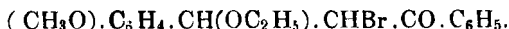


0.1224 g Sbst.: 0.2662 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O. — 0.1473 g Sbst.: 0.3204 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O.

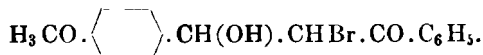
C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 59.50, H 5.23.  
Gef. » 59.31, 59.33, » 5.31, 5.36.

Der Verbindung kommt folgende Formel zu:



Einwirkung von wässrigem Aceton.

Das Dibromid wird in Aceton aufgelöst, mit etwas Wasser versetzt und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Nach kurzer Zeit scheidet sich aus der wässrig-acetonigen Lösung ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen wird. Der beim Verdunsten der getrockneten Aetherlösung verbleibende Rückstand wird nach einiger Zeit fest, was durch Befeuchten mit Ligroin befördert werden kann. Aus Ligroin umkristallisirt, erhält man lange, strahlige angeordnete, farblose Nadeln vom Schmp. 78°. Die Analyse hat gezeigt, dass sich die Verbindung vom Dibromid durch Ersatz eines Bromatoms durch Hydroxyl ableitet:



0.129 g Sbst.: 0.2708 g CO<sub>2</sub>, 0.0588 g H<sub>2</sub>O. — 0.1914 g Sbst.: 0,1086 g Ag Br.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 57.31, H 4.48, Br 23.90.  
Gef. » 57.21, » 5.10, » 24.14.

Zürich, Universitätslaboratorium, Dec. 1905.

## 6. Hans und Astrid Euler:

### Nachtrag zu unserer Mittheilung über Formaldehyd und Formiatbildung.

(Eingegangen am 11. December 1905.)

Im Verlauf unserer Untersuchung über Kohlenstoffassimilation und Zuckerbildung<sup>1)</sup> schien es uns wünschenswerth, die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen Formaldehyd durch Basen in Formiate übergeführt wird. Beim Studium dieser Reaction wurde es wahrscheinlich, dass die Formiate durch Vermittelung der Salze des Formaldehyds gebildet werden. Dieser Schluss wurde durch directe Mes-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2551 [1905].

sungen der Salzbildung bezw. der Hydrolyse des Natriumformaldehydsalzes (Natriumformolates) geprüft.

Nach den vorläufig mitgetheilten Versuchen wurde die Stärke (Dissociationsconstante) des Formaldehyds als Säure zu  $1 \cdot 10^{-14}$  angegeben.

Damit war unser, aus dem Verlauf der Formiatbildung gezogener Schluss bestätigt.

In Heft 12 des Jahrgangs 38 dieser Berichte (S. 2733) glaubt nun Hr. Auerbach, uns auf die Mängel unserer Untersuchung aufmerksam machen zu müssen, und giebt an, dass diese »zwar nur die quantitativen Ergebnisse der Euler'schen Untersuchungen beeinflussen, während sich die Resultate qualitativ bestätigen«.

Die folgenden Angaben zeigen, in wie weit diese Behauptung berechtigt ist.

Wie deutlich aus dem Gang unserer Arbeiten und besonders aus der Formulirung unserer Ergebnisse hervorgeht, kam es uns darauf an, nachdem wir die Salzbildung des Formaldehyds constatirt hatten, die Grössenordnung der Dissociationsconstanten der Formaldehydsalze kennen zu lernen. Wir haben deshalb auf die Herstellung ganz methylalkoholfreier Formaldehydlösungen kein Gewicht gelegt; denn dass der Gehalt unserer Lösungen an Methylalkohol unsere Resultate nicht wesentlich beeinflussen konnte, ergab sich aus der Analyse unserer Lösungen nach Legler, dessen Methode in Rücksicht auf die rasche Ausführbarkeit gewählt wurde. Die Darstellungsmethode reiner methylalkoholfreier Formaldehydlösungen ist ja seit langer Zeit durch die auch von uns erwähnten Untersuchungen von Tollens bekannt. Aus diesen geht hervor, wie durch Auflösen von Trioxymethylen, das aus Formollösungen bereitet wird, reine Formaldehydlösungen hergestellt werden können. Derartige Lösungen haben wir auch zu unseren Verseifungsversuchen benutzt.

Seit Ausführung unserer Messungen (Sommer 1904) haben W. Fresenius und L. Grünhut<sup>1)</sup> die Analysenmethoden für Formaldehyd kritisch geprüft und die Genauigkeit der Romijn'schen jodometrischen Methode gezeigt. Die zu den folgenden Versuchen angewandten Lösungen sind nach der Romijn'schen Methode analysirt. Die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen und die chemisch-analytische Methode ergaben jetzt Concentrationswerthe, welche innerhalb 1 pCt. übereinstimmten. Es wurde mit den Mittelwerthen der beiden Bestimmungen gerechnet.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 44, 13 [1905].

Mischung gleicher Raumtheile	Gefrierpunktserniedrigung	
I		
0.65 n. CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_1$	= 0.60
0.66-n. NaOH + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_2$	= 1.17
	$\Delta_1 + \Delta_2$	= 1.77
0.65-n. CH <sub>2</sub> O + 0.66-n. NaOH .	$\Delta_3$	= 1.40
	$\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3$	= 0.37
II.		
1.00-n. CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_1$	= 0.93
0.99-n. NaOH + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_2$	= 1.71
	$\Delta_1 + \Delta_2$	= 2.64
1.00-n. CH <sub>2</sub> O + 0.99 n. NaOH .	$\Delta_3$	= 2.02
	$\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3$	= 0.62
III.		
0.64-n. CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_1$	= 0.59
1.00-n. NaOH + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_2$	= 1.72
	$\Delta_1 + \Delta_2$	= 2.31
0.64-n. CH <sub>2</sub> O + 1.00-n. NaOH .	$\Delta_3$	= 1.87
	$\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3$	= 0.44
IV.		
0.64-n. CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_1$	= 0.59
0.50-n. NaOH + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_2$	= 0.88
	$\Delta_1 + \Delta_2$	= 1.47
0.64-n. CH <sub>2</sub> O + 0.50-n. NaOH .	$\Delta_3$	= 1.17
	$\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3$	= 0.30
V.		
0.50-n. CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_1$	= 0.47
0.50-n. NaOH + H <sub>2</sub> O . . . . .	$\Delta_2$	= 0.47
	$\Delta_1 + \Delta_2$	= 1.34
0.50-n. CH <sub>2</sub> O + 0.50-n. NaOH .	$\Delta_3$	= 1.10
	$\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3$	= 0.25

Berechnet man aus diesen Versuchsergebnissen<sup>1)</sup> die Dissoziationsconstante des Formaldehyds nach dem Massenwirkungsgesetz, so ergibt sich der Werth  $1.4 \cdot 10^{-14}$  bei 0°.

In Bezug auf Hrn. Auerbach's Kritik citiren wir wörtlich aus unserer vorhergehenden Mittheilung:

»Die mitgetheilten Messungen lassen sich also folgendermassen zusammenfassen: Der Formaldehyd ist eine schwache Säure, welche mit starken Basen Salze bildet; eine 1-normale Lösung des Formaldehyd-

<sup>1)</sup> Was die molekular-theoretische Deutung derselben betrifft, so dürfte niemand daran zweifeln, dass die beiden, von Hrn. Auerbach aufgeführten Formeln wesentlich identisch sind.

mononatriumsalzes enthält ungefähr die Hälfte des Salzes als solches, während die Hälfte in freie Base und freien Formaldehyd gespalten ist. In verdünnter Lösung lässt sich das Formaldehydsalz als binärer Elektrolyt behandeln; die Stärke (Dissociationsconstante) des Formaldehyds als Säure beträgt<sup>1)</sup> rund  $1 \cdot 10^{-14}$  bei 0°.

Gewiss können bei Aufwand von genügend Zeit und Arbeit die Versuchsergebnisse mit noch einer weiteren Decimale angegeben werden. Wenn diese Aufgabe Hrn. Auerbach genügend interessant erscheint, wollen wir ihm dieselbe gern überlassen, ebenso wie die von ihm erwähnte Messung der Wanderungsgeschwindigkeit des complexen Methylenglykolid-Ions<sup>2)</sup>.

In Verfolgung unseres Arbeitsplanes haben wir einstweilen die Condensation des Formaldehyds untersucht und theilen zunächst unsere Resultate über den Verlauf und die Endproducte der Zuckerbildung mit.

#### 7. Hans und Astrid Euler: Zur Kenntniss der Zuckerbildung aus Formaldehyd.

(Eingeg. am 11. December 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Basen wirken bekanntlich auf Formaldehyd theils formiatbildend, theils condensirend. Die Formiatbildung haben wir früher<sup>3)</sup> quantitativ untersucht; dabei hat sich als Resultat unserer Messungen ergeben, dass zwar die gelösten Basen ein spezifisches Formiatbildungsvermögen besitzen, dass aber das Vermögen der verschiedenen Basen, Formaldehyd zu Zucker zu condensiren, mit der Geschwindigkeit der Formiatbildung nicht in directem Zusammenhang steht.

Wir haben jetzt die Arbeit mit besonderer Rücksicht auf die Zuckercondensation weiter verfolgt und zu diesem Zweck die allgemeinen Concentrationsbedingungen und Grenzen für die Bildung von

<sup>1)</sup> Für die Discussion hinsichtlich der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes dürfte hier nicht der Platz sein. Eine leicht auszuführende Ueberschlagsrechnung zeigt, dass die Unsicherheit, welche sich aus den bei der Berechnung einzuführenden Voraussetzungen ergibt, die durch die Versuchsfehler veranlasste erheblich übersteigt.

<sup>2)</sup> Auf unsere Verseifungsversuche sowie auf die amphotere Natur des Formaldehyds und anderer Aldehyde werden wir bald zurückkommen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 88, 2551 [1905].