

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 beträgt¹⁾ 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-Ions²⁾.

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 früher³⁾ 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

¹⁾ 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.

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

³⁾ Diese Berichte 88, 2551 [1905].

Zucker untersucht. Mit Ausnahme von vereinzelt Angaben¹⁾ sind nämlich Letztere noch unbekannt.

Nachdem wir die Versuche Loew's wiederholt und bestätigt hatten, wurde im Anschluss an sie geprüft, wie sich 4-procentige (1.33-n.) Formaldehydlösung bei 100° gegen Kalk verhält. Es stellte sich heraus, dass unter diesen Verhältnissen Kalk in Mengen, welche 0.04-n. bis 0.14-n. Lösungen entsprechen, ebensowenig wie der schlecht condensirende Baryt in eben denselben Concentrationen eine nachweisbare Zuckerbildung hervorruft; unter diesen Bedingungen führten nämlich Kalk und Baryt diejenige Menge Formaldehyd, welche überhaupt in Reaction tritt, ausschliesslich in Formiat und Methylalkohol über. Dagegen tritt bei Ueberschuss von Kalk in 4-procentiger Formaldehydlösung Condensation in wenigen Minuten ein, entsprechend dem Verhalten dieser Mischung in der Kälte.

Vorversuche²⁾, bei 100° oder bei den Siedetemperaturen der Lösungen angestellt, gaben zuerst das Resultat, dass in 3.6-procentiger (1.2-n.) Formaldehydlösung keine nachweisbare Zuckermenge gebildet wird durch Kochen mit

Baryt in 0.007—0.06-n. Lösung,
 Kalk in 0.007—2.12- » »
 Natron in 0.025- » »
 Zinkhydroxyd, Zinkhydroxyd + 0.01-n. Natronlauge,
 Ferrihydroxyd, Ferrihydroxyd + 2.02-n. »
 Soda und Lithiumcarbonat in 0.1-n. Natronlauge.

¹⁾ O. Loew fand, dass 3.5—4-procentige, mit Kalk gesättigte Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 5—6 Tagen unter gleichzeitiger Formiatbildung bis zum Verschwinden des Formaldehyds verzuckert wird. Bei zu geringer Kalkconcentration kann die Condensation ausbleiben, bei erhöhter Formaldehydconcentration geht ungünstig viel des Aldehyds in Formiat über. Loew zeigte ferner, dass gesättigtes Kalkwasser bei 100° in 1-procentiger Formaldehydlösung beträchtliche Condensation bewirkt, während Barytwasser in derselben Verdünnung nur wenig Zucker bildet. Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein fanden dann im mit Kalk frisch gefällten Bleihydroxyd ein dem früher bekannten sehr überlegenes Condensationsmittel. Von demselben wird nämlich eine 4-procentige Formaldehydlösung bei 100° im Verlauf von 1½ Stunden unter geringer Bleiformiatbildung vollständig verzuckert. Mit Ammoniak gefälltes Bleihydroxyd, sowie andere untersuchte Basen zeigten nicht diese kräftige Wirkung.

²⁾ Betr. der Versuchsanordnung und der analytischen Methoden siehe Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 2, Nr. 10 [1905].

Die löslichen Basen und Carbonate werden in Formiate übergeführt. Das Zinkhydroxyd wird durch Formaldehyd langsam aufgelöst (es lösten sich etwa 1.5 g im L der 1.2-n. Lösung während des 14-stündigen Kochens); die Lösung enthält Zinkformiat. Das Ferrihydroxyd wird höchstens spurenweise angegriffen.

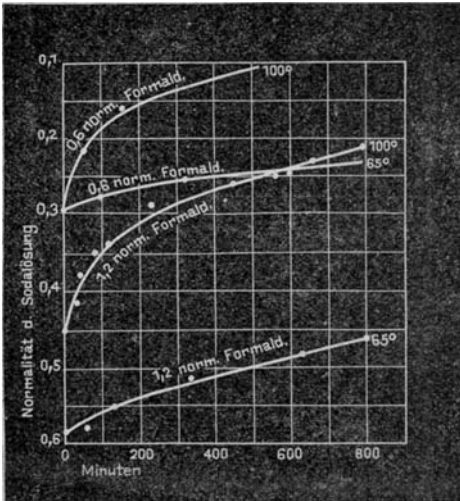
Während eine 0.9-procentige (0.3-n.) Formaldehydlösung durch 0.02-n. Kalk oder Baryt mehr resp. weniger verzuckert wird (Loew), giebt diese Lösung mit 0.01-n. Natron keine nachweisbare Zuckermenge. Dagegen bewirkt 0.01-n. Natronlange in 0.15-n. Formaldehydlösung relativ bedeutende Condensation.

Es war hierdurch vor auszusehen, dass es bei geeignet gewählter Concentration des Aldehyds gelingen würde, Formaldehyd durch jede gelöste Base zu Zucker zu condensiren; es braucht nämlich für schlecht condensirende Basen die Concentration der Formaldehydlösung im Verhältniss zur Concentration der Basen nur hinreichend klein zu sein. Das Gebiet der geeignetsten Basenconcentrationen wird dadurch bestimmt, dass einerseits zu geringe Mengen der Basen zur Sättigung der Ameisensäure verbraucht werden, ehe es überhaupt zu einer Verzuckerung kommt; andererseits führen grosse Mengen der Basen einen ungünstig grossen Antheil des Formaldehyds in Formiat über.

Für das Studium der Condensation durch Natron ist die Anwendung von Soda¹⁾ besonders empfehlenswerth, weil dieses Salz dauernd eine geringe Concentration der freien Base aufrecht hält, welche aus der leicht bestimmbar Concentration des Carbonats berechnet werden kann. Bei Anwendung von Soda ist es also möglich, die Concentrationsänderungen der Base während der gesammten Reaction zu verfolgen.

Einwirkung von Soda auf Formaldehyd. Die Curven in der Tafel auf S. 42 zeigen die Geschwindigkeiten, mit welchen Soda unter verschiedenen Bedingungen durch Formaldehyd verbraucht wird. Man sieht, wie das erste Drittel des Sodagehaltes rasch verbraucht wird, während im weiteren Verlauf der Sodagehalt nur langsam sinkt, bis Zuckerbildung eintritt (in der obersten Curve). Dies trifft auch zu, wenn der Totalsodagehalt nicht zur Neutralisation des Formaldehyds hinreicht.

¹⁾ Soda als Condensationsmittel scheint früher nicht geprüft worden zu sein. Loew erwähnt nur allgemein, dass alkalisch reagirende Salze wie Kalium-Sulfit und -Carbonat, condensiren können.



1,2-n. Formaldehyd.

Zeit Min.	Normalität der Sodalösung	
	65°	80°
0	0.085	0.086
50	0.069	0.054
100	0.062	0.047
200	0.055	0.041
400	0.048	0.033
800	0.044	—

So würde z. B. der Gehalt der 0.085-n. Sodalösung nur zur Umwandlung von 0.17-n. Formaldehyd in Formiat und Methylalkohol hinreichen.

Wann und unter welchen Bedingungen die Zuckerbildung beobachtet wird, geht aus folgender Tabelle hervor.

Formiatbildung vor eintretender Zuckerbildung.

Anfangskonzentrationen der Lösungen		Concentrationen beim Eintritt der Zuckerbildung		Vor d. Verzuckerung verbraucht. Formaldehyd in pCt.
Formaldehyd norm.	Soda norm.	Formaldehyd norm.	Soda norm.	
2.1	3.2	0.50	2.4	76
1.2	0.6	0.40	0.20	67
0.6	0.3	0.26	0.13	57
0.45	1.1	0.19	0.97	58
0.45	0.22	0.27	0.13	40
0.30	0.90	0.18	0.84	40
0.30	0.72	0.18	0.66	40
0.30	0.12	0.20	0.07	33
0.15	0.36	0.09	0.33	40

Die Concentrationen in der zweiten Columnne sind unter der Annahme berechnet, dass das Verschwinden von einem Aequivalent Soda dem Umsatz zweier Aequivalente Formaldehyd unter Formiatbildung entspricht.

Aus den in der letzten Tabelle zusammengestellten Daten sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Die Concentration des Formaldehyds beim Eintritt der Verzuckerung ist von den Anfangskonzentrationen des

Formaldehyds und der Soda direct abhängig, indem Zuckerbildung immer erst nach Umsatz einer gewissen Menge Formaldehyd in Formiat und Methylalkohol beobachtet werden kann.

2. Die absolute Concentration des Formaldehyds am Punkt, wo die Zuckerbildung zuerst beobachtet werden kann, wächst mit der Anfangsconcentration, und zwar in concentrirten Lösungen viel langsamer, als diese, aber in grösseren Verdünnungen (von 0.3-n. an) mit angenäherter Proportionalität.

3. Am geeignetsten für die Condensation ist eine Sodaconcentration von etwas weniger als der Hälfte der Aldehydconcentration. Eine Steigerung der Sodamenge bei unveränderter Formaldehydconcentration begünstigt die Formiatbildung besonders merkbar in concentrirten Lösungen.

Diese Ergebnisse legten die Annahme nahe, dass Zuckercondensation aus Formaldehyd erst dann möglich sei, wenn die Formiatconcentration einen gewissen Betrag erreicht hat. Wäre dies der Fall, so müsste auch unter sonst gleichen Umständen in Versuchen, wo Formiat von Anfang an zugesetzt wird, der Zucker früher auftreten:

Einfluss der Formiatconcentration der Lösung auf die Zuckerbildung.

Anfangsconcentrationen			Concentrationen beim Eintritt der Zuckerbildung	
Formiat norm.	Formaldehyd norm.	Soda norm.	Formaldehyd norm.	Soda norm.
0	0.30	0.148	0.21	0.102
0.4	0.30	0.148	0.21	0.102
0.8	0.30	0.148	0.21	0.102

Wie ersichtlich, sind also Formiatzusätze ohne jeden Einfluss auf den Eintritt der Zuckerbildung.

Die Alkalinität der Sodalösungen ist hinreichend gross, um den gebildeten Zucker schnell zu zerstören und die quantitative Verfolgung der Zuckerbildung unmöglich zu machen. Diese bei allen Basen auftretende Störung wird vermieden, wenn man an Stelle derselben Calciumcarbonat anwendet. Die Reaction verläuft zwar langsam, aber in der stets neutral reagirenden Lösung hält sich der gebildete Zucker auch in der Hitze bedeutend länger.

Bei Anwendung von Calciumcarbonat als Condensationsmittel nimmt die Reaction folgenden Verlauf¹⁾:

Verbrauchter Formaldehyd in Gramm-Mol./Liter	0	0.20	0.56	0.63	0.67
nach Stunden	0	10	13	14	Endwerth

Während also in der ersten Hälfte der Reactionszeit der Formaldehyd ausserordentlich langsam verbraucht wird, wächst in der zweiten Hälfte der Reactionszeit der Formaldehydverbrauch sehr schnell.

Es ist also zu schliessen, dass die Condensation des Formaldehyds zu Zucker in mehreren Einzelreactionen vor sich geht²⁾.

Wirklich konnten wir nachweisen, dass bei der Zuckercondensation aus Formaldehyd zunächst Glykolaldehyd gebildet wird.

Dieser Körper konnte in Form seines Hydrazones und Osazonen (siehe folgende Mittheilung) isolirt werden, wenn der Condensationsversuch bald nach Beginn der Verzuckerung abgebrochen wurde.

Ferner wurde eine Condensation bei der Siedetemperatur in folgender Weise quantitativ verfolgt:

	Anfang	10 Stdn.	13 Stdn.	14 Stdn.
Formaldehyd ³⁾	0.67	0.47	0.11	0
Ameisensäure + Methylalkohol	0	0.04	0.06	0.065
Leicht reducirende Zucker (Glykolaldehyd)	0	0.024	0.07	0.07
Summe Gramm-Mol. Formaldehyd	0.67	0.534	0.24	0.135
Differenz; höhere Zucker (Pentosen)	0	0.136	0.43	0.535

¹⁾ Die Reactionszeit bei Anwendung von Calciumcarbonat wird durch Zusatz von 0.2 Gramm-Mol./Liter Methylalkohol nicht wesentlich beeinflusst; der gebildete Methylalkohol wirkt also nicht katalysirend. Da die Reactionscurven darauf hindeuten, dass im Verlauf der Reaction ein Katalysator gebildet wird, so wurde auch der Einfluss des Methylals untersucht, welcher als Katalysator zunächst in Betracht kam. Ein Zusatz von 2 g Methylal zu 1 Liter Formaldehydlösung erwies sich indessen als unwirksam.

²⁾ E. Fischer hat auf die Möglichkeit hingewiesen, dass bei der Assimilation des Kohlenstoffs in grünen Pflanzen Glykolaldehyd und Glycerinaldehyd auftreten können (diese Berichte 23, 2238 [1890]).

³⁾ Der Formaldehyd wurde nach der Ammoniakmethode bestimmt, die Ameisensäure (= Methylalkohol) aus der gelösten Calciummenge und die als leicht reducirende Zucker bezeichneten Producte durch Behandlung mit Fehling'scher Lösung (Brown, Morris) während 12 Minuten bei 45°.

Die Resultate sind sämmtlich auf die entsprechende Anzahl Gramm-Mol./Liter Formaldehyd umgerechnet.

Wie ersichtlich, differirt die in den drei unteren Rubriken wiedergefundene Menge Formaldehyd mit fortschreitender Zeit mehr und mehr von der ursprünglichen, was nicht anders gedeutet werden kann, als dass unter Vermittelung der leicht reducirenden Zwischenproducte (Glykose und event. Triosen) höhere, unter den gewählten¹⁾ analytischen Bedingungen nicht reducirende Zucker (Pentosen) gebildet werden.

Für die weitere Klarlegung des Reactionsmechanismus musste die Natur der Condensationsproducte genauer ermittelt werden, und zwar unter möglichstem Ausschluss von secundären Wirkungen. Hierzu war die Loew'sche Condensation mit Kalk wenig geeignet. Einerseits haben Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein gezeigt, dass Kalk Umlagerungen in der Zuckergruppe hervorruft, andererseits wird der gebildete Zucker durch Kalk schnell zerstört; demgemäss enthält auch die Loew'sche Formose vermuthlich nicht nur die primären Condensationsproducte. Dagegen darf man erwarten, dass die Condensation mit Calciumcarbonat, welche in praktisch neutraler Lösung verläuft, zu möglichst einheitlichen Producten führt.

8. Hans und Astrid Euler:

Ueber die Bildung von *i*-Arabinoketose aus Formaldehyd.

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

Wie E. Fischer¹⁾ festgestellt hat, ist die »Formose«, welche Loew durch Condensation des Formaldehyds mit Kalk dargestellt hat, ein Gemisch aus wenigstens drei, wahrscheinlich mehr Zuckerarten. Identificirt ist von diesen nur ein Product, nämlich α -Acrose, identisch mit *i*-Fructose. Auf die Anwesenheit einer Pentose war aus Fischer's Analysen der Osazone (l. c.) zu schliessen. Auch Loew²⁾ hatte aus der Furfurolreaction auf Beziehungen zu einer Pentose geschlossen. Neuberg³⁾ konnte später mit Hilfe seiner Methylphenylhydrazinreaction zeigen, dass in der mit Kalk gewonnenen Formose eine Ketopentose enthalten ist, deren Methylphenylosazon bei 137° schmilzt. Dieser Körper weicht von den früher beschriebenen inactiven Methylphenylosazonen bekannter Constitution erheblich ab

¹⁾ Diese Berichte 21, 988 [1888] und 22, 359 [1889].

²⁾ Chem.-Zeitung 21, 243 [1897]. ³⁾ Diese Berichte 35, 2632 [1902].