

Nach früher mitgetheilten Versuchen über Desamidirung des Eiweisses¹⁾ verschwindet die Biuretreaction desselben bereits bei Elimination von $\frac{1}{16}$ des Gesamtstickstoffes, welche Menge nach der einfachsten Lieberkühn'schen Formel mit C_{72} etwa einem Atom Stickstoff entspricht. Hieraus kann geschlossen werden, dass Polyaspartderivate nur durch einen kleinen Antheil ihrer Amingruppe bei der Biuretreaction betheiligt sein können. Der grösste Theil dieser Gruppen muss entweder mit anderen organischen Complexen verbunden sein, oder sie müssen einen Theil des Wasserstoffes durch andere Complexe substituirt enthalten, oder aber es sind bei der intensiven Biuretreaction des Eiweisses noch andere Verbindungen betheiligt, welche den für den Eintritt dieser Reaction aufgefundenen Bedingungen entsprechen. Diese und andere, an Vorstehendes sich anknüpfende Fragen können vorerst hier nur gestellt werden. Ihre Lösung bleibt einer nur sehr allmählich heranreifenden Möglichkeit einer Discussion der chemischen Constitution der Eiweisskörper vorbehalten.

Den HHrn. Dr. U. Monsacchi und G. Marzichi, deren Mitarbeit ich mich namentlich bezüglich des analytischen Materials zu erfreuen hatte, bringe ich hier meinen warmen Dank entgegen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

439. H. v. Pechmann: Glyoxalosazon aus Formaldehyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formaldehyd ist zuerst von Wellington und Tollens²⁾ studirt worden. Sie erhielten nicht das einfache Methylenphenylhydrazin, sondern ein Product von complicirter Zusammensetzung, welches wohl überhaupt kein unmittelbares Formaldehydderivat ist. Das einfache Phenylhydrazon des Formaldehyds will kürzlich Walker³⁾ dargestellt haben, ausserdem erhielt derselbe noch drei andere Producte, sodass bisher nicht weniger, als fünf Verbindungen aus Phenylhydrazin und Formaldehyd gewonnen worden sind, deren definitive Aufklärung zweifellos von grossem Interesse wäre.

Durch anderweitige Beobachtungen (siehe die nächste Mittheilung) veranlasst, diese Versuche zu wiederholen, fand ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. A. Nold ein neues, also sechstes Product, welches sich

¹⁾ H. Schiff, Desamidoalbumin. Diese Berichte **29**, 1354.

²⁾ Diese Berichte **18**, 3300.

³⁾ Chem. Soc. Journ. **69**, 1280; diese Berichte **29**, R. 777.

hauptsächlich zu bilden scheint, wenn Phenylhydrazin und Formaldehyd in essigsaurer Lösung zusammengebracht werden, deren Concentration und Temperatur so gewählt sind, dass die Flüssigkeit anfänglich klar bleibt. Der so erhaltene Körper wurde als Glyoxalosazon identificirt. Die anfängliche Vermuthung, dass der verarbeitete Formaldehyd glyoxalhaltig war, erwies sich als irrthümlich, und das Glyoxal musste somit aus Formaldehyd entstanden sein. Am einfachsten ist dies durch die Annahme zu erklären, dass der Aldehyd durch das Hydrazin oder durch die Essigsäure die Aldolcondensation erleidet und in Glycolaldehyd übergeht, von welchem E. Fischer ¹⁾ gezeigt hat, dass er mit Phenylhydrazin in der Wärme Glyoxalosazon liefert.

Die Reaction erinnert im Effect an die von Japp und Klingemann ²⁾ beobachteten Uebergänge von Phenylhydrazonen in Osazone, welche bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Wasserstoff stattfinden. Eine allgemeinere Bedeutung hat sie vielleicht insofern, als sie möglicherweise auch bei anderen Aldehyden stattfindet, und deshalb eine gewisse Vorsicht bei der Diagnose eines Aldehydes mittels Phenylhydrazin geboten sein dürfte.

Experimentelles.

Nach den vorliegenden Erfahrungen muss man in sehr verdünnter, stark essigsaurer Lösung arbeiten, um aus Formaldehyd Glyoxalosazon zu erhalten, z. B. folgendermaassen: 25 g Phenylhydrazin werden in 600 ccm 60-procentiger Essigsäure gelöst, auf 70° erwärmt und auf einmal mit einer Mischung von 12 g 40-procentiger Formaldehyd-Lösung in 600 ccm 60-procentiger Essigsäure von Zimmertemperatur versetzt. Man lässt stehen und saugt nach mehreren Stunden ab. Rohausbeute 15 g. Das scheinbar stark verunreinigte Product wird durch 4–5-maliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in die typischen Blättchen des Glyoxalosazons verwandelt, die bei 169–170° schmelzen ³⁾. Möglicherweise wird unter günstigeren Bedingungen die Ausbeute besser.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_4$.

Procente: C 70.6, H 5.9, N 23.5.

Gef. » » 70.3, 70.5, » 6.3, 6.2, » 23.2.

Molekulargewicht Ber. 238. Gef. in siedendem Essigester 244.

Der Körper zeigt alle Reactionen des Osazons, insbesondere giebt er auch die Osazonreaction, wobei

¹⁾ Diese Berichte 25, 2553.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 222.

³⁾ Bezüglich der wechselnden Krystallform und des schwankenden Schmelzpunktes kann ich die Angaben von C. J. Lintrner, diese Berichte 29, R. 991, bestätigen.

Glyoxalosotetrazon

entsteht. Diese früher von mir nur flüchtig erwähnte Verbindung¹⁾ ist früher nicht analysirt worden. Aus kochendem Aceton oder Alkohol krystallisirt sie in charakteristischen, dunkelrothen, fast schwarzen Blättchen, Schmelzpunkt 152°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4$.

Procente: C 71.2, H 5.1, N 23.7.

Gef. » » 70.9, » 5.3, » 23.9.

Bei vorstehenden Versuchen bin ich zuerst von Hrn. Dr. A. Nold und dann von Hrn. W. Schmitz unterstützt worden, wofür ich denselben bestens danke.

440. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitrosobenzol²⁾.

(Vorläufige Mittheilung.)

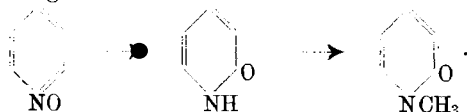
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Während Diazomethan durch Nitrosamine nicht angegriffen wird, wirkt es, wie ich vor einiger Zeit erwähnt habe³⁾, auf Nitrosobenzol lebhaft ein. Die Reaction verläuft in ätherischer Lösung unter Stickstoffentwicklung und Temperaturerhöhung und führt zu einer in goldgelben Nadeln krystallisirenden Verbindung, deren Studium der Gegenstand dieser Arbeit war.

Zur Aufklärung des Processes waren zunächst zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen:

1) Da die Reaction unter denselben Erscheinungen wie die Methylierung von Hydroxyl, Imid u. s. w. durch Diazomethan verläuft, so glaubte ich anfänglich, dass auch hier eine Methylierung, d. h. Ersatz eines Wasserstoffatoms des Nitrosobenzols durch Methyl, stattfindet. Dies ist aber nur möglich, wenn das Nitrosobenzol nicht als solches, sondern in Form eines isomeren Chinonimids reagirt, und zwar als *o*-Chinonimid, weil *p*-Nitrosotoluol dasselbe Verhalten wie Nitrosobenzol zeigt:



Diese Vermuthung gewann an Wahrscheinlichkeit, als festgestellt wurde, dass diorthosubstituirte Nitrosobenzole, wie Nitrosomesitylen

¹⁾ Diese Berichte 21, 2756.

²⁾ G. Mitth. über Diazomethan.

³⁾ Diese Berichte 28, 860.