

Daraus folgt M das Molekulargewicht des Ozons zu

I. 45.3,	IV. 50.4,
II. 46.72,	V. 48.0.
III. 48.48,	

Im Mittel = 47.78.

Man sieht hieraus, dass jetzt das Molekulargewicht des Ozons in ebenso einfacher, sicherer und genauer Weise festgestellt werden kann, wie das jedes anderen Gases¹⁾.

Schliesslich danke ich meinem Sohne Rudolf, stud. phys., für die Unterstützung, die er mir bei dieser Untersuchung geleistet hat.

99. C. Harries: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. Februar 1901.)

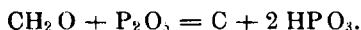
August Kekulé²⁾ hat im Jahre 1892 gezeigt, dass beim Erhitzen von festem Para-Formaldehyd durch Condensation des gasförmigen Destillates mit fester Kohlensäure und Aether ein flüssiger monomolekularer Formaldehyd erhalten wird. Sehr leicht kann man denselben bereiten, wenn man statt des oben genannten Kühlgemisches flüssige Luft anwendet. Die Darstellung ist dann so einfach, dass sie in der Vorlesung vorgenommen werden kann. Man bringt in ein Reagensglas von schwer schmelzbarem Glase etwa 10 g Para-Formaldehyd; dasselbe ist zwecks Vermeidung von Verstopfungen durch ein kurzes, weites Ableitungsrohr mit einem an der Biegung bauchig erweiterten U-Rohr verbunden, dessen untere Hälfte sich in einer Schale, die mit ca. 300 g flüssiger Luft angefüllt ist, befindet. Erhitzt man allmählich von vorn nach hinten, so verflüchtigt sich der Para-Formaldehyd innerhalb weniger Minuten und condensirt sich in der U-Röhre bei der Temperatur der flüssigen Luft zu einer weissen Krystallmasse, welche beim Erwärmen zu einer milchigen Flüssigkeit schmilzt. Von der milchigen Trübung kann man in der Vorlesung leicht durch Filtration durch ein kleines Faltenfilter befreien. Man erhält so ein Product, welches alle von Kekulé angegebenen Eigenschaften zeigt. Das Experiment ist zweckmässig unter dem Abzug auszuführen. Will man flüssigen Formaldehyd in grösseren Quantitäten gewinnen, so bringt man den Para-Formaldehyd in eine weite Verbrennungsröhre in den Verbrennungsofen und ordnet im Uebrigen den Apparat, wie vorhin beschrieben, an. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Reiner Para-Formaldehyd, wie ihn die

¹⁾ Die Versuche zur quantitativen Ozonbestimmung werden fortgesetzt.

²⁾ Diese Berichte 25, 2435 [1892].

Firma Hugo Blank & Co., Zeuthen bei Berlin, liefert, hinterlässt nur geringe Spuren von Kohle und enthält wenig Wasser. Ich versuchte die Dämpfe vollständig wasserfrei zu erhalten, indem ich sie über Calciumchlorid oder Phosphorpentoxyd leitete. Im ersteren Falle wurde bemerkt, dass Calciumchlorid theilweise Formaldehydgas absorbiert, theilweise polymerisirt; in die Vorlage gelangt nur wenig eines Productes, welches im Allgemeinen dem Kekulé'schen Formaldehyd gleicht und sich auch bald polymerisirt. Dieser so erhaltene polymere Para-Formaldehyd zeigt aber von dem ursprünglich angewandten einen Unterschied, indem beim Erhitzen im Reagensglas die Dämpfe stark detoniren. Dieselbe Eigenthümlichkeit, wenn auch weniger intensiv, besitzt ein vor mehreren Jahren von Kahlbaum bezogenes Präparat von Para-Formaldehyd. Wenn man ein solches Präparat zur Darstellung der flüssigen Modification benutzen will, könnte eine sehr unangenehme Explosion eintreten (deshalb Vorsicht!). Ich habe bis jetzt den eigentlichen Unterschied der explosiven und nicht explosiven Form vergeblich zu ermitteln versucht.

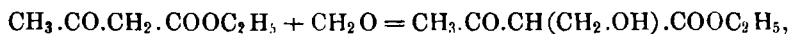
Beim Ueberleiten von Formaldehyddämpfen über Phosphor-pentoxyd entsteht Kohle, vielleicht nach der Gleichung



Man kann also weder nach der einen noch der anderen Methode die Formaldehyddämpfe trocknen.

Der Schmelzpunkt des festen monomolekularen Formaldehyds wurde durch Eintauchen eines Toluolthermometers in eine halb flüssige, halb gefrorene Masse von Formaldehyd und Aufthauen der gefrorenen Theile bestimmt, er liegt darnach bei ca. -92° . Die Versuche wurden zur Controlle häufig wiederholt.

Der monomolekulare Formaldehyd mischt sich mit abgekühltem absol. Aether in jedem Verhältniss. Vermengt man eine solche Lösung von gleichen Theilen Aether und Formaldehyd (1 Mol.) mit Acetessigester (1 Mol.) bei -50° , so bemerkt man, dass die Temperatur sich schnell steigert, man mässigt die Reaction zweckmässig durch Kühlen mit Kältemischung, und es entsteht ohne Wasseraustritt eine ölige Verbindung, vielleicht nach der Gleichung



welche von dem Acetessigester sehr verschiedene Eigenschaften besitzt. Dieselbe ist in Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, liefert nicht mehr den Kupferacetessigester, wird durch Natronlauge, unter den Bedingungen, unter welchen aus Acetessigester das feste Natriumsalz entsteht, stürmisch zersetzt. Beim Erhitzen spaltet sie Formaldehyd und Wasser ab und geht in hoch siedende Verbindungen über, die noch nicht weiter untersucht wurden. Auch im Vacuum ist sie nicht unzersetzt destillirbar. Ich nenne diese Substanz Form-

aldehydacetessigester und behalte mir vor, später eingehendere Untersuchungen darüber zu veröffentlichen. Auch mit anderen Körpern, so z. B. Orthoameisensäureester, scheint sich der Formaldehyd zu vereinigen.

Hrn. Dr. R. Gley, der mich bei diesen Versuchen auf das eifrigste unterstützte, danke ich verbindlichst.

100. Franz Kunckell: Neue Darstellungsweise substituierter Imidazole.

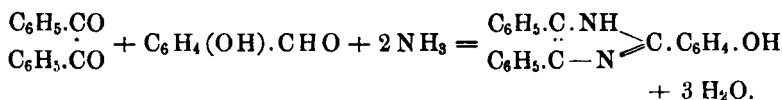
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Februar 1901.)

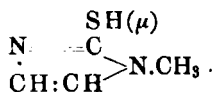
Das Glyoxalin, die Muttersubstanz aller Imidazole, wurde im Jahre 1858 von Debus¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal erhalten. Bei dieser Reaction bildet sich neben Glyoxalin in geringerer Menge Glykosin.

Japp²⁾ stellte durch Behandeln von Benzil mit Oxybenzaldehyd und Ammoniak nach folgender Gleichung das Oxylophin her, welches er als substituirtes Imidazol erkannte:



Diese Reaction trug wesentlich zur Constitutionserklärung des Glyoxalins bei.

Wohl und Marckwald³⁾ kamen durch Reaction von Methylsenföl auf Amidoacetal zu dem Acetaly-Methylthiobarnstoff und zerlegten letztere Verbindung durch Kochen mit Säuren in Alkohol und in *N*-Methyl-imidazolyl- μ -mercaptan:



Die Sulfhydrylgruppe dieser Verbindung liess sich leicht durch verdünnte Salpetersäure entfernen, sodass die genannten Forscher zu dem schon früher von Wallach⁴⁾ erhaltenen *N*-Methylglyoxalin gelangten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 107, 199. ²⁾ Diese Berichte 15, 1269 [1882].

³⁾ Diese Berichte 22, 568 [1889]. ⁴⁾ Diese Berichte 15, 645 [1882].