

Die Identität der auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Verbindung $\text{Cl}_2\text{AuS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ und der direct aus Goldchlorid und Dibenzylsulfid entstehenden wurde mit aller Bestimmtheit erwiesen (vergl. die oben angeführte Analyse).

Es scheint, dass die dem Dibenzylsulfoxid zukommende Eigenschaft, gegenüber dem Chlorwasserstoff als Superoxyd zu wirken, den Sulfoxiden im allgemeinen zukommt.

Diphenyl-sulfoxid, $\text{OS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (aus Thionylchlorid, OSCl_2 , und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten), ist ebenfalls im Stande, das Aurodibenzylsulfchlorid bei Einwirkung von Salzsäure auf die gemischte Lösung beider Körper in die Verbindung $\text{Cl}_2\text{AuS}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ überzuführen.

Der Process der Bildung des Aurodibenzylsulfchlorids aus dem Aurichlorid verläuft in der oben angedeuteten Weise nur, wenn das nöthige Wasser und die genügende Menge von Dibenzylsulfid vorhanden ist. Arbeitet man unter Ausschluss von Feuchtigkeit, indem man z. B. das vollkommen wasserfreie Salz AuCl_4NH_4 mit einer Chloroformlösung von Dibenzylsulfid zusammenbringt, so findet ebenfalls Einwirkung unter Salzsäureentwicklung statt. Hierbei scheinen die abgespaltenen Chloratome auf den Wasserstoff der im Benzylreste vorhandenen Methylengruppe einzuwirken. Ist dagegen eine ungenügende Menge von Dibenzylsulfid vorhanden, so wirken die Chloratome auf das gebildete Dibenzylsulfoxid in der Weise ein, dass Benzaldehyd und Dibenzyldisulfid entstehen.

Die gleiche Spaltung erleidet aber das Dibenzylsulfoxid auch schon unter der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffgases für sich allein. Dieser Vorgang soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

501. L. Spiegel: Weitere Mittheilungen über das Yohimbin.

2. Abhandlung: Die Methylierung der Yohimboasäure.

[Gemeinsam mit H. Kaufmann.]

(Eingegangen am 8. August 1905.)

In der letzten Mittheilung¹⁾ ist angegeben worden, dass bei Einwirkung von Diazomethan auf Yohimboasäure eine schön krystallisirende Substanz vom Schmp. 296° und eine in organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche, die bei ca. 125° schmilzt, erhalten wurden, dass die erste auch schon bei Einwirkung von kaltem Methylalkohol auf Yohimboasäure entsteht.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1759 [1904].

Die Analysen dieser bei 296° schmelzenden Substanz, die seitdem ausgeführt wurden, schienen für Eintritt einer Methylgruppe in die Molekel $C_{20}H_{25}N_2O_4$ der Yohimboasäure und Austritt von 1 Mol. Wasser aus je zwei Molekeln der entstandenen Methylverbindung zu sprechen, da sie gut für die Zusammensetzung $C_{42}H_{54}N_4O_7 = [2 C_{20}H_{25}N_2O_4(CH_3) - H_2O]$ stimmten. Hiergegen sprach, dass in der Substanz weder Methoxyl noch *N*-Methyl¹⁾ nachgewiesen werden konnte; mehr noch die weitere Beobachtung, dass dieselbe Substanz aus Yohimboasäure auch durch Behandlung mit kaltem absolutem Aethylalkohol erhalten werden konnte. Die auf beiden Wegen gewonnenen Verbindungen zeigten gleiches Aussehen, gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel, den gleichen Schmelzpunkt, der auch bei einem Gemische beider völlig scharf blieb. Dass kein Alkyl eingetreten sein konnte, ergab sich ferner aus dem Verhalten gegen Alkohole und Salzsäure. Die mit Methylalkohol erhaltene Substanz lieferte mit Aethylalkohol und Salzsäure lediglich Yohimbäthylin²⁾, die mit Aethylalkohol gewonnene mit Methylalkohol und Salzsäure nur Yohimbin.

Schliesslich wurde festgestellt, dass die Verbindung beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in Yohimboasäure zurückverwandelt. Es kann sich also nur um das Anhydrid dieser Säure handeln, und zwar kommt ihm die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_3$ zu.

Der andere, niedriger (bei 120—125°) schmelzende Körper ist nicht krystallisirbar. In Wasser nahezu unlöslich, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, scheidet er sich nach hinreichender Concentration oder nach Zusatz von Wasser zu alkoholischen Lösungen stets als schmierige Masse ab, die erst beim Trocknen erhärtet. Bei Behandlung mit Ammoniak in der Kälte scheidet sich aus dieser Masse Yohimbin ab, während in der hiervon abfiltrirten Lösung sich Yohimboasäure befindet. Es scheint also jedenfalls in dieser Masse yohimboosaures Yohimbin vorzuliegen. Eine Uebergangsstufe von Yohimboasäure zu Yohimbin scheint nicht darin vorhanden zu sein, denn die Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure verläuft nicht schneller als auf reine Yohimboasäure. Nach einstündigem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Lösung bestand noch die Hauptmenge aus unveränderter bzw. mit Ammoniak leicht ausziehbarer Yohimboasäure.

¹⁾ Hr. Prof. H. Meyer hatte die grosse Liebesswürdigkeit, diese und einige andere *N*-Methylbestimmungen einer Nachprüfung zu unterziehen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Sp.

²⁾ Diese Berichte 37, 271 [1904].

Die in der früheren Abhandlung erwähnten beiden Substanzen sind also nicht geeignet, einen Aufschluss für die Art des Ueberganges von Yohimboasäure in Yohimbin zu liefern.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Diazomethan auf Yohimboasäure in ätherischer Lösung bezw. Suspension das erwartete Zwischenproduct zu fassen, schlug fehl. Die Reaction erfolgt hier nur sehr mangelhaft, und es findet sich nach längerem Stehen neben wenig Yohimbin nur unveränderte Yohimboasäure.

Bei Einwirkung von Dimethylsulfat, sowie von Jodmethyl und Natriumhydrat entsteht aus Yohimboasäure eine neue Verbindung, die bei 293—294° schmilzt, aber trotz des naheliegenden Schmelzpunktes von der durch Einwirkung von Methyl- oder Aethyl-Alkohol entstehenden durchaus verschieden ist. Sie hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{28}N_2O_4$ und enthält kein Methoxyl. Das Methyl muss also an Stickstoff getreten sein, und die Verbindung kann zunächst als Methyl-yohimboasäure bezeichnet werden. Sie ist eine sehr schwache Säure. Wir hatten erwartet, aus dieser Verbindung sehr glatt durch Methylalkohol und Salzsäure Yohimbin zu gewinnen, aber alle diesbezüglichen Versuche schlugen fehl. Es wurde vielmehr die Verbindung unverändert wiedergewonnen.

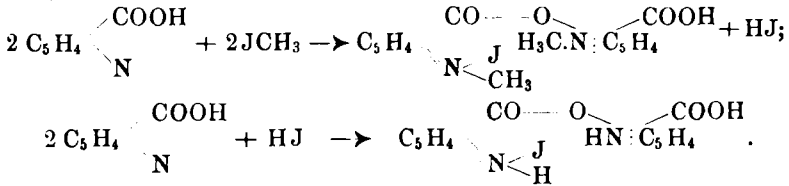
Verschiedene Beobachtungen, besonders die leichte Bildung des Anhydrids $C_{20}H_{24}N_2O_3$ legten es nahe, die Molekulargrösse der Yohimboasäure und des Yohimbins direct zu bestimmen. Des Vergleiches wegen war es wünschenswerth, beide Bestimmungen in dem gleichen Lösungsmittel auszuführen. Als einziges geeignetes Mittel, das beide Substanzen in genügender Menge löst, konnte nur Eisessig in Betracht kommen. Die Bestimmung ergab für Yohimbin genügend stimmende Zahlen für die Formel $C_{22}H_{28}N_2O_3$, für Yohimboasäure aber nur etwa die Hälfte des sich für die entsprechende Formel $C_{20}H_{26}N_2O_4$ berechnenden Werthes.

Es wäre danach die Yohimboasäure $C_{10}H_{13}NO_2 = C_9H_{12} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$ zu formuliren und zu erwägen, ob die beobachteten Erscheinungen auf Grund einer solchen Formulirung erklärt werden können.

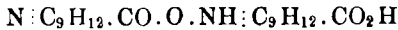
In scheinbarem Widerspruche dazu steht, dass, wie in der vorigen Abhandlung angegeben, Yohimboasäure nach dem Ergebniss von Titrationen und nach der Analyse des Silbersalzes für die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_4$ nur 1 Aequivalent Säure oder Base bindet. Es gehen nun aber einzelne Säuren, welche tertiären Stickstoff enthalten, ausserordentlich leicht in dimolekulare, betaïnartige Verbindungen über. So hat kürzlich R. Turnau¹⁾ gezeigt, dass Picolinsäure nicht nur bei der Me-

¹⁾ R. Turnau, Monatsh. f. Chem. 26, 537 [1905].

thylirung, sondern schon bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure derartige Verbindungen liefert.

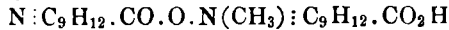


Die Yohimboasäure scheint noch leichter, sowohl bei Einwirkung von Säuren wie von Basen, eine derartige dimolekulare Verbindung zu liefern. Die Salze würden danach sich von der Säure



ableiten.

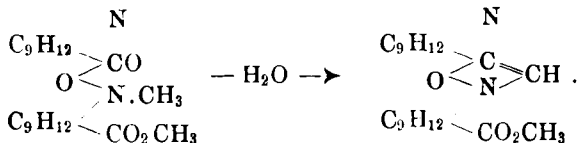
Der Methylyohimboasäure wäre danach die Formel



zuzuschreiben.

Das Yohimbin, wie ich es früher aus der Pflanze erhalten, das der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ entsprach, könnte der Methyl ester dieser Säure sein. Der experimentelle Beweis hierfür hat sich leider bisher nicht erbringen lassen, da, wie erwähnt, die sehr schwache Methylyohimbinsäure sich mit Alkohol und Salzsäure nicht esterifiziert (ob andere Esterifizierungsmittel besseren Erfolg haben, wäre noch zu prüfen¹⁾). Bei der directen Behandlung der Yohimboasäure mit Esterifizierungsmitteln erfolgt offenbar die Esterifizierung gleichzeitig mit der Anlagerung des Alkyls an den Stickstoff und dessen Bindung an Sauerstoff.

Das Anhydroyohimbin, welches aus dem Vorerwähnten, wie ich früher ausführlich dargelegt habe, unter verschiedenen Bedingungen, u. a. bei der Salzbildung, entsteht und jetzt schlechtweg als Yohimbin bezeichnet wird, enthält nun die Bestandtheile von 1 Mol. Wasser weniger als der eben entwickelten Formel entspricht. An welcher Stelle dieses Wasser austritt, dafür giebt vielleicht der Umstand einen Anhalt, dass Yohimbin sein Stickstoffmethyl nur sehr schwer und niemals vollständig abgiebt. Man könnte wohl annehmen, dass diese Methylgruppe mit dem Kohlenstoff des nahestehenden Carbonyls sich unter Wasseraustritt und Ringschluss verbindet, sodass eine Verbindung folgender Art resultirt:



¹⁾ Ein Versuch mit Diazomethan an dem analog unter Anwendung von Aethylsulfat gewonnenen Körper blieb gleichfalls ergebnisslos.

Dass ein derartiger Ring sowohl durch Säuren wie durch Alkalien aufgespalten werden kann, wie das Entstehen von Jodmethyl nach Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und völliger Entfernung des Sauerstoffmethyls und die Bildung von Yohimboasäure durch Einwirkung von Kalilauge voraussetzt, dürfte kaum befremdlich erscheinen.

Ueber die Constitution des Restes C_9H_{12} möchte ich zur Zeit noch keine Vermuthung äussern. Erwähnt sei nur, dass bei verschiedenen Spaltungsversuchen eine leicht flüchtige Base gewonnen wurde, deren Dämpfe den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn röthten, und die sich durch einen fürchterlich penetranten, fäcalartigen Geruch auszeichnet. Mit salpetriger Säure geben ihre Lösungen keine Färbung.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Diazomethan auf Yohimboasäure.

Yohimboasäure löst sich in kaltem Methylalkohol zunächst glatt auf. Lässt man die Lösung aber nur wenige Minuten stehen, so erfolgt Ausscheidung von Krystallen, die bei 296° schmelzen.

Es wurde zu der methylalkoholischen Lösung, ohne die Bildung der Krystalle abzuwarten, kalt gehaltene, mit ätherischer Jodlösung titrirte, ätherische Diazomethanlösung in solcher Menge zugefügt, wie sich für die Einführung einer Methylgruppe in die Molekel $C_{20}H_{26}N_2O_4$ berechnet. (Auch weiterhin gelten die berechneten Mengen immer für diese ursprünglich angenommene Formel der Yohimboasäure.) Nach eintägigem Stehen wurde die Mischung noch 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Es blieb eine krystallinische Substanz ungelöst, die sich als identisch mit der oben erwähnten vom Schmp. 296° erwies. Die davon abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Methylalkohol befreit und der Rückstand aus 50-proc. Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten schied sich eine schmierige Masse ab, daneben einzelne Krystalle, die mechanisch von der Schmiere getrennt und für sich nochmals aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle erwiesen sich ebenso wie solche, die bei weiterem Einengen der ersten Mutterlauge noch anschossen, durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten als Yohimbin. Die Schmiere wurde nochmals durch Umlösen aus 50-procentigem Alkohol gereinigt, dann auf porösem Thon abgesaugt, wobei sie fest wurde. Sie schmolz dann bei etwa 120° (bei anderen Versuchen bis zu 125°). Wurde sie mit verdünntem Ammoniak übergossen, so schied sich, während ein Theil in Lösung ging, eine weisse, flockige Masse ab, die nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich wiederum als Yohimbin erwies. Die ammoniakalische Lösung schied beim Verdunsten des Ammoniaks Krystalle ab, die hierdurch und durch den Schmelzpunkt (269°) als Yohimboasäure charakterisirt wurden. Wurde nur die Hälfte der nach der Titration berechneten Diazomethanlösung angewandt, so waren die Resultate qualitativ die gleichen.

Bei einigen Versuchen wurde mit einem Ueberschuss von Diazomethan gearbeitet. Es war dann sämmtliche Yohimboasäure in Yohimbin verwandelt.

Yohimboasäureanhydrid, $C_{20}H_{24}N_2O_3$.

Die erwähnten Krystalle vom Schmp. 296° entstehen, wie schon im allgemeinen Theil hervorgehoben wurde, auch bei Einwirkung von Aethylalkohol auf Yohimboasäure. Sie sind in den Alkoholen auch in Siedehitze sehr schwer löslich und liessen sich auch aus anderen Mitteln nicht ohne Veränderung umkrystallisiren. Sie wurden daher zur Reinigung mit Methyl- bezw. Aethyl-Alkohol ausgekocht, nach Filtration schnell auf porösem Thon abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Bei längerem Verweilen an der Luft zerfallen die glänzenden Krystalle in ein krystallinisches Pulver. Bei sehr langsamem Erhitzen tritt die Schmelzung schon bei 249° ein. Sauerstoff-Methyl oder Stickstoff-Methyl liess sich nicht nachweisen. Die Analysen ergaben:

- a) Im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknet:
 0.1180 g Sbst.: 0.3016 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.2251 g Sbst.: 0.5760 g CO_2 , 0.1447 g H_2O .
- b) Im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtconstanz getrocknet:
 III. 0.2281 g Sbst.: 0.5817 g CO_2 , 0.1513 g H_2O .
- c) Im Vacuumexsiccator, dann noch bei 80° getrocknet:
 IV. 0.1172 g Sbst.: 0.2975 g CO_2 , 0.0779 g H_2O .

$C_{20}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 70.51,

H 7.11.

Gef. » 69.70, 69.67, 69.55, 69.23, » 6.73, 7.19, 7.42, 7.44.

Danach scheint das im gewöhnlichen Exsiccator getrocknete Product Spuren Methylalkohols zurückgehalten zu haben. Nach vollständiger Entfernung derselben verändert es sich langsam und scheint selbst im Vacuumexsiccator Wasser aufzunehmen. Schneller erfolgt die Veränderung beim Liegen an der Luft, am schnellsten beim Kochen mit Wasser, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung kleinere Kryställchen aus, die bei 269° schmelzen und auch durch die Analyse sich als regenerirte Yohimboasäure erwiesen.

0.1945 g Sbst.: 0.4750 g CO_2 , 0.1361 g H_2O .

$C_{20}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 66.98, H 7.31.

Gef. » 66.60, » 7.83.

Wird das Anhydrid in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung schnell unter Umrühren erwärmt, so scheiden sich Krystalle aus, die zunächst noch nahezu den Schmelzpunkt des Anhydrids zeigen, nach einstündigem Stehen aber in Yohimboasäure übergehen. Diese wird direct erhalten, wenn die ammoniakalische Lösung langsam erwärmt oder das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird.

Das durch Einwirkung von Methylalkohol auf Yohimboasäure gewonnene Anhydrid wurde der Behandlung mit Aethylalkohol und Salzsäure in der früher¹⁾ beschriebenen Weise unterworfen. Aus dem auskrystallisirten Chlorhydrat schied sich durch Ammoniak Yohimbäthylin (Schmp. 189°) ab. Wurde die Esterificirung mit Methylalkohol vorgenommen, so resultirte Yohimbin vom Schmp. 231° (uncorr.), ebenso bei der gleichen Veresterung des mit Hilfe von Aethylalkohol gewonnenen Anhydrids.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Yohimboasäure.
Methyl-yohimboasäure, $C_{21}H_{28}N_2O_4$.

Yohimboasäure wurde mit den berechneten Mengen Dimethylsulfat und *n*-Kalilauge geschüttelt. Nach kurzer Zeit schieden sich farblose Krystalle ab, die leicht aus Wasser umkrystallisirt werden konnten und dann bei 293 – 294° schmolzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Salzsäure oder Essigsäure; in dieser Lösung erzeugt Ammoniak keinen Niederschlag, Natronlauge im Ueberschusse eine Fällung, die sich in reinem Wasser wieder löst; aus der so gewonnenen Lösung, welche offenbar das Natriumsalz in stark dissociirtem Zustande enthält, wird beim Reiben mit einem Glasstabe freie Methyl-yohimboasäure abgeschieden. In verdünntem Ammoniak löst sich diese nur theilweise, in concentrirtem vollständig; sie wird aber auch aus dieser Lösung beim Reiben mit dem Glasstab sofort wieder ausgeschieden. Die Säure enthält kein Methoxyl.

0.17455 g Subst.: 0.4318 g CO_2 , 0.1184 g H_2O .

$C_{21}H_{28}N_2O_4$. Ber. C 67.69, H 7.59.

Gef. » 67.47, » 7.59.

Aus den ammoniakalischen Mutterlaugen krystallisirt beim Einengen häufig Yohimboasäure aus neben einem in grossen Krystallen sich ausscheidenden Körper vom Schmp. 254°, der nach seinem ganzen Verhalten eine Verbindung von Yohimboasäure und Methyl-yohimboasäure zu sein scheint, bisher aber nicht näher untersucht wurde.

In die alkoholische Lösung der Methyl-yohimboasäure wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Es trat nach mehrtägigem Stehen und auch nach Verjagung der überschüssigen Salzsäure keine Ausscheidung ein. Beim Eindampfen der Lösung hinterblieb eine schmierige Substanz, die mit Ammoniak keine Fällung gab und nach Zusatz von Natronlauge die Methyl-yohimboasäure unverändert auskrystallisiren liess.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1763 [1904].

Einwirkung von Diäthylsulfat auf Yohimboasäure

führt zu einem Körper, der sich ganz analog dem vorigen verhält, aber schon bei 250° schmilzt. Er kann ohne nähere Untersuchung als Aethyl-yohimboasäure, $C_{22}H_{30}N_2O_4$, angesprochen werden. Weder durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure, noch mit Diazomethan in methylalkoholischer Lösung konnte eine weitere Alkylierung erzielt werden, es wurde vielmehr die Verbindung unverändert wiedergewonnen.

Einwirkung von Jodmethyl auf Yohimboasäure.

Yohimboasäure wurde mit Jodmethyl und Natronlauge in den berechneten Mengen 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde das Gemisch mit Essigsäure versetzt. Es entstand eine schmierige Fällung, die nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgezogen wurde. Allmählich ging fast alles in Lösung, bei deren Einengen im Vacuum (zuweilen neben bei 98—99° schmelzenden, nadelförmigen Krystallen einer jodhaltigen Substanz) Blättchen auskrystallisirten. Diese schmolzen nach Umkrystallisiren aus Wasser bei 293° und erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch mit der durch Dimethylsulfat gewonnenen Methyl-yohimboasäure.

Die Ausbeuten an Methyl-yohimboasäure sind bei beiden Verfahren recht schlecht; man erhält höchstens $\frac{1}{3}$ der angewandten Yohimboasäure in Form der methylirten Säure krystallisirt, während der Rest nur in Form von Schmier zu gewinnen ist, die durch kein Mittel in guten, einheitlichen Zustand gebracht werden konnten. Alle Versuche, die Ausbeute durch Anwendung von überschüssigem Methylirungsmittel oder durch Anwendung höherer Temperatur (im Einschlussrohr) zu erhöhen, schlugen fehl. Bei der Einwirkung von Diäthylsulfat ist die Ausbeute noch schlechter.

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Yohimboasäure in Eisessig.

0.2902 g Subst.: 20.832 g Eisessig: Erniedrigung 0.389^o.

0.3040 » : 20.832 » » : Erniedrigung 0.400^o.

Mol.-Gew. $C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. 179.14. Gef. 145—147.

II. Yohimbin in Eisessig.

0.2130 g Subst.: 20.832 g Eisessig: Erniedrigung 0.113^o.

0.5092 » : 20.832 » » : Erniedrigung 0.261^o.

Mol.-Gew. $C_{22}H_{28}N_2O_3$. Ber. 368.3. Gef. 366—376.

Bei jeder Bestimmung wurden vor und nach Zufügung der Substanz mehrere Ablesungen am Beckmann'schen Thermometer mit willkürlicher

Scala vorgenommen und das Mittel dieser Ablesungen, die untereinander nur geringe Schwankungen zeigten, in Rechnung gestellt.

Der sorgfältig gereinigtes Eisessig (spec. Gew. 1.0416) wurde bei constanter Temperatur gehalten und jedesmal zu 20 ccm möglichst genau abgemessen.

Berlin. Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

502. Friedrich Auerbach: Zur Kenntniss des Formaldehyds und der Formiatbildung.

(Eingegangen am 1. August 1905.)

Unter dem gleichen Titel veröffentlichten Hans und Astrid Euler in Heft 11 dieser Berichte¹⁾ eine interessante Abhandlung, in welcher sie unter anderem nachweisen, dass Formaldehyd eine schwache Säure ist. Sie folgern dies aus Bestimmungen des Gefrierpunktes, der elektrischen Leitfähigkeit und des Verseifungsvermögens an gemischten Lösungen von Formaldehyd und Natriumhydroxyd. Leider haben die Verfasser keine reinen Formaldehydlösungen benutzt, sondern solche, die aus käuflichen 40-proc. Lösungen durch Neutralisation und Destillation gewonnen waren. Sie übersahen dabei wohl den starken Methylalkohol-Gehalt dieser käuflichen Präparate (8—20 pCt.), der bei dem angewandten Reinigungsverfahren — vorausgesetzt, dass nicht eine langwierige Fractionirung vorgenommen wird — nicht entfernt, sondern unter Umständen sogar noch angereichert wird. Die Herstellung methylalkoholfreier Formaldehydlösungen ist mehrfach beschrieben worden (vergl. u. a. meine »Studien über Formaldehyd. I. Mittheilung. Formaldehyd in wässriger Lösung.«²⁾

Ferner haben die Verfasser in der irrigen Annahme, dass keine der bekannten Analysenmethoden für Formaldehyd ganz zuverlässige Resultate giebt, auf eine Analyse ihrer Lösungen verzichtet und den Formaldehydgehalt aus dem Gefrierpunkt berechnet. Ganz abgesehen von der auch bei 7-proc. Lösungen schon merklichen Polymerisation des Formaldehyds, muss dieses Verfahren durch Vernachlässigung des Methylalkoholgehalts zu falschen Resultaten führen. In der That besitzen wir aber mehrere Methoden zur Analyse von Formaldehydlösungen von völlig ausreichender Genauigkeit³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 38, 2551 [1905].

²⁾ Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte 22, 584 [1905]; separat bei Julius Springer, Berlin 1905.

³⁾ Vergl. besonders W. Fresenius und L. Grünhut, Zeitschr. für analyt. Chem. 44, 13 [1905], sowie Auerbach, loc. cit., 588—593.