

meine Campherformel, selbst keinen Erfolg, wohl aber wirkte sie durch die neuen Ansichten, zu denen sie Veranlassung gab.

Man muss also folgern: Das Jahr 1891 ist zweifelsohne als der Beginn einer Reihe neuer Anschauungen auf dem Gebiete der natürlichen, mehrkernigen, alicyclischen Verbindungen zu bezeichnen; denn damals erst schwand das Vertrauen zu den etwas zu starren Vorstellungen, die nach den genialen Speculationen von Kekulé in der Chemie vorherrschten — und niemand wird leugnen können, dass das Verdienst, diese Erneuerung in's Werk gesetzt zu haben, auf dem Gebiete des Camphers und der Terpene mir zukommt, wie es Merling auf dem Gebiete der Alkaloide gebührt.

78. H. Geisow: Ueber die Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden.

[Mittheilung a. d. chem. Laboratorium d. Physikal. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Bei der grossen physiologischen Bedeutung des Formaldehyds schien es wünschenswerth, die Producte seiner Oxydation und Reduction mit verschiedenartigen Agentien genau zu untersuchen.

Im Folgenden seien die Resultate mitgetheilt, die ich bei Einwirkung einiger Superoxyde auf Formaldehyd erhielt:

1. Theoretischer Theil.

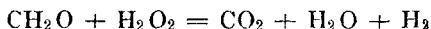
Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd in alkalischer Lösung ist bereits von Blank und Finkenbeiner¹⁾ untersucht und zu einer quantitativen Bestimmungsmethode des Formaldehyds ausgearbeitet worden. — Blank und Finkenbeiner stellten fest, dass bei der Oxydation in alkalischer Lösung neben Ameisensäure ein Gas entsteht, das alle charakteristischen Eigenschaften des Wasserstoffs zeigt.

Ich habe meine Versuche in neutraler und schwach saurer Lösung angestellt und konnte auch so das Auftreten von Wasserstoff beobachten, den ich durch alle typischen Reactionen (Verbrennung, spec. Gewicht, sowie durch Explosion mit Luft über Quecksilber) einwandfrei nachweisen konnte.

Im Gegensatz zu der Oxydation in alkalischer Lösung, die nach Blank und Finkenbeiner Ameisensäure liefert, konnte als Oxy-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2979 [1898].

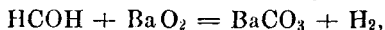
dationsproduct in saurer und neutraler Lösung nur Kohlensäure nachgewiesen werden. Bei jeder Versuchsanordnung, mag nun der Aldehyd oder das Oxydationsmittel im Ueberschuss gehalten worden sein, war es unmöglich, die Bildung von Ameisensäure zu constatiren. Sowohl die Reaction des Erhitzens mit Schwefelsäure in dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillat (kein Kohlenoxyd), als auch die übrigen Ameisensäurereactionen (vergl. experimenteller Theil) versagten. Ein quantitativer Versuch wies darauf hin, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:



verläuft.

Zwecks Feststellung, ob der entwickelte Wasserstoff aus dem Formaldehyd oder dem Dihydroperoxyd stammt, wurden Versuche mit einem Salz des Wasserstoffsuperoxyds — Baryumsuperoxyd — ausgeführt. In diesen Fällen entwickelte sich gleichfalls Wasserstoff. Das Baryumsuperoxyd wurde in das Carbonat verwandelt. Um den Einwand zu begegnen, dass die Selbsterwärmung der Reaction die Temperatur erreiche, bei welcher der Zerfall der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff ein freiwilliger ist (160°), wurde der Versuch auch in grosser Verdünnung ausgeführt und Sorge getragen, dass die Temperatur sich nicht über den Siedepunkt des Wassers erhöhen konnte. Auch in diesem Falle konnte nur Carbonat und kein Formiat nachgewiesen werden. Dass freier, sogar nascirender Wasserstoff neben starkem Wasserstoffsuperoxyd möglich ist, scheint zwar sehr auffallend, steht aber in vollstem Einklang mit den Mittheilungen von Blank und Finkenbeiner, sowie auch mit den Arbeiten von M. Traube¹⁾, der gelegentlich der Aufstellung seiner Wasserstoffsuperoxydtheorie ähnliche Wahrnehmungen machte.

Vergleicht man übrigens diese Reaction mit der bekannten Darstellungsweise von chemisch reinem Wasserstoff aus ameisen-sauren Salzen und Alkali:

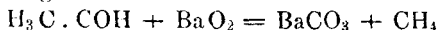


so scheinen im Grunde genommen beide Reactionen verwandt, nur sind die Oxydationsstufen der Componenten gegeneinander vertauscht.

Diese Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd auf Formaldehyd lässt sich nicht zu einer allgemeinen Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe ausarbeiten, wie die ihr verwandt scheinende Reaction zwischen ameisen-sauren Salzen und Alkali (s. o.).

¹⁾ Diese Berichte 15, 664 [1882].

Schon bei dem Versuch, Methan aus Acetaldehyd und Superoxyden nach der Gleichung



zu gewinnen, zeigt es sich, dass fast aller Aldehyd theils verharzt, theils direct zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird.

Es ist nicht gelungen, durch Abänderungen der Versuchsbedingungen irgend ein Zwischenstadium der Reaction festzuhalten¹⁾. Der Formaldehyd nimmt auch in dieser Hinsicht, wie so oft, eine Sonderstellung ein.

Von Interesse schien es nun auch, die Einwirkung der sog. falschen Superoxyde und Dioxyde, wie MnO_2 und PbO_2 , auf Formaldehyd zu prüfen. Hier zeigte es sich, dass man in allen Fällen nur bis zur Ameisensäure gelangt. Wie auch die Mengenverhältnisse gewählt wurden, in keinem Falle konnte Kohlensäure oder Carbonat nachgewiesen werden.

Es scheint somit, dass bei der Oxydation des Formaldehyds mit echten Superoxyden wenigstens in saurer oder neutraler Lösung die beiden Sauerstoffatome des Wasserstoffsuperoxyds, ähnlich wie Traube es bei seiner Wasserstoffsuperoxydtheorie gezeigt hat, als Molekül vereinigt bleiben, denn sonst müsste sich bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels in irgend einem Falle Ameisensäure gebildet haben. Nur die Auffassung, dass gleichzeitig zwei Atome, deren gegenseitige Bindung nicht gelöst wird, oxydirend eingreifen, gestattet eine einwandfreie Erklärung dafür, dass nur Kohlensäure entsteht.

Die Frage, ob zuerst eine Anlagerung des Wasserstoffsuperoxyds an den Formaldehyd unter Bildung eines Formylwasserstoffsuperoxyds erfolgt, wird der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Bei den Dioxyden sind die Sauerstoffatome unter sich nicht gebunden, und so erklärt es sich, dass sie zur Oxydation keinen molekularen Sauerstoff, sondern einzelne Atome liefern. In diesem Falle resultirt Ameisensäure.

2. Experimenteller Theil.

Ca. 100 ccm 3 procentiges Wasserstoffsuperoxyd wurde in einem Kölbchen mit etwa 10 ccm käuflicher Formalinlösung gemischt und

¹⁾ Es hat den Anschein, als ob die Einwirkung von BaO_2 auf Benzaldehyd merkwürdiger Weise kaum mehr Benzoëssäure liefert, als auf Rechnung der Selbstoxydation des Benzaldehyds zu setzen ist.

Wasserstoffsuperoxyd dagegen scheint sich an Benzaldehyd unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff zu einem Benzoylwasserstoffsuperoxyd zu addiren, das dann mit einem neuen Molekül Benzaldehyd Benzoëssäure bildet. Jedenfalls verläuft dieser Vorgang sehr langsam. Meine Untersuchung der Reaction ist noch nicht abgeschlossen.

auf einem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Minuten stiegen Gasblasen auf. Die Reaction verläuft, wenn sie einmal eingeleitet ist, auch ohne weitere Wärmezufuhr. Das sich entwickelnde Gas wurde in einem Gasometer gesammelt und dann qualitativ untersucht. Die Trübung von Barytwasser bewies die Anwesenheit von Kohlensäure. Nach Absorption des Kohlendioxyds durch zwei mit concentrirter Kalilauge gefüllte Waschflaschen erwies sich der Rest des Gases als Wasserstoff. Er verbrannte mit farbloser Flamme, zeigte ein geringes specifisches Gewicht und konnte mit Luft gemischt über Quecksilber zur Explosion gebracht werden. Das Resultat der Verpuffung war folgendes: 9.8 ccm Gas auf 100 ccm mit Luft gemengt, contrahirten sich nach der Explosion auf 86.1 ccm (entsprechend 9.3 ccm Wasserstoff).

Die Concentration der angewandten Reagentien wurde in einem zweiten Versuch geändert: es wurden 3.7-procentige Formalinlösung und 30-procentiges Wasserstoffsuperoxyd angewandt. Das qualitative Ergebniss blieb das gleiche.

Zur quantitativen Messung des entwickelten Wasserstoffs wurde folgender Versuch angestellt:

Ein mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen verschlossenes Kölbchen stand mit einem mit Kalilauge gefüllten Stickstoffrohr — wie bei organischen Elementaranalysen gebräuchlich — in Verbindung. 1 ccm 3.7-procentiger Formalinlösung wurde nun in diesem Kölbchen mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt. Durch die zweite Oeffnung des Gummistopfens wurde reine Kohlensäure in die verdünnte Formalinlösung in mässig starkem Strome eingeleitet und nach völliger Verdrängung der Luft durch die dritte Bohrung des Gummistopfens mit Hülfe eines Tropftrichters starkes Wasserstoffsuperoxyd zufließen gelassen. Das Kölbchen wurde auf dem Wasserbade erwärmt; um aber einen Verlust an Formaldehyd zu verhindern, wurde Sorge getragen, dass die Temperatur des Reactionsgemisches 60° nicht überstieg. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde am nächsten Tage gemessen. Resultat (reduc.):

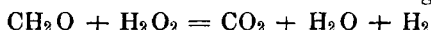
1 ccm Formalin (3.7-procentig) lieferte 27.8 ccm Wasserstoff (Theorie 27.56 ccm).

Ameisensäure konnte in der restirenden Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

Die Flüssigkeit wurde mit reinem, überschüssigem Quecksilberoxyd versetzt und nach dem Abfiltriren mit einigen Tropfen Salzsäure ermärmt. Es fiel kein Calomel aus. Ein Zusatz von Carbonat erwies gleichfalls die Abwesenheit von freier Säure (es konnte nur ein geringes Aufbrausen beobachtet werden, das seine Erklärung darin findet, dass das Wasserstoffsuperoxyd schwach sauer reagierte), und der Ver-

such, mit Bleiacetat das immerhin nicht leicht lösliche, Ameisensäure Blei zu bilden, verlief gleichfalls resultatlos.

Es ist also die Reaction im Sinne der Gleichung



verlaufen.

Um festzustellen, dass der entwickelte Wasserstoff thatsächlich aus dem Formalin stammt, wurden Versuche mit reinem Baryumsuperoxyd angestellt.

Reines, hydratisches Baryumsuperoxyd wurde auf folgende Weise gewonnen, weil sich die von Thomsen¹⁾ empfohlene Reinigungsmethode als wenig zweckmässig erwies:

Man fällt Baryumchloridlösung oder Barytwasser mit einer Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser (zu deren Filtration sich die gehärteten Filter der Firma Schleicher und Schüll sehr praktisch erwiesen). Zur Entfernung des mitniedergeschlagenen Hydroxyds und der Spuren von anhaftendem Alkali wäscht man so lange mit destillirtem, warmem Wasser aus, bis die Waschwässer angesäuerte Permanganatlösung deutlich entfärben, denn das Superoxydhydrat wird erst gelöst, wenn alles Hydroxyd herausgewaschen ist. Nachlassen der alkalischen Reaction wird man nie beobachten, da ja auch Baryumsuperoxyd schwach alkalische Eigenschaften hat. Der so ausgewaschene Rückstand zeigt dann nach dem Trocknen im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz die Zusammensetzung $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und ist, wie eine Titration mit Permanganat bewies, frei von Hydroxyd.

Mit einer Probe dieses reinen Superoxydhydrates wurde ein dem oben beschriebenen analoger Versuch zur quantitativen Messung des entwickelten Wasserstoffs angestellt, der eine Wasserstoffmenge von 98.15 pCt. der Theorie ergab. Die Bedingungen waren die gleichen wie bei dem Versuch mit Wasserstoffsuperoxyd. Es empfiehlt sich, bei quantitativen Versuchen die Formalinlösung nicht stärker als 5-procentig zu wählen, und das Baryumsuperoxyd in Wasser aufzuschlämmen, weil sonst die Einwirkung auch bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine zu plötzliche ist.

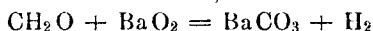
Das Oxydationsproduct stellte sich als Baryumcarbonat heraus. Ameisensäure konnte durch Erwärmen mit Schwefelsäure als Kohlenoxyd nicht nachgewiesen werden.

Die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf concentrirte, ca. 40-procentige Formalinlösung wäre event. als Vorlesungsversuch geeignet und soll hier kurz beschrieben werden:

Uebergiesst man käufliches Baryumsuperoxyd auf Formalinlösung, so beobachtet man anfangs gar keine Einwirkung. Nach etwa 1—2 Minuten entwickeln sich kleine Gasbläschen, und gleich darauf bemerkt man eine stürmische Entwicklung von Wasserstoff unter lebhafter Wärmeabgabe.

¹⁾ Diese Berichte 6, 73 [1874].

Versuche, die den Zweck hatten, die Reaction



zu einer allgemeinen Darstellungsweise für Kohlenwasserstoffe der Methanreihe auszudehnen, schlugen fehl.

Sowohl reiner, aus Aldehydammoniak gewonnener, wie auch roher Acetaldehyd wurden mit Baryumsuperoxyd in ungefähr den berechneten Mengen auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen. Die qualitative Untersuchung ergab aber nur Kohlensäure. — Da Baryumsuperoxyd auch noch wie ein Alkali wirkt, bildete sich in grosser Menge Aldehydharz.

Zwecks Feststellung, ob auch Dioxyde im Stande seien, den Formaldehyd direct zur Kohlensäure zu oxydiren, wurde Formalinlösung mit einem Ueberschuss von Braunstein und Bleidioxyd 8—10 Stunden am Rückflusskühler auf einem Wasserbade gekocht. Die filtrirte Lösung zeigte stark saure Reaction. Ausserdem war Mangan- resp. Blei-Salz in Lösung gegangen. Die Abscheidung des Metalls durch Schwefelammonium wird durch die Anwesenheit von noch nicht oxydirtem Formaldehyd, der das Schwefelammonium sofort unter Schwefelabscheidung zerstört, sehr erschwert. Deshalb wurde die filtrirte Lösung mit Alkohol und Aether in der Kälte stehen gelassen, wobei sich bald eine reichliche Menge kleiner Krystalle abschied, die sich durch alle typischen Reactionen (wie trocknes Erhitzen, Abspaltung von Kohlenoxyd mit Schwefelsäure) als die Formiate von Mangan und Blei erwiesen. Kohlensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

79. H. Decker und Oskar Klausner: Ueber Papaveriniumbasen.

(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

Die Basen aus den Papaverinhalogenalkylaten sind mehrfach untersucht worden¹⁾, doch gehen die Angaben hinsichtlich ihrer Structur und empirischen Zusammensetzung auseinander.

Stransky nahm an, es liessen sich hierbei die wahren quartären Papaveriniumbasen (Formel I) resp. deren Anhydride, aus zwei Molekülen durch Wasseraustritt entstanden, isoliren. Claus und Kassner

¹⁾ Claus und Huetlin, diese Berichte 18, 1579 [1885]; Stransky, Monatsh. für Chem. 9, 751 [1888]; Huetlin, Diss. Freiburg 1886; G. Goldschmiedt, Monatsh. für Chem. 10, 673 [1889], 6, 692 [1885]; Kassner, Diss. Freiburg 1895; Weiske, Diss. Freiburg 1898; Claus und Edinger, Journ. für prakt. Chem. 38, 491 [1895]; Claus und Kassner, Journ. für prakt. Chem. 56, 321; H. Decker, diese Berichte 35, 2591 [1902].