

Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde

(Studien über den Hexahydro-phenylazetaldehyd, Hexahydro- β -phenylpropionaldehyd und *n*-Dodezylaldehyd)

Von

Fritz Sigmund

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1929)

In einer früheren Mitteilung wurde über das Verhalten von Hexahydrobenzaldehyd, Phenylazetaldehyd und Hydrozimtaldehyd bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen berichtet¹. Es konnte gezeigt werden, daß Phenylazetaldehyd und Hydrozimtaldehyd, die sonst vielfach wie aliphatische Aldehyde reagieren, bei der Bestrahlung kein Kohlenoxyd abspalten, sondern nur zum Teil in polymere Produkte übergehen. In dieser Hinsicht verhalten sich diese beiden fettaromatischen Aldehyde wie der Benzaldehyd, welcher nach übereinstimmenden Beobachtungen bei der Belichtung mit ultravioletten Strahlen im wesentlichen unverändert bleibt². Die gesättigten Homologen des Formaldehydes hingegen, auch solche, deren Aldehydgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist³, spalten bei der Bestrahlung reichlich Kohlenoxyd ab unter Bildung des Kohlenwasserstoffes neben Polymerisationsprodukten des Aldehydes. Dieses Verhalten konnte sowohl von Berthelot und Gaudechon⁴ als auch von Franke und Pollitzer⁵ an so vielen Beispielen beobachtet werden, daß es geradezu als eine Reaktion auf solche Aldehyde angesehen werden kann.

Der Hexahydrobenzaldehyd verhielt sich nun wie die gesättigten aliphatischen Aldehyde, er wird durch die Belichtung in Kohlenoxyd und Hexahydrobenzol zerlegt. Im Hinblick auf die Feststellung von Franke und Pollitzer, daß Krotonaldehyd und Zimtaldehyd kein Gas abspalten, wurde in der obgenannten früheren Mitteilung die Ansicht ausgesprochen, daß einer Kohlenstoffdoppelbindung, einem Phenylrest und noch

¹ Franke und Sigmund, *Monatsh. Chem.* 46, S. 61, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib)* 134, S. 61.

² Berthelot und Gaudechon, *Compt. rend.* 152, 378; Franke und Pollitzer, *Monatsh. Chem.* 34, S. 797 ff., bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib)*, 122, S. 183.

³ Hinterberger, *Dissertation II. chem. Universitätslaborat., Wien*, 1923.

⁴ *Compt. rend.* 151; 478, 156; 68, 233.

Monatsh. Chem. 34; S. 797 ff., bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib)*, 122, S. 183.

mehr beiden gemeinsam in einem Aldehydmolekül eine festigende Wirkung auf den Verband der Carbonylgruppe mit dem Kohlenwasserstoffrest etwa mittels Partialvalenzbildung zukommt. Dies gilt auch für eine Phenylgruppe, die sich zur Aldehydgruppe in β - oder γ -Stellung befindet. Durch Absättigung der Doppelbindung, bzw. Hydrierung des Phenylrestes schien dieser festere Verband aufgehoben zu werden.

Durch an anderer Stelle beschriebene Versuche⁶, fettaromatische Aldehyde in Form ihrer Azetale im Benzolring katalytisch zu hydrieren, wurden mir der Hexahydro-Phenylazetaldehyd und der Hexahydro- β -Phenylpropionaldehyd (Hexahydro-Hydrozimtaldehyd) leicht zugänglich. Ich war somit in der Lage, durch das Verhalten dieser Aldehyde bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die oben ausgeführte Anschauung weiter zu überprüfen und verdanke es Herrn Universitätsprofessor Dr. A. Franke, daß er mir die Fortführung der von ihm begonnenen Untersuchung in dieser Hinsicht überließ und diese Arbeit förderte.

Für die Einwirkung der ultravioletten Strahlen wurde, wie im experimentellen Teile näher beschrieben ist, dieselbe Versuchsanordnung gewählt, die sich schon bei der früheren Untersuchung bewährt hatte. Der aus seinem Methylazetal gewonnene Hexahydro-Phenylazetaldehyd vom K. P. 179—181.5° spaltet unter diesen Bedingungen reichlich und regelmäßig Gas ab, das 88% Kohlenoxyd enthält. Aus der bestrahlten Flüssigkeit konnte durch Destillation Hexahydrotoluol isoliert und durch die Elementaranalyse identifiziert werden. Der Hexahydro- β -Phenylpropionaldehyd, den ich aus seinem Diäthylazetal darstellte, spaltet bei der Belichtung gleichfalls Kohlenoxyd ab, jedoch nicht so rasch und reichlich als sein um eine CH_2 -Gruppe niederes Homologes. In diesem Falle ist es nicht gelungen, den nach Abspaltung von Kohlenoxyd verbleibenden Kohlenwasserstoff, das Hexahydroäthylbenzol, in reinem Zustande aus der belichteten Flüssigkeit zu isolieren. Diese bestand zur Hauptmenge aus scheinbar höheren Polymerisationsprodukten des Aldehydes, die weder destilliert noch kristallisiert werden konnten. Der Hexahydro- β -Phenylpropionaldehyd zeigt auch in reinem Zustande und ohne besondere chemische Einwirkung große Neigung, in sein schön kristallisierendes Trimeres vom F. P. 100° überzugehen, das sich auch aus den Destillationsrückständen des Aldehydes gewinnen läßt. Es wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert. Durch die leichte Polymerisierbarkeit des Aldehydes dürfte sich auch erklären, daß bei der Belichtung eine verhältnismäßig geringe Gasmenge abgespalten wurde.

Das Ergebnis dieser beiden Versuche mag als weiterer Beweis dafür angesehen werden, daß die Unfähigkeit eines Al-

⁶ Sigmund, Monatsh. Chem. 49; S. 271 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, S. 271.

dehydes, bei der Einwirkung ultravioletter Strahlen Kohlenoxyd abzuspalten, zunächst einen Schluß auf die Anwesenheit einer Phenylgruppe oder einer Kohlenstoffdoppelbindung im Moleküle zuläßt, nach deren Hydrierung die Kohlenoxydabspaltung nicht mehr gehindert wird.

Die Leichtigkeit und Regelmäßigkeit, mit der gesättigte aliphatische Aldehyde auch mit längerer Kohlenstoffkette bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Kohlenoxyd abspalten, mag der weitere Versuch mit *n*-Dodezylaldehyd (Laurinaldehyd) zeigen. Dieser Aldehyd wurde durch katalytische Dehydrierung von *n*-Dodezylalkohol dargestellt und durch sein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 101–102° identifiziert. Bei seiner Belichtung waren aus 3.13 g in 8 Stunden 180 cm³ Gas abgespalten, welches 80% CO enthielt. Aus dem Bestrahlungsrückstand konnte eine Fraktion vom K. P. 190–200° abgetrennt werden, welche sich nach weiterer Reinigung auf Grund der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung als Undekan C₁₁H₂₄ erwies.

Experimenteller Teil.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde als Lichtquelle eine Quarz-Quecksilberlampe (Härens, 220 Volt) verwendet. Der zu bestrahlende Aldehyd befand sich in einer 5 cm³ fassenden Eprouvette aus glashellem Quarz, welche luftdicht mit der in der ersten Mitteilung beschriebenen Apparatur zum Auffangen des Gases verbunden war⁷.

Belichtung von Hexahydro-Phenylazetaldehyd.

Dieser Aldehyd wurde, wie an anderer Stelle berichtet⁸, aus dem Hexahydro-Phenylazetaldehyd-Dimethylazetal durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen und in analysenreinem Zustand zur Bestrahlung verwendet. 1.75 g Aldehyd wurden zunächst eine Stunde lang mit einer Quarz-Quecksilberlampe von 110 Volt Spannung (Härens) belichtet, wobei keine Gasentwicklung auftrat. Als hierauf die obgenannte Lampe von 220 Volt Spannung und größerer Lichtstärke zur Anwendung kam, war bald eine lebhafte, regelmäßige Entwicklung von Gasblasen zu beobachten. Die Entfernung der Quarzeprouvette von der Lampe betrug 2 cm, ihre Temperatur überstieg nicht 80°. Nach 6 Stunden hatten sich zirka 175 cm³ Gas angesammelt, die Gasentwicklung war zum Schlusse sehr träge.

⁷ Franke und Sigmund, Monatsh. Chem. 46, S. 271, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, S. 61.

⁸ Sigmund, Monatsh. Chem. 49, S. 271, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, S. 271.

Gasanalyse:

Verwendetes Gasvolumen	100 cm ³
Absorbiert in der KOH-Pipette .	0·0 cm ³
Br-Pipette .	0·8 cm ³ = 0·8%
Pyrogallolpipette	0·6 cm ³ = 0·6% O
Cu ₂ Cl ₂ -Pipette	. 88 4 cm ³ = 88·4% CO
Summe	89·8 cm ³ = 89·8%

Der Gasrest (10·2%) wurde nicht näher untersucht.

Bei der sorgfältigen Destillation der im Quarzröhrchen verbliebenen, gelblich gefärbten Substanz (1·35 g) erhielt ich zunächst 2 Fraktionen:

I. 98—110° (zirka 0·4 g); rasches Steigen des Hg-Fadens bis 180°.

II. 180—190°.

Im Kolben verblieb ein gelber, dickflüssiger Rückstand.

Die erste Fraktion wurde über Natrium getrocknet und von ausgeschiedenen harzigen Flocken und dem Natrium abdestilliert. Sie destillierte jetzt als leichtbewegliche Flüssigkeit von 100—110° über (0·2 g).

0·1031 g Substanz gaben 0·3220 g CO₂ entsprechend 85·18% C.

0·1031 g „ 0·1277 g H₂O 13·86% H.

Ber. für C₆H₁₁·CH₃ (C₇H₁₄): C 85·62%, H 14·38%.

Der Siedepunkt und die Analyse dieser Fraktion sprechen dafür, daß durch CO-Abspaltung aus dem Hexahydrophenylazetaldehyd neben scheinbar polymerisierten Produkten Hexahydrotoluol (Methylzyklohexan) gebildet wurde.

Hexahydro-β-Phenylpropionaldehyd (C₆H₁₁·CH₂·CH₂·CHO).

Diesen Aldehyd, der bereits von Skita⁹ durch Oxydation des Hexahydro-β-Phenylpropylalkohols dargestellt wurde, gewann ich aus seinem Diäthylazetal durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Über die Darstellung dieses Azetales durch katalytische Hydrierung des Benzolkernes im Hydrozimtaldehyddiäthylazetal wird gesondert berichtet werden. Der Hexahydrophenylpropionaldehyd ist eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von intensivem Aldehydgeruch. Er siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 205°, im Vakuum bei 15 mm von 93—95°.

Semicarbazon: 0·45 g Aldehyd wurden mit 0·4 g Semicarbazidchlorhydrat und 0·3 g Natriumazetat in wässrig-alkoholischer Lösung versetzt und geschüttelt. Der bald ausgeschiedene kristallinische Niederschlag wurde nach Stehen über Nacht abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der getrockneten reinweißen Kristalle lag bei 127° (unkorr.). Das

⁹ Ber. D. ch. G. 48, 2, 1693.

Semicarbazon war in diesem Zustande jedoch noch nicht analysenrein. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmolzen die sorgfältig getrockneten Kristalle bei 133° , nachdem sie bei 132° weich wurden¹⁰.

1·730 mg Substanz gaben 0·312 cm³ N-Gas ($b = 760$ mm, $t = 14^{\circ}$).
2·254 mg „ „ 0·406 cm³ N-Gas ($b = 763$ mm, $t = 17^{\circ}$).

Gef.: 21·45, 21·29 % N.

Ber. für C₁₀H₁₀ON₃: 21·31 % N.

Trimolekularer Hexahydro β Phenylpropionaldehyd (C₆H₁₁·CH₂·CH₂·CHO)₃.

Der Hexahydro- β -Phenylpropionaldehyd hat große Neigung sich zu polymerisieren. So konnte ich zweimal beobachten, daß frischdestillierter Aldehyd nach Stehen über Nacht in Kohlensäureatmosphäre vollständig zu weißen Kristallen erstarrt war. Bei jeder Destillation des Aldehydes hinterblieb beinahe die Hälfte als unter Zersetzung hochsiedender Rückstand, der gleichfalls nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrte. Die Kristalle sind in kaltem, 97%igem Alkohol beinahe unlöslich, in 50%igem Alkohol werden sie ölig, nach Zugabe von 97%igem Alkohol wieder kristallinisch. Aus diesem Lösungsmittel kristallisieren sie in Büscheln von feinsten Kristallnadeln von heiß auf kalt leicht aus. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise aus reinem Aldehyd sowie aus dem Destillationsrückstand gewonnenen Körpers liegt übereinstimmend bei 100° (unkorr.).

3·179 mg Substanz gaben 8·955 mg CO₂ entsprechend 76·83 % C.

3·179 mg „ „ 3·188 mg H₂O 11·23 % H.

4·412 mg „ „ 12·456 mg CO₂ 77·00 % C.

4·412 mg „ „ 4·507 mg H₂O 11·43 % H.

Ber. für (C₆H₁₁·CH₂·CH₂·CHO)₃: 77·07 % C; 11·51 % H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann: 0·1057 g Substanz in 11·40 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0·111°.

Gef.: $M = 426$. Ber. für (C₆H₁₁·CH₂·CH₂·CHO)₃: $M = 420·4$.

Belichtung des Hexahydro- β -Phenylpropionaldehydes.

1 g frischdestillierter Aldehyd wurde in der früher beschriebenen Versuchsanordnung mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Es war langsame, regelmäßige Gasentwicklung zu beobachten. Nach 10 Stunden, als sich 40 cm³ Gas angesammelt hatten, kam die Reaktion zum Stillstand. Bei der Analyse des abgespaltenen Gases (38·4 cm³) wurde durch Kalilauge und Brom-

¹⁰ Skita gibt den Schmelzpunkt des aus Alkohol-Petroläther umkristallisierten Semicarbazons bei 128° (korr.) an. Ber. D. ch. G. 48, 2, 1693.

wasser nichts absorbiert, in der Pyrogallolpipette wurden 1.4 cm^3 aufgenommen. Von der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung wurde das Gas rasch absorbiert, wodurch es als Kohlenoxyd gekennzeichnet war.

Bei der Destillation des im Quarzröhrchen verbliebenen braunen, dickflüssigen Rückstandes gingen unter ständigem Steigen der Temperatur nur wenige Tropfen unter 200° über. Von $200\text{--}210^\circ$ destillierte ein kleiner Anteil, dann war unter ständigem Steigen des Quecksilberfadens bis über 260° teilweise Zersetzung der Substanz zu beobachten, weshalb die Destillation unterbrochen wurde. Der im Kölbchen als Hauptmenge verbliebene harzige, braune Rückstand dürfte aus höheren Polymerisationsprodukten des Aldehydes bestehen, die weder im Vakuum destilliert werden konnten, noch auch allein oder nach Zugabe von starkem Alkohol kristallisierten.

Durch die leichte Polymerisationsfähigkeit des Hexahydro- β -Phenylpropionaldehydes dürfte auch die verhältnismäßig geringe Gasmenge zu erklären sein und die Unmöglichkeit, den daher in sehr geringer Menge entstandenen Kohlenwasserstoff zu isolieren.

Belichtung von *n*-Dodezylaldehyd (Laurinaldehyd).

(Gemeinsam mit O. Kohlberg.)

Der Laurinaldehyd wurde durch katalytische Dehydrierung von *n*-Dodezylalkohol bei Gegenwart von Messingspänen und 520° mit einer Ausbeute von 50% d. Th. gewonnen¹¹. Der Aldehyd von Siedepunkt $227\text{--}235^\circ$ wurde durch sein Semicarbazon (Schmelzpunkt $101\text{--}102^\circ$) identifiziert¹². Zur Bestrahlung des Aldehydes wurden 3.13 g wie oben beschrieben dem ultravioletten Licht ausgesetzt. Schon nach kurzer Zeit begann eine regelmäßige Gasentwicklung, nach 8 Stunden waren 180 cm^3 Gas abgespalten.

Gasanalyse:

Verwendetes Gasvolumen	100 cm^3
Absorbiert in der KOH-Pipette .	0.6 $\text{cm}^3 = 0.6\% \text{ CO}_2$
Br-Pipette .	0.6 $\text{cm}^3 = 0.6\% \text{ ung. Verb.}$
Pyrogallolpipette	0.0 cm^3
Cu_2Cl_2 -Pipette	. 80.0 $\text{cm}^3 = 80.0\% \text{ CO}$
Summe	81.2 $\text{cm}^3 = 81.2\%$

Der Gasrest (18.8%) wurde nicht weiter untersucht.

Der Bestrahlungsrückstand wurde sorgfältig destilliert.

1. Fraktion: $190\text{--}200^\circ$ (Hauptmenge).

¹¹ Dissertation O. Kohlberg, Universität Wien, 1928.

¹² Schimmel & Comp., C. 1904, I, 1264, Fp. 101.5—102.5°.

2. Fraktion: Rasches Steigen der Temperatur über den Siedepunkt des Laurinaldehydes bis 230°. Es gingen nur einige Tropfen über.

Um eine Zersetzung des Produktes zu vermeiden, wurde die Destillation unterbrochen; der Rückstand im Kolben war nach dem Abkühlen erstarrt.

Die erste Fraktion wurde über metallischem Natrium einige Tage stehen gelassen, wobei sie teilweise verharzte, und schließlich vom Natrium abdestilliert.

0·2621 g Substanz gaben 0·8115 g CO₂, entsprechend 84·44 % C.

0·2621 g 0·3543 g H₂O 15·13 % H.

Ber. für Undekan C₁₁H₂₄: 84·51 % C.

15·49 % H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060)

0·0273 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 176 mm Paraffinöl.

Gef.: $M = 164$. Ber. für C₁₁H₂₄ $M = 156\cdot2$.

Die erste Fraktion vom Siedepunkt 190—200° scheint somit als Undekan identifiziert, dessen Siedepunkt von Krafft mit 194·5° angegeben wird¹³.

Der im Kolben verbliebene erstarrte Rückstand war in heißem, absolutem Alkohol nur schwer löslich. Mit Rücksicht auf seinen scheinbar hohen Siedepunkt konnte er ein polymerer Aldehyd oder etwa bei der Bestrahlung entstandene Säure sein. Die alkoholische Lösung wurde zunächst mit Kalilauge (Phenolphthalein) titriert, wobei schon nach dem ersten Tropfen Rotfärbung eintrat. Die Lösung wurde nun zum Teil eingedampft, die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristalle abfiltriert und nochmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei eine Kristallfraktion frei von bisher anhaftendem Öl erhalten wurde. Über Phosphorpentoxyd getrocknet, schmolzen die Kristalle bei 43°. Dieser Schmelzpunkt wird von Krafft für den Laurinaldehyd angegeben¹⁴. Es muß vermutet werden, daß ein etwa während der Bestrahlung entstandenes, hochsiedendes Polymeres des Aldehydes bei dem Versuch, es zu destillieren, wieder zerlegt wurde.

¹³ Ber. D. ch. G. 15, 1697.

¹⁴ Ber. D. ch. G. 13, 1414.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: [138_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Sigmund Friedrich

Artikel/Article: [Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde. \(Studien über den Hexahydro-phenylazetaldehyd, Hexahydro- \$\beta\$ -phenylpropionaldehyd und rc-Dodezylaldehyd\) 353-359](#)