

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}N_2JS$.

Procente: N 8.38, J 38.03.

Gef. » » 8.56, » 38.12.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{14}N_2S)_2H_2PtCl_6$, scheidet sich in kleinen, röthlich-gelben Nadeln vom Schmp. 208° ab.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{30}N_4S_2Cl_6Pt$.

Procente: Pt 23.73.

Gef. » » 23.74.

Das Pikrat, $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt auf Zusatz von Natriumpikratlösung zu der mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base in gelben Kryställchen vom Schmp. 170° aus.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}N_5SO_7$.

Procente: N 16.09.

Gef. » » 16.34.

448. K. Weber und B. Tollens: Ueber Formaldehydderivate der mehrwerthigen Alkohole und Säuren der Zuckergruppe ¹⁾.

(Eingegangen am 25. Oktober.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten über den Formaldehyd hat der Eine von uns seit einer Reihe von Jahren in Gemeinschaft mit M. Schulz ²⁾ und W. Henneberg ³⁾ die Einwirkung des Formaldehydes auf mehrwerthige, also mehrere Hydroxyle enthaltende Stoffe der Fettgruppe untersucht, wobei stets der Sauerstoff des Formaldehydes mit 2 Hydroxylwasserstoffatomen der reagirenden Substanzen als Wasser ausgetreten ist, und sich Aether des zweiwerthigen Methylens ⁴⁾ gebildet haben, und zwar ist bei den damals untersuchten mehrwerthigen Alkoholen soviel Methylene eingetreten, dass bei den Alkoholen mit gerader Zahl der Werthigkeit alle Hydroxylwasserstoffe durch Methylene ersetzt worden sind, bei den Alkoholen mit ungerader Hydroxylzahl alle bis auf einen. So haben Mannit und Sorbit die Trimethylen-derivate, Adonit (fünfwerthig) und Erythrit (vierwerthig) die Dimethylen-derivate und Glycerin das Monomethylen-derivat geliefert.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Dr. K. Weber, Göttingen 1897.

²⁾ M. Schulz und B. Tollens, diese Berichte **27**, 1892. Ann. d. Chem. **289**, 20.

³⁾ W. Henneberg und B. Tollens, Ann. d. Chemie **292**, 31.

⁴⁾ Wir haben die Methylene-Aether des Mannits u. s. w. früher Formale oder Formacetale genannt.

Die 5 Hydroxyle haltende Gluconsäure hat eine dimethylenirte Säure und die 4 Hydroxyle haltende Zuckersäure eine monomethylenirte Lactonsäure geliefert.

Wir haben diese Untersuchung auf andere mehrwerthige Alkohole und Säuren ausgedehnt und möchten uns erlauben, die erhaltenen Resultate hier ganz kurz und in den Ann. d. Chem. ausführlicher niederzulegen.

Wesentliche Erleichterung hat uns bei dieser Untersuchung die Anwendung der Reaction des Formaldehydes auf Phloroglucin geleistet¹⁾, welche nicht nur erlaubt, freien Formaldehyd, sondern auch den gebundenen Formaldehyd, d. h. das Methylen nachzuweisen, und welche neuerdings von Counciler²⁾ studirt worden ist.

Erwärmt man Lösungen von Formaldehyd mit gleichen Raumtheilen Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht und etwas Phloroglucin, so tritt sehr bald weissliche Trübung und Abscheidung gelbrother dicker Flocken ein, und dieselbe nur viel langsamer eintretende Erscheinung stellt sich beim Erwärmen der im Weiteren beschriebenen Methylen-derivate mit Wasser, Salzsäure (gleiche Volumen von beiden) und Phloroglucin ein, und sie ist — was wir weiter zu prüfen denken — vielleicht zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd oder Methylen brauchbar zu gestalten.

Die Reaction ist jedoch mit Methylen-Zuckersäure und Methylen-Weinsäure nicht eingetreten.

a) Dimethyldulcit, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_6$.

Diese Substanz bildet sich beim Zusammenbringen von Dulcit, Formaldehyd und Salzsäure zwar nicht so leicht wie die von Schulz und Tollens beschriebenen Methylen-derivate, aber doch in genügender Menge.

Es sind bei 244—245° schmelzende Nadeln, welche in der Wärme schwerer löslich als Dulcit sind, und welche das polarisirte Licht nicht drehen.

Weil der Dulcit nur 2 Methylengruppen aufgenommen hat, sind noch 2 Hydroxyle disponibel, und es gelang in der That, ein Dibenzooat, $C_6H_5O_4 < \begin{matrix} (CH_2)_2 \\ (C_7H_5O_2)_2 \end{matrix}$, und ein Diacetat, $C_6H_8O_4 < \begin{matrix} (CH_2)_2 \\ (C_2H_5O_2)_2 \end{matrix}$, des Dimethyldulcits, zu gewinnen.

Ersteres bildet Nadeln von 228—231° Schmp., und das Diacetat bei 258—260° schmelzende Nadeln.

Dulcit nimmt folglich im Gegensatz zu Mannit und Sorbit nur 2 Mol. Methylen auf.

¹⁾ Baeyer, diese Berichte 5, 1094; s. a. diese Berichte 25, 3213.

²⁾ Chem.-Ztg. 20, No. 59.

b) Dimethylen-Rhamnit, $C_8H_{10}(CH_2)_2O_5$.

Rhamnit haben wir nach der Vorschrift von E. Fischer, Tafel und Piloty¹⁾ durch 8 Tage langes Schütteln von Rhamnose mit Natriumamalgam hergestellt und in schönen Krystallen gewonnen.

Mit Formaldehyd und Salzsäure liefert der Rhamnit Nadeln von Dimethylen-Rhamnit, welche bei $138-139^\circ$ schmelzen, und welche ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Aether löslich sind (s. das Genauere in der ausführlichen Abhandlung).

Sie drehen rechts; $[\alpha]_D = +9^\circ$.

Mit Benzoylchlorid und Natron entsteht das Dimethylen-Rhamnit-Monobenzoat, $C_6H_5O_4 \left\langle \begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ (CH_2)_2 \end{matrix} \right.$, als bei $136-137^\circ$ schmelzende Nadeln.

c) Monomethylen-Rhamnonsäurelacton, $C_6H_8(CH_2)O_5$.

Aus Rhamnose mit Brom hergestelltes Rhamnonsäurelacton liefert bei der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure Tafeln des Monomethylenderivates, welche bei $178-180^\circ$ schmelzen, stark linksdrehen ($[\alpha]_D = -85.4^\circ$), nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme 1 Mol. NaOH sättigen und Fehling'sche Lösung nicht unbedeutend reduciren.

d) Eine methylenirte Rhamnohexonsäure herzustellen, gelang uns trotz aller Mühe nicht, denn aus den Mischungen von Formaldehyd, Rhamnohexonsäurelacton oder rhamnohexonsaurem Baryum und Salzsäure erhielten wir stets nur Rhamnohexonsäurelacton zurück. Es war dies sehr auffallend (s. u.).

e) Di-Methylen-Glucoheptonsäure-Lacton, $C_7H_8(CH_2)_2O_7$.

Im Gegensatz zu der Rhamnohexonsäure lieferte das Lacton der α -Glucoheptonsäure ohne sehr grosse Schwierigkeit ein Di-Methylen-Glucoheptonsäure-Lacton, und wir erhielten sogar zwei verschiedene, gleich zusammengesetzte, krystallisirte Stoffe, von denen der am schwersten lösliche (A) bei gegen 280° , der etwas leichter lösliche (B) bei gegen 230° schmelzen. $[\alpha]_D$ von A lag bei gegen -69.5° , von B bei -101° ; diese Zahlen sind zwar nur annähernd, beweisen aber, dass starke Linksdrehung vorhanden ist.

Aus den Lactonen mit schwachen Basen Salze zu erhalten, gelang uns nicht, und mit starken Basen nur schwer, weil die letzteren die Säure unter Gelbfärbung leicht zersetzen, doch liessen sich, wenn auch mit grossen Schwierigkeiten, krystallisirte Salze mit Na, K, $\frac{1}{2}$ Ba herstellen.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 1658; **23**, 3102.

f) Tri-Methylen-di-Saccharin (?), $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$.

Aus Saccharin, Formaldehyd und Salzsäure erhielten wir in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, welche aus Aceton, worin sie sich lösen, in Plättchen zu gewinnen sind, und bei $139-140^\circ$ schmelzen.

Die Analysen passen am besten auf ein verdoppeltes Saccharin, $2 \times C_6H_{10}O_5$, in welches $3 \times CH_2$ eingetreten sind.

Es dreht links; $[\alpha]_D = -22.8^\circ$.

g) Methylen-Weinsäure, $C_4H_4(CH_2)O_6$.

Ebenso wie Henneberg und Tollens gelang es auch uns nur schwierig und in sehr kleinen Mengen, diese Verbindung zu erhalten, indem wir Weinsäure, Formaldehyd und Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzen und durch wiederholtes Lösen in Aether von der grossen Quantität sich wieder abscheidender Weinsäure eine geringe Quantität von krystallisirter Substanz obiger Zusammensetzung trennten. Ob die Substanz wirklich der gewöhnlichen Weinsäure angehört, liess sich nicht ermitteln.

h) Theoretisches.

Wir haben im Vorigen schon darauf hingewiesen, dass der Dulcitol, $C_6H_8(OH)_6$, obgleich er als 6-werthiger Alkohol 3 Methylengruppen aufnehmen könnte, nur den Di-Methylen-dulcitol, $C_6H_8 \left(\begin{smallmatrix} O_4(CH_2)_2 \\ (OH)_2 \end{smallmatrix} \right)$, liefert, und dass das Rhamnohexonsäure-Lacton kein Methylen aufgenommen hat; letzteres ist um so auffallender, als das Rhamnonsäure-Lacton, obgleich es ein Hydroxyl weniger, als das Rhamnohexonsäure-Lacton enthält, ein Methylen aufnimmt.

Ferner hat sich meistens gezeigt, dass die Säuren im Allgemeinen weniger Methylen aufnehmen, als die Alkohole; so haben wir auf die Schwierigkeit, in die Weinsäure Methylen einzufügen, hingewiesen.

Wie in der ausführlichen Abhandlung nachgewiesen werden wird, hängt das Obige damit zusammen, dass die Carboxyl-Gruppe den Eintritt von Methylen zu erschweren scheint, sodass wahrscheinlich das ihr benachbarte Hydroxyl nicht methylenirt wird, und ferner ist, falls die Lactonbindung während des Eintritts von Methylen in das Molekül bestehen bleibt, natürlich hierdurch ein Hydroxyl der Säure selbst verschwunden.

Endlich aber muss die Configuration der Substanzen hierbei mitwirken, und zwar muss die Configuration, welche in den Schleimsäure liefernden Stoffen sich findet, dem Eintritt von Methylen hinderlich sein, denn die Schleimsäure selbst hat Henneberg und Tollens kein Methylen-derivat geliefert, der Dulcitol hat

weniger Methylen aufgenommen, als seine Isomeren, Mannit und Sorbit, und das Rhamnohexonsäure-Lacton, welches nach E. Fischer und Morell¹⁾ mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, hat kein Methylen aufgenommen.

Durch systematische Versuche mit anderen Säuren der Zucker-Gruppe hoffen wir diese Verhältnisse näher aufzuklären.

449. K. Weber, R. Pott und B. Tollens:
Ueber Verbindungen von Formaldehyd und Harnsäure²⁾.

(Eingegangen am 25. October.)

Vor vier Jahren hat Tollens in der Göttinger chemischen Gesellschaft über eine Verbindung von Harnsäure mit Formaldehyd berichtet, welche von Dr. Pott hergestellt war, und nach dessen Analysen die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_3 + 2CH_2O$, d. h. $C_7H_8N_4O_5$, besitzen musste.

Wir haben die Verbindung von neuem hergestellt, indem wir in je 50 g 40-procentigen Formaldehyd unter Erwärmen auf 100—110° so lange Harnsäure eintrugen, wie sie sich löste (circa 22 g).

Allmählich schied sich dann als krystallinisches Pulver die Verbindung von Harnsäure und Formaldehyd aus, deren zahlreich von uns ausgeführte Analysen recht gut mit der obigen Formel stimmten, wenn die Substanz ohne längeres Kochen einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt war.

Hiernach liegt die Di-Formaldehyd-Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3 + 2CH_2O$, vor.

Wurde die Verbindung längere Zeit mit Wasser gekocht, so zeigte sich Formaldehyd-Geruch und Abscheidung von mehr oder weniger schwerlöslicher Substanz, indem offenbar unter Abspaltung von Formaldehyd sich Harnsäure oder ein an Formaldehyd ärmeres Product zurückbildete.

Die von der Di-Formaldehyd-Harnsäure abgesogene dicke Mutterlösung gab mit absolutem Alkohol und Aether ein Gummi, welches beim Zerreiben mit Alkohol und Aether zuletzt trocken und pulverförmig wurde, mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff enthielt als die obige Substanz und sich nach den Analysen als aus 1 Mol. Harnsäure und 4—5 Mol. Formaldehyd entstanden, erwies.

Aus einer Lösung des Gummis in wenig Wasser schied sich dagegen die obige Di-Formaldehyd-Harnsäure krystallinisch ab.

¹⁾ Diese Berichte 27, 382.

²⁾ Auszug aus der Dissertation von Dr. K. Weber, Göttingen 1897.