

säure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Zur Abtrennung der Carbon-säuren von den Phenolen des ätherischen Auszuges wurde dieser mit 10-proz. Bicarbonatlösung ausgezogen. Nach Wiederausfällung der Carbon-säuren mit Schwefelsäure wurde ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers destilliert. Als Ätherrückstand waren 20.5 g Carbonsäuren erhalten worden, welche unter Hinterlassung von 11.2 g festem Rückstand bei beständigem Ansteigen des Thermometers von 100—182° übergingen. Der feste Rückstand erwies sich als Benzoesäure. Aus den flüssigen Säuren, die ihrem Aussehen, Geruch und Verhalten nach unzweifelhaft die unteren Glieder der Fettsäurereihe darstellten, konnte nach erneuter Destillation aus einer enger zwischen 140 und 160° siedenden Fraktion *n*-Propionsäure mittels des bei 104° schmelzenden Anilids nachgewiesen werden.

#### 412. Adolf Režek: Über die Bildung des Formaldehyds aus Percarbonat\*).

[Aus d. Institut für Pharmakologie u. Toxikologie d. Medizin. Fakultät d. Universität Zagreb.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1938.)

Bei Forschungen, die die Assimilation der Kohlensäure in der Pflanze betreffen, ist der sichere Nachweis von Formaldehyd besonders wichtig.

In neuerer Zeit ist es E. Baur<sup>1)</sup> gelungen, durch einen etwas abgeänderten Thunberg-Versuch<sup>2)</sup>, d. h. durch Destillation von wäßriger Kaliumcarbonatlösung und Hydroperoxyd in Gegenwart von Bleidioxid, Formaldehyd zu gewinnen. Er hat ebenfalls Formaldehyd bekommen aus einem Reaktionsgemisch von Kaliumcarbonat und konz. Hydroperoxyd unter Zusatz von Peroxydase aus weißer Rübe, Meerrettig oder Champignon.

Baur bestimmte den Formaldehyd colorimetrisch mittels der Farb-reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure (Schiff). Im verbesserten Thunberg-Versuch fand er 0.3 mg (in 50 ccm Destillat) und im Versuch mit Peroxydase nach 12 Stdn. 2.5 mg Formaldehyd, d. h. 0.1 mg in 40 ccm eines Ansatzes.

Es tauchte der Verdacht auf, ob sich bei den angeführten Reaktionen wirklich Formaldehyd bildet. Denn abgesehen davon, daß die Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure im vorliegenden Falle etwas weniger beweisend ist, mußte man auch daran denken, daß der gebildete Formaldehyd in einem Reaktionsgemisch verbleiben muß, welches ein starkes Oxydationsmittel enthält (bei Bearbeitung des Destillats, und namentlich im Peroxydaseversuch wird noch Kaliumpermanganat zugesetzt).

\*) Bei Anfertigung des Manuskripts erhielten wir die neueste Arbeit von E. Baur, K. Gloor u. H. Künzler: „Über die Photolyse der Kohlensäure“, *Helv. chim. Acta* **21**, 1038 [1938], der wir entnehmen, daß die Autoren ebenfalls, wenn an anderem Material, Dimethylhydroresorcin zum Formaldehydnachweis verwandt haben.

<sup>1)</sup> *Helv. chim. Acta* **20**, 398 [1937]; **21**, 433 [1938].

<sup>2)</sup> *Ztschr. physik. Chem.* **106**, 305 [1923]. A. Bach u. E. Monosson (*B.* **57**, 735 [1924]) hatten den Einwand erhoben, daß der Autor in seinem Versuch Formaldehyd aus organischen Beimischungen (Barbitursäure) erhielt, die zwecks Konservierung dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beigegeben werden. Zum Unterschied von Thunberg konnten die Autoren seinen Versuch nicht wiederholen, als sie Hydroperoxyd ohne die erwähnte Beimengung nahmen. ja sogar auch dann nicht, als sie dem Reaktionsgemisch selbst Barbitursäure zusetzten.

Wir versuchten seine Anwesenheit in den beiden erwähnten Reaktionen auf exaktere Weise sicherzustellen. Zu diesem Zweck verwandten wir als Reagens Dimethylhydroresorcin (Methon, Dimethon) nach D. Vorländer und Mitarbeitern<sup>3)</sup>.

Unsere Ergebnisse stellen sicher, daß in beiden erwähnten Versuchen von Baur Formaldehyd entsteht. Die Ausbeuten im verbesserten Thunberg-Versuch entsprechen jenen von Baur, während sie sich im Versuch mit Peroxydase aus weißer Rübe auch erhöhen lassen, wenn man die Reaktionsdauer verlängert.

### Beschreibung der Versuche.

Bei allen Versuchen haben wir Perhydrol Merck f. d. Tropen verwandt.

1) Den verbesserten Thunberg-Versuch führten wir wie Baur auf folgende Weise durch. Zu 5 g Kaliumcarbonat in 100 ccm Wasser und 5 g  $PbO_2$  wurden 100 ccm 6-proz.  $H_2O_2$  zutropfen gelassen und aus dem Gemisch 50 ccm überdestilliert. Das Destillat wurde mit Natriumcarbonatlösung und Methylorange genau neutralisiert, dann mit 5 ccm bei 80° gesättigter und bis auf Zimmertemperatur abgekühlter (überflüss. Methon abfiltrieren) wäbr. Methonlösung vermischt, mit verd. HCl leicht angesäuert und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach längerem, bis 48-stdg. Stehenlassen unter häufigem Schütteln fielen die charakteristischen weißen Nadeln des Methylenmethons aus, die im Vak. bei 80° getrocknet wurden. Schmp. 190°. Bei allen Versuchen erhielten wir denselben Stoff. Die gefundenen Formaldehydmengen entsprachen denen von Baur.

2) Im Versuch mit Peroxydase verwandten wir die auf übliche Weise aus weißer Rübe gewonnene Peroxydase. Die frische Rübe wurde fein zerkleinert, das Mus nach 24 Stdn. durch ein feines Sieb geseiht, die Brühe mit Alkohol versetzt, der Niederschlag im Vakuumexsiccator über  $H_2SO_4$  getrocknet, gemahlen und gepulvert. Aus 3.5 kg wurden 10 g Trockenmaterial gewonnen;  $K = 0.63 \times 10^{-3}$  (der katalytische Wert der Peroxydase von Baur war  $0.59 \times 10^{-3}$ ).

5 g Kaliumbicarbonat (in 10 ccm  $H_2O$ ) wurden mit 0.2 g Peroxydase (Trockenpräparat) in 10 ccm  $H_2O$  versetzt. Unter ständiger Kühlung mit Eis wurden langsam 20 ccm konz. Wasserstoffperoxyd zugetropf und dann eine Zeitlang zwischen 0° und + 2° stehengelassen.

Nun wurde das übrige  $H_2O_2$  durch langsames Hinzugeben von konz. Kaliumpermanganatlösung zerstört. Es muß erwähnt werden, daß noch nach 24 Stdn. verhältnismäßig viel Hydroperoxyd vorhanden war und daß die Mischung beim Zusatz von Kaliumpermanganat stark aufschäumte. Die Flüssigkeit (zusammen mit dem Schaum) wurde abgesaugt. Dem Filtrat wurde wiederholt Kaliumpermanganat zugegeben und filtriert. Das Verfahren wurde wiederholt, bis das Filtrat vollkommen farblos und frei von  $H_2O_2$  war. Auf diese Weise wurde gleichzeitig alles Eiweiß entfernt. Das Filtrat wurde gegen Methylorange neutralisiert, mit 5 ccm Methonlösung vermischt und kurze Zeit unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der in der Regel sofort trüb gewordenen Lösung fielen beim Stehenlassen die Nadeln des Methylenmethons vom Schmp. 190° (Mischprobe) aus.

Methylenmethon aus 2 Peroxydase-Versuchen von 24-stdg. Dauer wurde zentrifugiert, mit Wasser gewaschen, in wäbr. Alkohol gelöst und gegen Phenolphthalein mit  $n/100$ -Natronlauge titriert. Es wurden 6.5 mg Formaldehyd je Liter Ansatz nachgewiesen.

Mit Hilfe des angeführten Verfahrens ist es auch gelungen, die gesamte Menge Formaldehyd (5.5 mg in 1 l Ansatz) abzuscheiden, die dem Reaktionsgemisch zu Beginn des Versuchs zugefügt wurde.

An den Versuchen haben sich die HHrn. dipl. Chem. K. Balenović und T. Hoffmann beteiligt.

<sup>3)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 77, 241 [1929].