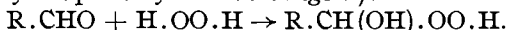


290. Alfred Rieche und Richard Meister: Über Peroxyde des Formaldehyds: Oxymethyl-hydroperoxyd (XI. Mitteil. über Alkylperoxyde).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universitäten Erlangen und Leipzig.]
(Eingegangen am 28. Juni 1935.)

Acetaldehyd und höhere Aldehyde lassen sich mit Wasserstoffperoxyd zu Oxyalkyl-hydroperoxyden vereinigen¹⁾:



Die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Aldehyde ist der Addition von Blausäure, Bisulfit und Ammoniak an die Seite zu stellen. Eine große Zahl von Oxyalkyl-hydroperoxyden wurde so gewonnen. Dagegen gelang es zunächst nicht, den einfachsten Vertreter dieser Klasse von Peroxyden, das Oxymethyl-hydroperoxyd, $HO.CH_2.OO.H$, darzustellen. Brachte man nämlich geeignete Mengen von Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd in ätherischer Lösung zusammen, wobei die Formaldehyd-Lösung durch Ausschütteln von Formalin mit Äther, die Wasserstoffperoxyd-Lösung durch Ausschütteln von Perhydrol und Trocknen mit Natriumsulfat hergestellt waren, so hinterblieben nach dem Abdunsten des Äthers zersetzliche Öle wechselnder Zusammensetzung. Beim Berühren oder Evakuieren setzte eine andauernde Gasentwicklung ein. Auch schied sich häufig Di-oxymethylperoxyd krystallin aus dem Öl ab.

Zunächst war es unerklärlich, weshalb höhere Aldehyde sich glatt an Wasserstoffperoxyd zu beständigen Verbindungen anlagern sollten, Formaldehyd dagegen nicht. Die anfänglich schlechten Erfolge lagen daran, daß durch Ausschütteln von Formalin hergestellte Äther-Lösungen Formaldehyd-Hydrat enthalten. Bei Verwendung einer hydrat-freien Formaldehyd-Lösung erhielten wir denn auch Oxymethyl-hydroperoxyd.

Formaldehyd-Hydrat und wasser-freier Formaldehyd in Äther.
U.-V.-Absorption des Formaldehyds in Lösung.

Eine durch Ausschütteln von konz. wäßriger Formaldehyd-Lösung erhaltene Lösung und eine solche, die durch Einleiten von gasförmigem Formaldehyd in Äther erhalten wird, unterscheiden sich in vieler Beziehung. Die durch 3-maliges, je $\frac{1}{2}$ -stdg. Ausschütteln von 40-proz. Formalin mit dem gleichen Volumen Äther gewonnene Lösung enthält etwa 4% Formaldehyd, riecht jedoch nur schwach danach. Sie ist wochenlang unverändert haltbar, auch über Natriumsulfat. Eine Abscheidung von Poly-oxymethylen erfolgt auch bei längerem Stehen nicht.

Durch Einleiten von gasförmigem Formaldehyd hergestellte Äther-Lösungen von 1—2% Gehalt riechen äußerst stechend und scheiden ständig polymeren Formaldehyd ab, so daß der Gehalt in wenigen Stunden auf die Hälfte und tiefer herabsinkt.

Das Fehlen jeglicher Absorption im Ultraviolett ergibt, daß die durch Ausschütteln erhaltene Äther-Lösung nur Formaldehyd-Hydrat, $CH_2(OH)_2$, enthält. Auch wäßrige Formaldehyd-Lösungen enthalten, wie aus dem Fehlen jeglicher Absorption bei verd. Lösungen eindeutig hervorgeht, fast nur Hydrat. Das Hydrat wandert beim Ausschütteln in den Äther. Entwässert man das Hydrat in ätherischer Lösung mit Phosphorperoxyd, so tritt die charakteristische Absorptionsbande des Formaldehyds

¹⁾ A. Rieche, B. **63**, 2643 [1930].

auf. Allerdings geht mit der Entwässerung rasche Polymerisation Hand in Hand. Wegen der schnellen Polymerisation hydrat-freier Formaldehyd-Lösungen und der damit verbundenen Unsicherheit in der Gehalts-Bestimmung kann die Absorptionskurve des Formaldehyds in Äther (Fig. 1) keinen Anspruch auf quantitative Genauigkeit erheben.

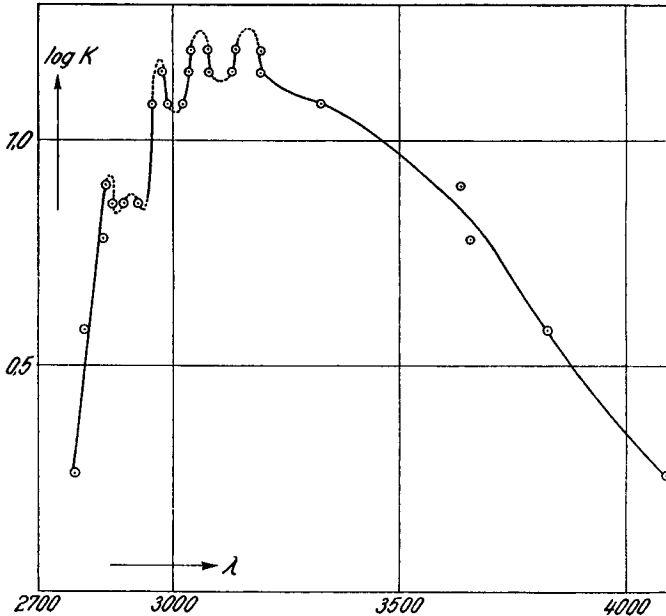


Fig. 1. Formaldehyd in Äther (als Gas eingeleitet), etwa 0.033-n.

Bemerkenswert ist das Auftreten von Strukturen bei der Messung in Lösung, die sonst nur beim gasförmigen Formaldehyd beobachtet wurden. Bei der vorliegenden sehr rasch durchgeführten Messung einer ganz frischen Formaldehyd-Lösung, die durch Einleiten des Gases in Äther erhalten wurde, treten die Strukturen am kurzwelligen Ast sehr deutlich auf, und zwar fast genau an derselben Stelle wie bei der Absorptionskurve des gasförmigen Formaldehyds. Wenn auch die für die genaue Angabe von Lage und Höhe der beobachteten Banden nötigen Meßpunkte fehlen und auch die Banden eine gewisse Unschärfe zeigen, die wohl darauf zurückzuführen ist, daß der frisch gelöste Formaldehyd in einer Umwandlung begriffen ist (Übergang der Einzelmoleküle in Aggregate, beginnende Polymerisation), so ist die Übereinstimmung mit dem Absorptionsspektrum des gasförmigen Formaldehyds von Henri, sowie von Herzberg²⁾ recht gut.

²⁾ Transact. Faraday Soc. 27, 378—384 [1931]. Die hier bei ~ 3151 (= O), ~ 3039 (= E), ~ 2937 (= F) und ~ 2847 (= G) gefundenen kurzwelligen Hauptbanden (aus der schematischen Darstellung der Autoren roh entnommen) dürften unseren bei ~ 3160 , 3050, 2965 und 2860 gefundenen Banden entsprechen. Die von uns bei 2910 gefundene schwache Bande ist wohl als eine der vielen Nebenbanden zu betrachten, die zwischen den Hauptbanden liegen. Von S. A. Shou, C. 1928, I 2351, wurde die Absorption von Formaldehyd in Heptan-Lösung unter Verwendung von Kühl-Cuvetten bei -70° gemessen; s. a. die unter ähnlichen Bedingungen durchgeführte Messung von Dieke u. Kistiakowsky, Proceed. nat. Acad. Sciences 1932, 18.

Unsere Messungen wurden in gewöhnlichen Cuvetten mit Quarz-Fenstern bei 15—20° gemacht. Eine Zersetzung während der kurzen Dauer der Aufnahme konnte nicht beobachtet werden.

Es geht also aus den Absorptionsmessungen eindeutig hervor, daß Formaldehyd in Wasser fast ausschließlich als Hydrat (Methylenglykol) vorliegt, dessen Vorhandensein in wäßrigen Lösungen übrigens bereits durch Arbeiten von Tollens³⁾, sowie Auerbach und Barschall⁴⁾ wahrscheinlich gemacht wurde. Daß Formaldehyd-Hydrat mit Äther aus wäßrigen Lösungen extrahiert werden kann, beweisen die Versuche von Staudinger und Signer⁵⁾, die aus dem Äther ein sehr zur Polymerisation neigendes Öl erhielten, das etwa die Zusammensetzung des Methylenglykols besaß. Die Absorptionsmessung bestätigt diese Beobachtung und beweist, daß nur Formaldehyd-Hydrat in den Äther wandert und eine Dehydratisierung durch Natriumsulfat nicht, wohl aber durch Phosphor-pentoxyd möglich ist.

Über die Darstellung von monomerem reinem Formaldehyd ist vor allem von Trautz und Ufer⁶⁾ gearbeitet worden. Das sehr umständliche Verfahren wurde von Staudinger und Mitarbeitern⁷⁾ vereinfacht. Für uns kam jedoch für die Herstellung der Äther-Lösungen die Verwendung keines dieser Verfahren in Frage, da der größte Teil des Arbeits-Aufwandes zur Verhinderung jeglicher Polymerisation bei der Berührung des monomeren reinen Formaldehyds mit Äther und Erwärmung auf 15—20° wieder zunichte geworden wäre.

Wir stellten uns unsere ätherische Lösung von Formaldehyd mit Hilfe bestehend abgebildeter Apparatur (Abbild. II) durch Erhitzen

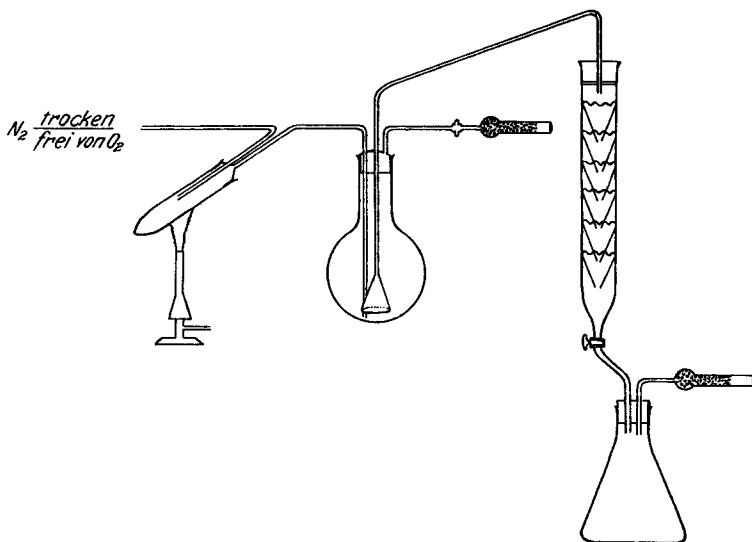


Fig. 2.

³⁾ B. **21**, 1566 [1888]. ⁴⁾ Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **22**, 584 [1905].

⁵⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organ. Verbindungen [Springer, 1932] S. 248. ⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **113**, 113 [1926].

⁷⁾ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 280.

von Paraformaldehyd dar. Der Paraformaldehyd wird mehrere Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd vorgetrocknet. Die Dämpfe von depolymerisiertem Paraformaldehyd werden möglichst rasch durch einen absolut trocknen und sauerstoff-freien Stickstoff-Strom in die eis-gekühlte Vorlage übergeführt, die absol. Äther enthält. Die Repolymerisation in den Röhren und im Äther wird dadurch auf einen kleinen Betrag zurückgedrängt. Aus der Vorlage wird die Äther-Lösung, nachdem sie in etwa $1/2$ Stde. Zimmertemperatur angenommen hat, mit Stickstoff durch die abgebildete Filtriervorrichtung unter Luft- und Feuchtigkeits-Ausschluß in einem Kolben gedrückt und dadurch von ausgeschiedenem Poly-oxymethylen befreit. Man erhält so Konzentrationen von 1—2%⁸⁾.

Wir sind uns natürlich durchaus darüber klar, daß die so erhaltenen Lösungen nicht ausschließlich monomeren Formaldehyd enthalten werden, sondern wahrscheinlich auch niedrigmolekulare Polymerisate. Jedoch sind die Lösungen für die Gewinnung von Oxymethyl-hydroperoxyd genügend rein.

So dargestellte Lösungen von Formaldehyd in Äther bilden mehr oder weniger schnell Poly-oxymethylen, das sich zunächst aus der Gasphase an der Kolbenwand bis dicht über der Äther-Oberfläche abscheidet. Erst nach einigen Tagen erfolgt auch die Abscheidung von Poly-oxymethylen aus dem Äther in Form eines fest am Glase haftenden Belages. Die Geschwindigkeit der Abscheidung ist auch hier abhängig von den bereits von Trautz und Ufer⁹⁾ aufgefundenen Faktoren, also z. B. Feuchtigkeit, Glassorte, Sauerstoff und Fremdkörpern. Fügt man Phosphorpentoxyd zur Lösung, so setzt die Polymerisation sofort ein, und der Gehalt an gelöstem Formaldehyd sinkt rasch auf Bruchteile des ursprünglichen. Die Beständigkeit der Lösungen ist jedoch für die Herstellung von Oxymethyl-hydroperoxyd ausreichend.

Oxymethyl-hydroperoxyd, HO.CH₂.OO.H.

Zur Darstellung von Oxymethyl-hydroperoxyd läßt man äquimolare Mengen von Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd in ätherischer Lösung 1 Tag aufeinander einwirken und dunstet den Äther im Vakuum ab. Da das Peroxyd als nicht destillierbarer Rückstand hinterbleibt, ist es wichtig, peroxyd-freien, reinen Äther zu benutzen.

Die Herstellung von peroxyd-freiem Äther, der auch für Messungen der U.-V.-Absorption in Äther-Lösung geeignet ist, wird folgendermaßen vorgenommen: Zunächst wird der Äther zur Disproportionierung der Peroxyde mit Ferrosulfat-Lösung geschüttelt, dann mit festem Ätznatron in Pastillenform behandelt, wobei Säure gebunden wird, Acetaldehyd verharzt und die Eisensalze ausgefällt werden. Zur völligen Entfernung von Aldehyden wird mit Chromsäure-Lösung geschüttelt und sodann über calc. Soda destilliert. Schließlich erfolgt Vortrocknung mit Natrium-Stücken (nicht mit Chlorcalcium) und Destillation über Na-Draht. Man bewahrt den gereinigten Äther am besten über etwas Na-Draht auf. Die Prüfung auf Reinheit erfolgte bei uns dann durch Aufnahme der U.-V.-Durchlässigkeit. Ein so behandelter

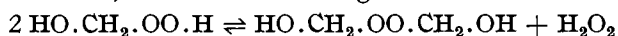
⁸⁾ Der Formaldehyd-Gehalt kann in Lösungen von 1—2% nach Blank u. Finkenbeiner bestimmt werden. Nach starkem Absinken der Konzentration oder Verdünnen mit Äther liefert diese Bestimmungs-Methode ungenaue und schwankende Resultate.

⁹⁾ l. c.

Äther neigt nicht zur Autoxydation und ist gut durchlässig für Ultraviolett bis mindestens $222 \mu\mu$.

Oxymethyl-hydroperoxyd ist ein verhältnismäßig beständiges Öl von mittlerer Konsistenz und dem Brechungsindex n_{NaD} bei $16^\circ = 1.4205$, das nicht stechend, eher angenehm riecht. Es ist nicht reibungs-empfindlich, detoniert dagegen beim Erhitzen über der Flamme äußerst heftig, wobei das Glas völlig zersplittert wird. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung in Dioxan stimmen auf die Formel CH_4O_3 . Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Dioxan, schwerlöslich in Chloroform und Petroläther und fast unlöslich in Benzol. Die jodometrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ergab 94% d. Th.

Die analytischen Befunde ließen die Möglichkeit offen, daß ein Gemisch von Di-oxymethyl-peroxyd und Hydroperoxyd vorliegen könnte. Dagegen spricht zunächst die außerordentliche Explosivität des Öls im Gegensatz zu der geringen Explosivität einer entsprechenden Lösung von Di-oxymethyl-peroxyd in 100-proz. Hydroperoxyd. Gegen das Vorliegen einer Mischung spricht auch folgende Beobachtung: Dunstet man eine frische Mischung äquimolekularer Mengen Di-oxymethyl-peroxyd und Hydroperoxyd in Äther rasch ein, so krystallisiert aus dem Rückstand der größte Teil des Di-oxymethyl-peroxyds aus; daneben ist aber eine geringe Menge Oxymethyl-hydroperoxyd entstanden, das äußerst explosiv ist. Dunsteten wir andererseits eine solche Lösung nach 7-tägigem Stehen ein, so wird kein Di-oxymethyl-peroxyd erhalten, sondern nur Oxymethyl-hydroperoxyd. Daraus geht hervor, daß sich aus Di-oxymethyl-peroxyd und H_2O_2 bei genügend langer Einwirkung Oxymethyl-hydroperoxyd bildet. Falls hier, was wahrscheinlich ist, wirklich das Gleichgewicht:



besteht, so liegt dieses zweifellos überwiegend in Richtung der Oxymethyl-hydroperoxyd-Bildung. Das geht übrigens auch aus der glatten Bildung von krystallisierten Oxyalkylperoxyden höherer Aldehyde hervor¹⁰⁾.

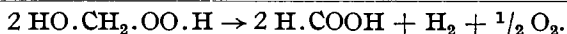
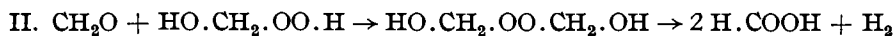
Ferner verhalten sich Oxymethyl-hydroperoxyd und Di-oxymethyl-peroxyd in ätherischer Lösung gegen Phosphorperoxyd grundsätzlich verschieden. Oxymethyl-hydroperoxyd bildet polymeres Methylenperoxyd, worüber später noch berichtet wird. Di-oxymethyl-peroxyd dagegen liefert Tetra-oxymethylen-diperoxyd¹¹⁾. So ist also anzunehmen, daß in Äther und in Abwesenheit von Lösungsmitteln tatsächlich Oxymethyl-hydroperoxyd vorliegt. In Wasser dagegen wird obiges Gleichgewicht mehr von links nach rechts verschoben, wenn Stoffe wie Alkali oder Fe-Salze vorhanden sind, die eine rasche Zersetzung des Di-oxymethyl-peroxyds und damit seine Beseitigung aus dem Gleichgewicht herbeiführen.

Spaltung von Oxymethyl-hydroperoxyd mit Alkali.

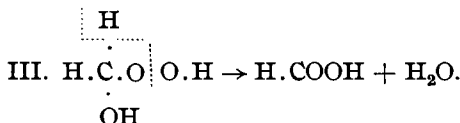
Oxymethyl-hydroperoxyd zerfällt mit Alkali sehr lebhaft unter Erwärmung und Gasentwicklung. Dabei bildet 1 Mol. Peroxyd 1 Mol. Ameisensäure (gef. 97% d. Th.). Das Gas besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1. Dieser Befund steht im Einklang mit folgendem Zerfalls-Schema:

¹⁰⁾ A. Rieche, B. **64**, 2328 [1931].

¹¹⁾ Rieche u. Meister, B. **66**, 718 [1933].



Aus der entwickelten Gasmenge ist zu schließen, daß bei der Zersetzung mit Alkali etwa 73% des angewandten Oxymethylhydroperoxyds nach diesem Schema gespalten werden. Daneben läuft zu etwa 27% eine Reaktion, die zu keiner Gasentwicklung, wohl aber zur Bildung von Ameisensäure führt; denn es wurden 97% Ameisensäure gefunden. Hier kommt nur die innere Disproportionierung zu Ameisensäure und Wasser in Frage:



Wir brachten zum Vergleich eine Mischung von 1 Mol. Di-oxymethylperoxyd und 1 Mol. Hydroperoxyd mit Alkali zum Zerfall. Hier wurden 90% d. Th. Ameisensäure gefunden und ebenso 90% d. Th. an Wasserstoff und Sauerstoff, gemischt im Verhältnis 2:1. Dadurch wird bewiesen, daß der Zerfall des Oxymethylhydroperoxyds über Di-oxymethylperoxyd verläuft und obiges Schema richtig ist. Bei Verwendung von Di-oxymethylperoxyd + H₂O₂ gehen jedoch ausschließlich die Reaktionen I und II vor sich, nicht aber Reaktion III, welche Teilreaktion beim Oxymethylhydroperoxyd 27% ausmacht. Die Zersetzung von Di-oxymethylperoxyd erfolgt bei Gegenwart von H₂O₂ genau so wie ohne H₂O₂.

Der aus Di-oxymethylperoxyd durch Alkali entbundene Wasserstoff wird, wie Wieland und Wingler¹²⁾ fanden, molekular abgespalten. Er entfärbt Methylenblau nicht. Auch in unserem Falle wäre nach dem Zerfalls-Schema zu verlangen, daß der Wasserstoff molekular abgespalten wird. In der Tat wird auch beim alkalischen Zerfall von Oxymethylhydroperoxyd Methylenblau nicht entfärbt. Da der entbundene Wasserstoff inaktiv ist, reagiert er auch nicht mit dem gleichzeitig entstehenden Sauerstoff. Dagegen wurde beim alkalischen Zerfall von Oxydimethylperoxyd gezeigt, daß der entwickelte Wasserstoff atomar ist.

Spaltung mit Ferrosulfat.

Bei der Einwirkung von verd. Ferrosulfat-Lösung auf Oxymethylhydroperoxyd treten sofort Erwärmung und Gelbfärbung der Lösung durch Bildung von Ferrisalz auf. Dabei entstehen 50% Ameisensäure und 50% Formaldehyd. Die katalytische Disproportionierung erfolgt also nicht in der Weise, wie beim Diäthylperoxyd¹³⁾ oder Oxymethyläthylperoxyd¹⁴⁾, wonach aus 1 Mol. Oxymethylhydroperoxyd 1 Mol. Ameisensäure entstehen müßte, sondern verläuft wie beim Oxyäthylhydroperoxyd¹⁵⁾, indem aus

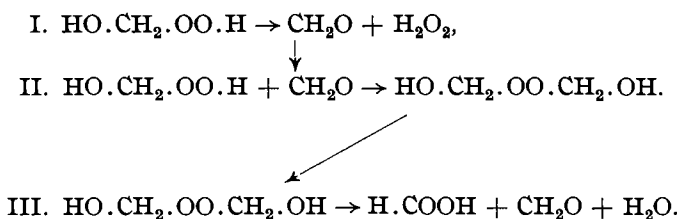
¹²⁾ A. 431, 301 [1923].

¹³⁾ Wieland u. Chrometzka, B. 63, 1028 [1930].

¹⁴⁾ A. Rieche, B. 63, 2646 [1930].

¹⁵⁾ Rieche u. Meister, B. 64, 2330 [1931].

2 Mol. Peroxyd nur 1 Mol. Säure gebildet wird. Dieses Verhalten kann nur so erklärt werden, daß auch hier die Spaltung über Di-oxymethyl-peroxyd erfolgt gemäß folgendem Schema:



Di-oxymethyl-peroxyd selbst zerfällt, wie wir feststellen konnten, durch Fe-Salz nach Reaktion III in Ameisensäure und Formaldehyd.

Das nach Reaktion I entstehende H_2O_2 wird offenbar teilweise sofort zur Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} verbraucht, und der Rest zerfällt unter dem katalytischen Einfluß von Fe^{3+} ; denn sonst könnte der nach III gebildete Formaldehyd wieder mit H_2O_2 reagieren und müßte schließlich doch in Ameisensäure verwandelt werden.

Verhalten von Oxymethyl-hydroperoxyd gegen Benzidin.

Wasserstoffperoxyd oxydiert saures Benzidin nicht zu Benzidinblau. Es wird aber durch Formaldehyd aktiviert, so daß H_2O_2 -Formaldehyd-Mischungen oxydierend wirken¹⁶⁾. Wieland und Wingler¹⁷⁾ zeigten, daß nur frische Mischungen Benzidin oxydieren, während diese Fähigkeit nach einigem Stehen der Mischung verloren geht. Sie vermuten, daß das zuerst entstehende halbseitige Additionsprodukt des Formaldehyds an Wasserstoffperoxyd, also Oxymethyl-hydroperoxyd, die Bläuung verursache. Das doppelseitige Additionsprodukt, Di-oxymethyl-peroxyd, ist dagegen indifferent. Es war deshalb von Interesse, das Verhalten von Oxymethyl-hydroperoxyd gegen Benzidin zu prüfen. Die folgende Tabelle zeigt das Verhalten der verschiedenen, hier interessierenden Peroxyde gegen salzsaures Benzidin.

Einwirkung von Peroxyden auf salzsaures Benzidin
(+ bedeutet: bläut, — bedeutet: bläut nicht).

H_2O_2	—
CH_2O	—
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	+
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{.CHO}$	+
$\text{HO.CH}_2\text{.OO.H}$	—
$\text{HO.CH}_2\text{.OO.H} + \text{CH}_2\text{O}$	+
$\text{HO.CH}_2\text{.OO.H} + \text{H}_2\text{O}_2$	—
$\text{HO.CH}_2\text{.OO.CH}_2\text{.OH}$	—
$\text{HO.CH}_2\text{.OO.CH}_2\text{.OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	—
$\text{HO.CH}_2\text{.OO.CH}_2\text{.OH} + \text{CH}_2\text{O}$	—
$\text{CH}_3\text{.OO.H}$	—
$\text{H}_3\text{C.OO.CH}_2\text{.OH}$	—
$\text{H}_3\text{C.OO.H} + \text{CH}_2\text{O}$	+
$\text{C}_2\text{H}_5\text{.OO.H} + \text{CH}_2\text{O}$	—

¹⁶⁾ G. Woker, Ztschr. allgem. Phys. **16**, 340 [1914]; B. **47**, 1024 [1914].

¹⁷⁾ A. **431**, 306 [1923].

Die Versuche zeigen, daß Oxymethyl-hydroperoxyd Benzidin nicht bläut. Fügt man aber Formaldehyd hinzu, so ist die Lösung wirksam, wenn sie frisch verwendet wird. Die gleiche Beobachtung machte der eine von uns beim Methyl-hydroperoxyd¹⁶⁾. Bei Di-oxyalkyl-peroxyden erfolgt keine Aktivierung durch Formaldehyd mehr. Es tritt also nur dann Dehydrierung von Benzidin ein, wenn ein Hydroperoxyd-Wasserstoffatom frei und ein Aldehyd zugegen ist. Dieser Aldehyd darf jedoch noch nicht fest angelagert sein. Es hat also den Anschein, als wenn eine labile Anlagerungsverbindung von Peroxyd an Aldehyd ein besonders reaktionsfähiger Wasserstoff-Acceptor ist. Der Aldehyd übernimmt damit, solange keine Addition unter Aufspaltung der C:O-Doppelbindung erfolgt ist, etwa die Rolle eines organischen Katalysators, indem er das Peroxyd zunächst an die Carbonylgruppe durch Nebervalenzen bzw. Dipol-Wirkung locker anlagert und das Peroxyd-Molekül so deformiert, daß es als Wasserstoff-Acceptor wirken kann. Erst wenn das Aldehyd-Molekül durch Hauptvalenzen mit dem Peroxyd-Molekül verbunden wird (Oxyalkyl-peroxyd-Bildung), hört seine aktivierende Wirkung auf.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Oxymethyl-hydroperoxyd.

Man vereinigt die durch Einleiten von gasförmigem Formaldehyd in Äther gewonnene Formaldehyd-Lösung in äquimolarem Verhältnis mit einer unter Eis-Kühlung kurz mit P_2O_5 getrockneten ätherischen Wasserstoffperoxyd-Lösung. Der Geruch nach Formaldehyd ist nach wenigen Minuten verschwunden, ein Zeichen dafür, daß sofort Reaktion eintritt. Nach 1—2-tägigem Stehen im verschlossenen Kolben wird der Äther im Schliffkolben mit Capillare bei 20° abgedunstet und der Rückstand noch 30 Min. evakuiert.

5.600, 4.603 mg Sbst.: 3.680, 2.997 mg CO_2 , 3.305, 2.980 mg H_2O . — Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskop.): 1. Einwage 0.1680 g Sbst. in 16.477 g Dioxan ($K = 4965$): $\Delta t = 0.775^\circ$. 2. Einwage 0.1291 g Sbst.: $\Delta t = 0.570^\circ$.

CH_4O_8 . Ber. C 18.75, H 6.25, Mol.-Gew. 64.
Gef. „ 17.93, 17.76, „ 6.59, 7.24, „ 65, 68.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs: Die wäßrige Lösung von 0.1424 g Sbst. wurde zu 45° warmer, angesäuertes Jodkalium-Lösung gegeben. Nach 2 Stdn. wurden verbraucht: 41.58 ccm n_{10} -Thiosulfat (nach Abzug einer Nullbestimmung), entspr. 33.3 mg Sauerstoff = 93.5% d. Th.

Spaltung mit Alkali: 1) Bestimmung der gebildeten Ameisensäure: 0.1163 g Sbst. wurden mit 30 ccm n_{10} -NaOH im Kölbchen unter Umschütteln zersetzt. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde noch 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Die überschüssige Lauge wurde mit n_{10} -HCl zurücktitriert. Verbrauch: 17.63 ccm n_{10} -NaOH, entspr. 81.1 mg H.COOH; ber. 83.6 mg Ameisensäure. Gef. 97% d. Th.

2) Analyse der bei Alkali-Spaltung entstehenden Gase: Zur Spaltung diente ein Kölbchen mit seitlichem Schwert-Ansatz. In die Kugel des Kölbchens wurden 78.4 mg Sbst. und in den Ansatz 5 ccm 2-n. NaOH gegeben, die man mit einer dünnen Schicht Paraffinöl überdeckte. Durch einen luft-freien CO_2 -Strom wurde zunächst die Luft aus Waschflasche und Zuleitungsrohr verdrängt, dann der Schwert-Ansatz des Kölbchens angeschlossen und auch hieraus die Luft verdrängt. Der Hals des Kölbchens

¹⁶⁾ Rieche u. Hitz, B. 62, 2467 [1929].

wurde nun mittels eines 2-mal rechtwinklig gebogenen Rohres an ein Azotometer, das 50-proz. Kalilauge enthielt, angeschlossen und CO_2 durchgeleitet. Als die Blasen fast verschwanden, ließ man durch Neigen des Kölbchens die Lauge zur Substanz fließen. Unter ziemlicher Erwärmung trat lebhafte Gasentwicklung ein, so daß der Kohlendioxyd-Strom fast ganz abgeklummt werden mußte. Nachdem die Hauptreaktion vorüber war, wurde das Gas mit einem langsamen CO_2 -Strom völlig in das Azotometer übergetrieben. Zuletzt erhitze man mit einem Mikro-brenner die Flüssigkeit noch 5 Min. zum Sieden.

Gesamte Gasmenge 18.1 ccm bei 19° und 745 mm Druck (über Wasser). Gasmenge reduziert auf 0° 760 mm.: 16.16 ccm. Sauerstoff-Bestimmung mittels alkalischer Pyrogallol-Lösung: Gef. 5.6 ccm, reduziert 5.00 ccm O_2 . — Wasserstoff-Bestimmung durch Verbrennung am Platin-Asbest-Kontakt: 11.14 ccm; reduziert 9.95 ccm H_2 . Wenn die Spaltung nach dem auf S. 1470 angegebenen Zerfalls-Schema über Di-oxymethyl-peroxyd zu 100 % verlaufen würde, müßten 6.9 ccm O_2 und 13.7 ccm H_2 gebildet werden. Entstanden sind je 73 % davon.

Spaltung mit Ferrosulfat: Bestimmung der Ameisensäure: Zur wäßrigen Lösung von 0.9679 g Sbst. wurde eine verdünnte Ferrosulfat-Lösung gefügt und das Reaktionsgemisch 20 Stdn. stehen gelassen. Nach Zusatz von Phosphorsäure destillierte man dann die Lösung aus einem Kölbchen mit Tropfenfänger in die mit Eiswasser gekühlte Vorlage zum größten Teil ab. Unter guter Kühlung mit Eis wurde nun die Ameisensäure im Destillat durch Titration mit *n*-NaOH bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Verbraucht: 7.58 ccm *n*-NaOH, entspr. 348.8 mg Ameisensäure. Berechnet sind 348 mg, wenn aus 2 Mol. Peroxyd 1 Mol. Säure entsteht.

In einem Parallelversuch wurde die Formaldehyd-Menge durch Differenz-Bestimmung ermittelt. Man ließ die wäßrige Lösung von 0.1403 g Sbst. mit wenig Ferrosulfat-Lösung 1 Tag stehen und destillierte dann die Flüssigkeit mit Phosphorsäure bis zu öligem Konsistenz des Rückstandes ab. Als Vorlage diente ein mit 38.07 ccm n_{10} -NaOH und neutral. 3-proz. H_2O_2 beschickter Fraktionierkolben, an den ein Peligot-Rohr mit Wasser angeschlossen war. Beide Vorlagen wurden gut mit Eis-Wasser gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der vereinigte Inhalt der beiden Vorlagen 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und die überschüssige Lauge mit n_{10} -HCl zurücktitriert. Verbraucht: 18.77 ccm n_{10} -NaOH, entspr. 86.4 mg Ameisensäure. Ber. 100.9 mg Gesamt-ameisensäure. Bei der Bestimmung der Ameisensäure allein wurden 50 % der überhaupt möglichen Menge Ameisensäure gefunden. Es ist zwar eine geringere Menge Formaldehyd als Ameisensäure gefunden worden, doch läßt der Wert darauf schließen, daß Ameisensäure und Formaldehyd im Verhältnis 1:1 entstehen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die zur Verfügung gestellten Mittel.