

# Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde

von

**Adolf Franke und Ernst Pollitzer.**

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1913.)

Die Strahlen einer Quarz-Quecksilberlampe wirken auf Formaldehydlösungen nicht nur zersetzend ein,<sup>1</sup> wobei sich Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlendioxyd und Methan bilden, sondern auch kondensierend,<sup>2</sup> wobei Glykolaldehyd und höhere Kondensationsprodukte entstehen.

Außer den gasförmigen Zersetzungsprodukten und den neutralen Kondensationsprodukten bilden sich — auch bei völligem Luftabschlusse — beträchtliche Mengen von Säure,<sup>3</sup> und zwar Ameisensäure.

Das Verhalten der Homologen des Formaldehydes ultravioletten Strahlen gegenüber wurde von Berthelot und Gaudechon untersucht.<sup>4</sup> Sie geben zusammenfassend an, daß bei der Belichtung von Aldehyden der Fettreihe vorherrschend Kohlenoxyd neben Wasserstoff und wenig Kohlendioxyd gebildet wird. Die an die Aldehydgruppe gebundenen Radikale treten zu Kohlenwasserstoffen zusammen. So entsteht aus Acetaldehyd Äthan, aus Propionaldehyd Butan.

<sup>1</sup> Berthelot und Gaudechon, *Compt. rend.*, 151, 479.

<sup>2</sup> Pribram und Franke, *Monatshefte für Chemie*, 33, 125.

<sup>3</sup> Pribram und Franke, *l. c.*

<sup>4</sup> *Compt. rend.*, 151, 478.

Wir nahmen die Untersuchung der Homologen des Formaldehydes wieder auf, zunächst um festzustellen, ob auch hier, wie beim Formaldehyd, Kondensationsprodukte entstehen und ob sich Säure bildet, beziehungsweise ob Esterkondensation eintritt. Aber auch die Zersetzungsprodukte haben wir untersucht und sind hiebei zu einem wesentlich anderen Ergebnis gekommen wie Berthelot und Gaudechon.<sup>1</sup>

Wir haben gefunden, daß die gesättigten Aldehyde der Fettreihe  $R.CHO$  fast glatt in Kohlenoxyd und den Kohlenwasserstoff  $RH$  zerfallen. So wurde aus Önanthol Kohlenoxyd und  $n$ -Hexan erhalten.

Des weiteren hat sich aus unseren Versuchen ergeben, daß Kondensationsprodukte bei der Belichtung entstehen. Es ist uns aber nicht gelungen, die Zusammensetzung derselben zu ermitteln, da es nicht möglich war, aus dem sicherlich sehr komplizierten Reaktionsgemisch — es findet in reichlichem Maße neben Kondensation (Verharzung) Polymerisation (Bildung von Paraldehyd) statt — einheitliche Körper abzutrennen.<sup>2</sup>

Hingegen konnten wir einwandfrei nachweisen, daß bei der Belichtung der Homologen des Formaldehydes, sofern Feuchtigkeit und namentlich der Sauerstoff der Luft sorgfältig ferngehalten werden, Säuren nicht gebildet werden. Pribram und Franke, welche, wie schon erwähnt, bei der Belichtung wässriger Formaldehydlösungen die Bildung verhältnismäßig großer Säuremengen beobachteten, nehmen an, daß die Ameisen-

---

<sup>1</sup> Während der Niederschrift unserer Versuche, die zum Teil schon im April 1912 ausgeführt wurden, erschien eine Arbeit von Berthelot und Gaudechon (Compt. rend., 156, 68, 233) über die Photolyse des Acetaldehydes, in welcher die Genannten im Widerspruch zu ihrer früheren Angabe mitteilen, daß neben Kohlenoxyd Methan entsteht.

<sup>2</sup> Es dürfte auch kaum gelingen, diese Frage in befriedigender Weise zu lösen, zunächst weil die Menge der gebildeten Produkte nur wenige Prozente des angewendeten Aldehydes beträgt, dann aber auch, weil neben Kondensation bei der Belichtung Polymerisation, Bildung von Paraldehyd, eintritt. Eine Trennung des Paraldehydes durch Destillation ist kaum durchzuführen. Die Anwendung chemischer Trennungsmethoden muß aber vermieden werden, weil dann nicht mehr festzustellen wäre, welche chemische Veränderungen dem zugesetzten Reagens und welche der Einwirkung der ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist.

säure ihre Entstehung einer intermediären Esterkondensation verdanke, welche bei Anwesenheit von Wasser zu Ameisensäure und Methylalkohol führen könnte.<sup>1</sup>

Da wir unsere Versuche unter Ausschluß von Wasser ausführten, war zu erwarten, daß die Kondensation bei der Bildung des Esters stehen bleibt. Deshalb haben wir besonders nach den entsprechenden Estern gesucht, dieselben aber in keinem Falle unter den Produkten finden können.

Dieses Ergebnis macht die Annahme einer intermediären Esterkondensation recht unwahrscheinlich. Möglicherweise entsteht die Ameisensäure beim Belichten des Formaldehydes aus Kohlenoxyd, welches sich unter dem Einflusse der kurzwelligeren Strahlen mit Wasser zu Ameisensäure verbindet.<sup>2</sup>

Wir haben es nicht für überflüssig erachtet, auch das Verhalten des Benzaldehydes zu prüfen, obwohl Berthelot und Gaudechon denselben schon untersucht haben, da die Versuchsanordnung der beiden Forscher sich nicht unwesentlich von der von uns angewendeten unterscheidet.

In Übereinstimmung mit den Angaben der Genannten gibt Benzaldehyd keine gasförmigen Zersetzungsprodukte. Um nun zu sehen, wie sich die Aldehydgruppe in der Seitenkette verhalte, wurde Zimtaldehyd belichtet. Auch hier trat keine Gasentwicklung ein.

Überrascht hat uns das Verhalten des Crotonaldehydes, der nur Spuren von Gas entwickelte. Es scheint demnach der glatte Zerfall des Moleküls  $R.CHO$  in  $CO$  und  $R.H$  nur für die gesättigten, aliphatischen Aldehyde charakteristisch zu sein.

Zu den Versuchen wurde eine Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt,  $3\frac{1}{2}$  Ampère) von Heräus verwendet, die sich außerordentlich bewährte, da nach über tausendstündigem Betriebe eine Verminderung der Wirksamkeit nicht zu bemerken war. Die Belichtung wurde in einem ungefähr  $100\text{ cm}^3$  fassenden Rundkölbchen aus Quarz vorgenommen, das bis zum Halse mit

---

<sup>1</sup> Pribram und Franke, Monatshefte für Chemie, 33, 143. — Benrath, Ann. d. Chemie, 382, 222.

<sup>2</sup> Auf diese Möglichkeit hat erst kürzlich Walter Löb hingewiesen. Biochem. Zeitschr., 43, 434 (1912).

dem Aldehyd gefüllt und durch einen dichtschießenden Korkstopfen mit einem Kühler verbunden war. Die entweichenden Gase wurden über Quecksilber oder über Wasser aufgefangen. Die Entfernung von der Lampe betrug 2 bis 3 *mm*. Trotzdem stieg die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 50°. Auch wenn die Lampe den Kolben berührte, stieg die Temperatur nicht wesentlich höher.

### Önanthol.

Önanthol (Kahlbaum) wurde zur Reinigung einer Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen und die bei 23 *mm* Druck zwischen 58 und 60° übergehende Fraktion für den Belichtungsversuch verwendet. Ein Teil derselben Fraktion wurde zum Vergleich in einer wohlverschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt.

Das Präparat enthielt noch etwas Säure:

1 *cm*<sup>3</sup>, in 5 *cm*<sup>3</sup> Alkohol gelöst, verbrauchte 0·37 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  n. Kalilauge (Indikator Phenolphthalein).

Nach 244stündiger Belichtung hatte der Säuregehalt nicht zugenommen:

1 *cm*<sup>3</sup>, in 5 *cm*<sup>3</sup> Alkohol gelöst, verbrauchte 0·32 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  n. KOH.

Das Vergleichspräparat, welches, wie erwähnt, in einer Stöpselflasche mit gut eingeriebenem Glasstöpsel verschlossen war, zeigte nach derselben Zeit einen deutlichen Mehrgehalt an Säure (siehe auch bei Isobutyraldehyd):

1 *cm*<sup>3</sup> verbrauchte 0·6 *cm*<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  n. Kalilauge.

Nachdem das Önanthol durch 24 Stunden der Bestrahlung ausgesetzt war, wurde ein kleiner, 197 *cm*<sup>3</sup> fassender Gasometer vorgelegt. Zur Füllung desselben waren etwas mehr wie 19 Stunden erforderlich. Im späteren Verlauf der Belichtung wurde die Gasentwicklung lebhafter, es wurde dieselbe Gasmenge in ungefähr 9 Stunden entwickelt.

**Analysen des entwickelten Gases nach Hempel's technischer Methode.**

	I.	II.	III.	IV
Verwendetes Gasvolumen	83·5 $cm^3$	45·3 $cm^3$	93·8 $cm^3$	92·85 $cm^3$
Absorbiert in der Kalipipette	0·4 $cm^3$ 0·48 $\frac{0}{10}$	0·3 $cm^3$ 0·66 $\frac{0}{10}$	2·0 $cm^3$ 2·13 $\frac{0}{10}$	3·10 $cm^3$ 3·34 $\frac{0}{10}$
Absorbiert in der Schwefelsäurepipette	0·5 $cm^3$ 0·60 $\frac{0}{10}$	0·2 $cm^3$ 0·44 $\frac{0}{10}$	1·55 $cm^3$ 1·65 $\frac{0}{10}$	3·15 $cm^3$ 3·39 $\frac{0}{10}$
Absorbiert in der Kupferchlorürpipette	75·1 $cm^3$ 89·93 $\frac{0}{10}$	42 $cm^3$ 92·71 $\frac{0}{10}$	86·45 $cm^3$ 92·17 $\frac{0}{10}$	82·9 $cm^3$ 89·32 $\frac{0}{10}$
Gasprozente, berechnet nach Abzug dervon KOH und $H_2SO_4$ absorbierten Gase	90·90 $\frac{0}{10}$	93·76 $\frac{0}{10}$	95·81 $\frac{0}{10}$	95·52 $\frac{0}{10}$
Rest	7·5 $cm^3$ 8·99 $\frac{0}{10}$	2·8 $cm^3$ 6·19 $\frac{0}{10}$	3·8 $cm^3$ 4·05 $\frac{0}{10}$	3·7 $cm^3$ 3·95 $\frac{0}{10}$

Der nach Wegnahme des Kohlenoxydes verbleibende Gasrest wurde mit Sauerstoff gemischt und verpufft, wobei Volumkontraktion eintrat und sich reichlich Kohlendioxyd bildete.

Aus den angeführten Gasanalysen geht hervor, daß das bei der Belichtung von Önanthol entwickelte Gas fast ausschließlich aus Kohlenoxyd besteht. Die in der Kalipipette absorbierte Gasmenge ist sehr gering, es scheint aber, daß mit Zunahme der Belichtungsdauer die Menge des in der Kali- und Schwefelsäurepipette absorbierbaren Gases zunimmt. Über den geringen Gasrest, der nach Wegnahme des Kohlenoxydes bleibt, können wir keine bestimmten Angaben machen. Er enthält, da bei der Verpuffung Kohlendioxyd entstand, jedenfalls Kohlenwasserstoff.

Die ungefähr 244 Stunden lang belichtete Flüssigkeit wurde direkt aus dem Quarzkolben mit aufgesetztem Dephlegmator unter Atmosphärendruck destilliert. Da bei ungefähr

100° Zersetzung einzutreten schien, wurde die Destillation unterbrochen. Das zwischen 60 und 100° Übergegangene lieferte, nochmals destilliert, einen geringen Vorlauf und eine von 67·5 bis 72° siedende Hauptfraktion, die noch Önantholgeruch zeigte. Zur Entfernung des beigemengten Önanthols wurde ein Stückchen Ätzkali zugefügt und nach mehrstündigem Stehen über Ätzkali destilliert. So wurde eine farblose, sehr leicht bewegliche, nach Petroläther riechende Flüssigkeit (4 g) erhalten, die, nochmals destilliert, den Siedepunkt 66 bis 67° bei 741 mm zeigte (Siedepunkt des *n*-Hexans bei 744 mm 68·4 bis 68·8°).<sup>1</sup>

I. 0·1447 g Substanz gaben 0·4397 g CO<sub>2</sub> und 0·2071 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1351 g Substanz gaben 0·4141 g CO<sub>2</sub> und 0·1978 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
	I	II	
C . . . .	82·87	83·60	83·62
H . . . .	16·01	16·38	16·39

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer:

I. 0·0527 g Substanz; verdrängtes Luftvolumen 15·6 cm<sup>3</sup> bei 20·9° und 741·6 mm Druck.

II. 0·0790 g Substanz; verdrängtes Luftvolumen 23·0 cm<sup>3</sup> bei 20° und 741·5 mm Druck.

Molekulargewicht:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
	I	II	
	85·1	86·0	86·1

Der im Kolben nach Entfernung des Hexans verbliebene Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Hierbei ging von 61·5 bis 72° unter einem Druck von 20 mm die Hauptmenge — unverändertes Önanthol — über. Dann stieg die Temperatur ziemlich rasch bis über 150° und es destillierte eine kleine Menge (2 g) eines dickflüssigen, gelben Öles über, ohne daß ein einheitlicher Siedepunkt beobachtet werden konnte. Im Kolben blieben ungefähr 3 g eines dicken, braunen Öles

<sup>1</sup> Brühl, A., 200, 84.

zurück, welches nach mehrstündigem Stehen sehr geringe Mengen eines sehr feinen, krystallinischen Niederschlages aus-  
scheidung (Metönanthol?).

Bei der Destillation des unbelichteten Vergleichspräparates ging alles bis auf einige Tropfen von  $58.5$  bis  $60^\circ$  ( $23\text{ mm}$ ) über.

### Isobutyraldehyd.

Der zur Belichtung verwendete Aldehyd wurde aus dem aus Alkohol umkrystallisierten polymeren Aldehyd<sup>1</sup> gewonnen, war also frei von Aceton und vollständig trocken. Er enthielt aber noch etwas Säure:

$2\text{ cm}^3$  verbrauchten  $0.6\text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ n. KOH.

Nach 72stündiger Belichtung war keine Zunahme der Säure zu beobachten.

Ein unbelichtetes Vergleichspräparat enthielt nach 72stündigem Stehen im Dunkeln größere Mengen von Säure:

$2\text{ cm}^3$  verbrauchten  $1.1\text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ n. KOH. Wir führen diese Beobachtung hier an, weil daraus zu ersehen ist, daß der Aldehyd, obwohl er in einer gut schließenden Stöpselflasche aufbewahrt war, durch Oxydation teilweise in Säure übergeführt worden ist.

15 Stunden nach Beginn der Belichtung wurde das entwickelte Gas über Wasser im Gasometer aufgefangen. Wir verwendeten Wasser als Sperrflüssigkeit, weil dasselbe die reichlich mitgerissenen Aldehyddämpfe zurückhält. Im Verlauf von 84 Stunden wurden ungefähr  $500\text{ cm}^3$  Gas entwickelt.

	I.	II.
Verwendetes Gasvolumen	$100\text{ cm}^3$	$99.5\text{ cm}^3$
Absorbiert in der Kalipipette	$0\text{ cm}^3 = 0\%$	$0\text{ cm}^3 = 0\%$
Absorbiert in der Schwefelsäurepipette	$1.5\text{ cm}^3 = 1.5\%$	$1.1\text{ cm}^3 = 1.1\%$
Absorbiert in der Kupferchlorürpipette	$50.5\text{ cm}^3 = 50.5\%$	$49.8\text{ cm}^3 = 50.05\%$
Rest	$48\text{ cm}^3 = 48\%$	$48\text{ cm}^3 = 48.84\%$

<sup>1</sup> Fossek, Monatshefte für Chemie, 2, 614; 4, 660.

Ein Teil des übriggebliebenen Gases wurde mit Sauerstoff gemischt und verpufft, wobei sich reichlich Kohlendioxyd bildete.

Das bei der Belichtung von Isobutyraldehyd entstehende Gas besteht demnach gerade zur Hälfte aus Kohlenoxyd, woraus ersichtlich ist, daß der Zerfall des Moleküles  $C_3H_7 \cdot CHO$  in CO und  $C_3H_8$  recht glatt verläuft.

Zwei Aldehydproben,<sup>1</sup> zusammen  $190\text{ cm}^3$ , von welchen die eine über 300 Stunden, die andere 100 Stunden belichtet war, wurden durch Erhitzen im Wasserbade und dann im Glycerinbade auf  $120^\circ$  von unverändertem Aldehyd und auch von Paraldehyd, der bei dieser Temperatur bei Gegenwart von Säure entpolymerisiert wird, befreit. Die durch Belichtung entstandenen Produkte blieben als dickflüssiges, gelbes Öl (ungefähr 5 g) von eigentümlichem Geruche, der an den des Oktoglykols aus Isobutyraldehyd erinnerte, zurück. Bei der Destillation im Vakuum (10 mm) wurden drei Fraktionen aufgefangen ( $60$  bis  $84^\circ$ ,  $85$  bis  $115^\circ$ ,  $116$  bis  $137^\circ$ ). Über  $130^\circ$  war Zersetzung bemerkbar. Ein konstanter Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden. Wie schon eingangs erwähnt, gelang es nicht, trotz wiederholter fraktionierter Destillation zu einer einheitlichen Substanz zu kommen.<sup>2</sup> Wir konnten nur feststellen, daß Isobuttersäureisobutylester, welcher bei  $145^\circ$  siedet und sich durch seinen Geruch leicht nachweisen lassen müßte, nicht unter den gebildeten Körpern vorhanden ist.

---

<sup>1</sup> In einer dritten Probe, die sehr lange belichtet wurde (ungefähr 240 Stunden), hatte sich so viel Paraldehyd gebildet, daß der Kolbeninhalt nach dem Abkühlen von den charakteristischen langen Nadeln ganz durchsetzt war.

<sup>2</sup> Wir haben eine Fraktion ( $160$  bis  $170^\circ$  bei  $740\text{ mm}$ ), ein gelbes, leicht bewegliches Öl, analysiert und dabei Zahlen erhalten, welche auf einen Körper  $C_6H_{12}O_2$  stimmen. Desgleichen wurde eine Fraktion, welche im Vakuum von  $125$  bis  $133^\circ$  destillierte, analysiert. Von einer detaillierten Wiedergabe der Analysenergebnisse glauben wir absehen zu können, da wir keinen Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit des Analysenmaterials haben. Aus der Fraktion  $125$  bis  $133^\circ$ , einem dicken farblosen Öl, wurde bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine kleine Menge eines bei  $190^\circ$  siedenden Körpers erhalten, der in der Vorlage erstarrte und gegen  $90^\circ$  (unscharf) schmolz. Zur Identifizierung dieser Produkte wäre eine Wiederholung der Versuche mit größeren Substanzmengen erforderlich.

Bei der Destillation eines Vergleichspräparates, welches mehrere Tage im Dunkeln aufbewahrt worden war, ging die Hauptmenge zwischen 64 und 68° über. Dann stieg die Temperatur bis 150° und es zeigten sich weiße Dämpfe im Kolben, worauf die Destillation unterbrochen wurde. Der Kolbenrückstand erstarrt auf Zusatz von Wasser zu den für Paraisobutyraldehyd charakteristischen Nadeln, die auch den Schmelzpunkt des polymeren *i*-Butyraldehydes zeigten (60 bis 61°). Es ist daraus zu ersehen, daß die Bildung von Paraldehyd auch ohne Belichtung beim längeren Stehen erfolgt, eine Tatsache, die im hiesigen Laboratorium schon öfter beobachtet wurde. Durch die ultravioletten Strahlen scheint der Vorgang nur beschleunigt zu werden.

Es wurde auch eine wässrige Lösung (9 Teile Wasser 1 Teil Aldehyd) von Isobutyraldehyd belichtet. Dieselbe war etwas getrübt. Nach längerer Belichtung bildete sich ein auf der wässrigen Schicht schwimmendes gelbes Öl. Der nach 16stündiger Belichtung vorgeschaltete Gasometer, 170  $cm^3$  fassend, war in ungefähr 9 Stunden gefüllt. Als Sperrflüssigkeit wurde Wasser verwendet. Später war die Gasentwicklung sehr träge. Die Zusammensetzung des Gases war erst nach längerer Belichtung dieselbe wie beim trockenen Aldehyd.

	Zuletzt aufgefangene Probe
Verwendetes Gasvolumen	46·6 $cm^3$
Absorbiert in der Kalipipette	1·1 $cm^3$ 2·36 $\frac{0}{10}$
Absorbiert in der Schwefelsäurepipette	1·3 $cm^3$ 2·79 $\frac{0}{10}$
Absorbiert in der Kupferchlorürpipette	21·1 $cm^3$ 45·28 $\frac{0}{10}$
Gasprozent, berechnet nach Abzug der von KOH und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorbierten Gase	47·74 $\frac{0}{10}$
Rest	23·1 $cm^3$ 49·57 $\frac{0}{10}$
Gasprozent, berechnet nach Abzug der von KOH und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorbierten Gase	54·72 $\frac{0}{10}$

Bei der Verpuffung mit Sauerstoff entstanden reichliche Mengen von Kohlendioxyd.

### Propionaldehyd.

Der zur Belichtung verwendete Aldehyd war über Chlorcalcium getrocknet und frisch destilliert (Siedepunkt 50 bis 52°). Er enthielt etwas Säure: 2  $cm^3$  verbrauchten, in Alkohol gelöst, 0·45  $cm^3$   $\frac{1}{5}$ n. KOH. Nach 122stündiger Belichtung war keine Zunahme des Säuregehaltes zu beobachten. Das sich entwickelnde Gas wurde einen Tag nach Beginn des Versuches aufgefangen. Der vorgelegte Gasometer, welcher 197  $cm^3$  faßte, war in ungefähr 7 Stunden gefüllt (Sperrflüssigkeit: Wasser).

	I.	II.
Verwendetes Gasvolumen <sup>1</sup>	41·6 $cm^3$	49·5 $cm^3$
Absorbiert in der Kalipipette	— 0 $\frac{0}{10}$	0·3 $cm^3$ 0·61 $\frac{0}{10}$
Absorbiert in der Schwefelsäurepipette	0·4 $cm^3$ 0·96 $\frac{0}{10}$	0·2 $cm^3$ 0·4 $\frac{0}{10}$
Absorbiert in der Kupferchlorürpipette	20·8 $cm^3$ 50 $\frac{0}{10}$	25·6 $cm^3$ 51·71 $\frac{0}{10}$
Gasprozent, berechnet nach Abzug der von KOH und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorbierten Gase	50·49 $\frac{0}{10}$	52·24 $\frac{0}{10}$
Rest	20·4 $cm^3$ 49·05 $cm^3$	23·4 $cm^3$ 47·28 $\frac{0}{10}$
Gasprozent, berechnet nach Abzug der von KOH und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> absorbierten Gase	49·51 $\frac{0}{10}$	47·76 $\frac{0}{10}$

Bei der Verpuffung des Gasrestes mit Sauerstoff entstanden reichliche Mengen von Kohlensäure.

Eine 257 Stunden lang belichtete Aldehydprobe (100  $cm^3$ ) wurde unter Atmosphärendruck destilliert. Dabei ging die Hauptmenge, unveränderter Aldehyd, im kochenden Wasserbade über. Der Rückstand (ungefähr 4 g) wurde im Vakuum destilliert. Von 47 bis 130° ging die Hauptmenge über, ohne daß

<sup>1</sup> Dem Gasgemisch war auch Aldehyddampf beigemischt, welcher beim Umschwenken der Gasbürette vom Sperrwasser absorbiert wurde.

ein konstanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Im Kolben verblieb ein dickes, dunkel gefärbtes Öl. Trotz wiederholter Destillation, wobei jedesmal harzige Rückstände blieben, gelang es nicht, eine Fraktion mit einheitlichem Siedepunkte zu erhalten. Schließlich wurden 4 Fraktionen abgetrennt (bis 60°; 60 bis 76°; 76 bis 90°; 90 bis 100°).

Fraktion I war dunkel gefärbt, II, III und IV schwach gelblich. Über Nacht wurden sie ebenfalls dunkler; nach einiger Zeit trat bei allen Fraktionen wieder Aufhellung der Farbe ein.

Fraktion 76 bis 90° (die Propionaldol [Siedepunkt 94 bis 96° bei 23 *mm*] enthalten konnte) wurde analysiert.

0·1693 *g* Substanz gaben 0·3871 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1482 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>2</sub>
C .....	62·35	62·01
H .....	9·792	10·42

0·1722 *g* Substanz (Fraktion 90 bis 100°) gaben 0·4021 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1529 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)
C .....	63·68	62·01
H .....	9·93	10·42

Die Fraktion I (im Vakuum bis 60°) wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes alles von 60 bis 120°, ohne konstanten Siedepunkt zu zeigen, überging. Das Destillat (1 *g*) enthielt keinen Propionsäurepropylester, der durch seinen charakteristischen Geruch leicht zu erkennen wäre.

Ebenso zeigt die Fraktion 60 bis 76° (21 *mm*), unter Atmosphärendruck destilliert, keinen konstanten Siedepunkt.

Ein unbelichtetes Vergleichspräparat wurde nach 260stündigem Stehen im Dunkeln destilliert, wobei die Hauptmenge bei  $50^\circ$  und etwas höher übergang. Der geringe Rest (offenbar etwas Paraldehyd) wurde zuerst aus dem kochenden Wasserbade, dann über freier Flamme destilliert, wobei die Temperatur schließlich auf  $131^\circ$  stieg.

Acetaldehyd hatte sich nach ungefähr 60stündigem Belichten gelb gefärbt. Von einer näheren Untersuchung des reichlich entwickelten Gases sowie der belichteten Flüssigkeit wurde abgesehen. Bei der Belichtung von Paraldehyd zeigte sich schwache Gasentwicklung. Nach 71stündiger Dauer der Belichtung wurde destilliert, wobei bis auf einige gelb gefärbte Tropfen alles beim richtigen Siedepunkte ( $122.5$  bis  $124^\circ$ ) übergang. Säure hatte sich nicht gebildet.

Crotonaldehyd (Siedepunkt  $100$  bis  $105^\circ$ ). Der Säuregehalt vor der Belichtung betrug:  $2\text{ cm}^3$  verbrauchten  $0.31\text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ n. KOH. Nach längerer Belichtung (40 Stunden) verbrauchten  $2\text{ cm}^3$  Aldehyd  $0.5\text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ n. KOH. Die Gasentwicklung war auch nach längerer Belichtung minimal, in 24 Stunden kaum  $1\text{ cm}^3$ . An dem der Lampe zunächst liegenden Teile des Kolbens wurde eine harzige Masse abgeschieden, die sich in Alkohol und Äther nicht löste.

Der Benzaldehyd, frisch destilliert (Siedepunkt  $176$  bis  $180^\circ$ ) enthielt noch etwas Säure:  $2\text{ cm}^3$  verbrauchen  $1.9\text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ n. KOH.

Nach 98stündiger Belichtung:  $2\text{ cm}^3$  Aldehyd verbrauchen  $2.1\text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$ n. Kalilauge.

$2\text{ cm}^3$  eines unbelichteten Vergleichspräparates verbrauchten nach 98stündigem Stehen im Dunkeln  $2.13\text{ cm}^3$   $\frac{1}{5}$  n. Kalilauge.

Bei der Belichtung färbte sich die Flüssigkeit intensiv rotgelb. Gasentwicklung trat nicht ein. Der belichtete Aldehyd zeigte den Siedepunkt  $174$  bis  $182^\circ$ . Ein dickflüssiger rötlicher Rückstand blieb im Kolben.

Das unbelichtete Vergleichspräparat ging bei der Destillation zwischen  $174.5$  bis  $189^\circ$  über. Der kleine, gelblich gefärbte Rest erstarrte zu Benzoesäure.

Zimtaldehyd (Siedepunkt  $130\cdot5$  bis  $135^\circ$  bei  $14\cdot5$  mm Druck).  $2\text{ cm}^3$  Aldehyd (gelöst in  $2\text{ cm}^3$  Alkohol) verbrauchten  $5\cdot38\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge, nach zirka viertägiger Belichtung  $5\cdot33\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge. Während der Bestrahlung war keine Gasentwicklung zu beobachten.

Die Hauptmenge des belichteten Präparates, welches eine etwas dunklere Färbung angenommen hatte, ging bei der Destillation im Kohlensäurestrom zwischen  $143$  bis  $150^\circ$  unter einem Drucke von  $30\cdot5$  mm über. Im Kolben blieb ein geringer, intensiv roter Rückstand.

---