geboten noch nötig wäre, in allen Fällen die einzelnen Argumente zu erschöpfen, wir waren vielmehr der Meinung, es genüge gewissermaßen nur Besitz davon zu nehmen, um später bei gelegener Zeit wieder darauf zurückkommen zu können. So kam es, daß verschiedene von uns behandelte

<sup>1)</sup> G. 44, II, 463.    <sup>2)</sup> B. 19, 2899 und Ref. 551 [1886].

Themata im Laufe der Zeit von neuem wieder aufgenommen oder auch scheinbar verlassen wurden.

Im Jahre 1909 ist nun Hr. Prof. Paternò in dieses Feld eingetreten und zwar, ohne jene Rücksicht uns gegenüber zu beobachten, die unter ähnlichen Umständen üblich ist, und die uns andere Fachgenossen, wenn sie Gelegenheit hatten, sich mit von uns früher berührten Gegenständen zu beschäftigen, stets zuteil werden ließen.

Hr. Prof. Paternò glaubt, daß die von ihm untersuchten Fälle wesentlich verschieden von den unseren seien, indem er versucht hervorzuheben, daß während wir vor allem mit den Oxydations- und Reduktionserscheinungen beschäftigt waren, er Versuche synthetischer Natur ausgeführt habe. Wir könnten ihm hierzu bemerken, daß wir diesen Unterschied zu machen für nicht geboten hielten. Schließlich ist die Bildung eines Pinakons auch ein synthetischer Vorgang und die des Triphenyl-äthylenglykols aus Benzophenon und Benzylalkohol ein gleichzeitiger Oxydations- und Reduktionsvorgang, insofern als in beiden Fällen das Licht den Übergang des Wasserstoffs der Alkoholgruppe zum Sauerstoff des Carbonyls bewirkt: die erstere oxydiert sich, während sich das andere reduziert. Das Wesentliche dabei ist, daß das Licht vorwiegend derartige Prozesse begünstigt, und daher lassen sich die von Prof. Paternò untersuchten Reaktionen zum großen Teil auf Vorgänge solcher Art zurückführen.

Hiermit möchten wir selbstverständlich keine Prioritätsansprüche erheben, die durchaus nicht an der Stelle wären. Wir freuen uns, wenn wir Mitarbeiter finden in einem Arbeitsfeld, in dem Platz für alle ist: uns genügt, wenn anerkannt würde, daß unser bescheidenes Werk die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf ein Gebiet gelenkt hat, das bisher etwas vernachlässigt worden war.

Wir hoffen daher, daß Hr. Prof. Paternò anerkennen wird, daß wir nicht die Absicht haben konnten, seine »Arbeit künstlich in falschem Licht darzustellen«, und wenn er es uns »gestattet«, werden wir ihm dies in größerer Ausführlichkeit in den einzelnen von ihm erwähnten Fällen zu beweisen suchen.

Schon in unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> erwähnten wir:

»Das Benzophenon ist wie das Chinon eine Verbindung, die sich »mit größter Leichtigkeit unter Einwirkung des Lichts reduziert, und »nicht nur Alkohol, sondern viele andere organische Substanzen »führen es in Pinakon über.«

Hr. Prof. Paternò hat daher sehr wohl getan, sich dieser Verbindung bei seinen Versuchen zu bedienen, die auf diese Weise die unserigen vervollständigen.

<sup>1)</sup> B. 34, 1537 [1901].

Bezüglich der Reaktion zwischen Cymol und Benzophenon ist er aber im Irrtum, wenn er glaubt, daß hierauf sich unsere Bemerkung bezieht:

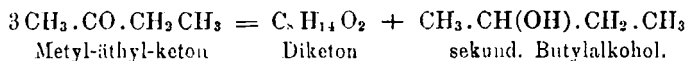
»Es scheint uns daher die Auffassung, die mehr oder weniger deutlich aus den jüngsten Veröffentlichungen des Hrn. Paternò durchblickt, als ob die von ihm jüngst beschriebenen chemischen Lichtwirkungen wesentlich verschieden von den unsrigen seien, wenig berechtigt«.

Nein, in diesem Falle handelte es sich nicht um einen von dem unseren wesentlich verschiedenen Versuch, sondern vielmehr um genau denselben Versuch, den Hr. Prof. Paternò wiederholt hat, ohne hierbei mehr zu erhalten, als wir beobachtet hatten. Denn in unserer VI.<sup>1)</sup> Mitteilung sagten wir:

»Wir mußten uns jedoch überzeugen, daß zu einer genaueren Bestimmung der Umwandlung, die das Cymol erleidet, der Versuch mit größeren Mengen Materials ausgeführt werden mußte.«

Hr. Prof. Paternò hat nun den Versuch wiederholt, aber wie wir, nur mit 3 g Benzophenon und 10 g Cymol, und so gelang es ihm nicht, das zweite Produkt, das neben dem Benzopinakon entsteht, zu fassen. Indem wir diesen Versuch, unter Anwendung von je 50 g der beiden Verbindungen, wiederholten, fanden wir — s. unsere XVIII. Mitteilung<sup>2)</sup> — daß dieser Körper Bicymyl ist. Daß wir diese Resultate fünfzehn und einen halben Monat später, nachdem seine Arbeit erschienen war, veröffentlicht, ist ganz richtig: Er hatte durch seine Arbeiten unsere Aufmerksamkeit auf unsere alten Versuche gelenkt, und wir haben getrachtet, sie in den Teilen zu vervollständigen, in denen dies Prof. Paternò nicht gelungen war. So erhielten wir ebenfalls bei der Reaktion zwischen Benzophenon und Toluol das Dibenzyl, das ihm ebenfalls ganz entgangen war.

Bezüglich der Bildung des Diketons »C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>« aus dem Methyl-äthyl-keton sagten wir, daß dies »ein unerwartetes und wirklich bemerkenswertes« Resultat darstelle, insofern das Methyl-äthyl-keton, zum Unterschiede vom Aceton, mit sich selbst nach folgender Gleichung reagiert:



Es reduziert sich zu sekundärem Butylalkohol und oxydiert sich zu Diketon; dieses letztere ist aber eine wegen seiner nahen Beziehungen zum Tetramethyl-pyrrol interessante Verbindung. Derselben Ansicht war übrigens auch Willstätter<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 36, 1578 [1903].    <sup>2)</sup> B. 43, 1536 [1910].    <sup>3)</sup> B. 47, 293 [1914].

Sehr sonderbar erscheint die Bemerkung des Hrn. Prof. Paternò bezüglich der grundlegenden Reaktion, die zwischen Benzophenon und Benzylalkohol unter Bildung des Triphenyl-äthylenglykols statt- hat. Er sagt:

»Sie fügen aber, offenbar als Beweis, daß der Reaktionsverlauf »ihnen nicht klar war, hinzu: Die Formel des Triphenylglykols selbst »bedürfe, um angenommen zu werden, noch weiterer experimenteller »Beweise«.

Dieser Vorbehalt hatte damals darin seine Begründung, als es uns entgangen war, daß das Triphenyl-äthylenglykol schon bekannt war, in unserer ausführlicheren Mitteilung, die wir in der *Gazzetta chimica*<sup>1)</sup> veröffentlichten, sagen wir dann in der Tat diesbezüglich:

»Dieser Körper ist sehr wahrscheinlich identisch mit dem von »A. Gardeur erhaltenen, dem dieser Forscher den Schmp. 164° (wir »fanden 168°) zuschreibt. Sowohl aus seinen als aus unseren Ver- »suchen geht deutlich hervor, daß ihm die Konstitution des Triphe- »nylglykols zukommt, dessen Bildung im Lichte durch die Konden- »sation des Benzophenons mit Benzylalkohol eine interessante Tatsache »ist, obwohl sich diese infolge unserer Arbeiten voraussehen ließ«.

Bei dieser Gelegenheit könnte man versucht sein, die an uns gerichteten Worte des Prof. Paternò »unsere Arbeit künstlich in falschem Lichte darzustellen« an seine Adresse wieder zurückzugeben.

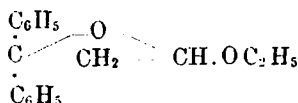
Hr. Prof. Paternò darf sich daher nicht wundern, wenn, nach der Veröffentlichung seinerseits von vielen anderen Fällen der gleichen Art, wir unsere Versuche über die Aldol- oder Enol-Kondensationen, wie er sie nennt, von neuem aufgenommen haben: wir waren hierin in unserem vollen Rechte, und es war gerade bei dieser Gelegenheit, daß wir, wie schon oben erwähnt, schrieben, daß die von ihm beschriebenen photochemischen Reaktionen nicht wesentlich verschieden von den unseren seien; uns will es scheinen, als ob wir hier sehr bescheiden gewesen sind.

Bezüglich der Reaktion zwischen Benzophenon und Äther haben wir uns aus verschiedenen Gründen enthalten, die diesbezüglichen Versuche des Hrn. Paternò zu erwähnen. Zunächst einmal, und zwar vor allem deshalb, weil er auf unseren schon im Jahre 1901<sup>2)</sup> ausgeführten Versuch keine Rücksicht nahm; damals schon sagten wir, daß das Benzophenon in Pinakon und in eine harzige Substanz sich verwandle, die wir aber nicht als einheitlich erkennen konnten, in »der sich aber mittels der bekannten Zeiselschen Methode die »Gegenwart von Äthoxygruppen nachweisen läßt«.

<sup>1)</sup> G. 34, II, 133 [1904].

<sup>2)</sup> B. 34, 1541 [1901] und G. 32, I, 241.

Hr. Prof. Paternò, der nach 9 Jahren denselben Versuch wiederholte, erhielt wesentlich nichts mehr als wir damals, denn sein Harz, dem er mit Vorbehalt die Konstitution:



zuschreibt, lieferte ihm 12.3 % Äthoxyl, während diese Formel 17.7 % verlangt. Das Molekulargewicht wäre 254, während er 310 findet. Er selbst sagt deshalb, daß diese Resultate »beweisen, daß die Substanz noch nicht ganz rein war und noch Pinakon enthält«.

Indem wir unseren alten Versuch wiederholten, fanden wir<sup>1)</sup> außer dem Benzopinakon und dem Harz einen krystallinischen, bei 51° schmelzenden Körper, der Prof. Paternò entgangen war und dem wir die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , d. h. den eines Additionsproduktes, zuschrieben. Was das Harz anbetrifft, so haben wir uns beschränkt zu sagen, daß seine Bildung mit der des Benzopinakons in Beziehung steht, ohne eine Formel für dasselbe aufzustellen, obwohl wir das Molekulargewicht (363—372) und den Äthoxylgehalt (14.80) bestimmt haben. Uns, die wir mit den Harzen weniger vertraut sind, schien obige Formel zum wenigsten verfrüht, und so haben wir auch, um uns alle diese Bemerkungen zu ersparen, geglaubt, diese seine Untersuchung mit Stillschweigen übergehen zu können.

Die Harze, wie eben auch unsere wiederholten Versuche über die Polymerisation des Benzaldehyds beweisen, und die Hr. Prof. Paternò mit augenscheinlichem Wohlgefallen anführt, bieten allbekannte Schwierigkeiten, wir möchten ihm aber in Erinnerung bringen, daß wir gelegentlich unserer ersten Veröffentlichung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand sagten: »man könnte ihm die Formel  $4(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4)$  zuerteilen, wir wagen indessen dies nicht zu tun, und schließen nicht aus, daß die Übereinstimmung der Zahlen eine zufällige ist«.

Unsere weiteren Arbeiten<sup>3)</sup> stellen eine regelrechte Wiederaufnahme dieser Untersuchung dar, über die uns niemand Vorwürfe machen kann. Hr. Prof. Paternò möge uns nur glauben, der Grund, weshalb wir uns in Kollision befinden, liegt nicht in dem »an Ergebnissen so fruchtbaren Thema« — die Ironie ist hier nicht am Platze —, sondern in der Tatsache, daß seine Untersuchungen sich in einem Felde bewegen, das manchmal zu nahe das unsrige berührt.

Zum Schluß möchten wir noch eine Beobachtung hier vervollständigen, über die wir schon in unserer XXX. Mitteilung<sup>4)</sup> eine

<sup>1)</sup> B. 44, 1557 [1911].

<sup>2)</sup> R. A. L. 10, I, 99 [1901].

<sup>3)</sup> B. 36, 1575 [1903]; 42, 1386 [1909].

<sup>4)</sup> B. 47, 1812 [1914].

kurze Andeutung gemacht haben. Es handelt sich um die Einwirkung des Lichts auf ein Gemisch von Äthylalkohol und Acetaldehyd, woraus, wie wir dies in einer unserer früheren Arbeiten<sup>1)</sup> annahmen, das Dimethyl-äthylenglykol entstehen mußte. Hr. Paternò hat in Gemeinschaft mit G. Peret<sup>2)</sup> diesen Versuch ausgeführt, ohne ihn indessen zu einem definitiven Abschluß zu bringen.

In Röhren belichteten wir ein Gemisch dieser beiden Körper, und zwar 345 ccm Alkohol und 55 ccm Acetaldehyd, während der Monate März/September. Das Produkt wurde zunächst auf dem Wasserbad, sodann der hinterbliebene Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Aus der wäßrigen, hierbei zurückgebliebenen Lösung schied sich beim Ausfällen mit kohlen saurem Kalium eine ölige, gelbe Flüssigkeit — 13 g — ab, die unter einem Druck von 26 mm zwischen 100—110° überging. Die ersten Anteile enthielten Diacetyl, das mittels seines bei 240° schmelzenden Dioxims erkannt wurde.

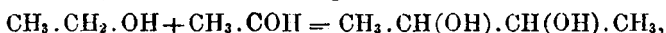
Der Hauptanteil, der unter gewöhnlichem Druck zwischen 178—185° — die Hauptmenge hiervon soll bei 182° — überging, bestand aus Dimethyl-äthylenglykol, für das der Sdp. 183—184°<sup>3)</sup> angegeben wird.

$C_4H_{10}O_2$ . Ber. C 53.33, H 11.11.

Gef. » 53.67, » 10.81.

Um die Identität zu bestätigen, haben wir das Glykol im Sonnenlicht mit Bromwasser oxydiert. Wir erhielten hierbei Diacetyl, das wir mittels seines bei 240° schmelzenden Dioxims erkennen und durch die Nickelsalz-Reaktion<sup>4)</sup> noch weiter charakterisieren konnten.

Die Reaktion erfolgt also in der Tat so, wie wir vorausgesehen hatten, und wie dies nach der Untersuchung von Prof. Paternò wahrscheinlich war, nach der Gleichung:



und somit ist das Bild der Reaktionen, die sich unter dem Einfluß des Lichts zwischen Äthylalkohol und Aceton<sup>5)</sup> vollziehen, vervollständigt.

Bologna, 13. Januar 1915.

<sup>1)</sup> B. 44, 1287 [1911].      <sup>2)</sup> G. 44, I, 152.

<sup>3)</sup> Beilstein, III. Ausgabe, I, 262.

<sup>4)</sup> Tschugaeff, B. 38, 2520 [1905].      <sup>5)</sup> B. 44, 1282 [1911].