

442. B. Tollens: Ueber das Formaldehyd.

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor 3—4 Jahren habe ich kurz in Diesen Berichten¹⁾ und ausführlich in der von Nobbe redigirten Zeitschrift²⁾ über längere Reihen von Versuchen mit Formaldehyd berichtet und habe ich die Darstellung des Formaldehydes nach Hofmann's Methode des Leitens von Methylalkoholdampf mit Luft über erhitztes Platin mittelst eines vervollkommenen Apparates, sowie verschiedene Umwandlungen des Formaldehydes, u. a. diejenige mit alkalischen Basen (Baryt), wobei Butlerow's Methylenitan entsteht, beschrieben.

Hinsichtlich des Methylenitans war ich zu dem Schlusse gekommen, dass es nicht zu den Kohlenhydraten gehört, weil es nicht der Gährung fähig ist, nicht das polarisirte Licht dreht, und besonders, weil es beim Kochen mit Schwefel- oder Salzsäure nicht Lävulinsäure, sondern (mit Schwefelsäure) Milchsäure entstehen lässt.

Vor einigen Monaten ist nun von O. Loew³⁾ eine Abhandlung erschienen, in welcher dieser Autor eine ergiebige Methode zur Darstellung von Formaldehyd mittheilt, ferner die Umwandlung desselben mittelst Kalk in eine syrup- oder gummiartige Substanz beschreibt, und behauptet, letztere Substanz gehöre zu den Zuckerarten, so dass er sie »Formose« genannt hat.

Begreiflicherweise hat diese Mittheilung mein grösstes Interesse erregt, und somit habe ich, soweit es meine Zeit erlaubte, einen Theil der Loew'schen Arbeit wiederholt. Ich würde jedoch mit der Veröffentlichung meiner Resultate bis zur Vollendung meiner Arbeit gewartet haben, wenn nicht im letzten Hefte dieser Berichte von A. Wohl⁴⁾ eine hübsche Arbeit über Formaldehyd und Hexamethylenamin aus Methylal und über Derivate des Hexamethylamins gekommen wäre, welche es mir wünschenswerth erscheinen lässt, meine einstweilen erhaltenen Resultate kurz zu publiciren, da ich die augenblicklich beste Methode der Darstellung von Formaldehyd zu besitzen glaube.

Mit meinem früher beschriebenen, mit Platinspirale versehenen Apparate (Abbildungen s. Versuchs-Stationen l. c.) konnte ich, wie

¹⁾ Diese Berichte XV, 1629, 1828; XVI, 917.

²⁾ Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 29, S. 355.

Diese ausführliche Arbeit scheint wenig bekannt geworden zu sein, so ist sie augenscheinlich auch Loew unbekannt geblieben; s. a. Pratesi, Gazz. chim. XIV, 226.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, S. 321. Habilitationsschrift vom Verfasser mir zugesandt.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 1840.

angegeben, beliebige Mengen Methylalkohol verbrennen, erhielt jedoch im Allgemeinen nur geringe Mengen Formaldehyd, wenn ich auch durch verschiedene Operationen zu den grössten Concentrationen und zu erheblichen Mengen festen Oxymethylens gelangt war.

Loew hat nun das Platin durch Kupferdrathnetz ersetzt und arbeitet im übrigen ungefähr, wie ich es gethan hatte, nur dass er den Methylalkohol nicht anwärmt, und giebt an, dass er viel grössere Concentrationen an Formaldehyd gewonnen hat, als früher zu erhalten waren.

Ich habe nach dem Erscheinen der Loew'schen Arbeit sofort meinen Apparat statt mit Platin mit einer Spirale aus Kupferdrathnetz, wie sie bei der Verbrennung stickstoffhaltiger, organischer Körper in Anwendung kommen, versehen und nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten ihn zum Arbeiten gebracht.

Hierbei bemerkte ich, dass das Kupfer zum Einleiten der Reaction viel grössere Erhitzung braucht als das Platin, und dass, falls man wie Loew verfährt, d. h. ohne Anwärmung des Methylalkohols (Methylalkohol puriss. von Kahlbaum vom spec. Gewicht 0.796), die Verbrennung des Methylalkohols meist mit Flamme vorgeht und die Ausbeute an Formaldehyd recht gering ist.

Ferner sah ich, dass das Kupfer an der der Luftzuführung zugewandten Seite z. Th. zusammenschmilzt und dass nach einiger Zeit das erweichte böhmische Rohr zerstört wird. Stets habe ich das böhmische Rohr rechts und links vom Kupfer mit Asbestdiaphragmen erfüllt, um Explosionen zu vermeiden.

Auf diese Weise bin ich also nicht zu befriedigendem Resultate gelangt, wohl aber, als ich ebenso wie früher von mir beschrieben verfuhr, nämlich unter Beibehaltung alles übrigen den Methylalkohol während des Durchleitens von Luft in Wasserbade erwärmte. Jetzt ging wegen der im Luftstrome vorhandenen grösseren Menge Methylalkohol die Verbrennung ohne Flamme und weniger weitgehend vor sich, und in der That ist dann die Ausbeute an Formaldehyd eine ausserordentliche und viel besser als bei Anwendung von Platin.

Ich habe meinen früheren Apparat später auf die Weise modificirt, dass ich bei vollständiger Beibehaltung des Wasserbades sammt Inhalt (Thermoregulator, Methylalkoholkolben, Thermometer) wie Loew den Kühler fortgelassen und statt Pulsion der Luft Aspiration an der letzten Vorlage angewandt habe. Die Destillationsproducte sauge ich durch 4 Flaschen, von welchen die beiden ersten leer sind, die dritte mit etwas Wasser, die vierte mit einer Lösung von kohlenurem Ammon versehen ist.

Auf dem Methylalkoholkolben habe ich eine Hahnbürette angebracht, durch welche man während des Arbeitens stets neue Mengen Methylalkohol einfliessen lässt, auf diese Weise den Apparat vom

Morgen bis Abend im Gange hält und etwas über 700 g Methylalkohol pro Tag verbraucht. Die Asbest-Diaphragmen habe ich stets beibehalten.

In einigen bei verschiedener Temperatur des Wasserbades ausgeführten Tagesoperationen habe ich das Formaldehyd der in den vorgelegten Flaschen condensirten Flüssigkeiten nach Legler theils durch Titriren mit Ammoniak und Oxalsäure, theils durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammon bestimmt und in den verschiedenen Flüssigkeiten bei 28—32° des Wasserbades in Summa 17.95 pCt., bei 38—44° 28.9 pCt., bei 45—50° 31.15 pCt. des Methylalkohols an Formaldehyd erhalten.

Also werden bei Erwärmung auf 45—50° über 30 pCt. des Methylalkohols an Formaldehyd erhalten und wirkt das von Loew eingeführte erhitzte Kupfer unter diesen Umständen weit günstiger als Platin.

Der Inhalt der ersten Vorlage ist der concentrirteste, so hielt er z. B. bei 28—32° gewonnen 36.11 pCt., bei 38—44° 21.25 pCt., bei 45—50° 42.89 pCt. Formaldehyd. Näheres werde ich in der ausführlichen Abhandlung geben.

Aus den concentrirtesten Flüssigkeiten lässt sich mit grosser Leichtigkeit Oxymethylen herstellen, und zwar auf 3 Weisen:

- a) durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure auf Tellern in dem von mir früher angewandten Dampftopfexsiccator,
- b) durch Abdestilliren von $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit aus einer Retorte im Vacuum und im Wasserbade, worauf der Rückstand nach dem Ausgiessen in eine Schale über Schwefelsäure bald erstarrt und allmählich hart wird,
- c) nach Pratesi's¹⁾ Art durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure.

Aus allen Lösungen kann man durch Versetzen mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon, Verdunsten im Wasserbade bis zu beginnender Ausscheidung von fester Substanz und Eintrocknen in einer Platinschale auf kleiner Flamme und unter Bearbeitung mit einer Mörserpistille schneeweisses, trocknes Hexamethylamin in beträchtlichen Mengen annähernd quantitativ gewinnen.

Jedenfalls ist die eben beschriebene Art zu arbeiten die augenblicklich vollkommenste Methode der Darstellung von Formaldehyd, mittelst welcher man sich in kurzer Zeit Literweise 30—40 procentige Formaldehydlösungen und Hunderte von Grammen an Oxymethylen und Hexamethylenamin verschaffen kann.

¹⁾ Gazzeta chimica XIV, 225.

In Gemeinschaft mit C. Wehmer habe ich ferner gesucht, der von Loew als »Formose« beschriebenen Substanz näher zu treten, und zwar haben wir möglichst genau nach den Angaben Loew's die Condensation mit Kalk in der Kälte ausgeführt und mehr oder weniger gelbe, glycerinartig schmeckende Syrupe von den beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Mit Prüfung dieser dem von mir früher erhaltenen Methylenitan sehr ähnlichen Stoffe sind wir noch beschäftigt; ich möchte jedoch jetzt schon angeben, dass dieselben (wenigstens die bei weitem grösste Menge des Syrups) uns nicht zu den eigentlichen Kohlenhydraten zu gehören scheinen, denn nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen geben sie beim Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure, obgleich sie viel Huminsubstanz bei dieser Behandlung abscheiden, nicht Lävulinsäure (oder nur geringe Andeutungen der letzteren), zeigen also nicht diese, wie ich mit v. Grote, Kehler und anderen Mitarbeitern, zuletzt mit Kent¹⁾ und Wehmer²⁾ nachgewiesen habe, für alle wirklichen Kohlenhydrate charakteristische und leicht zu erzielende Reaction, denn es gelang, obgleich die erhaltenen Flüssigkeiten die (übrigens vielen anderen Stoffen, so auch der Milchsäure zukommende) Reaction der Jodoformbildung mit Jod und Natron³⁾ zeigten, bis jetzt nicht, das charakteristische Silberlävulat zu erhalten. Ob dies später vielleicht noch gelingen wird, ob sich mit Schwefelsäure Milchsäure bildet, wie ich sie bei der gleichen Reaction aus Methylenitan⁴⁾ erhalten habe, kann ich noch nicht mit Gewissheit sagen.

Hierüber, sowie über Condensationen mit anderen Aldehyden, so besonders über den früher von mir beschriebenen, schön krystallisirten Körper⁵⁾ aus Formaldehyd und Acetaldehyd, welchen ich jetzt in relativ grosser Menge erhalten habe, hoffe ich, bald näheres berichten zu können.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 668; XVIII, 188 Ref. Ann. Chem. Pharm. 227, 227.

²⁾ Diese Berichte XIX, 707.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1950.

⁴⁾ Diese Berichte l. c. S. 920. Vers.-Stat. l. c. S. 385.

⁵⁾ Diese Berichte l. c. S. 921. Vers.-Stat. l. c. S. 391.