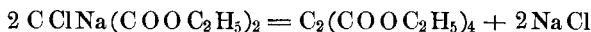


statt. Die Annahme, dass das Natrium zunächst unter Wasserstoffsubstitution in das Molekül des Phenylbromessigesters neben das Bromatom tritt, hat nichts Unwahrscheinliches, nachdem in neuerer Zeit mehrfach Körper bekannt geworden sind, in welchen ein Kohlenstoffatom gleichzeitig mit einem Halogen- und einem Metallatom verbunden ist. Namentlich möchte ich hier an die interessante Beobachtung von Conrad<sup>1)</sup> erinnern, dass Natrium auf Chlormalonsäureester unter Bildung des Natriumchlormalonsäureesters einwirkt, eines Körpers, welcher in alkoholischer Lösung bei niederer Temperatur existenzfähig, beim Erwärmen aber sich leicht nach der Gleichung



zersetzt.

Schliesslich möge eine im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1383) veröffentlichte Beobachtung von Duisberg nicht unerwähnt bleiben, dass auch auf Monobromacetessigester Natrium unter Bromwasserstoffsäureentziehung einwirkt. Nach dem Obigen erscheint es wahrscheinlich, dass die bei dieser Reaktion entstehende Verbindung, welche Duisberg Oxytetrolsäureäthyläther nennt, Diacetmaläinsäure- oder Diacetfumarsäureester ist.

Kiel, Juni 1882.

### 325. B. Tollens: Ueber Formaldehyd oder Oxymethylen.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine im letzten Hefte dieser Berichte S. 1448 befindliche vorläufige Notiz von J. Kablukow über eine neue Darstellungsweise des Oxymethylens nöthigt mich zu einer Publikation über denselben Gegenstand, obgleich ich vorgezogen hätte, mit derselben bis zu erlangter Abrundung der Resultate zu warten.

Formaldehyd, resp. das daraus entstehende Metaformaldehyd oder Trimethylenoxyd hat bekanntlich in neuerer Zeit das grösste Interesse erregt, weil es, besonders seitdem Baeyer<sup>2)</sup> und später Wurtz<sup>3)</sup> und Andere<sup>4)</sup> auf die bezüglichen Verhältnisse hinwiesen, als Uebergangssubstanz zwischen Kohlensäure und Kohlenhydraten oder als erstes Assimilationsprodukt der Kohlensäure durch die Pflanzen angesehen werden kann, welche durch einfache Polymeri-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2159.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 66.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 534.

<sup>4)</sup> Siehe bes. J. Reinke, diese Berichte XIV, 2149.

sation mit oder ohne Wasserabscheidung resp. Zucker, Glycose, Stärke, Cellulose u. s. w. liefern soll.

Seit dem Ende des vorigen Jahres bin ich mit Formaldehyd beschäftigt und zwar nicht nur durch das eben berührte Interesse veranlasst, sondern auch durch den Wunsch, bei Gelegenheit des Studiums anderer Aldehydreaktionen <sup>1)</sup> auch diejenigen des Formaldehyds zu untersuchen.

Von den drei hauptsächlichlichen Methoden zur Gewinnung des Formaldehyds, der Methode Butlerow's <sup>2)</sup>, des Entdeckers des Metaformaldehyds, aus Methylenjodid, derjenigen von Heintz <sup>3)</sup> aus Glycolsäure, und derjenigen Hofmann's <sup>4)</sup> aus Methylalkohol habe ich die zuletzt genannte bis jetzt benutzt, und zwar mit einigen Modificationen, wie sie im Laufe des Arbeitens sich allmählig ergeben haben.

Nach Hofmann's Methode lässt man bekanntlich einen Luftstrom sich beim Passiren durch erwärmten Methylalkohol mit letzterem sättigen und ihn dann durch ein mit Platindraht gefülltes Platinrohr streichen, worauf die unter Erglühen des Platins entstandenen Oxydationsprodukte sich im Kühler und in der Vorlage condensiren.

Statt des Platinrohrs wende ich ein böhmisches Glasrohr mit darin befindlichem zusammengerollten Platinblech und -draht an, ferner schliesse ich an die Vorlage, welche das aus dem Kühler tropfende Destillat aufnimmt, noch 2 Waschflaschen mit Wasser für die entweichenden noch ausserordentlich stechend riechenden Dämpfe. Auch der Inhalt dieser Waschflaschen wirkt stark reducirend, und der Inhalt der ersten Waschflasche vermehrt sich bedeutend. Das Wasserbad, worin der Kolben mit Methylalkohol sich befindet, habe ich mit constantem Zufluss und Reichardt'schem Thermoregulator versehen, welcher die Temperatur auf 1—2° constant erhält. Soweit die Dämpfe und das Destillat mit Zusammenfügungen der Glasapparate in Berührung kommen, sind Kork und Kautschuk völlig vermieden, und der Schluss durch Anschmelzung oder Quecksilber erzielt.

Der beschriebene Apparat funktioniert ganz selbstständig, seit Monaten habe ich zeitweilig wochenlang täglich 600 g Methylalkohol und mehr darin oxydirt. Man braucht nur den im Wasserbad befindlichen Kolben mit Methylalkohol zu beschicken, nach Erlangung der gewünschten Temperatur das Platin von aussen während einiger Augenblicke zu erhitzen, um den Apparat stundenlang allein lassen zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1950.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 111, 242; 115, 326.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 138, 40.

<sup>4)</sup> Diese Berichte I, 152; II, 156; Ann. Chem. Pharm. 145, 357; siehe auch Goldschmidt, Inaug.-Dissert. Berlin, Möbus, 1880, S. 28.

100 g Methylalkohol puriss. von Kahlbaum liefern je nach der Temperatur 60—80 g Destillat (Rohformaldehyd).

Lässt man das Destillat über Schwefelsäure (mit oder ohne Vacuum) verdunsten, so hinterbleibt Trimethylenoxyd und zwar in sehr wechselnder Menge, von 0.8 pCt. in den besten Fällen bis zu 0.2 pCt., 0.1 pCt. und kaum bemerkbaren Spuren herab. Es hat sich durch zahlreiche Versuche ergeben, dass neben den Bedingungen des Verdunstens die Temperatur des Platins (und als Ursache diejenige des Wasserbades, worin der Methylalkohol erhitzt wird) auf die Ausbeute an Formaldehyd bedeutenden Einfluss übt, glüht das Platin heftig, so ist die Ausbeute gleich Null<sup>1)</sup>, dies ist der Fall, wenn das Wasserbad zu kalt gehalten wird, so dass der Sauerstoff dem langsam verdunstenden Methylalkohol gegenüber zu stark wirkt, und ebenfalls ist die Ausbeute schlecht, wenn das Wasser zu warm gehalten wird, denn dann verdunstet zu viel Methylalkohol und ist das Platin zu kalt, und auch ein constantes Erhitzen des Platins mit einer Hülfsflamme scheint die Ausbeute nicht zu verbessern.

Nach Bestimmungen mit der unten näher beschriebenen ammonalkalischen Silberlösung, welche sofort oder nach einigen Augenblicken unter Spiegelbildung reducirt wird, hielten einige Destillate folgende Procentzahlen an Formaldehyd: a) 2.52 pCt., 2.31 pCt.; b) 1.44 pCt., 1.44 pCt.; c) 3.55 pCt. <sup>2)</sup>; d) 2.89 pCt.).

Die aus dem Apparate entweichenden Gase besitzen nicht mehr die Fähigkeit, die Flamme einer Kerze zu erhalten, sie hielten in 2 Versuchen resp. 8.33 und 6.67 pCt. Kohlensäure sowie 4.33 und 4.56 Sauerstoff.

Aus dem Destillate kann man, wie Hofmann es schon angiebt, den grössten Theil des Methylalkohols durch Destillation entfernen, wenn auch besonders die ersten Theile und dann wieder die letzten Theile des Destillats ziemlich stark die genannte Silberlösung reduciren, so ist doch im Rückstande (in dem betreffenden Versuche waren  $\frac{5}{6}$  des Rohformaldehydes abdestillirt) der Gehalt an Formaldehyd so angereichert, dass beim Verdunsten desselben bis 4 pCt. an Trimethylenoxyd hinterblieben.

Mit dem Trimethylenoxyd habe ich einige Dampfdichtebestimmungen in Hofmann's und in V. Meyer's Apparat in Anilindampf ausgeführt:

<sup>1)</sup> Goldschmidt, l. c., S. 29.

<sup>2)</sup> Hierbei habe ich auf 2 Atome erhaltenes Silber 1 Molekül Formaldehyd gerechnet. Ich behalte mir vor, mit anderen Aldehyden resp. Trimethylenoxyd zu prüfen, ob obige Rechnung richtig ist, es ist letzteres anzunehmen, da die ammonalkalische Silberlösung durch Ameisensäure nicht reducirt wird. (Siehe übrigens Volhard, Ann. Chem. Pharm. 176, 128.)

Berechnet	Gefunden	
	Hofmann's Apparat	V. Meyer's Apparat
Bezogen auf Luft . . . . . 1.04	1.05	1.06
Bezogen auf Wasserstoff . . . . 15	15.1	15.3

Mit Trimethylenoxyd aus Methylalkohol waren solche Bestimmungen noch nicht ausgeführt, denn Hofmann<sup>1)</sup> hat mit aus Glycolsäure erhaltenem Produkt, und Butlerow<sup>2)</sup> mit solchem aus Methylenjodür operirt.

Das Metaformaldehyd ist deutlich krystallinisch, wie die Beobachtung unter dem Mikroskop beweist.

In alkalischen Flüssigkeiten, wie Natronlauge, Barytwasser löst sich Trimethylenoxyd leicht in der Kälte, in Wasser löst es sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei 100°. Die beim Erhitzen mit Wasser auf 100° und selbst auf 130—170° erhaltenen Lösungen setzen beim Verdunsten Krystallnadeln ab, welche sich unter Verbreitung stechender Dämpfe verflüchtigen, also jedenfalls noch Trimethylenoxyd sind. Auch gegen verdünnte Salzsäure scheint es sogar in der Hitze sehr resistent zu sein<sup>3)</sup>.

Beim Erhitzen mit kohlenurem Calcium oder Baryum und Wasser entwickelt es sehr langsam bei 100°, schneller bei höherer Temperatur Gas und entstehen krystallinische Verbindungen.

Mein Hauptaugenmerk habe ich natürlich besonders auf die von Butlerow<sup>4)</sup> entdeckte höchst interessante Umwandlung in die zuckerartige von Butlerow Methylenitan genannte Substanz gerichtet, und in der That jedes Mal beim Erwärmen sowohl von Rohformaldehyd als von Trimethylenoxyd mit alkalischen Flüssigkeiten unter je nach der Art und Dauer der Einwirkung mehr oder weniger stark meist plötzlich auftretenden Gelbfärbung, Abscheidung eines gelben Niederschlages, Bräunung und Entwicklung von Caramelgeruch Flüssigkeiten erhalten, welche Fehling'sche Lösung stark und nach Art der Glycosen reduciren. Nach Entfernung von ameisensaurem Baryum (gefunden 59.91 und 60.05 pCt. Baryum in demselben) und des Baryums überhaupt hinterblieben gelbe Syrupe, welche mir Gemenge zu sein scheinen, von denen ein Theil in absolutem Alkohol unlöslich, andere Theile jedoch in absolutem Alkohol oder gar Aether löslich sind.

1) l. c. II, S. 156.

2) Zeitschrift f. Chemie N. F. V, S. 90.

3) Wurtz, Compt. rend. 74, S. 1367.

4) Ann. Chem. Pharm. 120, 295.

Einige quantitative Versuche mit Fehling'scher Lösung zeigten, dass die Reduktionskraft dieser Syrupe nicht sehr gross ist, denn nach gewöhnlicher Art der Rechnung reducirten die von mir untersuchten bei 100° oder auch nur im Vacuum getrockneten Syrupe nur höchstens  $\frac{1}{4}$  so stark wie Glycose.

Bis jetzt habe ich an keinem der Produkte Einwirkung auf das polarisirte Licht gefunden und ebensowenig Andeutungen von Krystallisation.

In einem früheren Stadium meiner Arbeit (bis zum April), als ich noch Kautschukröhren, welche in der Nähe der Oxydationsröhre im Laufe einiger Tage sehr leiden, anwandte, erhielt ich, wenn ich mit grosser Vorsicht in der Kälte das Rohformaldehyd mit 2 pCt. seines Gewichts an krystallisirtem Baryt versetzt über Schwefelsäure verdunsten liess, eine krystallinische Masse, welche ausser ameisen-saurem Baryum organische, beim Verkohlen nach Zucker oder Weinsäure riechende Materie enthielt, und aus welcher ich nach Entfernung des Baryts mit Kohlensäure und Schwefelsäure prachtvolle, nadel-förmige im Polarisationsmikroskop Farben zeigende Krystalle oder auch gemengt mit den vorigen, mehr kompakte Krystalle erhielt. In einigen Wiederholungen der Operationen gelang es mir, etwas mehr desselben zu gewinnen, und nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren 0.6 g derselben zu sammeln.

Weder auf die Polarisationsebene, noch mit Kalilauge, noch mit Fehling'scher Lösung oder kalter ammon-alkalischer Silberlösung zeigen die Krystalle irgend eine Einwirkung, sie gehören somit entschieden nicht den Glycosen an, und eine Analyse zeigte, dass sie mehr Kohlenstoff als einem Kohlenhydrate zukommt, enthalten (Gefunden C 46.01, H 8.58 pCt.), und am besten passt dies auf  $C_8H_{18}O_6$  oder ein Dimethyl-(resp. Aethyl) Derivat des Mannits, (Berechnet C 47.1, H 8.57 pCt.), etwas weniger gut passen die Zahlen auf  $C_8H_{16}O_6$  oder  $C_4H_8O_3$ , d. h. die Formel Girard's für den Dambonit aus Kautschuk.<sup>1)</sup>

Bis 150° erhitzt veränderten sie kaum ihr Gewicht, wurden jedoch etwas opak, bei 230° begannen sie zu schmelzen und bei 250° waren sie zu einer farblosen Flüssigkeit geworden, welche bald wieder erstarrete.

In kleiner Quantität auf Platinblech mit darauf gedeckter Glasplatte erhitzt, sublimirten sie nach Art des Mannits<sup>2)</sup> oder Saccharins.

Weder mit Salpetersäure und Chlorkalium (Scheerer) noch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Gallois) zeigen sie Inositreaktionen.

Neben dem Umstande, dass ich diese Krystalle nur in sehr geringer Quantität erhalten hatte, während beim Verdunsten des Baryt

<sup>1)</sup> Bulletin de la Société chim. n. sér. XI, 496 (1869).

<sup>2)</sup> Auch Inosit ist der Sublimation fähig.

haltenden Rohformaldehyds über Schwefelsäure augenscheinlich der allergrösste Theil des Aldehyds sich unverändert verflüchtigte, war mir auffällig, dass mir nicht gelang, aus Trimethylenoxyd die Krystalle zu gewinnen, und weiter die Aehnlichkeit mit den von A. Girard<sup>1)</sup> aus rohem Kautschuk erhaltenen Stoffen (Damböse, Dambonit u. s. w.), so dass ich Verdacht schöpfte und den Kautschukstopfen der Vorlage sowie 2 Verbindungsschläuche durch Glas- resp. Quecksilberschluss ersetzte, und seitdem ist es mir trotz aller Bemühungen in zahlreichen Operationen mit sehr grossen Quantitäten Rohformaldehyd nicht wieder gelungen, mit Sicherheit die Krystalle zu erhalten, die Waschwässer, bei deren Gewinnung Kautschuk nicht vermieden war, gaben sie dagegen, wenn auch in recht geringer Menge. Somit halte ich bis jetzt die beschriebenen Krystalle nicht für ein synthetisches Produkt, sondern glaube, dass sie dem Kautschuk entstammen, es müssen also, obgleich es unwahrscheinlich scheint, im vulkanisirten Kautschuk noch derartige Stoffe enthalten sein, und in der That gaben Stücke derselben Kautschukröhren mit Alkohol und Essigsäure, mit Wasser, mit Methylalkohol digerirt geringe Quantitäten von Krystallen ab, welche ich mit den Girard'schen Körpern vergleichen werde. Vielleicht lassen sich auch auf andere Weise Methyl- oder Aethylderivate des Mannits herstellen; die Wislicenus-Conrad'sche Methode der Methyleinführung mittelst Methyljodür und Natriummethylat hat mir, auf Mannit angewandt, zwar krystallisirte, sehr zerfliessliche Körper, aber noch kein definitives Resultat ergeben.

Ich denke, die in dieser Abhandlung vorläufig angezeigten Versuche fortzusetzen, und hoffe, bald weiter berichten zu können.

Zum Verdunsten der in dieser Arbeit erhaltenen grösseren Mengen Flüssigkeit über Schwefelsäure bediene ich mich mit Vortheil der in den Haushaltungen gebräuchlichen innen glasirten Dampföpfe mit aufgeschliffenem gut schliessendem Deckel. Die Schwefelsäure sowie die zu verdunstenden Flüssigkeiten bringe ich auf Porzellantellern von beinahe dem Durchmesser des Dampfopfes hinein, und stelle die Teller aufeinander, indem ich sie durch dazwischen gelegte Dreiecke aus Glasstäben trenne. Der unterste Teller (am besten ein tiefer sogenannter Suppenteller) hält die Schwefelsäure, die oberen je 90—100 g der zu verdunstenden Flüssigkeit. Auf diese Weise kann man viel grössere Mengen Flüssigkeit verdunsten, resp. grössere Mengen Substanz trocknen, als er in den gebräuchlichen Glaslocken, welche schwerer in der genügenden Grösse zu beschaffen sind, möglich ist.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1314 (1873). Bulletin de la Soc. chim. n. sér. XI, 499 (1869); XVI, 308 (1871).