Umwandlung von Ameisensäure in Methylalkohol ;

von *Ad. Lieben* und *A. Rossi* *).

In unseren Untersuchungen über den normalen Butylalkohol **), wobei wir ansehnliche Mengen von buttersaurem gemengt mit ameisensaurem Kalke der trockenen Destillation unterwarfen, beobachteten wir, daß der erhaltene rohe Butyraldehyd auch dann, wenn reiner buttersaurer Kalk zu seiner Bereitung angewandt worden war, eine flüchtige aldehydartige Substanz in geringer Menge enthielt. Durch nascirenden Wasserstoff ließen sich die flüchtigeren Parteen des rohen Aldehyds, gleich dem Butyraldehyd selbst, in Alkohol verwandeln, und als nun die so erhaltenen Alkohole zum Behufe leichterer Trennung mit Jodwasserstoffsäure behandelt wurden, erhielten wir ein Jodür, das durch seinen Siedepunkt wie durch seine Zusammensetzung sich dem Jodmethyl näherte. Das Jodmethyl mußte offenbar aus Methylalkohol und dieser

*) Der Academie der Wissenschaften zu Wien in der Sitzung vom 19. Januar mitgetheilt. V. Anzeiger 1871, S. 14.

Im Januarheft dieser Annalen (ausgegeben am 14. Januar 1871), S. 119, hat Linnemann dasselbe Resultat angezeigt. Da die Unabhängigkeit unserer Untersuchung danach nicht zweifelhaft sein kann, glauben wir das Recht zu haben, sie hier darzulegen. Bei der geringen Differenz in den obigen Daten der Publication und bei dem Umstand, daß wir die auf Versuche gestützte Ueberzeugung von der Umwandlung der Ameisensäure in Formaldehyd und Methylalkohol schon ein Jahr vorher gelegentlich unserer Untersuchung über den normalen Butylalkohol erlangt hatten, glauben wir, daß man billigerweise unseren Anspruch auf Entdeckung dieser Thatsache nicht geringer als den Linnemann's anschlagen wird.

**) Der Bericht über diese Untersuchungen wird im nächsten Hefte mitgetheilt werden.

D. Red.

konnte nur aus Formaldehyd *) entstanden sein. Wir wurden also durch unsere Untersuchung dahin geführt, anzunehmen, daß der ameisensaure Kalk, den wir bei der angeführten Operation im Ueberschuß relativ zum buttersauren Kalk angewandt hatten, bei der Destillation Formaldehyd geliefert hat, und daß der Formaldehyd fähig ist, wie die anderen Aldehyde, sich mit nascirendem Wasserstoff zu Alkohol zu verbinden.

Bekanntlich hat Hofmann **) vor wenigen Jahren den Formaldehyd entdeckt. Er erhielt ihn, indem er einen mit Holzgeistdämpfen beladenen Luftstrom auf eine glühende Platinspirale streichen liefs. Die abziehenden condensirten Dämpfe enthielten eine Substanz in Lösung, die ammoniakalische Silberlösung reducirt und von der Hofmann nachwies, daß sie Formaldehyd ist, indem er mittelst Schwefelwasserstoff daraus ein Sulfür $C_3H_6S_3$ darstellte; auch zeigte er, daß sie fähig ist sich in eine starre Modification zu verwandeln, der wahrscheinlich die Formel $C_3H_6O_3$ zukommt und die mit dem schon früher bekannten s. g. Dioxymethylen identisch ist. Indessen ist über die chemischen Eigenschaften des Formaldehyds bisher noch wenig und über seine physikalischen nur so viel bekannt, daß er gasförmig ist.

Die Theorie liefs vorhersehen, daß das allgemeine Verfahren zur Darstellung der Ketone, auf ameisensauren Kalk angewandt, ein Keton CH_2O liefern werde, das in diesem Falle

*) Wir gebrauchen die Bezeichnung Formaldehyd statt Methylaldehyd, weil sie eben so wie die entsprechenden Bezeichnungen Acet-, Propion-, Butyr- u. s. w. Aldehyd nicht zu Verwechslungen Anlaß giebt. Bekanntlich versteht z. B. Kolbe unter Methylaldehyd den von Anderen Aethylaldehyd genannten Körper, unter Aethylaldehyd den Körper, der von Anderen Propylaldehyd genannt wird u. s. w.

**) Diese Annalen CXLV, 357. Ferner Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft II, 152 und III, 584.

mit dem Formaldehyd zusammenfällt. In der That hat E. Mulder *) diesen Versuch angestellt und ein Silberoxyd reducirendes Destillat erhalten, das die Eigenschaften des Hofmann'schen Formaldehyds zu haben schien. Um jedoch die Gegenwart dieses Körpers über die theoretische Wahrscheinlichkeit zu erheben und experimentell mit Sicherheit festzustellen, wäre es wohl noch wünschenswerth gewesen, in der Art, wie dieß Hofmann gethan hat, eines der charakteristischen Umwandlungsproducte, wie etwa die starre Modification oder das Sulfür, daraus darzustellen.

Wir unterwarfen genau in der Weise, wie wir bei Darstellung des normalen Butyraldehyds beschrieben haben, feingepulverten ameisensauren Kalk, der bei 100° getrocknet worden war, in Portionen zu 10 Grm. aus kleinen Glasretorten der trockenen Destillation. Die entweichenden Gase und Dämpfe wurden durch ein von Kältemischung umgebenes U-rohr, das unten mit einem Abflußrohr versehen war, geleitet. In einer Operationsreihe verarbeiteten wir 100, in einer zweiten 150 Grm. ameisensauren Kalk. Das an Menge sehr geringe condensirte Product besaß einen aldehydartigen, zugleich aber auch empyreumatischen Geruch. Es stellte eine wasserhelle und zum Theil wohl auch aus Wasser bestehende Flüssigkeit dar, auf der eine kleine bräunliche Schicht schwamm. Mit ammoniakalischer Silberlösung gab es, wie schon Mulder beobachtet hat, eine starke Reduction. Es lag nicht in unserer Absicht, den Formaldehyd selbst, der voraussetzlich hier vorlag, genauer zu studiren, besonders da man in dieser Beziehung weitere Aufschlüsse von Hofmann erwarten darf. Wir übertrugen also das gesammte Destillat in die etwa zwanzigfache Menge Wasser und setzten zur Umwandlung in Alkohol portionenweise äquivalente Mengen Natriumamalgam und

*) Zeitschrift für Chemie 1868, 265.

Schwefelsäure zu, während zugleich durch Eiswasser gekühlt wurde. Als schliesslich abdestillirt ward, gab das Destillat noch immer starke Silberreduction, und diese konnte selbst durch wiederholte Behandlung mit Natriumamalgam und Schwefelsäure nicht zum Verschwinden gebracht werden. Die wässrige Lösung wurde dann von dem unlöslichen Oel (das theils, wie oben erwähnt, vom rohen Aldehyd stammte, theils vielleicht, wie sonst bei Aldehyden, durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff entstanden war) abfiltrirt, und durch eine Reihe von Destillationen und Zusatz von kohlen-saurem Kalium zu den ersten Fractionen eine flüchtige alkoholische Substanz abgeschieden, die alle Eigenschaften des *Methylalkohols* besaß. Durch Destillation wurde der Alkohol noch von etwas höher siedendem, in Wasser unlöslichem Oel, von der Natur des früher durch Filtration beseitigten Oeles, getrennt und durch Behandlung mit geschmolzenem kohlen-saurem Kalium, später mit Kalk getrocknet. Er besaß den Geruch von unreinem Methylalkohol, siedete unter heftigem Stossen bei 66 bis 67°, war in Wasser löslich und durch Kaliumcarbonat daraus abscheidbar. Die Menge Methylalkohol, die aus den verarbeiteten 250 Grm. ameisen-saurem Kalk erhalten wurde, betrug 3 bis 4 Grm. Obgleich diese Zahl, da wir nicht auf quantitative Bestimmung der Ausbeute ausgegangen waren, nur als untere Grenze gelten kann, so zeigt sie doch, daß die Ausbeute an Methylalkohol, resp. an Formaldehyd, eine relativ geringe ist.

Um der Natur des erhaltenen Productes vollkommen sicher zu sein, schlossen wir es mit rauchender Jodwasserstoffsäure, mit der es sich vollkommen mischt, in eine Glasröhre ein. Die Reaction, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von etwas schwerem Oel begann, wurde durch Erhitzen auf 100° vervollständigt. Das so erhaltene schwere Oel wurde getrennt, gewaschen, ge-

trocknet und destillirt, wobei der grösste Theil von 43 bis 44° überging. Schon der Siedepunkt, der Geruch und das bedeutende spec. Gewicht, so grofs, dafs Chlorcalcium auf der Flüssigkeit schwamm, liefsen keinen Zweifel, dafs das Product *Jodmethyl* war. Die folgende Analyse bestätigt dies.

0,6286 Grm. gaben 0,2008 CO₂ und 0,1221 H₂O.

0,5031 Grm. gaben, bei der Jodbestimmung nach Carius, 0,8206 AgJ und 0,0036 Ag.

In 100 Theilen :

	Gefunden	CH ₃ J
Kohlenstoff	8,71	8,45
Wasserstoff	2,16	2,11
Jod	88,99	89,44

Wir haben endlich noch das *Jodmethyl* durch Erwärmung mit trockenem oxalsaurem Silber in das so charakteristische *Methyloxalat* übergeführt, welches bei stärkerem Erhitzen abdestillirte und in der Vorlage sogleich und vollständig zu weissen Krystallen erstarrte.

Durch diese Untersuchungen betrachten wir als erwiesen, dafs das aus ameisensaurem Kalk durch trockene Destillation erhaltene Product wirklich Formaldehyd ist, wie man es erwarten durfte, und dafs dieser bisher noch wenig gekannte Körper, gleich allen übrigen Aldehyden, sich direct mit Wasserstoff zu verbinden vermag, indem er Methylalkohol liefert.

Schliesslich wollen wir noch bemerken, dafs, wenn wir auch den Formaldehyd nicht rein dargestellt haben und vielleicht seine Verdichtung in den beschriebenen Versuchen durch Gegenwart von etwas Wasser und von anderen condensirbaren Substanzen erleichtert werden mochte, es doch danach wahrscheinlich ist, dafs der Formaldehyd zu den leicht condensirbaren Gasen gehört und sein Siedepunkt schwerlich tief unter 0° liegen dürfte.