

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.

Titrationen der Di-Formaldehyd-Harnsäure mit $\frac{1}{3}$ -Normal-Alkali zeigten, dass die Verbindung einbasisch ist. Versuche, Salze zu bereiten, gaben nur theilweisen Erfolg.

Nach den obigen Untersuchungen bildet die Harnsäure mit Formaldehyd lose, in Wasser, z. Th. sehr leicht lösliche Verbindungen, welche zu denen der Harnsäure mit Hexamethylen-tetramin (dem Urotropin Nicolaiers¹⁾) in gewisser Beziehung stehen mögen. Näheres wird in den Ann. d. Chem. erscheinen.

450. K. Frenzel, S. Fritz und Victor Meyer:
Weitere Beobachtungen über die Entwicklung von Sauerstoff-
gas bei Reductionen²⁾.

(Eingegangen am 28. October.)

Vor etwa Jahresfrist wurde über Versuche aus dem hiesigen Laboratorium berichtet³⁾, welche ergeben hatten, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd von neutraler oder alkalischer Permanganatlösung langsam aber vollständig absorbiert werden; dass dagegen beim Schütteln mit angesäuerter Permanganatlösung, während die Oxydation ebenfalls eine vollständige ist, gleichzeitig eine beträchtliche Menge Sauerstoff entwickelt wird. Dieselbe ist etwa zehnmal so gross wie diejenige, welche sich unter gleichen Umständen durch freiwillige Zersetzung der angesäuerten Permanganatlösung bildet.

Inzwischen hat H. Erdmann⁴⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass auch die Reduction von Rubidiumdioxyd durch Wasserstoff unter Sauerstoffentwicklung erfolgt. Zur Erklärung des Vorganges nimmt er eine intermediäre Bildung von Wasserstoffsperoxyd an. Experimentell nachweisen konnte er diese nicht, aber er vermuthet, dass auch bei den Oxydationen mit saurer Permanganatlösung sich zunächst Wasserstoffsperoxyd bilde, welches sich dann mit unverändertem Permanganat in bekannter Weise unter Sauerstoffentwicklung umsetzt.

Um die Berechtigung dieser Erklärung zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen auf trockenem Wege angestellt, bei denen z. Th. die Entstehung von Wasserstoffsperoxyd ausgeschlossen war. Als Oxydationsmittel dienten dabei: Kaliumpermanganat, Silberoxyd, Kaliumsuperoxyd, Bleisuperoxyd und Baryumsperoxyd. Es wurde das Verhalten dieser Körper bei verschiedenen Temperaturen gegenüber Luft, Wasserstoff, Kohlenoxyd und

¹⁾ Centralblatt f. d. medicin. Wissensch. 1894, No. 54.

²⁾ Auf der 69. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Braunschweig vorgetragen von R. Meyer.

³⁾ Diese Berichte 29, 2549, 2828; vergl. auch ib. 30, 1935.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 294, 68.