

Die Resultate sind sämmtlich auf die entsprechende Anzahl Gramm-Mol./Liter Formaldehyd umgerechnet.

Wie ersichtlich, differirt die in den drei unteren Rubriken wiedergefundene Menge Formaldehyd mit fortschreitender Zeit mehr und mehr von der ursprünglichen, was nicht anders gedeutet werden kann, als dass unter Vermittelung der leicht reducirenden Zwischenproducte (Glykose und event. Triosen) höhere, unter den gewählten¹⁾ analytischen Bedingungen nicht reducirende Zucker (Pentosen) gebildet werden.

Für die weitere Klarlegung des Reactionsmechanismus musste die Natur der Condensationsproducte genauer ermittelt werden, und zwar unter möglichstem Ausschluss von secundären Wirkungen. Hierzu war die Loew'sche Condensation mit Kalk wenig geeignet. Einerseits haben Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein gezeigt, dass Kalk Umlagerungen in der Zuckergruppe hervorruft, andererseits wird der gebildete Zucker durch Kalk schnell zerstört; demgemäss enthält auch die Loew'sche Formose vermuthlich nicht nur die primären Condensationsproducte. Dagegen darf man erwarten, dass die Condensation mit Calciumcarbonat, welche in praktisch neutraler Lösung verläuft, zu möglichst einheitlichen Producten führt.

8. Hans und Astrid Euler:

Ueber die Bildung von *i*-Arabinoketose aus Formaldehyd.

(Eingeg. am 11. December 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Wie E. Fischer¹⁾ festgestellt hat, ist die »Formose«, welche Loew durch Condensation des Formaldehyds mit Kalk dargestellt hat, ein Gemisch aus wenigstens drei, wahrscheinlich mehr Zuckerarten. Identificirt ist von diesen nur ein Product, nämlich α -Acrose, identisch mit *i*-Fructose. Auf die Anwesenheit einer Pentose war aus Fischer's Analysen der Osazone (l. c.) zu schliessen. Auch Loew²⁾ hatte aus der Furfurolreaction auf Beziehungen zu einer Pentose geschlossen. Neuberg³⁾ konnte später mit Hilfe seiner Methylphenylhydrazinreaction zeigen, dass in der mit Kalk gewonnenen Formose eine Ketopentose enthalten ist, deren Methylphenylosazon bei 137° schmilzt. Dieser Körper weicht von den früher beschriebenen inactiven Methylphenylosazonen bekannter Constitution erheblich ab

¹⁾ Diese Berichte 21, 988 [1888] und 22, 359 [1889].

²⁾ Chem.-Zeitung 21, 243 [1897]. ³⁾ Diese Berichte 35, 2632 [1902].

und muss also nach Neuberg eine verzweigte Kohlenstoffkette besitzen oder kann die Ketogruppe nicht in der α -Stellung haben.

Als wir aus den in der vorhergehenden Mittheilung angegebenen Gründen Calciumcarbonat als Condensationsmittel anwandten, erhielten wir andere und besser definierte Endproducte als Loew, die wir im Folgenden beschreiben wollen:

Kocht man 1 Ltr. 2-procentige Formaldehydlösung mit 10 g Calciumcarbonat (frisch gefälltes Salz scheint nicht erheblich besser zu wirken als vorher getrocknetes) unter Rückfluss, so wird der Aldehyd während der ersten 8—10 Stunden sehr wenig angegriffen, in den folgenden Stunden schneller, sodass im letzten Drittel der Reactionszeit reichlich zwei Drittel des gesammten Formaldehyds verbraucht¹⁾ werden und zwar hauptsächlich zur Zuckerbildung.

Hierbei wird erheblich weniger Formiat gebildet als in alkalischer Lösung. Nach beendeter Umsetzung waren nur 5 pCt. des Formaldehyds in Formiat übergeführt. Bei unseren Condensationsversuchen¹⁾ mit Soda wurden mindestens 17 pCt. und in 0.67-norm. Formaldehydlösung 30 pCt. des Aldehyds zur Formiatbildung verbraucht.

Wenn aller Formaldehyd verschwunden ist, erhält man nach Einengen der Lösung und Ausfällen des Calciumformiats durch Alkohol und Aether und Abdestilliren der alkohol-ätherischen Lösung einen Syrup; aus diesem fällt essigsäures Phenylhydrazin Osazone in einer Ausbeute von 50—80 pCt. des angewandten Formaldehyds. Dieses Rohproduct wird zuerst mit ziemlich viel Wasser ausgekocht, wobei ein kleiner Teil entfernt wird, welcher die löslichsten Osazone enthält. Hierauf wird die Hauptmasse auf Thon so weit getrocknet, dass sie mit Benzol behandelt werden kann. Nachdem nun die Osazone mit wenig kaltem Benzol, das die dunkel gefärbten und öligen Beimengungen auflöst, verrieben sind, ist das abgepresste Product, dessen Menge etwa 30 pCt. des angewandten Formaldehyds beträgt, ziemlich rein und schmilzt bei 135—145°. Es wird durch Umkrystallisiren fractionirt, und dabei hat es sich gezeigt, dass es beinahe einheitlich ist. Nachdem eine geringe Menge eines leichter löslichen Osazons mit Benzol ausgezogen ist, schmilzt die Substanz schliesslich scharf bei 166° (uncorr.), ohne vorher zu sintern. Der Schmelzpunkt steigt bei weiterer Umkrystallisation nicht, und der Körper erweist sich somit als völlig rein. Die Analyse zeigt, dass hier das Osazon einer Pentose vorliegt.

0.2392 g Sbst.: 0.5455 g CO₂, 0.1320 g H₂O. — 0.2653 g Sbst.: 39.33 ccm N (18.5°, 768 mm).

C₁₇H₂₀N₄O₃. Ber. C 62.13, H 6.15, N 17.10.
Gef. » 62.19, » 6.13, » 17.20.

¹⁾ siehe die vorhergehende Mittheilung.

Das Osazon hat rein schwefelarsengelbe Farbe, löst sich sehr leicht in Alkohol, leicht in heissem 50-procentigem Alkohol, schwerer in heissem Benzol, wenig in Wasser und Aether und nicht in Ligroin. Da es wahrscheinlich war, dass dieser Körper identisch mit *i*-Arabinosazon ist, so wurde der Schmelzpunkt einer mit *l*-Arabinosazon, Schmp. 160^o (aus *l*-Arabinose, Kahlbaum), zusammenkrystallisirten Mischprobe ermittelt und zu 159–161^o (uncorr.) gefunden.

Dies Resultat lässt kaum eine andere Möglichkeit offen, als dass das analysirte Osazon *i*-Arabinosazon ist. Der entsprechende Zucker kann also Arabinose oder Ribose sein. Die letztere Annahme wird dadurch ausgeschlossen, dass bei der Reduction mit Natriumamalgam unter stetiger Neutralisation der Lösung¹⁾ kein Adonit durch Behandeln mit Benzaldehyd²⁾ ausgefällt werden konnte. Von dem dem Arabinosazon entsprechenden Zuckern kann Arabinoaldose nicht in nennenswerthen Mengen zugegen sein, denn mit *p*-Bromphenylhydrazin wurde in der Kälte auch nach mehreren Tagen kein krystallisirtes Hydrazon erhalten³⁾. Dagegen schied eine Lösung, woraus sich ölige *p*-Bromosazone nach 2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade abgesetzt hatten, nach einigen Tagen in der Kälte eine kleine Menge des charakteristischen, auch in heissem Wasser schwer löslichen *i*-Arabinose-*p*-Bromphenylhydrazons vom Schmp. 161^o ab. Es ist anzunehmen, dass eine geringe Umwandlung in Arabinoaldose beim Erhitzen mit Phenylhydrazin stattfindet.

Die mitgetheilten Versuche führen zu der Annahme, dass die Pentose, welche die Hauptmasse in unserem Condensationsproducte bildet, identisch mit *i*-Arabinoketose ist.

In der That wird die Neuberg'sche Resorcinprobe auf Ketosen⁴⁾ sehr deutlich erhalten, und es tritt die Hauptmasse des Rohzuckers mit Methylphenylhydrazin leicht in Reaction.

Verhalten zu Methylphenylhydrazin: 7.5 g dicker Syrup, 15 g Methylphenylhydrazin (Kahlbaum), 15 ccm 50-procentige Essigsäure und 15 g Aethylalkohol wurden vermischt; die Lösung färbte sich in der Kälte nach wenigen Minuten in der für Ketosen charakteristischen Weise dunkelroth; wegen der leicht eintretenden Verharzung

¹⁾ Nach Kiliani, diese Berichte 20, 1233 [1887].

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 638 [1893].

³⁾ Ob die deutliche Furfurolreaction des Condensationsproductes sehr kleinen Mengen von Arabinose oder einem anderen Zucker zuzuschreiben sind, muss noch unentschieden bleiben. Auf Methylfurfurol wurde nach Tollens und Widtsoe (diese Berichte 33, 132 [1900]) besonders geprüft, aber mit negativem Resultat.

⁴⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 31, 364.

wurde sie nicht erhitzt. Nach 18-stündigem Stehen fällt Wasser ein dunkles Oel, welches nach Extraction mit Aether ca. 6 g wog. Dieses Oel schied nach mehreren Tagen eine geringe Menge krystallisirten Osazons aus, das gereinigt bei 137—138° schmolz, und wohl mit dem Osazon identisch ist, welches Neuberg¹⁾ aus Loew's Formose gewonnen hat. Das krystallisirte Product reichte nicht zur Analyse aus, und die Ausbente an krystallisirtem Osazon wurde durch Reinigung mit Pyridin-Ligroin nicht erhöht, weshalb das Oel selbst analysirt wurde.

0.1733 g Sbst.: 26.66 ccm N (20.5°, 760 mm).

$C_{18}H_{23}N_4O_4$. Ber. N 15.8. Gef. N 17.8.

Der für Arabinose-Methylphenylosazon zu hoch gefundene Stickstoffgehalt wurde nicht durch Ausschütteln des Oeles mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure herabgesetzt und dürfte also durch die Anwesenheit niedrigerer Osazone veranlasst sein. Es gelang uns also nicht, das Methylphenylosazon der Arabinoketose rein darzustellen, aber dies schliesst keineswegs aus, dass es den Hauptbestandtheil des Osazonöles ausmacht.

Oxydation mit Brom. 24 g etwa 50-procentigen Syrups wurden durch 20 g Brom während 12 Stdn. in der Kälte oxydirt, wobei das Brom in wenigen Minuten in Lösung ging. Der Bromwasserstoff wurde mit Silbercarbonat entfernt und das Filtrat während $\frac{1}{2}$ Stunde mit Calciumcarbonat gekocht. Nach starkem Einengen blieb ein brauner Syrup zurück, der, in Alkohol gegossen, einen reichlichen Niederschlag (5 g) von krystallisirtem Calciumsalz lieferte.

Nach Umfällung und Trocknen über Schwefelsäure wurde das Salz analysirt.

1) 0.3034 g Sbst.: Gew.-Verlust bei 100°: 0.0296 g; 0.1153 g $CaSO_4$. —

2) 0.218 g Sbst.: Gew.-Verlust bei 100°: 0.021 g, Gew.-Verlust bei 150°: 0.020 g; 0.074 g $CaSO_4$.

$(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$.

Ber. $2H_2O$ 9.43, Ca 10.47.

Gef. 1) H_2O (bei 100°) 9.8, Ca 11.2.

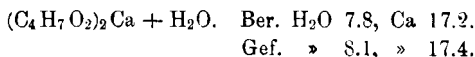
2) » » 9.6, (bei 150°) 9.2, » 10.0.

Wie ersichtlich, stimmen die Werthe befriedigend mit der Formel für trioxybuttersaures Calcium, welches mit 4 Molekülen Wasser krystallisirt. Dieses Resultat wurde durch Reduction des Salzes mit Jodwasserstoff bestätigt. Das Salz wurde mit Jodwasserstoff, spec. Gewicht 1.7, und etwas rothem Phosphor einen Tag unter Rückfluss gekocht; dabei schied sich bald ein halbfestes Oel ab, das sich

¹⁾ Diese Berichte 35, 2632 [1902].

leicht in Aether löste. Die ausgeätherte Substanz wurde mit Zinkstaub und Schwefelsäure in der Kälte behandelt und lieferte dann beim Ueberdestilliren mit Wasserdampf eine geringe Menge Fettsäure. Durch Neutralisation mit Calciumcarbonat wurde aus der Säure ein in kleinen Büscheln von zugespitzten Blättchen krystallisirendes Calciumsalz dargestellt.

0.0777 g exsiccatorrockne Substanz: Gew.-Verlust bei 100°: 0.0063 g; 0.0459 g CaSO₄.

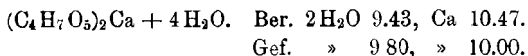


Es liegt also das Calciumsalz der normalen Buttersäure vor, welches mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Dementsprechend trat beim Zersetzen des Salzes durch Schwefelsäure der durchdringende Buttersäuregeruch auf.

Hierdurch wird weiterhin bestätigt, dass keine nennenswerthen Mengen von Aldopentosen in dem mit Calciumcarbonat gewonnenen Condensationsproduct enthalten sind.

Oxydation mit Salpetersäure: 10 g etwa 50-procentiger Syrup mit 12.5 g Salpetersäure, spec. Gewicht 1.2, auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft, lieferten nach energischem Verlauf der Oxydation beim Kochen mit Calciumcarbonat, Einengen des Filtrats und Fällern mit Alkohol eine reichliche Menge des oben beschriebenen trioxybuttersauren Calciums.

0.2707 g Sbst. (über Schwefelsäure getrocknet): Gew.-Verlust bei 100°: 0.0265 g; 0.0922 g CaSO₄.



Nebenbei entstand bei der Oxydation auch Oxalsäure. Dagegen konnte auch bei erneutem, noch längerem Digeriren mit Salpetersäure auf dem Wasserbade keine Trioxyglutarsäure erhalten werden, welche aus Aldoarabinose hätte entstehen müssen und an dem schwerlöslichen Calciumsalz leicht erkennbar ist.

Es wurde oben erwähnt, dass neben der Hauptmasse der Osazone (Arabinosazon, Schmp. 166°) eine geringe Menge eines leichter löslichen Osazones vom Schmp. 140—142° (uncorr.) isolirt wurde. Die Analyse stimmt mit den für ein Hexosazon berechneten Werthen.

0.1155 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 762 mm).



Zur weiteren Untersuchung dieses Körpers reichte die Substanzmenge bisher nicht aus. Er ist leicht löslich in Aether und äusserst leicht löslich in Benzol, woraus er durch Petroleumäther gefällt wird.

Wird der Condensationsversuch mit Calciumcarbonat unterbrochen, kurz bevor die Hälfte des Formaldehyds umgesetzt ist, so enthält die Lösung zwar wenig reducirende Substanzen, welche aber grösstentheils schon in der Kälte auf Fehling's Lösung einwirken. Der durch Eindunsten gewonnene Syrup giebt wegen seines Formaldehyd- resp. Trioxymethylen-Gehaltes mit Phenylhydrazin gleich in der Kälte einen öligen Niederschlag. Auch nach Entfernung des Letzteren¹⁾ krystallisirt Methylenphenylhydrazin während längerer Zeit aus dem Osazonöl, welches aus der filtrirten Lösung beim Erwärmen mit Phenylhydrazin erhalten wird. Um den störenden Einfluss des Formaldehyds zu vermeiden, suchten wir Letzteren vollständig durch Ausfällen mit *p*-Dihydrazinodiphenyl²⁾ zu entfernen. Nach starkem Einengen des Filtrates und eventuell Abfiltriren von kleinen Mengen des Dihydrazins wurde mit Phenylhydrazin in gewöhnlicher Weise ein leicht verharzendes Oel dargestellt, aus welchem mit Pyridin-Ligroin kleine Mengen eines zuletzt krystallisirenden Osazones ausgekocht wurden. Die Substanz schmilzt unscharf bei 180° (uncorr.).

0.0869 g Sbst.: 17.8 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. N 23.6. Gef. N 24.0.

Der Stickstoffgehalt entspricht also der Zusammensetzung des Glykolosazons, dessen Anwesenheit ausserdem noch durch die Gewinnung des entsprechenden, bisher unbekanntes Phenylhydrazons bestätigt wird.

Nach einigen Wochen krystallisirten nämlich aus einer in Pyridin-Ligroin schwerer löslichen Fraction des Osazonöles farblose, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol und Aether) sehr leicht lösliche Schuppen, welche gegen 162° schmelzen.

0.0585 g Sbst.: 9.85 ccm N (17°, 735 mm).

$C_8H_{10}N_2O$. Ber. N 18.7. Gef. N 19.3.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass dieses Methylen-phenylhydrazin nach 2-maligem Auskochen mit Benzol constant bei 168.5° schmolz.

0.2068 g Sbst.: 41.0 ccm N (17.8°, 760 mm).

$C_7H_8N_2$. Ber. N 23.26. Gef. N 23.27.

Aus der benzolischen Lösung krystallisirte es wiederholt in Schuppen vom Schmp. 128°, welche wahrscheinlich die einfache Molekulargrösse haben. Nach den Siedepunktsbestimmungen von Walker (Journ. chem. Soc. 69, 1283) kommen dem Körper mit einfachem Molekulargewicht wechselnde Schmelzpunkte von 146—155° zu. Einmal fand jedoch Walker 128°

²⁾ Neuberg, diese Berichte 32, 1961 [1899].

Die Anwesenheit von Glykolaldehyd ist somit festgestellt; auch wurde Dioxy-aceton in Form seines Methylphenylosazones, Schmp. 127°, isolirt. Dagegen wurde bisher vergeblich nach Glycerinaldehyd mit Wohl und Neuberg's Phloroglucinprobe¹⁾ gesucht.

Stockholms Högskola.

9. A. Bistrzycki und B. v. Siemiradzki: Ueber Kohlenoxyd-Abspaltungen im allgemeinen.

(Eingegangen am 19. December 1905.)

Während der letzten Jahre ist im unterzeichneten Laboratorium festgestellt worden, dass eine Reihe von tertiären Säuren beim Lösen in conc. Schwefelsäure mit überraschender Leichtigkeit Kohlenmonoxyd abspaltet, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen Fällen erst bei mässigem Erwärmen. Diese Beobachtungen haben uns zunächst veranlasst, die uns bekannten Literaturangaben über andere Kohlenoxyd-Abspaltungen²⁾ zusammenzustellen, sowie ferner eine Reihe von Vorversuchen auszuführen, um uns darüber zu orientiren, ob auch gewisse darauthin noch nicht geprüfte Substanzen beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure Kohlenoxyd liefern.

Die bereits beschriebenen Kohlenoxyd-Abspaltungen lassen sich in 7 Gruppen eintheilen, die wir kurz besprechen wollen.

I. Abspaltung von Kohlenoxyd aus Ameisensäure und ihren nächsten Derivaten. Dass die Ameisensäure wie auch ihre Salze beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure Kohlenoxyd liefern, hat 1821 zuerst Döbereiner³⁾ beobachtet.

Statt der Schwefelsäure kann auch Chlorschwefel⁴⁾ oder Phosphorpentachlorid⁵⁾ angewandt werden. Den gleichen Zerfall erleidet die Ameisensäure, wenn sie 8 Stdn. auf 150—160° für sich erhitzt wird⁶⁾. Aehnlich spaltet sich ihr Methylester⁷⁾ beim Durchleiten seiner

¹⁾ Diese Berichte 33, 3104 [1900].

²⁾ Es handelt sich hier also um die Eliminirung von Carbonylgruppen, die in den Molekülen der betreffenden Substanzen bereits vorhanden sind, in Form von Kohlenoxyd, nicht um die Bildung desselben bei Oxydationsvorgängen.

³⁾ Schweigger-Meinecke's Journ. f. Chem. u. Phys. 32, 345 [1821].

⁴⁾ Fehling's Neues chem. Handwörterbuch I, 365.

⁵⁾ Roscoe-Schorlemmer. Ausf. Lebrb. d. org. Chem. I, 242.

⁶⁾ Engler u. Grimm, diese Berichte 30, 2922 [1897].

⁷⁾ Roscoe-Schorlemmer, l. c. I, 245.