

Über vermeintliche chemische Veränderungen am Lichte.

Von

E. Sernagiotto und A. Baron Hoschek.

(Der Redaktion zugegangen am 28. März 1914.)

Die Arbeiten des Herrn G. Inghilleri über die Veränderungen, welche der Formaldehyd mit verschiedenen Zusätzen,¹⁾ und das Glycerin mit Oxalsäure²⁾ im Lichte erfahren, haben unser Interesse erweckt, zumal wir beabsichtigten, diese Beobachtungen einer unserer lichtchemischen Untersuchungen zugrunde zu legen. Wir haben daher diese Arbeiten zunächst einer Nachprüfung unterworfen, sind aber dabei zu Ergebnissen gelangt, die sich mit den von Herrn Inghilleri erhaltenen Resultaten nicht decken.

Wir werden sie im folgenden beschreiben.

I. Formaldehyd mit Wasserzusatz.

In 4 Röhren wurde ein Gemisch von je 70 ccm 40%igem Formaldehyd mit einem Zusatz von je 35 ccm destilliertem Wasser vom Juni 1913 bis Februar 1914 dem Sonnenlichte ausgesetzt. Es handelte sich uns dabei festzustellen, inwieweit nach Herrn Inghilleris Versuchen sich aus Formolösung und Wasser unter der Einwirkung von Sonnenlicht Methylalkohol bildet.

Ebenso wie in allen folgenden Versuchen blieb auch hier der Röhreninhalt vollkommen farblos. 100 ccm desselben wurden im Wasserdampfstrom destilliert, bis das Destillat 280 ccm betrug. Hievon wurden 20 ccm entnommen, mit destilliertem Wasser auf 90 ccm aufgefüllt und 10 ccm kon-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 71, S. 105 und Bd. 73, S. 144.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 80, S. 64.

zentrierter Ammoniak zugefügt. Diese Lösung wurde auf 50 ccm abdestilliert, das Destillat mit Wasser auf 100 ccm ergänzt und davon wurden 5 ccm zur Bestimmung des Gehaltes an Methylalkohol nach Nicloux¹⁾ entnommen. Die Titration ergab einen Gehalt an Methylalkohol von 0,41%, während ein auf gleiche Weise verarbeiteter Parallelversuch mit unbelichteter 40%iger Formaldehydlösung plus Wasser 0,38% Methylalkohol ergab.

Eine Aciditätsbestimmung hingegen, zu welcher je 10 ccm des belichteten wie des unbelichteten Gemisches zur Verwendung kamen, ergab für den ersten Fall einen Verbrauch von 7,5 ccm $\frac{n}{10}$ - Na_2CO_3 -Lösung, im zweiten Falle 1,9 ccm.

II. Formollösung mit Methylalkoholzusatz.

In 3 Röhren wurden zusammen 210 ccm 40%ige Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol während der Dauer von 9 Monaten belichtet. Der völlig farblose Inhalt der 3 Röhren, der nach Inghilleri hätte Methylformiat enthalten sollen, wurde zunächst am Wasserbade bis 75° C. destilliert. Das neutral reagierende Destillat wurde noch dreimal fraktioniert. Die vierte Destillation ergab eine zwischen 40—50° siedende Fraktion. Um darin noch vorhandenes Formaldehyd zu entfernen, wurden 2 ccm konzentrierten Ammoniaks zugefügt und neuerdings der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches nun außer Ammoniak noch Methylalkohol enthielt, wurde zu deren Entfernung mit 50 ccm einer verdünnten Weinsäurelösung geschüttelt und schließlich sehr vorsichtig destilliert. Wir erhielten auf diese Weise ca. 1 ccm einer konstant zwischen 40—45° siedenden, leicht beweglichen Flüssigkeit. Diese riecht nach Methylal und zeigt auch dessen gleiche Lösungserscheinungen mit Wasser. Um das Vorhandensein eventuell doch vorhandenen Methylformiats neben dem von uns gefundenen Methylal nachzuweisen, haben wir unsere Flüssigkeit mit alkoholischem Kali verseift, hierauf angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das schwach sauer reagie-

¹⁾ Bull. (1897) Bd. 17, S. 939.

rende Destillat verbrauchte zu seiner Neutralisation 1,2 ccm $n/10$ - Na_2CO_3 -Lösung, was einem Gehalte an 0,0055 g Ameisensäure in 420 ccm belichtetem Gemische entspricht.

III. Formaldehyd mit Methylalkohol und Ammoniak.

300 ccm 40%ige Formaldehydlösung wurden unter Kühlung mit 150 ccm Methylalkohol und ebensoviel konzentriertem Ammoniak versetzt und während der Dauer von 9 Monaten dem Sonnenlichte ausgesetzt. Der farblos gebliebene Inhalt roch noch etwas nach Ammoniak.

Um eventuellen Zersetzungen vorzubeugen, wurde die gesamte Flüssigkeit im Vakuum bis fast zur Trockene eingengt, die zurückgebliebene weiße, krystallinische Masse mit destilliertem Wasser aufgenommen und schließlich im Vakuum zur Trockene eingedampft. Diese weiße Masse roch ein wenig nach Methylamin. Sie wurde zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und war hierauf völlig rein. Der schön krystallisierte, schneeweiße Körper sublimierte bei 220° . Er ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig hingegen in Äther und hat süßen Geschmack. Dieser Körper ließ sich überhaupt leicht als Hexamethylen-tetramin, dessen Entstehungsweise im vorliegenden Falle einleuchtend ist, identifizieren.

Herr Inghilleri führt für das von ihm unter obigen Belichtungsversuchen erhaltene «neue» Alkaloid eine ganze Reihe von Reaktionen an, die alle auch das von uns isolierte Produkt liefert, aus welchem Verhalten sich zur Genüge ergibt, daß Herrn Inghilleris Alkaloid mit Urotropin identisch ist.

IV. Glycerin mit Oxalsäure.

180 g reines Glycerin (von der Firma Erba) wurden mit 60 g reiner Oxalsäure unter Wasserzusatz gelöst und auf 3 Röhren verteilt, von denen 2 durch $3/4$ Jahre dem Sonnenlichte ausgesetzt worden waren, während die dritte Röhre innerhalb der gleichen Dauer im Dunkel aufbewahrt blieb.

Beim Öffnen der Röhren war kein Druck wahrnehmbar und deren Inhalt, der einen sehr schwachen Buttersäuregeruch erkennen ließ, war farblos. Die Flüssigkeit eines belichteten Rohres wurde zunächst mit Wasserdampf solange destilliert, bis das Destillat neutral überzugehen begann. Das gesamte Destillat verbrauchte zu seiner Neutralisation 51,2 ccm n_{10} - Na_2CO_3 -Lösung. Diese nun neutrale Flüssigkeit wird auf ein sehr kleines Volumen eingengt. Der Rückstand roch schwach nach Buttersäure. Der allergrößte Betrag des Rückstandes bestand, wie wir uns durch fraktionierte Fällung mit Silbernitratlösung überzeugten, aus Ameisensäure, so daß in Anbetracht der minimalen Buttersäuremenge an die Herstellung eines Silbersalzes nicht zu denken war.

Die gleichen Beobachtungen konnten wir an dem im Dunkel aufbewahrten Parallelversuch wahrnehmen. Der Inhalt dieser Röhre, der auch ganz schwach nach Buttersäure roch, verbrauchte zur Neutralisation seines Wasserdampfdestillates 46 ccm n_{10} - Na_2CO_3 -Lösung. Da die Vermutung nahe lag, daß die Buttersäure aus dem verwendeten Glycerin stammen könnte, unternahmen wir folgenden Blindversuch. Wir haben 60 g desselben Glycerins zunächst, wie in den vorhergehenden Versuchen, mit Wasserdampf destilliert und benötigten zur Neutralisation des Destillates 0,4 ccm n_{10} - Na_2CO_3 -Lösung. Der Kolbenrückstand wurde hierauf verseift und nach dem Ansäuern wieder bis zur neutralen Reaktion des Destillates einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Inhalt der Vorlage enthielt nun Buttersäure, zu deren Neutralisation wir 12,9 ccm n_{10} - Na_2CO_3 -Lösung verbrauchten.

27. März 1914.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Universität
Bologna.
