

**435. G. H. A. Clowes: Analytische Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen<sup>1)</sup>.**

(Mitgetheilt von B. Tollens.)

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

1. Einleitung.

Obgleich zahlreiche Methoden, den freien Formaldehyd in seinen Lösungen quantitativ zu bestimmen, bekannt sind<sup>2)</sup>, so fehlt es doch bisher an einer Vorschrift, den Formaldehyd in seinen Verbindungen d. h. Methylen, welches durch 2 Sauerstoffbindungen mit anderen Substanzen verbunden ist, schnell quantitativ zu bestimmen, und zwar, ohne dass man vorher die bekanntlich nicht leicht ausführbare Methode, den Formaldehyd abzudestilliren, anzuwenden geñothigt ist.

Bei einer Untersuchung, welche wir über Formaldehyd- oder Methylen-Derivate der mehrwerthigen Säuren der Zuckergruppe ausgeführt haben, welche die Fortsetzung der von Tollens und seinen Mitarbeitern M. Schulz<sup>3)</sup>, Henneberg<sup>4)</sup> und K. Weber<sup>5)</sup> früher ausgeführten Arbeiten ist, und welche in den Annalen der Chemie erscheinen wird, hatten wir den begreiflichen Wunsch, ausser durch Verbrennungs-Analysen und sonstige Operationen auch direct den Gehalt der von uns hergestellten Stoffe an eingetretenem Formaldehyd oder Methylen quantitativ zu bestimmen, und dies ist uns unter Benutzung der von Weber und Tollens beschriebenen Reaction der Formaldehyd-Derivate mit Phloroglucin und Salzsäure gelungen.

Nach Weber und Tollens geben alle von ihnen selbst, von Schulz und von Henneberg hergestellten Methylen-Derivate (mit Ausnahme von Monomethylen-Weinsäure und -Zuckersäure) beim Erwärmen mit ziemlich concentrirter Salzsäure und Phloroglucin zuerst weissliche, dann rothgelbe, flockige Niederschläge, welche zu den zuerst von Baeyer, dann von Kiliani und Kleemann u. A. untersuchten Verbindungen von Formaldehyd mit aromatischen Alkoholen und speciell zu den von Counciler<sup>6)</sup> neuerdings untersuchten Condensationsproducten von Phloroglucin mit vielen Aldehyden gehören, und es schien möglich zu sein, die Reaction quantitativ zu gestalten.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Göttinger Dissertation von Dr. G. H. A. Clowes, 1899.

<sup>2)</sup> S. u. a. die hübsche Zusammenstellung von C. E. Smith im American Journal of Pharmacy 1898, S. 86.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 289, 20; diese Berichte 27, 1892.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 292, 31; diese Berichte 29, Ref. 676, 677, 678.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 299, 316; diese Berichte 30, 2510.

<sup>6)</sup> Chemiker-Zeitung 1896, II, 599.

## 2. Verhalten von freiem Formaldehyd zu Phloroglucin und Salzsäure.

Ehe wir das quantitative Verhalten der Methylen-Derivate zu Phloroglucin und Salzsäure untersuchten, prüften wir das Verhalten von freiem Formaldehyd zu dem obigen Reagens und stellten uns auf die in der Dissertation beschriebene Weise eine durch Titrieren mit Ammoniak und Oxalsäure bestimmte Lösung von Formaldehyd durch Verdünnen des käuflichen 40-procentigen Formaldehydes her.

1 ccm der Lösung = 0.0206 g Formaldehyd.

Bei den ersten Versuchen wurden zu 2.5 ccm der Formaldehydlösung (= 0.0515 g  $\text{CH}_2\text{O}$ ) 0.3 bis 0.35 g Phloroglucin angewandt. Letzteres hatten wir vorher durch gelindes Erwärmen in 15 ccm Wasser und 15 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten die Lösung filtrirt. Nach dem Zusetzen zur Formaldehydlösung entstand schon in der Kälte ein flockiger, gelbweisser Niederschlag. Das Gemisch wurde dann 2 Stunden lang im Wasserbade auf 70–80° erwärmt. Am folgenden Tage wurde der (etwas schleimige) Niederschlag unter sehr gelindem Saugen in einem mit Asbest beschickten gewogenen Gooch'schen Porzellantiegel abfiltrirt, mit 60 ccm Wasser gewaschen und 4 Stunden lang im Wassertrockenschrank, also bei 95–98°, getrocknet. Da die getrocknete Substanz (das Formaldehyd-Phloroglucid) leicht Wasser anzieht, wurde der Tiegel aus dem Trockenschrank in ein Filterwägegglas mit Stöpsel gesetzt, dieses in den Exsiccator gebracht und nach dem Erkalten gewogen.

0.0515 g Formaldehyd gaben 0.2317 g und 0.2330 g Phloroglucid, und folglich haben 30 Theile Formaldehyd 135–136 Theile Phloroglucid geliefert.

Es ergibt sich hieraus, dass die Reaction unter Condensation von gleichen Molekülen Formaldehyd und Phloroglucin unter Abspaltung von Wasser verlaufen ist, denn nach der Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  sollen auf 30 g Formaldehyd 138 g Phloroglucid gebildet werden.

Um zu prüfen, ob durch Modification der Lösungen und der Zeitdauer die Uebereinstimmung der Phloroglucid-Ausbeute mit der Theorie vielleicht noch erhöht werden kann, arbeiteten wir darauf mit concentrirterer Salzsäure.

Als 2.5 ccm der Formaldehydlösung mit 0.3–0.35 g Phloroglucin, 10 ccm Wasser und 15 ccm concentrirter Salzsäure 2 Stunden erwärmt wurden, erhielten wir 0.2395 g Phloroglucid; als dieselbe Mischung 3 Stunden erwärmt wurde, 0.2451 g und nach 4-stündigem Erwärmen 0.2476 und 0.2478 g Phloroglucid. Aus diesen Versuchen folgen als Ausbeuten aus 30 g Formaldehyd an Phloroglucid die Zahlen 139, 142, 144, 144, also sehr nahe so viel und eher etwas mehr Phloroglucid, als der obigen Gleichung entspricht.

Unter ähnlichen Bedingungen hat Clowes hierauf etwas grössere Mengen Formaldehyd-Phloroglucid hergestellt und analysirt und hierbei folgende Zahlen erhalten:

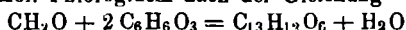
$$\begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \frac{1}{7}\text{H}_2\text{O} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Ber. C } 59.73, \\ \text{oder } 7(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{H } 4.51, \\ \text{Gef. } 59.83, 59.57, \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O } 1.83. \\ \text{ } 4.75, 4.26, \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \text{ } 1.73. \end{array} \end{array}$$

Folglich stimmen die erhaltenen Zahlen gut auf die Formel  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  mit einer kleinen Quantität Wasser, welche bei  $110^\circ$  fortgeht (natürlich ebenfalls auf eine vielfach grössere Formel)<sup>1)</sup>.

In Alkohol ist das Phloroglucid schwer löslich, concentrirte Kalilauge löst es leicht mit ziegelrother Farbe, und Salzsäure fällt es wieder aus, auch Ammoniak greift es etwas an.

Um die Substanz auf ihre Löslichkeit in der Fällungsflüssigkeit zu prüfen, wurden 0.25 g Phloroglucid annähernd denselben Versuchsbedingungen wie bei der Bildung ausgesetzt, indem sie mit 15 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure 2 Stunden lang auf  $80^\circ$  erwärmt wurden. Am folgenden Morgen wurde abfiltrirt, mit 80 ccm Wasser gewaschen u. s. w., und bei der Wägung ergab sich ein Verlust von 0.0055 g. Die Substanz war hierbei etwas dunkler und ganz pulverig geworden.

<sup>1)</sup> Counciler (Chemiker-Zeitg. 1896, II, 599) giebt an, dass 1 Mol. Formaldehyd sich mit 2 Mol. Phloroglucin nach der Gleichung



zu einem Producte  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$  condensirt, und stützt dies durch sehr gut zu dieser Formel stimmende Analysezahlen. Hierzu möchte ich erstens bemerken, dass Counciler anscheinend in der Kälte, also nicht wie wir bei  $70-80^\circ$ , die Reaction hat vorgehen lassen, ferner aber, dass die von ihm angegebenen Zahlen für C und H ebensogut wie auf  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$  auch auf ein Product  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  mit gegen 3 pCt. Wasser stimmen.

| Berechnet <sup>*)</sup>                |                                  | Gefunden (Counciler*) |
|--|----------------------------------|-----------------------|
| $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$ | $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ | Mittel                |
| mit 2.9 pCt. $\text{H}_2\text{O}$      |                                  |                       |
| C 59.09                                | 59.15                            | 59.11                 |
| H 4.55                                 | 4.26                             | 4.43                  |

Abgesehen davon, dass diese Zahlen den von Clowes gefundenen sehr nahe liegen (C 59.7 pCt., H 4.47 Mittel), und dass es mir unsicher scheint, nur auf Elementar-Analysen, bei denen es auf weniger als 0.5–1 pCt. C ankommt, bindende Schlüsse zu bauen, möchte ich darauf aufmerksam machen, dass unsere Angabe, dass 1 Mol. Formaldehyd unter den von uns befolgten Bedingungen sich mit 1 Mol. Phloroglucin (und nicht mit 2 Mol. desselben) verbindet, sich auf die oben angeführten directen Ausbeutebestimmungen gründet.

Hr. Prof. Counciler, welchen ich von unseren Versuchen in Kenntniss gesetzt habe, ersucht mich, mitzutheilen, dass er mit längeren Versuchsreihen der Bestimmung von Phloroglucin mittels überschüssigen Formaldehyds und Salzsäure beschäftigt ist.

Tollens.

<sup>\*)</sup> H = 1.

Als 0.25 g des Phloroglucides mit 15 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden lang auf 80° erwärmt, dann filtrirt, gewaschen und getrocknet wurden, verloren sie 0.0053 g. Hierbei war die Substanz ziegelroth geworden.

Durch diese Löslichkeit einerseits und durch das Zurückhalten von etwas Wasser andererseits wird das Gewicht des Phloroglucides beeinflusst, doch compensiren sich diese Momente theilweise, und die durch dieselben hervorgebrachten Fehler sind keinesfalls so gross, dass sie bei der Frage, ob in einer Substanz ein oder zwei Mol. Formaldehyd oder Methylen enthalten sind, in Betracht kommen.

### 3. Prüfung verschiedener Methylen-Derivate auf ihren Gehalt an Methylen oder Formaldehyd.

Unter der Annahme, dass der aus den Methylen-Derivaten beim Erhitzen mit Säure gewisser Concentration abgespaltene Formaldehyd sich ebenso gegen Phloroglucin verhält wie der freie Formaldehyd, wurden die verschiedenen, von uns hergestellten Methylen-Derivate, sowie einige andere, im agricultur-chemischen Laboratorium früher bereitete, ähnliche Präparate mit Salzsäure, oder in einigen Fällen mit Schwefelsäure der oben angegebenen Concentration und etwas überschüssigem Phloroglucin erhitzt. Das abgeschiedene Phloroglucid war stets körniger und besser abzufiltriren, als das mit freiem Formaldehyd erhaltene; es wurde wie oben beschrieben gesammelt, gewaschen, getrocknet, in verschlossenen Gläsern gewogen und nach den Verhältnissen

$C_7H_6O_3 : CH_2O = 138 : 30 = 4.6 : 1$  auf Formaldehyd,  
oder nach

$C_7H_6O_3 : CH_2 = 138 : 14 = 9.857 : 1$  auf Methylen  
berechnet<sup>1)</sup>.

Stets wurden die Quantitäten der zu den Versuchen benutzten Substanzen so gewählt, dass 0.20—0.25 g Phloroglucid erwartet wurden.

Clowes hat verschiedene Versuchsserien mit Salzsäure und mit Schwefelsäure ausgeführt:

|         |                            |                    |
|---------|----------------------------|--------------------|
| Serie I | mit 15 ccm conc. Salzsäure | und 20 ccm Wasser. |
| • II    | » 15 ccm »                 | » 15 ccm »         |
| • III   | » 10 ccm » Schwefelsäure   | » 15 ccm »         |
| • IV    | » 20 ccm »                 | » 15 ccm »         |

<sup>1)</sup> Rechnet man  $H = 1.01$ , so werden die Divisoren kaum geändert; sie werden für Formaldehyd 4.599, für Methylen 9.847, und solche geringen Differenzen kommen bei dieser Methode, welche doch manche Fehlerquelle besitzt, nicht in Betracht. Ich schlage 4.6 für Formaldehyd und 9.85 für Methylen vor. T.

a) Erhitzung der Methylen-Derivate mit 15 ccm concentrirter Salzsäure und 20 ccm Wasser (Serie. I).

Diese Methode ist bei freiem Formaldehyd und bei den Formaldehyd leicht abgebenden Stoffen anwendbar.

Um die Versuchsbedingungen möglichst gleichartig zu gestalten, wurden zugleich 6 Versuche auf die folgende Weise ausgeführt. 2 g Phloroglucin (puriss. pro anal. von Merck) wurden mit 90 ccm Wasser und 90 ccm Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht erwärmt, nach dem Erkalten und einer Stunde Stehens wurde von einer kleinen Abscheidung (Diresorcin) abgesogen, die Lösung in 6 Theile à 30 ccm getheilt und verwandt.

In sechs, mit Kork und Steigrohr versehene Kölbchen wurden die zu untersuchenden Methylen-Derivate mit je 5 ccm Wasser eingewogen, mit je 30 ccm der obigen Lösung versetzt und alle Kölbchen zugleich in einem grösseren Wasserbade 2 Stunden lang auf 70–80° erwärmt, worauf meistens nach einigen Minuten eine Trübung und kurz nachher der flockige, gelbe Niederschlag entstand. Wenn nach einigen Minuten kein Niederschlag entstand, wurde die Lösung kurze Zeit über einer Flamme erwärmt, bis die Trübung eintrat.

Dann wurde das Kölbchen wieder in dem Wasserbade erwärmt, wodurch die Reaction ihren normalen Verlauf nahm und der gelbe Niederschlag entstand. Am folgenden Morgen wurde das gelbe Phloroglucid in mit Asbest versehenen (bei 100° getrockneten und gewogenen) Gooch-Tiegeln abgesogen, mit 60 ccm Wasser nachgewaschen, 4 Stunden im Wassertrockenschrank, also bei nahezu 100°, getrocknet und nach einer Stunde in verschlossenen Wägegläsern gewogen<sup>1)</sup>. Division durch 4.6 giebt die Menge an Formaldehyd oder CH<sub>2</sub>O, Division durch 9.85 das Methylen oder CH<sub>2</sub>.

Zuerst untersuchte Clowes auf diese Weise den von Schulz und Tollens hergestellten Tri-Methylen-Mannit, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

I. 0.1285 g Subst. gaben 0.2456 g Phloroglucid.

$$\frac{0.2456}{4.6} = 0.05339 \text{ g} = 41.55 \text{ pCt. CH}_2\text{O.}$$

$$\frac{0.2456}{9.85} = 0.02493 \text{ g} = 19.40 \text{ pCt. CH}_2.$$

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Ber. CH<sub>2</sub>O 41.3, CH<sub>2</sub> 19.3.  
Gef. » 41.55, » 19.40.

<sup>1)</sup> Nach dem Wägen werden die Tiegel in einer Muffel ausgeglüht, wodurch das Phloroglucid verbrannt wird und die Tiegel zu neuem Gebrauch unmittelbar hergerichtet sind. Man lässt sie im Exsiccator erkalten und wägt sie im Wägeglaase.

Auf ähnliche Weise wurden die übrigen zu Gebote stehenden Substanzen untersucht, und es sei in Betreff der Einzelzahlen auf die Dissertation verwiesen, indem wir hier nur die berechneten und die gefundenen Zahlen anführen.

| Untersuchte Substanz                | Formel                     | Formaldehyd-Procente |          |      |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------|----------|------|
|                                     |                            | Berechnet            | Gefunden |      |
| Tri-Methylen-Mannit . . . . .       | $C_6H_8(CH_2)_3O_6$        | 41.3                 | 41.5     | 40.6 |
| Tri-Methylen-Sorbit . . . . .       | $C_6H_8(CH_2)_3O_6$        | 41.3                 | 41.0     | 41.1 |
| Di-Methylen-Dulcit . . . . .        | $C_6H_{10}(CH_2)_3O_6$     | 29.1                 | 28.7     | 28.8 |
| Di-Methylen-Rhamnit . . . . .       | $C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$     | 31.6                 | 31.9     |      |
| Di-Methylen-Galactonsäure . . . . . | $C_6H_8(CH_2)_2O_7 + H_2O$ | 25.2                 | 25.6     | 25.5 |
| Di-Methylen-Gluconsäure . . . . .   | $C_6H_8(CH_2)_2O_7$        | 27.3                 | 27.3     | 26.7 |
| Mono-Methylen-Rhamnonsäure-Lacton   | $C_6H_8(CH_2)O_5$          | 17.2                 | 17.4     |      |

Hier also fand befriedigende Uebereinstimmung der berechneten und der gefundenen Werthe statt; wenig dagegen war dies der Fall bei den folgenden Substanzen:

| Untersuchte Substanz                        | Formel                                  | Formaldehyd-Procente |          |      |      |
|---|---|----------------------|----------|------|------|
|   |   | Berechnet            | Gefunden |      |      |
| Di-Methylen-Xylonsäure . . . . .            | $C_5H_8(CH_2)_2O_6 + \frac{1}{2} H_2O$  | 30.1                 | 24.6     | 24.5 | 25.2 |
| Tri-Methylen-Disaccharin . . . . .          | $C_{14}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$            | 25.0                 | 8.6      | 9.0  |      |
| Mono-Methylen- <i>d</i> -Mannonsäure-Lacton | $C_6H_8(CH_2)O_6$                       | 15.8                 | 10.7     |      |      |
| Mono-Methylen- <i>d</i> -Glucose . . . . .  | $C_6H_{10}(CH_2)O_6 + \frac{1}{2} H_2O$ | 14.9                 | 13.9     |      |      |

Da diese Resultate ganz ungenügend waren, verstärkte Clowes die Concentration der angewandten Salzsäure (Serie II), doch führte dies nicht zu wesentlich anderen Resultaten, sodass wir in Hinsicht derselben auf die Dissertation verweisen.

b) Erhitzung der Methylen-Derivate mit schwächerer Schwefelsäure: 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser (Serie III).

Zu jeder Probe verwandte Clowes 0.3 g Phloroglucin, welche in einem noch warmen Gemisch von 10 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure gelöst wurden. Nach mindestens einer Stunde wurde diese Lösung zu dem betreffenden Methylen-Derivate, welches mit 5 ccm Wasser vermischt war, filtrirt, und das Gemisch 3 Stunden lang in Kölbchen mit Steigrohr im Wasserbade auf 80° erwärmt. Im Uebrigen wurde operirt, wie es oben beschrieben ist. Die Niederschläge waren dunkler, als die bei Anwendung von Salzsäure erhaltenen.

Mit den Verbindungen, welche mit Salzsäure nicht genügende Resultate gegeben hatten, wurden folgende Zahlen erhalten:

| Angewandte Substanz                        | Formel                                  | Formaldehyd-Procente |                |
|--|---|----------------------|----------------|
|  |   | Berechnet            | Gefunden       |
| Di-Methylen-Xylonsäure . . . . .           | $C_5H_6(CH_2)_2O_6 + \frac{1}{2} H_2O$  | 30.1                 | 30.9 31.8 30.9 |
| Mono-Methylen-Mannonsäure-Lacton . . . . . | $C_6H_8(CH_2)O_6$                       | 15.8                 | 15.9 16.7      |
| Mono-Methylen-d-Glucose . . . . .          | $C_6H_{10}(CH_2)O_6 + \frac{1}{2} H_2O$ | 14.9                 | 15.5 16.1      |
| Mono-Methylen-Weinsäure . . . . .          | $C_4H_4(CH_2)O_6 (?)$                   | 18.5                 | 8.5            |

Man sieht, dass die mit den 3 erstgenannten Stoffen erhaltenen Resultate viel besser, als früher und sogar etwas zu hoch ausgefallen sind, sodass ein etwas grösserer Divisor als 4.6 in diesen Fällen angezeigt wäre.

Die Methylen-Weinsäure hat jedoch viel zu wenig Phloroglucid geliefert, und mit Mono-Methylen-Zuckerlactonsäure, welche wie jene mit Salzsäure und Formaldehyd bei kurzem Erwärmen gar keinen Niederschlag liefert, hat Clowes ebenfalls nur sehr wenig Phoroglucid erhalten.

Wir haben demzufolge bei weiteren Versuchen die Concentration der Schwefelsäure noch erhöht.

c) Erhitzung der Methylen-Derivate mit recht concentrirter Schwefelsäure: 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 ccm Wasser (Serie IV).

0.3 g Phloroglucin, 10 g concentrirte Schwefelsäure und 10 ccm Wasser wurden wie bei Serie III gemischt und nach wenigstens einer Stunde Stehens klar abgesogen. Dann wurde die mit 5 ccm Wasser gemischte Substanz mit dieser Lösung gemischt, noch 10 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und über einer kleinen Flamme in einem Kölbchen gekocht, bis ein Niederschlag zu entstehen anfang.

Dann gelang es, im Wasserbade eine vollständige Fällung zu bewirken, ohne dass fremde Zersetzungen sich in zu erheblichem Grade bemerklich machten.

| Angewandte Substanz                       | Formel                       | Formaldehyd-Procente |          |
|---|------------------------------|----------------------|----------|
|   |                              | Berechnet            | Gefunden |
| Mono-Methylen-Zuckerlactonsäure . . . . . | $C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$     | 13.5                 | 14.1     |
| Tri-Methylen-di-Saccharin . . . . .       | $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$ | 25.0                 | 24.3     |

Es ist also schliesslich gelungen, mit allen untersuchten Substanzen<sup>1)</sup> — sei es mit Salzsäure, sei es mit Schwefelsäure —

<sup>1)</sup> Mit Ausnahme der ungenügend untersuchten Methylen-Weinsäure, über deren Constitution wir wenig sagen können.

befriedigende Resultate zu erzielen, welche keinen Zweifel darüber lassen, ob 1, 2 oder 3 Methylen-Gruppe in der betreffenden Substanz enthalten sind.

Hierbei ist zu bemerken, dass diejenigen Verbindungen, die sich am leichtesten herstellen lassen, nämlich diejenigen der mehrwerthigen Alkohole, beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure am leichtesten wieder zersetzt werden, dass die Widerstandsfähigkeit der Methylen-Derivate der monobasischen Säuren etwas grösser ist und dass diejenigen Säuren, die in ihrem Molekül mehr, als eine COOH-Gruppe enthalten, sich erst bei der Einwirkung von sehr concentrirten Säuren zersetzen lassen.

#### 4. Schlussfolgerungen.

Aus den beschriebenen Versuchen und ihren Resultaten muss man den Schluss ziehen, dass die Reaction des Erhitzens mit Phloroglucin und Säure ein sehr brauchbares Mittel bietet, nicht nur freien Formaldehyd, sondern auch gebundenen Formaldehyd, d. h. Methylen in doppelter Sauerstoffverbindung, quantitativ zu bestimmen, und sie wird, wie wir denken, nicht nur bei den Methylen-Derivaten der Zuckergruppe, sondern — vielleicht in etwas modificirter Form — auch bei anderen, Methylen haltenden Stoffen, z. B. dem Piperonal, dem Safrol, einigen Farbstoffen etc. Dienste leisten.

In den meisten der beschriebenen Versuche ist die Anwendung des Gemisches von concentrirter Salzsäure und Wasser ausreichend gewesen, bei einigen Stoffen mussten wir jedoch Schwefelsäure anwenden, und hieraus lässt sich die Regel ziehen, dass man die betreffende auf Methylen oder Formaldehyd zu prüfende Substanz zuerst mit 5 ccm Wasser und dem Gemisch von 15 ccm Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht, 15 ccm Wasser und etwas überschüssigem Phloroglucin 2 Stunden lang im Wasserbade bei 70–80° erhitzen muss. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Phloroglucid versetzt man mit etwas concentrirter Schwefelsäure und erhitzt wieder; wenn jetzt noch Phloroglucid ausfällt, ist die Salzsäure-Mischung nicht genügend zur Zersetzung des Methylen-Derivates gewesen, und man muss den Versuch wiederholen, indem man nach den Angaben bei Serie III und IV die Substanz mit 5 ccm Wasser und dann der Mischung von 10 ccm resp. 20 ccm concentrirter Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und Phloroglucin erhitzt.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.