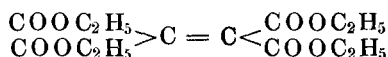


COOH . CHBr . CHBr . COOH besitzt, haben wir versucht, eine Säure, der nothwendig diese Structur zuzuschreiben wäre, ausgehend von dem Dicarbintetracarbonsäureäther,



darzustellen. Die Angabe von Conrad und Guthzeit¹⁾, dass dieser Aether sich nicht mit Brom verbinden könne, ist nur richtig, wenn man bei niedriger Temperatur operirt. Schmilzt man aber den Aether mit 2 Atomgewichten Brom ein und erhitzt auf 140°, so verschwindet das Brom vollständig, ohne dass sich nennenswerthe Mengen von Gas entwickeln. Das erhaltene Product, das nach seiner Entstehung ein zweifach gebromter Acetylentetracarbonsäureäther sein muss, sollte bei der Verseifung und darauf folgenden Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure die Säure COOH . CHBr . CHBr . COOH liefern. Wir erhielten beim Verseifen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in der That eine Säure, die beim Erhitzen reichlich Kohlensäure entwickelte und dabei eine schön krystallisirende Säure lieferte, welche sich aber ebenfalls bromfrei erwies und deren Untersuchung daher ausserhalb des uns bei dieser Arbeit interessirenden Gebiets lag.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

40. O. Loew: Ueber die Condensation des Formaldehyds unter verschiedenen Bedingungen.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die Assimilationstheorie v. Baeyer's der Condensation des Formaldehyds ein besonderes Interesse verleiht, da sich ferner die Möglichkeit voraussehen lässt, dass unter verschiedenen Condensationsbedingungen (d. h. Herstellung verschiedener Schwingungszustände) die Anordnung der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen an der Kette der sechs Kohlenstoffatome variiren kann, dass mit anderen Worten viele geometrische Isomere der Glykose entstehen können²⁾,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 77.

²⁾ Da nach Kiliiani (diese Berichte XVIII, 1555) Galactose resp. Galactonsäure normales Caprolacton liefert, so muss Galactose als ein geometrisches Isomeres der Dextrose aufgefasst werden.

so suchte ich die Condensationsverhältnisse dieses Aldehyds näher zu ergründen.

Der Formaldehyd, welcher sich durch eine leichte Umwandlung in Ameisensäure und Methylalkohol (resp. Ameisensäure und Wasserstoff) von anderen Aldehyden der Fettreihe unterscheidet, liefert darin noch einen prägnanteren Unterschied, dass er mit Säuren nicht condensirt werden kann, während der Acetaldehyd durch Contact mit Salzsäure leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Aldol liefert. Am leichtesten condensirt sich der Formaldehyd durch starke Basen, jedoch erfolgt sie auch durch alkalisch reagirende Salze (Wasserglas, secundäres Kaliumsulfit- und carbonat). Neutral reagirende Salze, von denen ich eine grössere Anzahl versuchte, sind wirkungslos. Von den condensirenden Metallen sind Eisen, Blei und Zinn zu erwähnen.¹⁾

Bei der Condensation durch Basen ist zu berücksichtigen, dass hierbei stets zwei Processe nebeneinander stattfinden, nämlich die Bildung von Ameisensäure (neben Methylalkohol) und die Condensation zu einem Zucker; jedoch die Mengenverhältnisse dieser beiden Producte wechseln unter verschiedenen Bedingungen ungemein. Je mehr der erstere Process vorherrscht, desto eher wird die angewandte Basis neutralisirt, und der condensirende Vorgang völlig sistirt, was sich z. B. sofort bei Vergleich von Kalk und Baryt ergibt. Das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Barytwasser condensirt zwar beim Erwärmen rasch, aber wenn man dessen condensirende Wirkung mit der des Kalkwassers vergleichen will, dürfen nur solche Lösungen angewandt werden, welche in gleichen Theilen gleich viele Moleküle enthalten, d. h. ein bei 18° gesättigtes Barytwasser muss auf das 9.5 fache verdünnt werden. Nun wurden je 140 ccm äquimolekulares Kalk- und Barytwasser mit 10 ccm einer 15 procentigen Formaldehyds versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Kalkwasser war nach 24 Minuten der Aldehyd ganz verändert, ein kleiner Theil zu Ameisensäure und Methylalkohol, der weitaus grössere Theil aber in Formose verwandelt, welche allerdings bei dieser Temperatur rasch weiter unter Braunfärbung verändert wurde. Beim Barytwasser dagegen war bald neutrale Reaction eingetreten und keine Spur Zucker gebildet; der grösste Theil des Aldehyds erwies sich nach zwei Stunden unverändert; ein kleiner Theil hatte durch Umwandlung in Ameisensäure die Basis bald neutralisirt. Aehnlich verlief ein zweiter Versuch, bei welchem weit mehr Baryt als Kalk in Anwendung kam. Eine zweiprocentige Lösung von Formaldehyd wurde mit dem gleichen Volum bei 18° gesättigten

¹⁾ Fein vertheiltes Platin oder Iridium, welche doch manche katalytische Processe herbeiführen können, condensiren nicht.

Barytwassers drei Stunden bei Abschluss von Luft erwärmt; die Flüssigkeit war nun neutral geworden und farblos geblieben, etwas Zucker war gebildet, aber doch viel Formaldehyd unverändert geblieben. Wurde dagegen derselbe Versuch mit dem an Basis weit ärmeren Kalkwasser angestellt, so war die Mischung schon nach 30 Minuten gelb geworden, der Formaldehyd war ganz verschwunden und die zuckerreiche Flüssigkeit reagierte noch immer schwach alkalisch. Daraus geht wohl hervor, dass Kalk ein weit besseres Condensationsmittel ist als Baryt.

Geglühte Magnesia wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen auf dem Wasserbad auf den Formaldehyd ein, wohl wegen allzu geringer Löslichkeit¹⁾; es gelingt aber, durch Schütteln von Bittersalzlösung mit Bleioxyd in mässiger Wärme eine stark alkalische Lösung von Magnesia zu gewinnen, mittelst deren man einen 0,5 procentigen Formaldehyd auf dem Wasserbade bald condensiren kann.

Eine Condensation von Aldehyden durch die Oxyde von Schwermetallen ist meines Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden. Auffallend dürfte daher die stark condensirende Wirkung von Bleioxyd auf Formaldehyd sein. Digerirt man eine 1—3 procentige Lösung des letzteren mit etwas Bleiglätte mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade, so wird er vollständig zu Formose condensirt, wobei aber rasch weitere Zersetzung unter Bräunung eintritt. Ein Theil des Bleioxyds geht in Lösung, während ein anderer zu einem grauen Pulver wird, das sich wie metallisches Blei verhält.²⁾

Auch manche Bleisalze wirken condensirend; so lieferte eine Mischung von 100 cem eine Formaldehydlösung von 1 pCt. Gehalt mit 1 cem Bleiessig schon nach einer Stunde bei 80—90° intensive Zuckerreactionen; Bleizucker wirkt ebenfalls, aber weit langsamer.

Selbst bei Anwendung von metallischem Blei findet Condensation statt. Granulirtes Blei wurde sowohl mittelst Natronlauge als auch mittelst Schwefelsäure von der oberflächlichen Oxydschicht befreit und nach sorgfältigstem Waschen, mit 0.5 procentigem Formaldehyd auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das mit Lauge gewaschene Metall nach 3, das mit Säure gewaschene nach 5 Stunden Zucker-

¹⁾ Tollens fand jedoch, dass bei über 130° im geschlossenen Rohr Einwirkung stattfindet, wobei als Hauptproducte Ameisensäure und Methylalkohol auftreten. Diese Berichte XVI, 919.

²⁾ Der Formaldehyd ist demnach die einzige bis jetzt bekannte organische Substanz, welche in wässriger Lösung eine reducirende Wirkung auf Bleioxyd auszuüben vermag.

bildung herbeiführte¹⁾. Auch elektrolytisch abgeschiedenes, schön metallisch glänzendes, krystallisirtes Blei wirkt so wie das granulirte.

Bei dieser Wirkung des Bleies ist indess nicht ausser Acht zu lassen, dass dasselbe sich auffallend leicht oxydirt und möglicherweise das Oxyd lediglich das Condensirende ist. Wie wenig Bleioxyd in der That schon hinreicht, wird durch folgenden Versuch illustriert: Bleiglätte wurde mit destillirtem Wasser mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, dann so viel Formaldehydlösung zugesetzt, dass der Gehalt 0.1 pCt. betrug und die filtrirte Flüssigkeit auf dem Sandbade bis nahe zur Kochtemperatur erwärmt, wobei nach zwei Stunden Zuckerbildung stattfand²⁾.

Hinsichtlich der Condensation durch metallisches Eisen ist zu erwähnen, dass 1 Liter einer 0.2 procentigen Lösung von Formaldehyd mit etwa 4 g Eisenfeile erwärmt, nach 8 Stunden reichliche Zuckermengen aufweist, dass aber bei beträchtlicher Vermehrung des Eisens, besonders in Form von viel Oberfläche darbietenden Drehspähnen sich eine lebhalte Wasserstoffentwicklung einstellt und die Zuckerausbeute minimal wird.

Auch manche organische Basen können Zucker bildend wirken. Ein Liter einer 0.2 procentigen Formaldehydlösung wurde mit 1 g Tetraäthylammoniumhydroxyd 6 Stunden auf 90—100° erwärmt und nach dem Verdunsten dann ein Syrup erhalten, welche sich gegen Fehling's Lösung und Kalilauge wie die glycoseartigen Zucker verhielt und mit concentrirter Salzsäure viel Huminsubstanz abschied.

Eigenthümlich ist, dass die Formosebildung mittelst Kalk durch manche Körper beschleunigt, durch andere aber verzögert oder verhindert wird. Beschleunigend wirkt Kochsalz, obgleich es für sich nicht die geringste condensirende Wirkung äussert. Eine zweiprocentige Lösung von Formaldehyd wurde mit überschüssiger Kalkmilch einige Zeit unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, nach eingetretener Sättigung filtrirt und die Hälfte des Filtrats mit 30 pCt. Kochsalz versetzt. Beide Lösungen wurden gut verschlossen bei 16—18° stehen gelassen. Die Kochsalzhaltige war nach 28 Stunden, die andere aber erst nach 50 Stunden condensirt. Eine viermalige Wiederholung mit etwas abgeänderten Mengenverhältnissen ergab stets die Beschleunigung durch Chlornatrium.

Verzögernd wirkt essigsäures Natrium, Kaliumnitrat, ferner die Gegenwart von viel Kupfer, Eisen oder Zinn³⁾.

¹⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur äussern weder Blei noch Bleioxyd condensirende Wirkung.

²⁾ Die Flüssigkeit enthielt so wenig Blei, dass sie mit Schwefelsäure keine, mit Schwefelwasserstoff nur eine äusserst schwache Reaction lieferte.

³⁾ Dieses ist deshalb auffallend, weil Eisen und Zinn zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei höherer selbst condensirend wirken.

Ich hatte früher gefunden, dass eine 0.5 procentige Formaldehydlösung durch 15 Stunden langes Kochen mit metallischem Zinn zu einem Zucker (Pseudoformose) condensirt wird, der die grösste Aehnlichkeit mit Formose hat und dessen Osazon auch denselben Schmelzpunkt (123°) zeigte. Unterschiede wurden nur in einigen Punkten untergeordneter Natur constatirt, so dass ich die Meinung äusserte¹⁾: »Es dürften die angegebenen Unterschiede vielleicht nur dadurch bedingt sein, dass eine verschiedene Anzahl gleich constituirter Gruppen $C_6H_{12}O_6$ zu einem grösseren Complex vereinigt sind.« Möglich wäre auch, dass hier ein Gemenge von Formose mit einem andern aus Formose durch Umlagerung entstandenem Zucker vorliegt. Dass in in der That die so labile Formose sich unter gewissen Bedingungen in einen andern Zucker umlagern kann, dürfte daraus hervorgehen, dass das Phenylformosazon, welches ursprünglich bei 123° schmilzt, seinen Schmelzpunkt bis auf 148° erhöht, wenn es 25 bis 30 Stunden in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und dann wieder mit Wasser ausgefällt wird. Weiteres Erwärmen hat keine Aenderung mehr im Gefolge.

Einen Zucker nun, der direct ein bei 148° schmelzendes Osazon liefert, erhält man durch 5ständiges Kochen von 0.1 procentiger Formaldehydlösung mit viel metallischem Zinn am Rückflusskühler. Die Verdünnung auf das fünffache ändert also das oben erwähnte Resultat. Wird der Verdunstungsrückstand mit heissem absoluten Alkohol behandelt, so liefert das Filtrat durch Fällen mit Aether einen sehr süss schmeckenden Syrup, welcher gegen Erwärmen auf 100° weit beständiger ist als Formose, indem er dabei noch keine Bräunung erleidet. Kalilauge bräunt rasch, Salzsäure scheidet Huminsubstanz ab. In salzsäurehaltigem Alkohol liefert es mit Resorcin eine weinrothe, mit Diphenylamin eine stahlblaue Färbung. (Mit letzterem Formose braunroth, Laevulose dunkelblau.)

100 ccm Fehling's Lösung auf das fünffache verdünnt werden von 0.073 g des bei 90° getrockneten Syrups reducirt. — Nach der Methode von Emil Fischer wurde das Osazon dargestellt; dasselbe fing bald an nach dem Erwärmen der Mischung sich abzuscheiden und war nach etwa 3ständigem Erwärmen die Ausscheidung beendet. Das mehrmals umkrystallisirte Product wurde getrocknet, mit Benzol behandelt, bis dieses nur schwach hellgelb gefärbt ablief, dann nochmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Dieses aus kleinen gelben Nadeln bestehende Osazon schmolz bei 148° und veränderte den Schmelzpunkt auch bei wiederholtem fractionirten Krystallisiren aus Alkohol durchaus nicht. Bei der Analyse ergab es ebenfalls wie das Osazon der Formose die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_3$.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 34, 54.

	Gefunden	Berechnet
C	63.65	63.16 pCt.
H	6.81	6.43 »

Ich halte daher das Osazon dieses Zuckers, den ich β -Formose nenne, für identisch mit dem umgelagerten Osazon der Formose.

Ein Gemenge mehrerer Zuckerarten entsteht auf folgende Weise: Schüttelt man eine 5—10 procentige Lösung von Bittersalz mit Bleiglätte, so nimmt die Flüssigkeit von gelöstem Magnesiumhydroxyd, wie oben erwähnt, eine stark alkalische Reaction an; fügt man nun so viel einer Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt zu, dass eine Flüssigkeit von 0.3 Procent CH_2O resultirt und digerirt das Filtrat mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so giebt die Flüssigkeit intensive Zuckerreactionen. Kocht man den Verdunstungsrückstand mit 80 procentigem Alkohol aus, fügt zum Filtrat nach dem Erkalten ein wenig Aether, um noch gelöstes Magnesiumsulfat zu fällen und verdunstet dann das Filtrat, so erhält man einen süß schmeckenden Syrup von schwach gelblicher Färbung, stark reducirend wirkend auf Fehling's Lösung und sich bräunend mit Alkalien. Dass hier ein Gemenge von zum mindesten zwei Zuckerarten vorliegt wird bei der Darstellung des Osazones klar; denn anfangs scheidet sich hierbei ein öliges Product, die nach etwa 30 Minuten davon abgegossene Flüssigkeit bei weiterem Erwärmen aber ein festes ab. Letzteres mit Benzol und durch Umkrystallisiren gereinigt bildet gelbe Nadeln¹⁾ vom Schmelzpunkt 152° . Mit Sprosshefe konnte bei dem erwähnten Syrup ebensowenig wie bei β -Formose Alkoholgährung erzeugt werden.²⁾

Ich bin damit beschäftigt, die hier angedeuteten Studien im weiteren Umfange fortzusetzen, da die Möglichkeit vorliegt, vom Formaldehyd auch zu den bekannten Zuckerarten zu gelangen.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

¹⁾ Ein Osazon vom gleichen Schmelzpunkt erhielt ich aus einem durch Condensation mit Wasserglas gebildeten Zucker; jedoch war die Ausbeute sehr gering.

²⁾ Die Majorität der Zucker gährt nicht mit Hefe, nämlich: Galactose, Sorbin, Eucalyn, die Zucker aus Glucosamin und aus Holzgummi, ferner Formose und β -Formose. Bis jetzt ist alkoholische Gärung nur bekannt bei Dextrose und Laevulose. Damit fällt auch die Aufstellung, dass nur der ein echter Zucker sei, der mit Sprosshefe die Alkoholgährung eingehe. — Noch mag hier Erwähnung finden, dass die Gallenprobe von Pettenkofer mit Formose ebenso gut gelingt wie mit Rohrzucker.