

Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde

Studien über den Hexahydrobenzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Hydrozimaldehyd

Von

Adolf Franke und Friedrich Sigmund

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1925)

Aus Versuchen des einen von uns hat sich ergeben,¹ daß gesättigte Fettaldehyde R.C.H:O, wie Önanthol, Isobutyraldehyd und Propionaldehyd, bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht glatt in Kohlenoxyd und den Kohlenwasserstoff R.H gespalten werden. Nebenbei wurden in geringer Menge Kondensations- und Polymerisationsprodukte erhalten.

Bezüglich des Benzaldehydes konnte die auch schon von Berthelot und Gaudechon² gemachte Beobachtung bestätigt werden, daß er bei der Belichtung mit kurzwelligem Strahlen keine gasförmigen Zersetzungsprodukte abspaltet. Daß sich dies nicht durch die Bindung der Aldehydgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom erklären läßt, scheint durch das Verhalten des Trimethylacetaldehydes³ erwiesen, der unter den gleichen Bedingungen Kohlenoxyd abspaltet.

Es schien nun interessant, die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf einen hydroaromatischen Aldehyd zu studieren. Hiezu schien der bereits bekannte Hexahydrobenzaldehyd geeignet, über dessen Darstellung im experimentellen Teil der Arbeit berichtet wird.

Bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht spaltet er Gas ab, das zu 84% aus Kohlenoxyd besteht. Aus dem belichteten Rückstand konnte durch Destillation eine Fraktion abgetrennt werden, die als Hexahydrobenzol identifiziert werden konnte.⁴ Der Hexahydrobenzaldehyd wird demnach durch kurzwelliges Licht in CO und den Kohlenwasserstoff gespalten; er verhält sich ganz so wie die Fettaldehyde.⁵

¹ Pribram und Franke, M. 33, 415.

Franke und Pollitzer, M. 34, 797.

² C. r. 152, 378.

³ Hinterberger, Dissertation. II. Chem. Univ.-Labor., Wien, 1923.

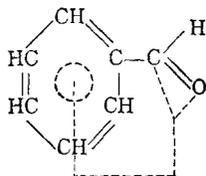
⁴ Neben unverändertem Aldehyd wurde hiebei noch ein hochsiedendes Produkt erhalten, über dessen Analyse im experimentellen Teil berichtet wird.

⁵ Die Polymerisationsfähigkeit des Hexahydrobenzaldehydes wurde auch von Zelinsky und Gutt (B. 40, 3050—3052) erwiesen, die sein schon von Wallach und Isaac (A. 347, 331—336) erhaltenes Trimeres identifizierten.

Dies konnte auch durch die Kondensation des Hexahydrobenzaldehydes mit Formaldehyd und alkoholischem Kali bewiesen werden, die in dem von Apel und Tollens,¹ beziehungsweise Just² angedeuteten Sinne analog der Kondensation des Isobutyraldehydes mit Formaldehyd verlief.

Hiebei wurde das bisher unbekannte Glykol (1, 1-Dimethylolhexahydrobenzol) mit 51% Ausbeute erhalten.

Das gegenteilige Verhalten des Benzaldehydes zum Hexahydrobenzaldehyd bei der Einwirkung von ultraviolettem Licht scheint auf einem Einfluß der ungesättigten Phenylgruppe zu beruhen, der etwa in dem Sinn zu deuten wäre, daß von dieser zur Aldehydgruppe eine Partialvalenzbindung führt, die den Verband der Aldehydgruppe mit dem Kohlenwasserstoffrest festigt.



Annähernd dieselbe Wirkung kann der doppelten Kohlenstoffbindung in ungesättigten aliphatischen Aldehyden zugesprochen und in erhöhtem Maße angenommen werden, wenn Phenylgruppe und Doppelbindung in einem Moleküle vereinigt sind. Dies geht aus den Versuchen mit Crotonaldehyd und Zimtaldehyd hervor,³ wieweil letzterer während viertägiger Belichtung kein Gas abspaltete.

Es erübrigte nun nachzuweisen, ob sich dieser Einfluß der Phenylgruppe nur geltend macht, wenn die Aldehydgruppe unmittelbar an ihr haftet; des weiteren, ob bei zunehmender Entfernung der Phenylgruppe von der Aldehydgruppe in einem sonst gesättigten fettaromatischen Aldehyd sich diese Wirkung ändert.

Hiefür wurden Phenylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$ und Hydrozimtaldehyd $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (β -Phenylpropionaldehyd) gewählt, über deren Darstellung im experimentellen Teil der Arbeit berichtet wird.

Der Phenylacetaldehyd ist schon von Hans Stobbe und Alfred Lippold⁴ auf sein Verhalten bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, besonders hinsichtlich seiner Polymerisation, untersucht worden. Sie erhielten ein zähflüssiges Polymeres, dessen Molekulargewicht dem Fünffachen des für Phenylacetaldehyd berechneten entspricht. Von einer Gasentwicklung wird nicht berichtet.

¹ B. 27, 1687.

² M. 17, 76.

³ L. c.

⁴ Journ. f. pr. Chemie, 90, 277 (1914).

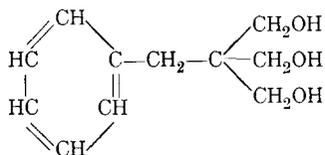
Da sich die von Stobbe und Lippold beschriebene Versuchsanordnung nicht unwesentlich von der bei der Belichtung des Hexahydrobenzaldehydes von uns eingehaltenen unterschied, wurde zur Erzielung vergleichbarer Bedingungen der Versuch mit Phenylacetaldehyd wiederholt. In Übereinstimmung mit den Angaben der Genannten konnte wohl Polymerisation, jedoch keine Kohlenoxyd-entwicklung beobachtet werden.

Der Hydrozimtaldehyd spaltet ebenfalls kein Kohlenoxyd ab, wenn er unter den gleichen Bedingungen der Einwirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt wird.

Die Annahme einer den Molekülverband festigenden Wirkung des Phenylrestes scheint somit auch dann zu gelten, wenn sich die Phenylgruppe in β - und γ -Stellung zur Aldehydgruppe befindet.

Dieser Umstand ist umso bemerkenswerter, als sich die beiden Aldehyde in anderen Reaktionen den gesättigten Fettaldehyden analog verhalten.¹

Für den Hydrozimtaldehyd konnte dies auch durch seine Kondensation mit Formaldehyd und alkoholischem Kali gezeigt werden, die in dem von Hosäus² und Koch und Zerner³ für den Propionaldehyd angegebenen Sinne verlief. Hierbei wurde das bisher unbekannte Propan, 1, 3-Diol, 2-Toluyl, 2-Methylol erhalten.



Auch aus einem anderen Grunde schien es wünschenswert, das Verhalten von gesättigten Aldehyden, welche die Phenylgruppe nicht direkt an die —CHO-Gruppe gebunden enthalten, beim Belichten zu studieren.

Die in einigen Reaktionen wesentlichen Unterschiede des Benzaldehydes von den gesättigten aliphatischen Aldehyden kommen neben deren Spaltung in Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd bei der Einwirkung kurzweiliger Strahlen auch noch durch ihre Fähigkeit zum Ausdruck, sich zu einem Trimeren zu polymerisieren. Da dies auch für den Hexahydrobenzaldehyd zutrifft, dessen kristallisiertes Trimeres von Wallach und Isaac⁴ sowie auch von Zelinsky und Gutt⁵ erhalten wurde, lag die Vermutung nahe,

¹ Das Trimeres des Phenylacetaldehydes wurde von Stobbe und Lippold identifiziert (l. c.).

Emil Fischer und Erwin Hoffa, B. 31, 1992.

Ernst Späth, M. 33, 1029.

² Hosäus, A. 276, 75.

³ Hugo Koch und Theodor Zerner, M. 22, 446 und 455.

⁴ A. 162, 135 f.

⁵ L. c.

daß zwischen dem Vermögen, Kohlenoxyd abzuspalten und den Paraldehyd zu bilden, ein Zusammenhang bestehe. Und dies etwa in der Weise, daß die Aldehyde, welche sich zu »Paraldehyden« polymerisieren lassen, auch Kohlenoxyd abspalten, die anderen (z. B. Benzaldehyd) nicht.

Ein solcher Zusammenhang besteht aber, wie die oben beschriebenen Untersuchungen zeigen, nicht. Der Phenylacetaldehyd (vom Hydrozimtaldehyd liegen diesbezügliche Angaben nicht vor) gibt ein trimolekulares Produkt, spaltet aber kein Kohlenoxyd ab.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Hexahydrobenzaldehydes.

Der Hexahydrobenzaldehyd ist wiederholt nach verschiedenen Methoden dargestellt worden,¹ die uns jedoch mehr oder weniger ungeeignet erschienen. Zur Gewinnung der für die folgenden Versuche erforderlichen Menge wurde daher von uns folgender Weg eingeschlagen: Benzoesäureäthylester wurde nach Sabatier und Senderens zum Hexahydrobenzoesäureäthylester hydriert, der so gewonnene Ester verseift und sodann das Calciumsalz der Hexahydrobenzoesäure der trockenen Destillation mit Calciumformiat unterworfen.

Diese Methode, die zur Gewinnung des Hexahydrobenzaldehydes noch nicht angewendet wurde, gelang mit verhältnismäßig so gutem Erfolg, daß es nicht überflüssig erscheint, über die hierbei eingehaltenen Bedingungen sowie auch die bei der Hydrierung des Benzoesäureäthylesters gemachten Erfahrungen ausführlicher zu berichten.

Darstellung des Hexahydrobenzoesäureäthylesters.

Reiner Benzoesäureäthylester (Kp. 110 bis 112°), nach der von H. Erdmann² gegebenen Vorschrift gewonnen, wurde zur vollständigen Hydrierung nach Sabatier und Senderens³ bei 180° mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel geleitet. Die hierfür gewählte Apparatur war im wesentlichen nach den Angaben von Henle⁴ und Skita⁵ gebaut, doch erwiesen sich einige Änderungen

¹ Wallach und E. Isaac, A. 347, 336.

Georges Darzens und P. Lefébure, C. r. 142, 714—715.

M. L. Bouveault, Bl. (3) 29, 1049.

N. Zelinsky und J. Gutt. Ber. 40, 3050—3053.

Sabatier und Alph. Mailhe, C. r. 139, 344.

Skita, Ber. 43, 1685—1698.

² Anleitung z. Darst. org. Präparate, Stuttgart, 1894.

³ Sabatier und Murat, C. r. 154, 922.

⁴ Henle, Anleitung f. d. org. präp. Praktikum.

⁵ A. Skita, »Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen«, Stuttgart, 1912.

im Laufe der Arbeit so vorteilhaft, daß sie nicht unerwähnt bleiben sollen. Der Heizung des Reduktionsrohres mit dem Petroleumofen wurde die in unserem Institut oft mit Erfolg angewandte elektrische vorgezogen, die sich in einfacher Weise anbringen läßt. Ein 1 m langes, 18 bis 20 mm weites Jenaer Verbrennungsrohr wird in 70 cm seiner Länge zunächst mit einer Schichte feuchten Asbestpapieres, dann in Windungen von 2 cm Abstand mit einem dünnen Platindraht umwickelt, so daß seine Enden noch zirka 10 cm lang vom Rohr abstehen. Weitere drei Schichten von Asbestpapier, sorgfältig aufgerollt, genügen hinreichend für die Isolierung gegen Wärmestrahlung. Nach vollständigem Trocknen an der Luft wird das Rohr mittels der Drahtenden mit einer Gleichstromleitung von 110 Volt Spannung nach Einschaltung eines leicht regulierbaren Schieberwiderstandes und eines Volt- oder Ampéremeters verbunden und auf die für die Reduktion des Katalysators und für die Hydrierung erforderlichen Temperaturen von 400 bis 500°, beziehungsweise 180° geeicht. Zur Messung der Temperatur wird, von einem doppelt durchbohrten Kork festgehalten, ein langes Thermometer eingeführt, dessen Quecksilbergefaß bis in die Mitte des Rohres reicht, während seine Skala in dem von der Wicklung freigelassenen Teil des Rohres, beziehungsweise außerhalb desselben ablesbar sein muß.

Der Wasserstoff wurde unter Anwendung von reiner Salzsäure¹ entwickelt, und zwar in zwei Kipp'schen Apparaten, die, durch einen Dreiweghahn verbunden und abwechselnd herangezogen, ununterbrochenes Arbeiten ermöglichen. Zur Reinigung durch Waschflaschen mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung, Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure und einen mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Blasenähler geführt, gelangt der Wasserstoff in das für die Aufnahme des Benzoesäureäthylesters bestimmte Gefäß, von wo er diesen in feiner Verteilung über den Katalysator mitführt. Hiefür wurde mit Vorteil ein weithalsiger, niedriger, 250 cm³ fassender Kolben verwendet, durch dessen Kork das bis zum Boden reichende Einleitungsrohr für Wasserstoff, ein Tropftrichter und das Abzugsrohr für Wasserstoff und Esterdämpfe führen, welches neben dem Thermometer in das ungefähr 30° geneigte Rohr mündet, das mit dem nach den Angaben Skita's² bereiteten Katalysator in lockerer Schicht gefüllt ist.

Nach vollkommener Abdichtung aller Korke mit Wasserglas kann nun der nach Henle durchgeführten Reduktion des Katalysators bei 450°, ohne diesen durch Umbau des Rohres in den Petroleumofen wieder der Luft aussetzen zu müssen, sofort die Hydrierung folgen. Während eines langsamen Wasserstoffstromes werden zuvor 150 cm³ Ester durch den Tropftrichter einfließen

¹ Als wir einmal technische Salzsäure verwendeten, wurde der Katalysator vergiftet.

² L. c.

gelassen und der Vorstoß am tieferen Ende des Rohres mit einem senkrecht absteigenden Liebig-Kühler verbunden, an dessen Ende sich das Sammelgefäß für den hydrierten Ester, ein zirka 100 *cm*³ fassender Absaugkolben befindet. Durch seinen seitlichen Ansatz strömt der überschüssige Wasserstoff in eine mit Alkohol beschickte Waschflasche, in der mitgerissener Ester festgehalten wird, und hierauf durch einen Blasenähler in den Abzug.

Bei der Hydrierung hat sich nun folgende Arbeitsweise bewährt: Das luftfreie Rohr wird auf 180° gebracht, der Kolben mit dem Benzoesäureäthylester auf 170 bis 180° erwärmt und der Wasserstoffstrom so eingestellt, daß höchstens vier Blasen in der Sekunde den ersten Blasenähler passieren. Die dauernde Einstellung auf die von Sabatier und Murat¹ als Optimum angegebene Temperatur, von der das Gelingen der Hydrierung wesentlich beeinflußt wird, läßt sich durch geringfügige Veränderung des Widerstandes bis auf Schwankungen von höchstens 1° erreichen. Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen gehen innerhalb 8 bis 10 Stunden ungefähr 30 g Benzoesäureäthylester über, welche zu 90% zu Hexahydrobenzoesäureäthylester hydriert werden. Versuche, durch eine höhere Ölbadtemperatur oder rascheren Wasserstoffstrom eine größere Menge Ester über den Katalysator zu führen, verliefen mit ungünstiger Ausbeute an hydriertem Ester. Schließlich sei noch bemerkt, daß der Katalysator durch Monate wirksam bleibt, wenn er stets in Wasserstoffatmosphäre gehalten wird.

Durch wiederholte fraktionierte Destillation des in der Vorlage gesammelten Estergemisches wurde der Hexahydrobenzoesäureäthylester als farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 194 bis 196° (Quecksilberfaden im Dampf) erhalten. Sehr bemerkenswert ist sein süßlicher, ungemein intensiver und in Verdünnung höchst unangenehmer Geruch, der monatelang besonders an Leder haften bleibt.

Darstellung der Hexahydrobenzoesäure.

Das bei der Verseifung des Hexahydrobenzoesäureäthylesters mit überschüssiger Natronlauge in alkoholischer Lösung entstandene Natriumsalz der Hexahydrobenzoesäure wurde in wässriger Lösung mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Hexahydrobenzoesäure als braunes Öl von üblem, an Buttersäure erinnernden Geruch abschied. Nach Ausäthern im Schacherl-Apparat und Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und die Säure der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 12 *mm* Druck gingen zwischen 117 und 121° 40 g als farbloses Öl über, das nach 24 Stunden zu weißen Krystallen erstarrt war.

¹ L. c.

Darstellung des Calciumsalzes der Hexahydrobenzoesäure.

40 g reiner, krystallisierter Hexahydrobenzoesäure wurden mit der in ungefähr $1\frac{1}{2}$ l destilliertem Wasser aufgeschlämmten berechneten Menge reinen Calciumoxyds (8·8 g) unter Schütteln neutralisiert, wobei das Calciumsalz schon zum Teil ausfiel. Nach Eindampfen zur Trockene und Trocknen bei 140° bis zur Gewichtskonstanz wurden 46 g des Calciumsalzes erhalten, dem jedoch noch immer geringe Mengen Feuchtigkeit anhaften.

Darstellung des Hexahydrobenzaldehydes durch Destillation des Calciumsalzes der Hexahydrobenzoesäure mit Ameisensaurem Calcium.

Bei der Durchführung der Kalksalzdestillation wurden die von Lieben,¹ Piria,² Cannizzaro³ und Krafft⁴ gegebenen Anleitungen berücksichtigt und folgend verfahren: Das Calciumsalz der Hexahydrobenzoesäure und chemisch reines Calciumformiat wurden jedes für sich feinst gepulvert, sodann im Verhältnis 2 : 3 in kleinen Portionen innigst miteinander verrieben.

Für eine Destillation wurden 25 g des Gemisches in eine zirka 50 cm³ fassende Retorte aus Jenaer Glas gefüllt, diese mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, der durch einen einfachen Vakuumvorstoß in die Vorlage mündete. Der Ansatz des Vorstoßes steht mit einem nach dem Prinzip Contat-Glöckel hergestellten Kohlensäureentwickler in Verbindung, wodurch der Destillationsapparat bei Minderdruck mit Kohlensäure gefüllt wird. Bei langsam gesteigertem Erhitzen der Retorte in einem mit Thermometer versehenen Luftbade begann bei 140° ein wasserhaltiger Vorlauf überzugehen, während die Hauptmenge des Aldehydes von 300 bis 400° aus dem Salzgemisch destillierte. Als letzter Anteil geht bei 500° ein dickflüssiges braunes Öl über, das schon im Kühlrohr als Gallerte zu erstarren beginnt. Bei jeder Destillation wurden 7 bis 8 g einer dunkelgelben, beweglichen Flüssigkeit erhalten; schon durch den auch von Bouveault⁵ erwähnten Geruch nach Valeraldehyd und Bittermandelöl, der beim Einatmen Erstickungsgefühl bewirkt, verrät sich die Anwesenheit des Hexahydrobenzaldehydes.

Die gesammelten Destillate wurden mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf im Kohlensäurestrom bei gewöhnlichem Druck destilliert.

¹ Lieben und Rossi, A. 158, 145.

² Piria, A. 100. 105 (1856).

³ A. 119, 254 (1861).

⁴ B. 13, 1414 (1880).

⁵ L. c.

Von 32 g gingen über:

bis 150°	4 g	eines feuchten Vorlaufes,
150 bis 170	17	
170 bis 270	8	eines dickflüssigen Öles, das nicht näher untersucht wurde.

Rückstand im Kolben 1 g.

Der mit Chlorcalcium getrocknete Vorlauf und die Mittelfraktion wurden vereinigt wiederholt rektifiziert. Zwischen 159 und 162° (Hg im Dampf) destillierten 12 g des reinen Hexahydrobenzaldehydes als farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von dem bereits erwähnten charakteristischen Geruch.¹ Ausbeute 37%.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·1019 g Substanz gaben	0·2781 g	CO ₂ ,	entspricht	74·43%	C;
0·1019	>	>	0·0921	H ₂ O,	>
				10·11%	H.
II. 0·1507	>	>	0·4135	CO ₂ ,	>
0·1507	>	>	0·1433	H ₂ O,	>
				74·83%	C;
				10·64%	H.

Ber. f. C₇H₁₂O: 74·93% C, 10·79% H.

Bei jeder Destillation des sorgfältig verschlossenen reinen Aldehydes zur Vornahme eines Versuches blieb im Kolben ein geringer Rückstand mit hohem Siedepunkt, was auf leichte Oxydierbarkeit schließen läßt. Bei monatelangem Stehen scheiden sich die auch von Zelinsky und Gutt² beobachteten nadelförmigen Krystalle des Trimeren aus.

Bestrahlung mit ultraviolettem Licht.

Als Lichtquelle wurde eine Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt, 3½ Amp.) von Heräus verwendet, die sich sehr betriebssicher und dauernd wirksam erwies. Die Belichtung wurde in einem ungefähr 6 cm³ fassenden Quarzröhrchen ausgeführt, das durch einen dichtschießenden Korkstopfen mit dem gekühlten Gasableitungsrohr verbunden war. Dieses führte zu einem mit Wasser gefüllten Gasometer von 500 cm³ Inhalt. Zur Erprobung der Wirksamkeit der Lampe sowie der Durchlässigkeit des Quarzröhrchens für ultraviolette Strahlen wurden zunächst 2 g frisch destilliertes Önanthol durch einige Stunden der Bestrahlung ausgesetzt, wobei sich die von einem von uns³ gemachte Beobachtung einer lebhaften Gasentwicklung bestätigte. Bei der folgenden Gasanalyse wurde reichlich

¹ Von nachstehenden Forschern wurden l. c. folgende Siedepunkte mitgeteilt: Wallach 161 bis 163°, Darzens und Lefébure 155 bis 157°, Zelinsky und Gutt 157 bis 158°, Skita 160 bis 165°, Bouveault 159°.

² L. c.

³ L. c.

CO gefunden, bei der Destillation der belichteten Flüssigkeit ein von 60 bis 100° übergelender Vorlauf (Hexan) erhalten.

Versuch mit Hexahydrobenzaldehyd.

1.72 g frisch destillierter Aldehyd wurde durch 22 Stunden mit ultraviolettem Licht bestrahlt; die Entfernung des Quarzröhrchens von der Lampe betrug 3 bis 4 cm, seine Temperatur überschritt nicht 40°. Es entwickelten sich 140 cm³ Gas, dessen Analyse nach Hempels technischer Methode nachstehende Werte ergab:

Verwendetes Gasvolumen	85 cm ³ .
Absorbiert in der KOH-Pipette	0
> > > Br- >	0.4 = 0.47% ₀
> > > P- >	0.8 = 0.94% ₀ O
> > > Cu ₂ Cl ₂ - >	71.7 = 84.35% ₀ CO
Summe	72.9 cm ³ = 85.76% ₀
Gasrest	12.1 = 14.23% ₀ .

Nach der Explosion des Gasrestes mit Sauerstoff wurde Volumkontraktion und Bildung von Kohlensäure beobachtet.

Die sorgfältig ausgeführte Destillation der im Röhrchen verbliebenen Flüssigkeit lieferte folgende Fraktionen:

- I. 70—80° Farblose Flüssigkeit.
- II. 158—180 Unveränderter Aldehyd.
- III. 180—300 Gelbes, dickflüssiges Öl von schwachem, süßlichem Geruch.
(Hauptmenge 230—260°, bei 300° Zersetzung.)

Zur Gewinnung von Anhaltspunkten über die Zusammensetzung dieser getrennten Anteile wurden nachstehende Elementaranalysen ausgeführt:

1. Fraktion I. 70 bis 80° ohne vorherige Rektifikation.
0.0653 g Substanz gaben 0.2009 g CO₂, entspricht 83.91%₀ C;
0.0653 > > 0.0816 H₂O, > 13.97%₀ H.
Ber. für C₆H₁₂: 85.61%₀ C, 14.39%₀ H.

2. Fraktion III. 180 bis 300°.
0.1551 g Substanz gaben 0.4340 g CO₂, entspricht 76.32%₀ C;
0.1551 > > 0.1326 H₂O, > 9.57%₀ H.

Die Analyse der zwischen 70 und 80° übergegangenen Fraktion liefert Werte, deren Übereinstimmung mit den für Zyklohexan berechneten hinlänglich erscheinen mag, wenn man berücksichtigt, daß das Produkt wegen seiner geringen Menge ungereinigt zur Verbrennung verwendet werden mußte. Im Zusammenhang mit der Lage des Siedepunktes dieser Fraktion erscheint die Annahme berechtigt, daß hier Zyklohexan vorliegt.

Die bei der Analyse der von 180 bis 300° übergegangenen Fraktionen erhaltenen Werte lassen die Vermutung zu, daß sie aus einem Polymerisationsprodukt des Hexahydrobenzaldehydes bestehen, das bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise zersetzt wurde. Dem Siedepunkt nach zu schließen, könnte das von Wallach und Isaac erhaltene Dimere des Aldehydes (Kp. 150 bis 155°,¹ 11 *mm* Hg) vorliegen.

Belichtung des Benzaldehydes.

Zum Vergleiche wurden 1.76 g Benzaldehyd (Kp. 176 bis 177°) durch 8 Stunden unter analogen Versuchsbedingungen mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Der Aldehyd färbt sich gelb, Gasentwicklung trat nicht ein. Von dem belichteten Aldehyd ging die Hauptmenge von 176 bis 180° über, ferner einige Tropfen einer von 210 bis 260° siedenden Fraktion, die in der Vorlage zu Benzoesäure erstarrten. Im Kolben blieb ein rotbrauner Rückstand.

Kondensation des Hexahydrobenzaldehydes mit Formaldehyd.

2.68 g frisch destillierter Hexahydrobenzaldehyd wurden mit 5 g einer 40prozentigen Formaldehydlösung (äquivalent 2 $\frac{1}{2}$ Mol)² versetzt und unter Eiskühlung 1.9 g KOH in 12prozentiger alkoholischer Lösung in kleinen Portionen zugegeben. Das Gemisch färbte sich schwach gelb und wurde, da keine Erwärmung eintrat, über Nacht stehen gelassen. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade färbte sich die Lösung braun, der Geruch nach Aldehyd war verschwunden. Zur Neutralisation des überschüssigen Alkalis wurde Kohlensäure eingeleitet, hierauf der Alkohol im Wasserbade abdestilliert und der wässrige Rückstand ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb im Kolben ein gelbgefärbtes, dickes Öl, von dem bei der Destillation bei 10 *mm* Hg-Druck nach einem geringen Vorlauf (130 bis 140°) die Hauptmenge von 140 bis 148° als farbloses, dickes Öl überging, das schon im Rohr zu weißen Krystallen erstarrte. Bei neuerlicher Destillation ergab sich für 1.77 g dieses Körpers ein Siedepunkt von 143 bis 144° (10 *mm*).

Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1387 g Substanz gaben 0.3371 g CO₂, entspricht 66.30% C;

0.1387 > > 0.1413 H₂O, > 11.40% H.

Ber. für C₈H₁₆O₂: 66.61% C, 11.20% H.

¹ L. c.

² M. 26, 43.

Entfernung des Quarzröhrchens von der Quarz-Quecksilberlampe betrug teils 40 *mm*, teils 2 bis 3 *mm*, seine Temperatur 30 bis 40°, beziehungsweise 100°. In keinem Falle wurde Gasentwicklung beobachtet.¹ Bei der Destillation des belichteten Aldehydes unter gewöhnlichem Druck ging ohne Vorlauf die Hälfte von 205 bis 220° als unveränderter Aldehyd über, dann während langsamen Ansteigens der Temperatur bis 305° eine kleine Menge eines gelben Öles, worauf die Zersetzung begann. Im Kolben verblieben ungefähr 0·5 g eines braunroten, fadenziehenden Rückstandes.

Darstellung des Hydrozimtaldehydes.

(β -Phenylpropionaldehyd.)

W. v. Miller und G. Rohde² berichten über die Darstellung des Hydrozimtaldehydes durch Destillation der Calciumsalze der Hydrozimsäure und Ameisensäure, daß sie von Gerdeissen ausgeführt wurde, und stellen eine Mitteilung über diese Methode in Aussicht, die jedoch nicht auffindbar ist. Dies wird auch von E. Fischer und E. Hoffa bemerkt,³ welche die Kalksalzdestillation selbst ausführten, jedoch den Aldehyd nur mit einer Ausbeute von 5 bis 10% der Theorie erhalten konnten.

Da sich diese Methode bei Einhaltung der angegebenen Arbeitsweise **schon in zwei Fällen verhältnismäßig** gut bewährt hatte, entschlossen wir uns wieder zu ihrer Ausführung.

Aus 22 g hydrozimsaurem Calcium, das in diesem Falle versuchsweise mit der doppelten Menge Calciumformiat (entspricht einem 4·7fachen Überschuß) gemengt wurde, konnten wir nach sorgfältiger Fraktionierung des 18·7 g betragenden Destillates 6·4 g reinen Hydrozimtaldehyd erhalten, welche Menge einer Ausbeute von ungefähr 37% der Theorie entspricht.

Der Aldehyd ist eine leichtbewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von starkem Hyazinthengeruch, sein Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck wurde bei 223° (korrigiert) gefunden.

Einwirkung von ultraviolettem Licht.

1·5 g des reinen Hydrozimtaldehydes wurden unter den bereits mitgeteilten Versuchsbedingungen bei 40 bis 50° durch fünf Stunden bestrahlt. Es war keine Gasentwicklung zu beobachten. Bei der Destillation der belichteten rotbraun gefärbten Flüssigkeit ging der Aldehyd ohne Vorlauf von 221 bis 225° über, worauf die Temperatur **rasch** über 300° stieg. Im Kolben blieb nach be-

¹ Bei der Steigerung der Temperatur von 40 auf 100° sammelten sich vereinzelte Gasbläschen, die sich jedoch als verdrängte Luft erwiesen.

² B. 23, 1080.

³ B. 31, 1992.

gonnener Zersetzung eine kleine Menge eines dickflüssigen Rückstandes.

Zur Überprüfung der unveränderten Wirksamkeit der Quarz-Quecksilberlampe sowie auch der Durchlässigkeit des für die Aufnahme des Aldehydes bestimmten Quarzröhrchens für ultraviolette Strahlen wurde der Kontrollversuch mit Önanthol wiederholt, wobei dieselben Erscheinungen wie am Beginn der Versuchsreihe beobachtet werden konnten. In $3\frac{1}{2}$ Stunden hatten sich 40 cm^3 Gas angesammelt.

Dieses Ergebnis schließt die Möglichkeit aus, daß das Ausbleiben der Gasentwicklung bei der Bestrahlung des Phenylacetaldehydes und Hydrozimaldehydes auf Mängel der Versuchsanordnung zurückzuführen wäre.

Kondensation des Hydrozimaldehydes mit Formaldehyd und alkoholischem Kali.

4.77 g des frischdestillierten Hydrozimaldehydes wurden mit 10.6 cm^3 einer 40prozentigen Formaldehydlösung (entspricht vier Molen) gemischt¹ und unter Kühlung 4 g Kaliumhydroxyd in zirka 12prozentiger alkoholischer Lösung nach und nach zugegeben. Das schwach gelb gefärbte Gemisch blieb 12 Stunden stehen, worauf der Alkohol abdestilliert wurde. Als hierbei starke Braunfärbung eintrat, wurde zunächst zur Neutralisation des überschüssigen Alkalis Kohlensäure eingeleitet und hierauf der Rest des Alkohols abgetrieben. Der mit Wasser verdünnte trübe Rückstand wurde nun alkalisch restlos ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Von dem im Kolben verbliebenen dickflüssigen Öl ging bei der Destillation unter 10 mm Druck ungefähr die Hälfte bis 150° über, worauf sich Dämpfe bildeten, die auf beginnende Zersetzung schließen ließen. Bei der Fortsetzung der Destillation bei 5 mm Druck stieg die Temperatur rasch bis über 160° ; von 170 bis gegen 200° destillierte sodann regelmäßig ein gelbes Öl von honigartiger Konsistenz. Von dieser Fraktion gingen bei einer neuerlichen Destillation bei 4 bis 5 mm Druck 2.2 g von 185 bis 203° über. Aus diesem nur noch schwach gelb gefärbten Syrup schieden sich schon nach kurzer Zeit weiße Krystalle aus, deren Menge in einigen Tagen stark zugenommen hatte, so daß schließlich bis auf etwa ein Fünftel der Menge alles erstarrt war. Die feste Masse erschien unter dem Mikroskope aus langen Nadeln gebildet. Durch wiederholte Krystallisation aus Benzol erhielten wir lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 76° . Auch aus der Benzollösung des verbliebenen Syrups schieden sich nach dem Impfen reichlich Krystalle aus, die jedoch weniger vollkommen ausgebildet waren.

¹ M. 26, 43.

Die Analyse der reinen Krystalle ergab folgende Werte:

5·61 *mg* Substanz gaben 13·87 *mg* CO₂, entspricht 67·45⁰/₁₀ C;

5·61 » » 4·02 H₂O, » 8·02⁰/₁₀ H.

Ber. für C₁₁H₁₆O₃: 67·3⁰/₁₀ C, 8·1⁰/₁₀ H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn:

(Konstante für Amylbenzoat: 1232.)

0·0179 *g* Substanz gaben eine Druckerhöhung von 116 *mm*;

0·0168 » » » » » 100

Gef.: 190·1, 206;

ber. für C₁₁H₁₆O₃: 196·1.

Es kann somit angenommen werden, daß diese Kondensation, bei welcher mit Propionaldehyd das Methyltrimethylolmethan¹ entstand, mit dem Hydrozimtaldehyd zu dem Toluyltrimethylolmethan (Propan-1, 3-Diol, 2-Toluyl, 2-Methylol) geführt hat.

¹ Hosäus, A. 276, 75.

Hugo Koch und Theodor Zerner, M. 22, 446 und 455.