

0.3138 g Subst. gelöst in *n*-Salzsäure. Gesamtgewicht der Lösung 3.6856 g. $d_{20}^{20} = 1.05$. Drehung im 1 dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht $1.04^{\circ} (\pm 0.02^{\circ})$ nach rechts.

Demnach: $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +11.6^{\circ} (\pm 0.25^{\circ})$.

Vergleicht man den Wert mit dem Drehungsvermögen des reinsten synthetischen *l*-Serins $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14.45^{\circ}$ in salzsaurer Lösung, so ergibt sich, daß das vorliegende Präparat etwa 20% Racemkörper enthält. Das entspricht ziemlich genau der Beschaffenheit des benutzten Anhydrids, welches nach dem Drehungsvermögen ungefähr 16% Racemverbindung enthielt.

Das *l*-Serin ist bisher nur aus der Seide isoliert worden; ich zweifle aber nicht daran, daß man es auch unter den Spaltprodukten der übrigen Proteine finden wird; und da man bisher bei den übrigen Aminosäuren immer nur die eine Form in den Proteinen beobachtet hat, so ist die gleiche Annahme wohl auch für das Serin berechtigt.

Zum Schluß sage ich Hrn. Dr. Walther Axhausen für die wertvolle Hilfe bei diesen Versuchen herzlichen Dank.

208. R. Stollé: Zur Kondensation von Formaldehyd mit Hydrazinhydrat.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 19. März 1907.)

Das polymere Formalazin ist von Pulvermacher¹⁾ durch Übergießen von Formaldehydlösung mit Hydrazinhydrat bis zu dauernd alkalischer Reaktion in Form eines amorphen, weißen, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen Pulvers erhalten worden. In der Hoffnung, durch Kondensation von Hydrazinhydrat und Formaldehyd im molekularen Verhältnis zum Triamidotrimethylentriamin, welches Duden und Scharff²⁾ in Form des Salicylaldehydkondensationsproduktes erhalten hatten, zu gelangen, wurden die Versuchsbedingungen entsprechend abgeändert³⁾. Versetzt man Hydrazinhydrat (1 Mol.) tropfenweise unter Vermeidung starker Temperaturerhöhung mit Formaldehyd ($\frac{1}{5}$ Mol.) in 40-prozentiger Lösung und dampft auf dem Wasserbade

¹⁾ Diese Berichte **26**, 2360 [1893]. ²⁾ Ann. d. Chem. **238**, 239 [1895].

³⁾ Es war ja mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in dem polymeren Formalazin das Formaldehydkondensationsprodukt des Triamidotrimethylentriamins vorliege.

ein, so hinterbleibt ein weißer, amorpher Rückstand, der in Wasser mehr oder weniger vollständig löslich ist. Ein ähnliches Produkt wird durch Erhitzen von Trioxymethylen mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 100° und Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit erhalten. Durch Ausfällen des in Wasser löslichen Anteils mit Alkohol wird ein weißes, amorphes Pulver gewonnen, welches bei raschem Erhitzen im Reagensrohr ohne zu schmelzen unter schwacher Feuererscheinung verpufft.

0.3432 g Sbst.: 0.3306 g CO₂, 0.2699 g H₂O. — 0.138 g Sbst.: 0.134 g CO₂, 0.109 g H₂O. — 0.1874 g Sbst.: 0.1822 g CO₂, 0.148 g H₂O. — 0.136 g Sbst.: 76.5 ccm N (18°, 753 mm). — 0.0966 g Sbst.: 53.5 ccm N (17°, 756 mm).
 CH₄N₂. Ber. C 27.27, H 9.09, N 63.63.
 Gef. » 26.27, 26.48, 26.52, » 8.77, 8.83, 8.83, » 64.36, 63.93.

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit Kaliumbichromat, zur Kohlenwasserstoffbestimmung mit viel Platinmohr oder grobem Kupferoxyd gemischt und auf zwei Kupferschiffchen verteilt, zwecks letzterer Bestimmung auch in einem 1.25 m langen Rohr im Sauerstoffstrom und unter Vorlage zweier reduzierter Kupferspiralen verbrannt; anderenfalls wurde verschiedentlich nur etwa ein Drittel des vorhandenen Kohlenstoffs in Form von Kohlensäure erhalten.

Das Produkt stellt nun, wohl polymeres, Formaldehydazid dar und gehört zur Klasse der von Curtius¹⁾ entdeckten unsymmetrischen Aldehydhydrazine, R. CH:N.NH₂. Da die Silbernitrat-Doppelverbindung die Zusammensetzung (CH₂:N.NH₂)₂.2AgNO₃ zeigt, ist die Formel CH₂:N.NH₂ vielleicht zu verdreifachen. Triamidotrimethylen-triamin scheint offenbar nicht vorzuliegen, denn es gelang auch bei wiederholten Versuchen nicht, das von Duden und Scharff (l. c.) beschriebene Salicylaldehyd-kondensationsprodukt zu erhalten.

Formaldehydazid ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Schon beim Eindampfen der wäßrigen Lösung hat zum Teil Bildung von wasserunlöslichem Formalazin statt, was dem außerordentlich leichten Übergang von Benzaldehydazid²⁾ in Benzalazin entspricht.

Die wäßrige Lösung von Formaldehydazid scheint beim Schütteln mit Benzaldehyd unter bestimmten Bedingungen das gemischte Aldazin, CH₂:N.N:CH.C₆H₅ zu liefern, andererseits Benzalazin und Formalazin.

Formaldehydazid reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erhitzen. Die wäßrige Lösung gibt beim Versetzen mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag

¹⁾ Curtius und Pflug, Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 535 [1891]; Curtius und Lublin, diese Berichte **33**, 2460 [1900].

²⁾ Curtius und Pflug, Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 538 [1891].

$(\text{CH}_2:\text{N}:\text{NH}_2)_3 \cdot 2 \text{AgNO}_3$, der, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, ein weißes, trocknes Pulver darstellt, welches beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpufft; löslich in Ammoniak und warmer, verdünnter Salpetersäure. Die Silbernitrat-Doppelverbindung erleidet bei längerem Aufbewahren Zersetzung unter Auftreten des Geruchs nach rohem Acetamid.

0.7088 g Sbst.: 0.325 g Ag. — 0.216 g Sbst.: 0.0984 g Ag. — 0.159 g Sbst.: 32 ccm N (15°, 754 mm). — 0.3254 g Sbst.: 65 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1996 g Sbst.: 0.0576 g CO_2 , 0.0538 g H_2O . — 0.2405 g Sbst.: 0.0655 g CO_2 , 0.0609 g H_2O .

$(\text{CH}_4\text{N}_2)_3 \cdot 2 \text{AgNO}_3$.

Ber. Ag 45.76, N 23.72, C 7.62, H 2.54.

Gef. » 45.85, 45.55, » 23.38, 23.22, » 7.35, 7.46, » 3.00, 2.83.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob allgemein die Aldehydhydrazine, $\text{R}:\text{CH}:\text{N}:\text{NH}_2$, beständige Silbernitrat-Doppelverbindungen liefern, was für das leicht zugängliche *m*-Nitrobenzalhydrazin ¹⁾ bestätigt werden konnte.

Die einfache Molekulargröße des *m*-Nitrobenzalhydrazins wurde noch durch eine besondere Bestimmung sichergestellt.

1.0216 g Sbst. in 17.7758 g Benzol: Siedepunktserhöhung 0.757°.

Ber. M 165. Gef. M 198.

Die alkoholische Lösung von *m*-Nitrobenzalhydrazin gab auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung in der Kälte sehr bald eine krystallinische Ausscheidung, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurde. Weißes Krystallpulver, welches sich in Alkohol auf Zusatz von Ammoniak oder Salpetersäure löst.

Die trockne Silbernitrat-Doppelverbindung verpufft beim Erhitzen unter Feuererscheinung.

0.2719 g Sbst.: 39.7 ccm N (18°, 754 mm). — 0.2803 g Sbst.: 0.0906 g Ag.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{AgNO}_3$. Ber. N 16.71, Ag 32.23.

Gef. » 16.99, » 32.32.

Die Silbernitrat-Doppelverbindung liefert, in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff behandelt, nicht Nitrobenzalhydrazin zurück, sondern Nitrobenzal-diazin vom Schmp. 194°, offenbar unter dem Einfluß der aus dem Silbernitrat in Freiheit gesetzten Salpetersäure ²⁾.

¹⁾ Curtius und Lublin, diese Berichte **33**, 2462 [1900].

²⁾ Curtius und Lublin, diese Berichte **33**, 2462 [1900].