

## 140. Richard Pribram und Adolf Franke: Über Kondensationen durch ultraviolettes Licht.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 6. April 1911.)

Mit Versuchen beschäftigt, die Einwirkung kurzwelliger Strahlen auf Aldehyde zu studieren, hatten wir zunächst wäßrige Formaldehydlösungen bei Gegenwart verschiedener schwachbasischer und neutraler Katalysatoren der Einwirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt und gefunden, daß Kondensationen je nach den Bedingungen in verschiedener Weise erfolgen können. Es war uns nun von Interesse, festzustellen, ob die Anwendung von derartigen Katalysatoren bei diesem Vorgange überhaupt unentbehrlich ist, und ob nicht vielleicht auch bei dem völligen Ausschluß irgend welcher Zusätze eine Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf die Aldehyde erfolge. Zu diesem Behufe gingen wir zunächst von 30-proz. wäßrigen, durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigten Formaldehydlösungen aus, füllten dieselben in Quarzkölbchen und setzten letztere den Strahlen einer Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus ( $3\frac{1}{2}$  Ampere, 110 Volt) aus.

Die Kölbchen (100 ccm) wurden in einer Entfernung von 3.5 cm. von der Lampe aufgehängt und eine Woche lang und zwar ununterbrochen Tag und Nacht belichtet. Trotzdem die Kölbchen sich in so großer Nähe der Lampe befanden, war die Erwärmung eine geringe (ca. 30–35°).

Eine äußerliche Veränderung der Flüssigkeit (Trübung, Färbung, Auftreten von Gasbläschen usw.) war in keinem Falle bemerkbar.

Ein Teil der so belichteten Flüssigkeit (80 ccm) wurde auf dem Wasserbade der Destillation im Vakuum unterworfen; zuletzt wurde die Temperatur des Wasserbades bis zur Kochhitze gesteigert und die Destillation so lange fortgesetzt, bis sich der Kolbeninhalt trübte; derselbe erstarrte dann beim Abkühlen zu einer weißen Masse, die noch deutlichen Formaldehydgeruch zeigte.

Das Destillat enthielt der Hauptmasse nach Wasser und auch Formaldehyd. Sehr geringe Mengen desselben waren hinreichend, um in frisch bereiteter Fehlingscher Lösung schon in der Kälte in wenigen Sekunden eine energische Reduktion zu veranlassen. Außer der Abscheidung von Kupferoxydul war an der Wand des Probiergläschens die Anlagerung eines deutlichen Metallspiegels von Kupfer zu bemerken.

Auch die direkt aus dem Quarzkölbchen entnommene belichtete Flüssigkeit wirkte, noch ehe sie der Destillation unterworfen war, in

der Kälte stark reduzierend. Eine Kontrollprobe der unbelichteten Formalinlösung schied in der Kälte auch nach längerer Zeit aus Fehlingscher Lösung kein Kupferoxydul ab.

Durch Vakuumdestillation von unbelichteter Formaldehydlösung wurde ein Destillat erhalten, das auch nach 10 Stdn. in der Kälte Fehlingsche Lösung nicht reduzierte.

Um einen Begriff von der Menge der in dem Destillat enthaltenen reduzierenden Substanz zu gewinnen, haben wir eine quantitative Bestimmung des ausgeschiedenen Kupfers vorgenommen. Die Menge des Destillats von 80 ccm der ultravioletten Strahlung ausgesetzt gewesenen Formaldehydlösung betrug ca. 50 ccm. 10 ccm davon schieden aus 80 ccm Fehlingscher Lösung (die 34.64 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  im Liter enthielt) nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur ( $14^\circ$ ) reichliche Mengen von Kupferoxydul ab.

Die Flüssigkeit wurde 10 Stdn. stehen gelassen, dann vom Kupferoxydul abfiltriert und nach dem Waschen des Niederschlages und Reduktion des Kupfers im Wasserstoffstrom das Kupfer bestimmt. Das Gewicht betrug 0.0881 g Kupfer; für das Gesamtdestillat berechnet, demnach 0.4405 g Kupfer.

Der früher erwähnte weiße Kolbenrückstand wurde in Wasser aufgenommen, in welchem er sich schwer, aber bei anhaltendem Erwärmen vollständig löste. Es wurde unter wiederholtem Zusatz von Wasser eingedampft, bis keine Spur von Formaldehydgeruch mehr wahrnehmbar war. Es hinterblieb schließlich ein schwach sauer reagierender, gelblich gefärbter Sirup, der in der Wärme deutlichen Caramelgeruch hatte. Eine Probe, in Wasser gelöst, gab mit dem Grafeschen<sup>1)</sup> Reagens keine Grünfärbung. Der Rückstand war somit frei von Formaldehyd.

Wir haben diesen Weg der Entfernung der letzten Reste des Formaldehyds deshalb gewählt, um zunächst die Zufügung irgend welcher Reagenzien zu vermeiden und in möglichst einwandfreier Weise darzutun, daß reine Formaldehydlösungen, die mit ultravioletten Strahlen belichtet werden, sich anders verhalten, als nicht belichtete. Aus ersteren läßt sich durch Abdampfen eine mit dem Wasserdämpfen flüchtige, stark reduzierend wirkende Substanz und ein fester Rückstand gewinnen, der ebenfalls schon in der Kälte auf Kupferlösungen reduzierend wirkt. Nicht belichtete Formalinlösungen hinterlassen dagegen, wie die später anzuführenden Kontrollversuche ergeben haben, keine Spur eines Rückstandes, und das Destillat enthält keine in der Kälte reduzierend wirkende Substanz. Der vorhin erwähnte Abdampf-

<sup>1)</sup> Viktor Grafe, Österr. botan. Zeitg. 1906, Nr. 8.

rückstand löste sich leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade abgedunstet und der Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Gewicht desselben betrug 0.2 g.

Die wäßrige Lösung von 0.1 g des Rückstandes, der von 40 ccm belichteter Formaldehydlösung herrührte, ergab, mit 20 ccm Fehling'scher Lösung versetzt, in wenigen Sekunden bei Zimmertemperatur (14°) eine Abscheidung von Kupferoxydul. Die Menge desselben, als metallisches Kupfer durch Reduktion im Wasserstoffstrom bestimmt, betrug 0.0074 g.

Mit Phenylhydrazin und Essigsäure entstand in der wäßrigen Lösung ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser so lange gewaschen wurde, bis das überschüssige Phenylhydrazin vollständig entfernt war. Der Rückstand löste sich leicht in Aceton und auch in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung (90%) schießen bei langsamem Verdunsten hellgelbe Nadeln an, ziemlich deutlich getrennt von dunkeln, sich an den Wänden des Gefäßes hinaufziehenden Schmierern. Diese dunkel gefärbten Teilchen lösen sich leichter in Alkohol als die Krystalle, so daß eine Reinigung der letzteren, allerdings mit etwas Substanzverlust, möglich ist.

So gelang es durch Aufstreichen auf eine Tonplatte, eine kleine Menge eines gut krystallisierten Osazons zu erhalten, welches ziemlich scharf bei 168° schmolz. Bei raschem Verdunsten der alkoholischen Lösung auf einem Objektträger schieden sich unter dem Mikroskop deutlich erkennbare Blättchen aus. Das Verhalten der Substanz gegen Fehling'sche Lösung (energische Reduktionswirkung in der Kälte), die Eigenschaften des Osazons, sowie die Tatsache, daß das Destillat, welches bei der Vakuumdestillation erhalten wurde, schon in der Kälte Fehling'scher Lösung gegenüber starke Reduktionswirkung besitzt, legen die Vermutung nahe, daß es sich in dem vorliegenden Falle um eine Kondensation des Formaldehyds zu Glykolaldehyd handeln könnte, welcher bekanntlich mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, somit zum Teil in das Destillat übergegangen sein dürfte.

Die von C. Neuberg<sup>1)</sup> empfohlene Identifizierung des Glykolaldehyds mit *p*-Nitrophenylhydrazin gelang allerdings nur teilweise. Wohl wurde bei dem Zusammenbringen mit dem Reagens in essigsaurer Lösung ein rotbrauner Niederschlag erhalten, der in Alkohol und Äther nicht löslich war. Aus einer Lösung in warmem Pyridin wurde durch Toluol ein rotes Krystallpulver gefällt, dieses löste sich in Benzonitril und ließ sich aus dieser Lösung in roten, flimmernden,

<sup>1)</sup> B. 33, 3107 [1900].

sternförmig gruppierten Nadeln gewinnen; soweit stimmt also unser Befund mit Neubergs Angaben überein, allein der Schmelzpunkt der Krystalle war erheblich niedriger als es Neuberg angibt.

Ob wirklich das Glykolaldehyd-*p*-nitrophenylosazon oder eine demselben nur bis zu einem gewissen Grade ähnliche Verbindung vorlag, werden weitere Untersuchungen ergeben.

#### Kontrollversuche mit nicht belichteten Formaldehyd- lösungen.

Wir haben es als selbstverständlich erachtet, einen Kontrollversuch mit wäßriger Formaldehydlösung in gleicher Menge und gleicher Konzentration (30%), die jedoch keinen ultravioletten Strahlen ausgesetzt war, durchzuführen.

Diese nicht belichtete Partie des Ausgangsmaterials gab bei der Destillation im Vakuum ein Destillat, welches Fehlingsche Lösung bei Zimmertemperatur auch nach sehr langem Stehen nicht reduzierte.

Die Destillation wurde in ganz gleicher Weise, wie oben angegeben, fortgesetzt, bis Trübung des Kolbeninhaltes eintrat. Die nach dem Abkühlen erhaltene weiße Masse, in Wasser aufgenommen und unter wiederholtem Wasserzusatz auf dem Wasserbade abgedampft, hinterließ jedoch im Gegensatze zu dem früher erwähnten Versuche keine Spur eines Rückstandes.

Eine andere Partie, welche nicht den Strahlen der Quecksilberlampe, sondern durch mehrere Stunden direktem Sonnenlichte ausgesetzt war, verhielt sich bei gleicher Behandlung ganz so wie die gar nicht belichtete Formaldehydlösung. Noch sei erwähnt, daß auch ein Versuch mit stark verdünnter (3%) Formaldehydlösung durchgeführt wurde. Das Ergebnis war nach Belichtung mit ultravioletten Strahlen qualitativ dasselbe, wie bei der stärker konzentrierten Lösung.

Es geht somit aus allen diesen Versuchen hervor, daß kurzwelliges Licht eine Kondensation von Formaldehyd in wäßriger Lösung einzuleiten vermag.

Wir hatten ursprünglich die Absicht, mit der Veröffentlichung unserer Versuchsergebnisse zu zögern, bis unsere Studien, welche auch den weiteren Aufbau der Kondensationsprodukte der Aldehyde unter variierten Bedingungen der Belichtung klarlegen sollen, abgeschlossen sein werden.

Wenn wir uns nun doch zu der vorliegenden vorläufigen Mitteilung entschlossen haben, so liegt der Grund darin, daß kürzlich eine Abhandlung von Giuseppe Inghilleri<sup>1)</sup> erschienen ist, welche sich auch auf die Verwendung von wäßrigen Formaldehydlösungen bezieht. Allerdings sind da der Gedankengang und die Versuchsbedingungen ganz andere als bei uns. Inghilleri setzt seine Lösungen unter Zu-

<sup>1)</sup> H. 71, 105 [1911].

satz von Oxalsäure dem Sonnenlichte aus und erhält als Reaktionsprodukte außer Gasen eine Ketose.

Wir arbeiten mit reinen Formaldehydlösungen und studieren die Wirkung kurzweiliger Strahlen.

Da der Abschluß unserer Versuche noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, bitten wir, uns das in der vorliegenden Mitteilung angedeutete Arbeitsgebiet zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen, und hoffen, bald in der Lage zu sein, unsere Ergebnisse in abgerundeter Form vorlegen zu können.

Hrn. Prof. Dr. E. Lecher und Hr. Dr. F. Böck, welche uns die Benutzung von Quecksilberlampen zu unseren Belichtungsversuchen ermöglichten, sagen wir hierfür besten Dank.

Wien, 3. April 1911.

#### 141. J. v. Braun und W. Sobecki:

#### Über aliphatische Halogenverbindungen aus $\alpha$ -Pipercolin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. April 1911.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit E. Schmitz<sup>1)</sup> die Halogenphosphor-Aufspaltung cyclischer Basen auf das Coniin zu übertragen versucht und dabei festgestellt, daß sich dieselbe nicht in dem Umfang wie beim Piperidin und Pyrrolidin durchführen läßt: die einseitige Öffnung des Ringes unter Bildung eines gechlorten Amids konnte nämlich überhaupt nicht erzielt werden, und die Bildung von 1.5-Dichloroctan,  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}$  und 1.5-Dibromoctan,  $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Br}$ , erfolgte mit wenig guter Ausbeute, während daneben die Bildung höher und zwar unter Zersetzung siedender Produkte wahrgenommen werden konnte. Es war von vornherein recht wahrscheinlich, daß die in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff befindliche Propylgruppe an diesem Ergebnis schuld ist, denn sie bedingt ja die Bildung eines sekundär gebundenen Halogenatoms, welches lockerer wie ein primäres in der Kohlenstoffkette befestigt ist und weitere Umformungen der Aufspaltungsprodukte bedingen kann. Daß diese Auffassung, die inzwischen auch durch die Untersuchung der hydrierten Carbazole<sup>2)</sup> eine Stütze gefunden hat, im wesentlichen richtig ist, zeigte uns die Untersuchung einer zweiten in  $\alpha$ -Stellung

<sup>1)</sup> B. 89, 4365 [1906].

<sup>2)</sup> B. 43, 2879 [1910].