

2. Formaldehyd.

Etwa 0.5 g Lignin¹¹⁾ werden mit 12-proz. Salzsäure in der für die Pentosen-Bestimmung nach Tollens¹²⁾ üblichen Weise destilliert. 15 Destillate von je 30 g ccm werden vereinigt, im Apparat ausgeäthert, mit 0.2 g Dimedon (in verd. Alkali gelöst) versetzt, unter Kühlung mit starker reiner Natronlauge neutralisiert (Lackmus) und mit wenig Essigsäure eben angesäuert. Die Mischung bleibt 24 Stdn. bei 8° stehen und wird durch ein gewogenes Glasfilter gesaugt. Dieses wird bei 110° getrocknet; nach der Wägung wird das Formal-dimedon mit Aceton herausgelöst und das Filter, das Mineralbestandteile enthalten kann, zurückgewogen.

0.378 g Lignin: 0.0362 g Formal-dimedon. — 0.500 g Lignin: 0.0438 g Formal-dimedon.

Formaldehyd gefunden 0.98, 0.90%; da wegen der Löslichkeit des Niederschlags noch etwa 3 mg zugerechnet werden dürfen, kann 1% Formaldehyd als unmittelbar festgestellt gelten. Von diesem Formaldehyd befinden sich in den ersten 3 Destillaten bereits 70—80%.

1.50 g Fichtenholz (wasser-frei) gab 0.0496 g Formal-dimedon = 0.34 % Formaldehyd. Die Ausbeute an Formaldehyd beträgt also etwa $\frac{1}{3}$ von der aus Lignin.

Bei anhaltender Destillation mit 28-proz. Schwefelsäure, die auf dieser Konzentration gehalten werden muß, wird mit Lignin das gleiche Ergebnis (rund 1%) erzielt. Schwächere und stärkere Schwefelsäure liefern schlechtere Ergebnisse.

Triformal-mannit: 0.0250 g, mit 28-proz. Schwefelsäure destilliert, gef. 0.0984 g Formal-dimedon.

Ber. OCH_2 41.2. Gef. OCH_2 38.6.

Die Abspaltung war nach der ersten Destillation beendet.

Piperonylsäure: Salzsäure von 12 und 20 % lieferte nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ des zu erwartenden Formaldehyds. Schwefelsäure von 43 % ergab den besten Wert:

0.0500 g Sbst.: 0.0628 g Formal-dimedon. Ber. OCH_2 18.1. Gef. OCH_2 12.9.

Schwächere und stärkere Säuren sind ungünstig. Das gleiche Ergebnis wurde mit einer Mischung von 24 % Schwefelsäure und 27 % Phosphorsäure in Wasser erzielt. Mehr als $\frac{3}{4}$ des Formaldehyds konnten jedoch auf keine Weise gefaßt werden.

Bei Narcein wurden die besten Ausbeuten (60 % des berechneten Formaldehyds) mit denselben Konzentrationen und Mischungen erhalten. Besonders ungünstig erwies sich Narkotin, das nur $\frac{1}{4}$ seines Formaldehyds hergab.

271. Hans Wolf: Aldehyd-Synthese mit Hilfe von Eisenpentacarbonyl.

(Eingegangen am 1. August 1928.)

[Vorläuf. Mitteil.; aus d. anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]

Bei der bekannten Aldehyd-Synthese von Gattermann¹⁾ bildet das hypothetische Formylchlorid die eine Komponente der Reaktion. Die Bildung des Chlorids aus Salzsäuregas und Kohlenoxyd erfolgt jedoch nur

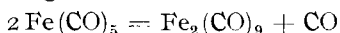
¹¹⁾ dargestellt wie früher vergl. B. 60, 583 [1927].

¹²⁾ vergl. Abderhaldens Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 5, S. 195.

¹⁾ Gattermann, B. 30, 1622 [1897]; A. 347, 347 [1906].

bei Gegenwart von Stoffen, die intermediär eine Komplexbildung des Kohlenoxyds ermöglichen. Dabei hat sich das Kupfer(I)-chlorid bewährt. Es lag der Gedanke nahe, von vornherein eine Komplexverbindung des Kohlenoxyds anzuwenden, die die Fähigkeit hatte, Kohlenoxyd abzuspalten, und deren sonstige Bestandteile die Reaktion nicht hemmten. Als geeignet erschien das in letzter Zeit von der Technik für die verschiedensten Zwecke hergestellte Eisenpentacarbonyl^{2,3)}.

Über die Kohlenoxyd-Abgabe und den Übergang in Eisennonacarbonyl, entsprechend der Gleichung:



liegen zahlreiche Literatur-Angaben^{4, 5, 6)} vor. Weiterhin zerfällt bei hoher Temperatur das Molekül völlig in Eisen und Kohlenoxyd. Bei Behandlung mit alkalischen Mitteln entstehen komplexe Verbindungen, die beim Ansäuern unter restloser Kohlenoxyd-Abgabe zerfallen.

In Anlehnung an die Arbeitsweise von Gattermann wurde als einfachstes Beispiel die Einwirkung auf Toluol untersucht. Dabei wurde das Kohlenoxyd durch äquivalente Mengen Eisenpentacarbonyl ersetzt, unter der Annahme, daß sämtliche Carbonylgruppen abgespalten werden.

Beschreibung der Versuche.

In ein zylindrisches Reaktionsgefäß von 300 ccm Inhalt werden 17.5 g Eisenpentacarbonyl (entspr. 12 g CO), in 30 g frisch destilliertem Toluol gelöst, mit 45 g Aluminiumchlorid versetzt und unter lebhaftem Turbinieren und Erwärmen auf 40–45° ein rascher, sorgfältig getrockneter HCl-Strom eingeleitet. Nach 10 Min. tritt bereits Dunkelfärbung ein, im Verlauf von 3 Stdn. wird die Masse immer zähflüssiger. Weiteres Einleiten führt zu keiner Erhöhung der Ausbeute, obwohl noch Toluol und Eisencarbonyl im Überschuß vorhanden sind. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegossen, mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat mit Äther extrahiert und die Äther-Schicht getrocknet. Der Rückstand wird nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert. Die Fraktion von 190–210° gesondert aufgefangen, liefert dann 13–16 g reinen, bei 204° siedenden *p*-Toluylaldehyd. Die Ausbeute hängt in starkem Maße von der Güte des Aluminiumchlorids ab. Versuche, durch Temperatur-Änderung und größeren Überschuß an Pentacarbonyl die Ausbeute zu steigern, schlugen fehl.

Ob die vorliegende Reaktion einer allgemeinen Anwendung fähig ist, sollen weitere Versuche ergeben.

Das Ausgangsmaterial wurde mir durch Vermittelung von Hrn. Prof. Dr. Sieverts, Jena, von der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, in liebenswürdiger Weise überlassen.

²⁾ Dewar und Jones, *Proceed. Roy. Soc. London (A)* **76**, 558 [1905], **79**, 66 [1907].

³⁾ Mond und Langer, *Chem. News* **64**, 294 [1891]; *Journ. chem. Soc. London* **59**, 1090 [1891].

⁴⁾ Freundlich und Cuy, *B.* **56**, 2264 [1923]; Freundlich und Malchow, *Ztschr. anorgan. Chem.* **141**, 317 [1924].

⁵⁾ Brill, *Ztschr. Kristallogr.* **65**, 85 [1927].

⁶⁾ Speyer und Wolf, *B.* **60**, 1424 [1927].