

19. C. Mannich: Über die Polymerisation des Formaldehyds durch Alkalien.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Labor. der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1918.)

Das Verhalten von Formaldehyd gegenüber Alkalien ist öfters untersucht worden. Man weiß durch Arbeiten von Butlerow, Tollens, Löw, E. Fischer und H. und A. Euler, daß entweder die Reaktion von Cannizzaro eintritt, die zur Bildung von Ameisensäure und Methylalkohol führt, oder daß Aldol Kondensation erfolgt, wobei »Formose« entsteht, ein Gemisch von Zuckerarten (Glykolaldehyd, Dioxy-aceton, Pentose, Hexose). Im Folgenden soll gezeigt werden, daß noch ein anderer Reaktionsverlauf möglich ist, nämlich die Bildung eines polymeren Formaldehyds. Dieses Reaktionsprodukt scheidet sich als krystallinische weiße Masse in mehr oder weniger großer Menge ab, wenn man auf Formaldehydlösungen von etwa 30 % bei gewöhnlicher Temperatur Alkalien in mäßiger Konzentration einwirken läßt, z. B. 1—4 % kalziierte Soda, 0.3 % Natriumhydroxyd, 0.3 % Calciumoxyd. Bei Verwendung der officinellen Formaldehydlösung, die neben 35 ⁶/₁₀ Formaldehyd gegen 15 % Methylalkohol enthält, ist die Ausbeute an Polyoxymethylen nur mäßig. Sie wird sehr viel besser, wenn man methylalkohol-freie bzw. methylalkohol-arme Formaldehydlösungen benutzt, wie sie mit einem Gehalt von 30 % CH₂O seit einiger Zeit im Handel sind. Setzt man derartigen methylalkohol-freien Formaldehydlösungen 10 % Alkohol zu, so wird dadurch die Bildung von Polyoxymethylen erheblich vermindert. Gegenwart von Alkohol oder Methylalkohol schädigt mithin den Polymerisationsvorgang, denn um eine lösende Wirkung der Alkohole kann es sich nicht handeln.

Es wurden folgende 5 Versuche angesetzt: In je 100 g fast methylalkohol-freier 30-proz. Formaldehydlösung wurden aufgelöst: 1) 1 g getrocknetes Natriumcarbonat; 2) 2 g getrocknetes Natriumcarbonat; 3) 4 g getrocknetes Natriumcarbonat; 4) 0.3 g Natriumhydroxyd; 5) 0.3 g Calciumoxyd. Bereits am nächsten Tage hatten sich in allen Fällen weiße, harte, krystallinische Massen abgeschieden. Bei weiterem Stehen nahm die Menge der Abscheidungen erheblich zu. Die Ansätze mit Natriumhydroxyd und Calciumoxyd wurden nach mehreren Wochen neutral, die mit Soda blieben dauernd alkalisch. Nach 4 Monaten waren alle Versuche vollständig farblos und rochen noch stark nach Formaldehyd. Am reichlichsten war die Ausscheidung im Versuch mit 4 % Soda, am geringsten in dem mit 1 % Soda;

die andern drei Versuche unterschieden sich nicht erheblich. Unter dem Mikroskop erwiesen sich die Ausscheidungen als deutlich kristallinisch. Meist erblickt man Rosetten, aus zusammengewachsenen Prismen bestehend; gut ausgebildete Einzelkristalle sind selten.

Der unter Verwendung von 4 % trockener Soda angestellte Versuch wurde nach 4 Monaten aufgearbeitet. Das schneeweiße, harte Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Seine Menge betrug 12.8 g, = 43 % der Theorie. Die Substanz roch schwach nach Formaldehyd und nahm beim Liegen an der Luft langsam an Gewicht ab. Beim Erhitzen verflüchtigte sie sich restlos, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von Formaldehyd-Dämpfen. Im zugeschmolzenen Capillarröhrchen schmolz sie gegen 175°. In Wasser löste sie sich in der Kälte kaum, bei kurzem Kochen reichlich und vollständig zu einer nach Formaldehyd riechenden Flüssigkeit auf. In konzentrierter Natriumsulfitlösung ging sie in der Kälte leicht in Lösung unter Bildung von formaldehydschwefligsaurem Salz und Natriumhydroxyd. Die Substanz konnte daher nach dem Verfahren von Seyewetz und Gibella¹⁾ analysiert werden, indem man das bei der Lösung in Natriumsulfit entstehende Natriumhydroxyd titrierte. Es wurde gefunden:

0.5422 g Subst. verbrauchten 18.03 ccm *n*-HCl = 99.8 % CH₂O.—
0.5302 g Subst. verbrauchten 17.53 ccm *n*-HCl = 99.3 % CH₂O.— 0.5160 g
Subst. verbrauchten 17.2 ccm *n*-HCl = 100.1 % CH₂O.

Aus der Analyse und den Eigenschaften folgt, daß die Substanz ein polymerer Formaldehyd ist.

Die bisher bekannten festen Polymeren des Formaldehyds, die durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Formaldehydlösungen entstehen, sind von Auerbach und Barschall²⁾ eingehend untersucht worden. Diese Autoren unterscheiden 4 verschiedene Polyoxymethylene, von denen die α - und β -Modifikation in Natriumsulfit löslich, die γ - und δ -Form darin unlöslich sind. Die α - und β -Modifikation sind durch die Krystallform unterschieden, sowie durch das Verhalten beim Kochen mit Wasser: nur das α -Polyoxymethylen geht in kochendem Wasser leicht in Lösung. Das bei der Einwirkung von Alkalien auf konzentrierte Formaldehydlösungen sich ausscheidende Polymerisationsprodukt ist nun dem α -Polyoxymethylen von Auerbach und Barschall in jeder Hinsicht so ähnlich, daß an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln ist.

¹⁾ Bl. [3] 31, 691 [1904].

²⁾ Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 27, 183 [1908].

Die Einwirkung von Alkalien auf Formaldehydlösung läßt sich mithin derart leiten, daß hauptsächlich ein Polymerisationsprodukt, das α -Polyoxymethylen, entsteht.

Bei der Ausführung dieser Versuche bin ich von Hrn. stud. Bauroth bestens unterstützt worden.

20. A. Windaus und O. Dalmer: Zur Kenntnis der Ring-systeme im Cholesterin. (26. Mitteilung über Cholesterin.)

[Aus dem Allgem. Chem. Univ. Laboratorium Göttingen.]

(Eingegangen am 4. November 1918.)

In der 25. Mitteilung über Cholesterin¹⁾ ist nachgewiesen, daß im Molekül des Cholesterins (I.) zwei aneinander gelagerte Ringe (1 und 2) vorhanden sind. Über die Gliederzahl dieser Ringe liegen beweiskräftige Untersuchungen noch nicht vor. Wir haben uns darum bemüht, diese Frage auf folgendem Wege zu lösen: Es gelingt leicht Ring 2 durch Hydrierung an der Doppelbindung vor der Oxydation zu schützen und dann Ring 1 aufzuspalten; ebenso kann auch Ring 1 nach Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff vor der Oxydation geschützt und dann Ring 2 aufgespalten werden. In beiden Fällen entstehen gut charakterisierbare Dicarbonsäuren, in denen sich die gegenseitige Stellung der beiden Carboxylgruppen mit großer Wahrscheinlichkeit ermitteln läßt, und hieraus kann dann ein Aufschluß über die Zahl der Ringglieder in den ursprünglich vorhandenen Ringen gewonnen werden.

Um die Stellung der Carboxylgruppen festzustellen, haben wir die Methode von Blanc²⁾ verwendet, die auf dem verschiedenen Verhalten gesättigter Dicarbonsäuren gegenüber Essigsäure-anhydrid beruht. Werden 1.4- oder 1.5-Dicarbonsäuren mit Essigsäure-anhydrid auf 215—240° erhitzt, so geben sie die entsprechenden inneren Anhydride; 1.6- oder 1.7-Dicarbonsäuren liefern dagegen bei derselben Behandlung penta- oder hexacyclische Ketone. So erhält man aus Pimelinsäure Cyclohexanon, aus Adipinsäure Cyclopentanon³⁾. Die Reaktion führt also in diesem Falle zu denselben Produkten, wie die trockene Destillation der Calcium- oder Bleisalze. 1.8-Dicarbonsäuren

¹⁾ B. 50, 133 [1917].

²⁾ C. r. 144, 1356 [1907].

³⁾ Beim Erhitzen der Adipinsäure ohne Zusatz von Essigsäure-anhydrid entsteht ebenfalls Cyclopentanon, daneben aber Valeriansäure und etwas ungesättigte Säure. Aschan, B. 45, 1604 [1912].