

5.38 g Nickelacetat addierten bei Zimmertemperatur 2.70 g Ammoniak; ber. für 5 Mol.: 2.58 g. Unter Eiskühlung wurden in 2 Stdn. noch 0.2 g aufgenommen; diese Substanz besaß dann folgenden Druck:

Temp.:	0	9	21.5	26.5	29.5	31	33°
Druck:	120	232	456	575	660	700	736 mm.

Die beigegebene Tafel enthält die Tensionskurven der gemessenen Kobalt-Ammoniak-Verbindungen. Soweit es sich nicht um Hexammine handelt, ist dies durch Beifügen einer Zahl bemerkt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

14. Hugo Krause: Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Glykokoll und Glykokoll-Metallsalze.

(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

Theoretisches.

Über das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Glykokoll ist bisher nichts Sicheres bekannt geworden. H. Schiff¹⁾ hat in seiner umfangreichen Untersuchung über die »Trennung von Amin- und Säurefunktion in Lösungen von Aminosäuren mittels Formaldehyds« angenommen, daß unter Wasseraustritt ein Methylen-glykokoll entsteht; weder er noch spätere Autoren, wie Sörensen²⁾ und seine Mitarbeiter, haben aber nähere Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktion angestellt. Beobachtungen über das Verhalten des Formaldehyds gegenüber Glykokoll-Metallsalzen sind bisher überhaupt nicht veröffentlicht. Verfasser hat nun die Einwirkung von Formaldehyd auf Glykokoll und einige seiner Salze mit der Absicht näher untersucht, den sich abspielenden Vorgang aufzuklären, und ist dabei zu überraschenden Ergebnissen gekommen.

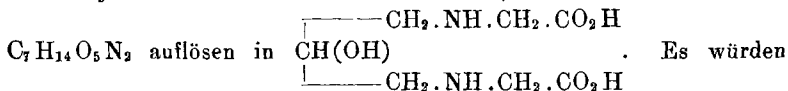
Das aus Glykokoll und technischem Formalin erhaltene, stark saure Reaktionsprodukt hat nicht die Zusammensetzung eines Methylen-glycins, sondern besitzt die Bruttoformel $C_7H_{14}O_5N_2$. Es zeigt allerdings recht wenig charakteristische physikalische Eigenschaften, so daß von vornherein die Annahme, daß ein Gemisch vorlag, nicht abzuweisen war. Der Körper wird jedoch, auf verschiedene Weise dargestellt, immer in der gleichen Zusammensetzung erhalten, und, was noch entscheidender ist, man erhält bei Anwendung von Glykokoll-Metallsalzen statt freiem Glykokoll, sonst aber durch genau die gleiche

¹⁾ A. 319, 59—76 [1901].

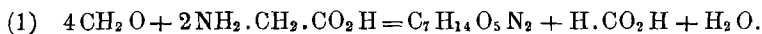
²⁾ Siehe z. B. Bio. Z. 7, 45—101 [1908].

Reaktion, Salze, deren Analyse wieder die angegebene Formel für die ihnen zu Grunde liegende Säure liefert. Damit kann die Einheitlichkeit des Körpers als gesichert gelten.

Unter der Voraussetzung, daß der Glykokollrest unverändert geblieben ist, zeigt die Formel $C_7H_{14}O_5N_2$, daß auf zwei Glykokollreste $(-NH.CH_2.CO_2H)_2 = C_4H_8O_4N_2$ noch ein Komplex C_3H_6O kommt, der sich in zwei CH_2 -Reste und eine Gruppe CH_2O zerlegen läßt. Da er jedenfalls Aminowasserstoff ersetzt, ließe sich die Formel

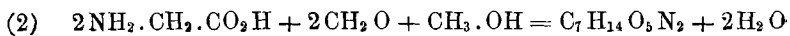


also zwei Moleküle Glykokoll und drei Moleküle Formaldehyd zu der neuen Verbindung zusammentreten. Wie die Bruttoformel zeigt, gaben aber die beiden Glykokoll-Moleküle nur je ein H-Atom ab, so daß nur eines der beiden O-Atome von den die Methylengruppen liefernden Formaldehyd-Molekülen in Wasser übergeführt werden kann. Das zweite O-Atom könnte ein weiteres Molekül Formaldehyd zu Ameisensäure oxydieren, so daß die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen würde:



Eine quantitative Bestimmung des Formaldehyd-Verbrauchs konnte also Aufschluß über die Richtigkeit der dargelegten Auffassung geben.

Diese Bestimmung lieferte nun das merkwürdige Ergebnis, daß auf ein Molekül Glykokoll nur ein Molekül Formaldehyd verbraucht wird. Da kein Anzeichen dafür gefunden wurde, daß nennenswerte Mengen von Glykokoll zerfallen und dadurch Methylengruppen liefern, so erschien es ganz rätselhaft, woher allein schon die durch die Zusammensetzung der Verbindung $C_7H_{14}O_5N_2$ erforderliche Menge Formaldehyd herkommen sollte. Die Sachlage wird aber klar, wenn man sich daran erinnert, daß technische Formalinlösung Methylalkohol enthält. Läßt man diesen im Sinne der Gleichung:



an der Reaktion teilnehmen, so stimmt die Theorie mit dem analytischen Befund überein. Die erforderliche Menge Methylalkohol war in dem angewandten Formalin mehr als ausreichend vorhanden. In der Tat hat sich durch einen augenfälligen Versuch die große Bedeutung des Methylalkohols für die Reaktion zeigen lassen; auch eine quantitative Methylalkohol-Bestimmung war mit einiger Annäherung an den theoretischen Wert durchführbar. Mit methylalkoholfreiem Formaldehyd entsteht zwar ebenfalls die neue Verbindung, aber, wenn kein sehr großer Formaldehyd-Überschuß angewandt wird, nur in geringer

Menge. Zugleich treten viel bedeutendere Mengen Ameisensäure auf als sonst, und das Verhältnis der Menge des verbrauchten Formaldehyds zu der der gebildeten Ameisensäure ist angenähert das von Gleichung (1) geforderte 1:4. Alle diese Untersuchungen sind, aus experimentellen Gründen, für den Fall des Barytsalzes durchgeführt; es besteht aber kein Grund, die Allgemeingiltigkeit der Ergebnisse zu bezweifeln. Die Entstehung des Körpers $C_7H_{14}O_5N_2$ aus Glykokoll und technischem Formalin kann demnach im wesentlichen durch Gleichung (2), aus reiner Formaldehydlösung durch Gleichung (1) ausgedrückt gelten.

Zum Beweis der angegebenen Konstitutionsformel wurden noch einige weitere Untersuchungen angestellt. Die freie Säure $C_7H_{14}O_5N_2$ liefert durch trockne Wärme wie auch beim Kochen mit Wasser Methyl- und Äthylalkohol, deren Auftreten für die Gegenwart einer alkoholischen Hydroxylgruppe spricht. Ihr Vorhandensein wird durch Acetylierung bewiesen; ein Molekül $C_7H_{14}O_5N_2$ nimmt eine Acetylgruppe auf. Daß der Rest $:CH(OH)$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist, geht aus dem Verhalten des Körpers bei der Oxydation mit wenig Chromsäure hervor; es entsteht in geringer, aber sicher nachweisbarer Menge Aceton, das sich vielleicht nur durch Wanderung zweier

H-Atome in der unoxydiert abgespaltenen Gruppe $\begin{array}{c} \text{---CH}_2. \\ | \\ \text{CH(OH)} \\ | \\ \text{---CH}_2. \end{array}$

bildet. Auch bei einigen Zersetzungsreaktionen von Salzen wurde das Auftreten von Aceton in noch etwas größerer Menge beobachtet. Die Unversehrtheit des Glykokollrestes endlich läßt sich durch Rückbildung von Glykokoll zeigen; besonders bei Anwendung des Cu-Salzes ist das daraus gebildete charakteristische Glykokoll-Kupfer leicht abscheidbar.

Die aufgestellte Konstitutionsformel dürfte hiernach als wohl begründet gelten; der Körper $C_7H_{14}O_5N_2$ wäre somit als symm. Oxytrimethylen-glycin zu bezeichnen.

Versuchs-Teil.

Freies Oxytrimethylen-glycin, $C_7H_{14}O_5N_2 = 206.2$.

20 g feingepulvertes Glykokoll und 44 ccm Formalin¹⁾ werden in einem mit Hahnrohr verschlossenen Glasgefäß 72 Stdn. in einem auf 38—40° gehaltenen Wasserbad erwärmt. Die Auflösung des Glykokolls ist bei öfterem Schütteln in etwa 15 Minuten geschehen. Es

¹⁾ Unter »Formalin« soll immer die 40-volumprozentige, methylalkoholhaltige, technische Formaldehydlösung verstanden sein.

entsteht einiger Druck durch auftretendes CO_2 , das jedoch schon ein Produkt beginnender Zersetzung ist. Nach beendeter Reaktionszeit wird der Druck abgelassen und die erkaltete, schwach gelbliche Flüssigkeit mit 200 ccm Aceton verrührt, wodurch eine zähflüssige Masse abgeschieden wird. Sie wird noch dreimal mit je 20—25 ccm frischem Aceton durchgeknetet und dann unter etwa 50 ccm absolutem Alkohol durch eine Eis-Kochsalz-Mischung erheblich unter 0° abgekühlt. Dadurch tritt allmählich Erhärtung der Masse ein, so daß man sie, immer unter Alkohol, pulvern kann. Man saugt das Pulver recht kalt ab, wäscht, ohne trocken werden zu lassen, noch 2—3-mal mit kaltem absolutem Alkohol und zuletzt mit wasserfreiem Äther und bringt die Substanz noch ätherfeucht zum Trocknen in den Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt 20—21 g, etwa 70 % der Theorie. Auch durch Äthylalkohol läßt sich die Verbindung aus der Reaktionsflüssigkeit abscheiden, jedoch sehr viel unvollständiger.

I. 0.2898 g Sbst.: 0.4322 g CO_2 , 0.1895 g H_2O . — II. 0.2040 g Sbst.: 0.3065 g CO_2 , 0.1350 g H_2O ¹⁾.

I. 0.6768 g Sbst.: 13.00 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 (Kjeldahl). — II. 1.0508 g Sbst.: 19.95 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 .

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 40.76, H 6.84, N 13.59.

Gef. (im Mittel) » 40.8, » 7.3, » 13.4.

Man erhält dieselben Werte für N, ob die Substanz mit Aceton oder mit Alkohol abgeschieden, oder ob die Reaktionsdauer auf 60, 72 oder 96 Stdn. bemessen wurde. Dies spricht für die Einheitlichkeit der Verbindung.

Das Oxytrimethylen-glycin ist ein weißes oder durch Spuren von Zersetzungsprodukten schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver, das an der Luft rasch zu einer klebrigen Masse zerfließt. In Wasser fast beliebig, in wasserfreiem Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform nicht löslich. Die Verbindung besitzt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sintert aber zwischen 73 und 75° zusammen und zersetzt sich bei etwas stärkerem Erwärmen unter Aufschäumen und Braunfärbung; dabei treten Methyl- und Äthylalkohol, CO_2 und H_2O als Zersetzungsprodukte auf. Die wäßrige Lösung gibt mit fuchsin-schwefliger Säure die Aldehydreaktion, die Verbindung erleidet also eine teilweise Zersetzung. Beim Kochen mit Wasser entstehen neben Formaldehyd noch Methyl- und Äthylalkohol; dampft man die Lösung stark ein und verrührt mit 90-prozentigem Alkohol, so krystallisieren neben

¹⁾ Für die Übernahme der Verbrennungen bin ich Hrn. Dr. Langbein, Niederlöbnitz, zu großem Dank verpflichtet.

einer rasch abgeschiedenen, schmierigen Masse allmählich geringe Mengen Glykokoll aus (durch Krystallgestalt und Schmelzpunkt identifiziert). Mit Phloroglucin-Salzsäure konnten nach der Methode von Clowes und Tollens¹⁾ 14.6, mit Phloroglucin-Schwefelsäure 17.7 % des in die Verbindung eingeführten Formaldehyds (alle drei C-Atome des Komplexes C_3H_6O als von Formaldehyd geliefert angenommen) abgespalten werden. In Formalin löst sich der Körper ohne nennenswerte Zersetzung. Eisenchlorid färbt die rein wäßrige wie auch die formaldehydhaltige Lösung rot, ähnlich wie Glykokoll-Lösung.

Oxytrimethylen-glycin macht, zum Unterschied von Glykokoll, aus Carbonaten CO_2 frei. Auf Grund dieser Tatsache läßt sich die sofort einsetzende Wirkung von Formalin auf Glykokoll durch folgenden Versuch veranschaulichen: Man sättigt eine ziemlich konzentrierte Glykokoll-Lösung mit Soda und gibt eine gleichfalls sodaalkalische Formalin-Lösung hinzu. Eine fast sofort einsetzende lebhafte CO_2 -Entwicklung zeigt die Bildung einer stärkeren Säure in dem Gemisch an.

Acidität des Oxytrimethylen-glycins. Der Körper ist nach der Formel eine zweibasische Säure; die entsprechende Acidität wird jedoch in wäßriger Lösung nicht entfernt erreicht. Titriert man aber bei Gegenwart von Formaldehyd und möglichst wenig Wasser unter Anwendung von Phenol-phthalein, so erhält man annähernd den theoretischen Wert.

1. 0.2474 g Sbst., 25 ccm H_2O ; verbraucht 1.95 ccm $\frac{1}{2}$ -KOH, d. h. 41 % d. Th. — 2. 0.2192 g Sbst., 10 ccm H_2O ; verbraucht 1.88 ccm $\frac{1}{2}$ -KOH, d. h. 44 % d. Th. — 3. 0.2147 g Sbst., 10 ccm neutr. Formalin; verbraucht 3.50 ccm $\frac{1}{2}$ -KOH, d. h. 84 % d. Th.

Beim Verdünnen mit Wasser trat infolge der dadurch bewirkten Zersetzung starke Rotfärbung der phenolphthalein-haltigen Flüssigkeit ein.

4. 0.2031 g Sbst., 10 ccm neutr. Formalin; verbraucht 3.43 ccm $\frac{1}{2}$ -alkohol. KOH, d. h. 87 % d. Th. — 5. 0.2201 g Sbst., 2 ccm neutr. Formalin; verbraucht 3.87 ccm $\frac{1}{2}$ -alkohol. KOH, d. h. 91 % d. Th. — 6. 0.3690 g Sbst., 0.7 ccm neutr. Formalin; verbraucht 6.80 ccm $\frac{1}{2}$ -alkohol. KOH, d. h. 95 % d. Th.

Bei dem letzten Versuch trat das Ende der Reaktion nur allmählich ein, da die ausgeschiedene schmierige Salzmasse die schon gerötete alkoholische Lösung beim Durcharbeiten immer wieder entfärbte.

Acetylierung des Oxytrimethylen-glycins. 2.26 g wurden bei etwa 30° in 2 ccm Formalin gelöst und in der Kälte 8 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Die erst bestehende Trübung verschwindet nach einigen Minuten. Nach 24-stündigem Stehen bei 5–6° wurde die kaum gelblich gefärbte Lösung in 100 ccm trocknen Äther gegossen und die erst flockig gefällte Masse

¹⁾ B. 32, 2841 [1899].

durch öfteres Umrühren in ein Pulver verwandelt. Durch noch sechsmaliges Dekantieren mit je etwa 20 ccm trockenem Äther wurde das Essigsäureanhydrid annähernd entfernt, die Substanz auf gehärtetem Filter abgesaugt, mit Äther noch etwas gewaschen und ätherfeucht auf dem Filter in den Vakuum-Exsiccator gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 0.85 g, d. h. 31 % d. Th.

Zur Acetylbestimmung wurde die Substanz mit wäßriger $\frac{1}{2}$ -Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und nach Zusatz von Phosphorsäure zweimal im Vakuum nach der bekannten Wenzelschen Methode in vorgelegte $\frac{1}{2}$ -Kalilauge destilliert. Der noch alkalische Inhalt der Vorlage wurde dann auf 30 ccm konzentriert und mit 30 ccm Chromsäure (6 g $K_2Cr_2O_7$, 30 ccm H_2SO_4 , 100 ccm Wasser) 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dadurch wird die bei der Verseifung aus abgespaltenem Formaldehyd und Kalilauge gebildete Ameisensäure zerstört. Die chromsäurehaltige Flüssigkeit wurde hierauf wieder zweimal nach Wenzel in vorgelegte $\frac{1}{2}$ -Kalilauge destilliert.

0.2925 g Sbst.: 2.35 ccm $\frac{1}{2}$ -Essigsäure, d. h. 24.1 %.

In einer zweiten Darstellung der Acetylverbindung wurde wie vorhin gearbeitet, nur betrug die Einwirkungszeit 4 Tage bei 5–6°. Hier ergab die Acetylbestimmung:

0.3218 g Sbst.: 2.50 ccm $\frac{1}{2}$ -Essigsäure oder 23.3 %.

$C_7H_{13}O_5N_2 \cdot COCH_3$.

Ber. 24.19 % Essigsäure. Gef. (im Mittel) 23.7 % Essigsäure.

Es ist also bei beiden Versuchen, übereinstimmend mit der Theorie, nur eine Acetylgruppe in das Molekül eingetreten.

Die Acetylverbindung ist ein weißes oder schwach gelbliches, amorphes Pulver, in Wasser beliebig löslich und noch hygroskopischer als Oxytrimethylen-glycin. In Methyl- und Äthylalkohol ist die Verbindung spurenweise, in Äther, Chloroform und Benzol nicht löslich.

Aceton-Bildung bei der Oxydation von Oxytrimethylen-glycin. 5 g wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm Chromsäure (20 g $K_2Cr_2O_7$, 20 ccm H_2SO_4 , 170 ccm Wasser) versetzt und 20 ccm abdestilliert. Dabei lebhafte CO_2 -Entwicklung. Das Destillat wurde in einem Druckfläschchen mit 30 ccm ammoniakalischer Silberlösung (= 3 g Ag) eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten filtriert und die jetzt aldehydfreie Flüssigkeit mit 25-prozentiger Schwefelsäure leicht angesäuert. 20 ccm abdestilliert, das schwach essigsäure Destillat mit Natronlauge etwas alkalisch gemacht und wieder, diesmal 8 ccm, abdestilliert. In diesem Destillat wurde Aceton durch die Legalsche Reaktion und die Gunningsche Jodoformprobe mit NH_3 sicher nachgewiesen.

3 ccm des Destillats wurden zu einer angenäherten quantitativen Acetonbestimmung nach Messinger benutzt: verbraucht 1.40 ccm $\frac{1}{10}$ -J, entspr.

3.6 mg Aceton im Gesamtdestillat, also 0.072 ‰ vom Gewicht des angewandten Oxytrimethylen-glycins.

Bei einer Oxydation mit der doppelten Menge Chromsäure war der sichere Nachweis des Acetons nicht mehr zu führen.

Salze des Oxytrimethylen-glycins¹⁾.

Natriumsalz, $C_7H_{12}O_5N_2Na_2 + H_2O = 268.2$.

Eine 3.83 g NaOH entsprechende Menge kohlenstofffreier Natronlauge wurde mit 7.20 g Glykokoll bis zur eben beginnenden Krystallisation in kohlenstofffreier Atmosphäre eingedampft. Nach Erkalten wurden 16 ccm Formalin zugegeben, wobei bedeutende Wärmeentwicklung eintrat, und verschlossen 10 Stdn. auf 50° erwärmt; die Auflösung des Glykokoll-Natriums erfolgte in einigen Minuten. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die erkaltete Flüssigkeit mit 100 ccm Alkohol verrührt, die abgeschiedene halbflüssige Masse noch dreimal mit je 25 ccm frischem Alkohol durchgearbeitet, wodurch sie erhärtete und nach einigem Stehen unter Alkohol zu Pulver zerrieben werden konnte. Abgenutscht, mehrmals mit Alkohol und mit Äther gewaschen und noch ätherfeucht in einen Vakuum-Exsiccator zum Trocknen gebracht. Erhalten 10.2 g = 79 ‰ d. Th.

I. 0.0952 g Sbst.: 0.1111 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — II. 0.2235 g Sbst.: 0.2594 g CO₂, 0.1126 g H₂O.

I. 0.9794 g Sbst.: 14.20 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃ — II. 1.0175 g Sbst.: 14.90 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃.

I. 0.7616 g Sbst.: 0.4112 g Na₂SO₄. — II. 0.6998 g Sbst.: 0.3716 g Na₂SO₄.

I. 0.8256 g Sbst.: 0.0557 g Krystallwasser. — II. 0.8499 g Sbst.: 0.0547 g Krystallwasser.

$C_7H_{12}O_5N_2Na_2 + H_2O$.

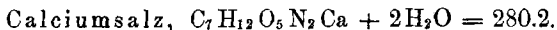
Ber. C 31.33, H 5.26, N 10.44, Na 17.16, Krystallwasser²⁾ 6.71.

Gef. (im Mittel) » 31.7, » 5.7, » 10.2, » 17.3, » 6.5.

¹⁾ Die Darstellung des Oxytrimethylen-glycins und seiner Salze ist zum Patent angemeldet.

²⁾ Bei vorsichtiger Arbeitsweise ist meist eine direkte Ermittlung des Krystallwasser-Gehaltes der Salze, und zwar in folgender Weise möglich: Die Substanz wird in einem Destillierkölbchen bei 78—80° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, während ein leichter Strom trockner Luft durch den Apparat streicht. Das Abzugsrohr des Kölbchens taucht in einem vorgelegten Zylinder tief in etwa 20 ccm Wasser. Der Gewichtsverlust des Kölbchens wurde durch Wasser und etwas Formaldehyd bedingt. Dieses konnte im Wasser der Vorlage jodometrisch bestimmt und dadurch der auf das Wasser entfallende Gewichtsverlust berechnet werden. Weitergehende Zersetzungen erleiden die Salze bei der angegebenen Temperatur in der Regel nicht.

Das Natriumsalz bildet ein stark alkalisch reagierendes, weißes, amorphes Pulver, das in Wasser äußerst löslich ist und an mittelfeuchter Luft schon in einigen Minuten zu Tröpfchen zerfließt. In organischen Lösungsmitteln unlöslich. Das entwässerte Salz verbindet sich unter starker Erwärmung mit Wasser.



15 g Glykokoll in etwa 80 ccm Wasser werden mit 7 g CaO, also ziemlichem Überschuß, 20 Minuten im Sieden gehalten, heiß abgesaugt und nachgewaschen, zu dem etwa 140 ccm betragenden Gesamtfiltrat noch 0.3 g Glykokoll zur Absättigung des gelösten freien $Ca(OH)_2$ gegeben und auf etwa 30 g eingedampft.

Eine dabei etwa auftretende leichte Trübung von $CaCO_3$ bleibt unberücksichtigt. Die sirupöse Lösung wird noch vor völligem Erkalten mit 31—32 ccm Formalin vermischt, wobei man durch leichte Kühlung die Temperatur nicht wesentlich über 50° steigen läßt. Die Mischung wird 10 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten, dann, wenn nötig, von der noch bestehenden $CaCO_3$ -Trübung warm abgesaugt und die klare Lösung mit 200 ccm Alkohol verrührt. Das anfänglich in halbfestem Zustand abgeschiedene Calciumsalz wird bei öfterem Durchkneten mit dem Alkohol bald spröde und läßt sich pulvern. Die weitere Behandlung geschieht wie beim Natriumsalz. Erhalten 28 g, also fast die theoretische Ausbeute.

I. 0.1984 g Sbst.: 0.2236 g CO_2 , 0.1112 g H_2O . — II. 0.2000 g Sbst.: 0.2224 g CO_2 , 0.1115 g H_2O .

I. 1.0202 g Sbst.: 14.08 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 . — II. 1.1796 g Sbst.: 16.15 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 .

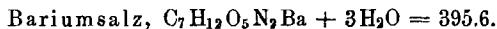
I. 0.6618 g Sbst.: 0.3206 g $CaSO_4$. — II. 0.7134 g Sbst.: 0.3408 g $CaSO_4$.

I. 0.8111 g Sbst.: 0.1050 g Krystallwasser. — II. 0.7679 g Sbst.: 0.0964 g Krystallwasser.



Ber. C 30.00, H 5.71, N 10.00, Ca 14.28, Krystallwasser 12.85.
Gef. (im Mittel). » 30.50, » 6.20, » 9.60, » 14.20, » 12.70.

Das Calciumsalz ist ein weißes, in Wasser sehr leicht mit alkalischer Reaktion lösliches, amorphes Pulver, das nur wenig hygroskopisch ist. In den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.



In 500 ccm Barytwasser, die 10.74 g BaO enthielten, wurden 10.7 g Glykokoll gelöst und die Flüssigkeit kohlenstofffrei auf 30 g eingedampft. Unter leichter Kühlung 25 ccm Formalin beigemischt; bei etwa 50° erstarrt die zunächst klare Flüssigkeit innerhalb etwa 2 Minuten zu einem Krystallbrei von Oxytrimethylen-glycinbarium. Zwecks Vollendung der Umsetzung noch 10 Stdn. auf 50° erwärmt, die Krystallmasse mit 20 ccm Formalin verrührt, abgesaugt,

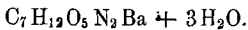
dreimal mit je 4—5 ccm Formalin, dann noch mit Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Erhalten 24,5 g, d. h. 86 % d. Th.

I. 0.1611 g Sbst.: 0.1242 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — II. 0.1720 g Sbst.: 0.1335 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

I. 1.0832 g Sbst.: 11.05 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃. — II. 0.9719 g Sbst.: 9.70 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃.

I. 0.4155 g Sbst.: 0.2471 g BaSO₄. — II. 0.3696 g Sbst.: 0.2202 g BaSO₄.

I. 0.5568 g Sbst.: 0.0779 Krystallwasser. — II. 0.9206 g Sbst.: 0.1233 g Krystallwasser.



Ber. C 21.24, H 4.55, N 7.08, Ba 34.74, Krystallwasser 13.67.

Gef. (im Mittel) » 21.1, » 5.0, » 7.1, » 35.0, » 13.7.

Das Bariumsalz bildet ein lockeres, weißes, krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop aus etwas unscharf begrenzten, flachen Stäbchen und Blättchen besteht. Das Salz ist nicht hygroskopisch und in Wasser von 18° nur im Verhältnis 1 : 22 mit alkalischer Reaktion löslich. In einer 25-prozentigen BaCl₂-Lösung ist die Verbindung merkwürdigerweise viel leichter löslich. In einem Gemisch aus 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol löst sich so wenig, daß Schwefelsäure keine sofortige Trübung mehr gibt. 10 ccm Formalin lösen etwa 0.15 g Salz. Mit Phloroglucin-Salzsäure lassen sich nach der Methode von Clowes und Tollens 45.5 % des eingeführten Formaldehyds abspalten. Beim Erhitzen des entwässerten Salzes auf 170—180° treten, neben etwas NH₃, die gleichen Zersetzungsprodukte auf wie bei der freien Säure, doch wird hier nur sehr wenig CO₂ gebildet; auch der Rückstand ist fast carbonatfrei.

Stellt man das Salz aus der freien Säure mit nicht ganz der theoretischen Menge an Barytlauge und Ausfällen mit Alkohol dar, so bildet es einen amorphen Niederschlag, der erst nach mehrtägigem Stehen krystallinisch wird.

Bestimmung des Formaldehyd-Verbrauchs und Untersuchung der Reaktionsprodukte bei der Bildung des Bariumsalzes.

Die aus 1.96 g Glykokoll erhaltene Glykokollbarium-Lösung wurde auf 8.2 g eingedampft, 5.22 g Formalin (= 1.93 g CH₂O) zugegeben und 12 Std. in einem mit Hahnrohr verschlossenen Gefäß auf 50° erwärmt. Nach Erkalten wurden durch den im Gefäß herrschenden kleinen Unterdruck 5 ccm Methylalkohol eingesogen, dann der Gefäßinhalt mit im ganzen 100 ccm Methylalkohol fein verrührt. Bei schwachem Vakuum abgesaugt, wobei die Trichterspitze in 100 ccm Wasser tauchte, und fünfmal mit je 5 ccm Methylalkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit Wasser auf 250 ccm gebracht und in

10 ccm der Formaldehyd jodometrisch bestimmt¹⁾: Jodverbrauch 29.8 ccm $\frac{1}{10}$ -J, entspr. 0.0447 g CH_2O , also insgesamt 1.12 g CH_2O zurückerhalten und demnach 0.81 g CH_2O verbraucht. Für das molekulare Verhältnis 1:1 von Formaldehyd zu Glykokoll ber. 0.784 g CH_2O .

In einem zweiten Versuch wurden auf 1.56 g Glykokoll 0.642 g Formaldehyd verbraucht, für das Verhältnis 1:1 ber. 0.624 g. Bei diesem Versuch wurde noch eine vollständige qualitative und quantitative Untersuchung des Rohbarytsalzes wie des Filtrats ausgeführt. Es zeigte sich, daß das Salz keine weiteren Stickstoffverbindungen, sondern nur noch etwas Bariumformiat und Spuren von Carbonat enthielt. Im Filtrat war ebenfalls etwas Bariumformiat, von Stickstoffverbindungen aber nur Spuren von Oxytrimethylen-glycin vorhanden.

Damit kann als bewiesen gelten, daß das Glykokoll keinen Zerfall erleidet, also auch keine Methylengruppen zu liefern vermag. Die Bildung des Oxytrimethylen-glycinbariums aus je 2 Mol. Formaldehyd und Glykokoll erscheint daher völlig rätselhaft. Dies führte zu der Annahme, dem im Formaldehyd vorhandenen Methylalkohol eine Mitwirkung zuzuschreiben und damit zu Versuchen über die

Einwirkung von methylalkohol-freiem Formaldehyd auf Glykokoll-barium.

I. 8.5 g Glykokollbarium-Lösung aus 2.09 g Glykokoll werden mit 5.445 g methylalkoholfreier Formaldehydlösung (= 2.020 g CH_2O), also einem Überschuß von 29% nach Gleichung (1) des theoretischen Teils, vermischt, wobei ebenfalls merkliche Wärmeentwicklung, dagegen keine Krystallisation eintrat²⁾. Erst nach 5-stündigem Erwärmen auf 50° war geringe Krystallabscheidung eingetreten; nach 24 Stdn., immer bei 50°, war sie einigermaßen erheblich, der ganz überwiegende Teil der Mischung aber noch ganz flüssig. Jetzt wurde nach Zusatz von 1.0 g gepulvertem Ätzbaryt der noch vorhandene Formaldehyd wie oben bestimmt und dadurch gefunden, daß auf 2.09 g Glykokoll 1 g Formaldehyd verbraucht war, trotz der sehr träge und unvollständig verlaufenen Reaktion schon 14% über den Formaldehyd-Verbrauch bei Anwendung von technischem Formalin.

II. Zu 4.9 g Glykokollbarium-Lösung aus 1.10 g Glykokoll wurden 4.15 g reine Formaldehydlösung (= 1.54 g CH_2O), d. h. 75% mehr als Gleichung (1) fordert, gegeben. Hier trat schon nach 5 Minuten eine Krystallabscheidung ein. Nach 24-stündigem Erwärmen

¹⁾ Wegen der verzögernden Wirkung größerer Methylalkohol-Mengen auf die Oxydation blieb die Formaldehydlösung mit Jod und Alkali mindestens 15 Minuten stehen

²⁾ Vergl. jedoch die Anmerkung zu dem folgenden Abschnitt.

auf 50° waren 0.61 g Formaldehyd auf die angewandten 1.10 g Glykokoll verbraucht worden, d. i. etwa 35 % mehr als bei technischem Formalin. Auch hier war vor der Formalin-Bestimmung 1 g Ätzbaryt zugesetzt worden. Die Reaktion verlief ebenfalls noch recht unvollständig; die in einem gesonderten Versuch bestimmte Ausbeute an Reinbarytsalz ergab nur 68 %* der Theorie. Wesentlich interessierte noch die Menge der gebildeten Ameisensäure, die nach Gleichung (1) im Verhältnis 1:4 zu der des verbrauchten Formaldehyds stehen sollte. Zur Bestimmung wurde genau $\frac{1}{5}$ des exsiccator-trocknen Filtrerrückstandes (Rohbarytsalz) von der Formaldehyd-Bestimmung, sowie $\frac{1}{5}$ des methylalkoholischen Filtrats vereinigt, der Methylalkohol verdampft und nach Zusatz von Phosphorsäure zweimal nach Wenzel destilliert. Erhalten 8.4 ccm $\frac{n}{10}$ -Ameisensäure, demnach als Gesamtmenge 0.193 g. Berechnet wurden 0.234 g.

Direkte Bestimmung des Methylalkohol-Verbrauchs bei Ausführung der Reaktion mit technischem Formalin.

15 g Glykokollbarium-Lösung aus 4.17 g Glykokoll wurden mit 10.065 g Formalin, worin 1.43 g Methylalkohol, in einem verschlossenen Destillierkolben 12 Stdn. auf 50° erwärmt. Durch Zugabe von 50 g grobem Sand wurde der Krystallkuchen zerteilt und nun bei 120—130 mm Druck aus einem auf 60° gehaltenen Wasserbad 2 Stdn. lang destilliert. Das Abzugsrohr des Kolbens tauchte tief in 20 ccm Eiswasser. Von dem stark ammoniakalisch gemachten Zylinderinhalt wurden $\frac{2}{3}$ abdestilliert, das Destillat phosphorsauer gemacht und wieder $\frac{2}{3}$ abdestilliert. Dieses Destillat wog 34.32 g; sein mit dem Pyknometer bei 15.5° bestimmtes spezifisches Gewicht, bezogen auf Wasser von 4°, war 0.99502, entspr. 2.30 % Methylalkohol, also 0.789 g im Destillat. Demnach sind 0.64 g Methylalkohol verbraucht worden; ber. waren 0.84 g. Der Prozeß vollzog sich jedenfalls nicht ausschließlich nach Gleichung (2), sondern zum kleinen Teil auch nach (1), worauf schon die stets gebildete Ameisensäure hindeutet.

Im Anschluß hieran sei ein Versuch angegeben, der die Bedeutung des Methylalkohols augenfällig zeigt. Setzt man zu einer auf 9—10 g eingedampften Lösung von 2.05 g BaO und 2 g Glykokoll 2.5—3 ccm methylalkoholfreie, etwa 37-gewichtsprozentige Formaldehydlösung und erwärmt 10 Minuten auf 50°, so tritt keine sichtbare Veränderung ein. Gibt man nun 1 ccm Methylalkohol unter Umschütteln zu, so bleibt die Mischung bei 50° zunächst klar, nach ungefähr 1 Minute beginnt aber eine Krystallisation und nach 2—3 Minuten ist alles zu einem Krystallbrei erstarrt. Der Methylalkohol darf auch mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, die Formaldehydmenge aber nicht erheblich größer als angegeben sein¹⁾.

¹⁾ Das Ausbleiben der Krystallisation bei Abwesenheit von Methylalkohol ist eine etwas unsichere, vielleicht noch von bisher nicht ermittelten Einflüssen

Magnesiumsalze.

Bei der Einwirkung von Formalin auf Glykokoll-magnesium wurde immer ein saures Salz erhalten, das aber leicht in das neutrale übergeführt werden konnte.

1. Saures Magnesiumsalz, $C_7H_{12}O_5N_2Mg + \frac{1}{4}C_7H_{14}O_5N_2 + 2\frac{1}{2}H_2O = 325.1$. 15 g Glykokoll in ca. 80 g Wasser wurden mit 6 g MgO $\frac{1}{2}$ Stde. in schwachem Sieden erhalten, das Filtrat auf 25 g eingedampft, zu der bei 40—45° sirupösen Lösung unter leichter Kühlung 32 ccm Formalin gegeben und 12 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach Erkalten erst 50 ccm Methylalkohol eingerührt, wodurch eine nachträgliche Ausscheidung von Formiat vermieden wird, und mit 200 ccm Äthylalkohol das Salz als zähe Masse gefällt. Sie wird erst zweimal mit je 20 ccm Methylalkohol durchknetet, dann unter Äthylalkohol bis zum Erhärten belassen. Die weitere Behandlung wie beim Natriumsalz. Erhalten 23.0 g, statt 26 g, fast 90 % der Theorie.

I. 0.2273 g Sbst.: 0.2740 g CO_2 , 0.1350 g H_2O . — II. 0.2306 g Sbst.: 0.2760 g CO_2 , 0.1364 g H_2O .

I. 1.1078 g Sbst.: 16.65 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 . — II. 1.1960 g Sbst.: 17.65 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 .

I. 0.5107 g Sbst.: 0.0627 g MgO. — II. 0.7058 g Sbst.: 0.0870 g MgO.

Ber. für die angegebene Formel: C 32.31, H 6.31, N 10.77, Mg 7.48.

Gef. (im Mittel) » 32.7, » 6.6, » 10.4, » 7.4.

Die direkte Krystallwasser-Bestimmung ist bei diesem Salz wegen auftretender Zersetzung nicht möglich.

Weißes, amorphes Pulver, ziemlich hygroskopisch; die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus schwach alkalisch. Der Stickstoff- und Magnesiumgehalt bleibt derselbe, ob man das Salz wie oben angegeben oder, in allerdings viel geringerer Ausbeute, nur mit Methylalkohol aus der Reaktionsflüssigkeit abscheidet. Es kann also kein Gemenge von neutralem Salz und freier Säure vorliegen.

2. Neutrales Magnesiumsalz, $C_7H_{12}O_5N_2Mg + 3H_2O = 282.6$ g. Die wie beim sauren Salz erhaltene Reaktionsflüssigkeit wurde $\frac{1}{2}$ Stde. lang mit MgO in einigem Überschuß bei 45° digeriert. Abscheidung aus dem Filtrat wie beim sauren Salz. Die neutrale Verbindung fällt sofort als feines, etwas schleimiges Pulver aus. Aus 10 g Glykokoll erhalten 12.0 g, d. h. 64 % der Theorie.

I. 0.8859 g Sbst.: 12.70 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 . — II. 0.9962 g Sbst.: 14.25 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 .

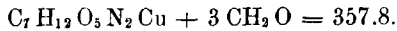
abhängige Reaktion; stets konnte die Krystallabscheidung jedoch durch den kleinen Alkoholzusatz in der geschilderten Weise hervorgerufen werden. Um einfache Übersättigungserscheinungen dürfte es sich kaum handeln.

I. 0.6413 g Sbst.: 0.0889 g MgO. — II. 0.4724 g Sbst.: 0.0658 g MgO.
 0.7206 g Sbst.: 0.1356 g Krystallwasser. (Das letzte halbe Molekül ent-
 weicht erst gegen 100° ohne merkliche Zersetzung des Salzes.)

$C_7H_{12}O_5N_2Mg + 3H_2O$. Ber. N 9.92, Mg 8.61, H_2O 19.12.
 Gef. (im Mittel) » 10.0, » 8.4, » 18.8.

Das Salz gleicht dem vorigen; es ist ebenfalls ziemlich hygroskopisch und reagiert gegen Lackmus stark alkalisch.

Kupfersalz-Formaldehyd-Verbindung,



11.5 g Glykokoll-kupfer (entspr. 7.5 g Glykokoll) werden mit 30 ccm auf 55° vorgewärmtes Formalin 24 Stdn. auf 50—52° gehalten. Das Kupfersalz löst sich schon in einigen Minuten zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf; allmählich scheidet sich aber wieder ein mehr und mehr zunehmender, deutlich krystallinischer Niederschlag ab, und nach Ablauf von 24 Stdn. ist fast die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die Masse wurde nun in 25 ccm Formalin fein zerteilt, gut abgenutscht, mehrfach mit wenig Formalin, bis das Filtrat nur noch schwach gefärbt war, dann mit Methylalkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 14.2 g, d. h. 79 % der Theorie. Die Analyse zeigte, daß der Körper noch nicht ganz mit Formaldehyd gesättigt war.

I. 0.2415 g Sbst.: 0.2862 g CO_2 , 0.1066 g H_2O . — II. 0.1928 g Sbst.: 0.2293 g CO_2 , 0.0844 g H_2O .

I. 1.0669 g Sbst.: 11.95 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 . — II. 0.8990 g Sbst.: 9.95 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 .

I. 0.4116 g Sbst.: 0.0898 g CuO. — II. 0.5255 g Sbst.: 0.1152 g CuO.

$C_7H_{12}O_5N_2Cu + 3CH_2O$. Ber. C 33.55, H 5.03, N 7.83, Cu 17.78.

Gef. (im Mittel) » 32.4, » 4.9, » 7.8, » 17.5.

Das tiefblau gefärbte Salz bildet unter dem Mikroskop flache, von etwas unregelmäßig verlaufenden Kanten begrenzte Blättchen. In Wasser ist es noch nicht im Verhältnis 1:3000 löslich; bei längerem Stehen damit tritt aber anscheinend Abspaltung von Formaldehyd und damit Lösung ein. Bei einstündigem Erhitzen auf 100° erleidet es keine Gewichtsveränderung; erst bei 160° beginnt stärkere Zersetzung unter Braunfärbung. Unter den Zersetzungsprodukten sind primäre Amine und Aceton, dagegen kein NH_3 nachweisbar. Mit Phloroglucin-Salzsäure reagiert die Verbindung fast sofort schon in der Kälte; durch zweistündiges Erwärmen auf 70—80° wird dann nicht nur der locker gebundene, sondern auch der in das Molekül des Salzes selbst eingetretene Formaldehyd so gut wie quantitativ abgespalten. Durch fünfmaliges Eindampfen mit je 15 ccm Wasser

zur Trockne, wobei viel Formaldehyd entweicht und wenig Cu_2O abgeschieden wird, konnte aus 1 g der Verbindung 0.25 g Glykokollkupfer zurückerhalten werden.

Versuche zur Darstellung eines Silbersalzes.

Ein Silbersalz des Oxytrimethylen-glycins konnte in analysierbarer Form nicht erhalten werden. Läßt man Formalin auf Glykokollsilber wirken, so findet zwar eine Reaktion unter Gelbfärbung des Glykokollsilbers statt, sehr bald tritt aber Reduktion ein. Dann wurde die Methode der doppelten Umsetzung versucht. Zu 5.60 g Oxytrimethylen-glycincalcium, gelöst in 15 ccm Formalin, wurde eine 7 g AgNO_3 entsprechende Menge 33-prozentiger Silbernitratlösung unter Umrühren gegeben. Es entsteht zunächst ein weißer, chloresilberähnlicher Niederschlag, dessen Farbe aber schon nach Sekunden in ein lebhaftes Gelb übergeht; zugleich wird der Niederschlag dichter und pulvrig. Nach 15 Minuten wurde abgesaugt, nochmals mit Formalin, mit Alkohol und mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Alle Operationen müssen bei sehr gedämpftem Licht ausgeführt werden. Die Analyse ergab die überraschende Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{NAg}$.

I. 0.2930 g Sbst.: 0.1841 g CO_2 , 0.0816 g H_2O . — II. 0.2216 g Sbst.: 0.1359 g CO_2 , 0.0606 g H_2O .

I. 0.8095 g Sbst.: 7.40 ccm $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$. — II. 1.2030 g Sbst.: 10.95 ccm $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$.

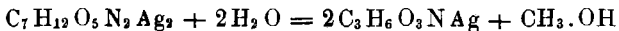
I. 0.2467 g Sbst.: 0.1684 g AgCl . — II. 0.4537 g Sbst.: 0.3086 g AgCl .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{NAg}$. Ber. C 16.99, H 2.85, N 6.61, Ag 50.89.

Gef. (im Mittel) » 16.9, » 3.1, » 6.4, » 51.3.

Die bei vorsichtiger Darstellung hochgelbe Farbe des Salzes wird am Licht dunkler, ockerfarbig und schließlich braun. In Wasser ist die Verbindung sehr wenig mit gelber, in 10-prozentiger Ammoniakflüssigkeit leicht mit dunkelbrauner Farbe löslich. Die Lösungen scheiden allmählich Metall ab, das anfangs kolloidal gelöst bleibt.

Das Salz ist jedenfalls ein Zersetzungsprodukt des zunächst gebildeten Oxytrimethylen-glycinsilbers, vermutlich der anfänglich gefällte weiße Niederschlag. Die Bildung der Verbindung $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{NAg}$ wäre durch die Gleichung:



zu erklären. Diese Annahme ließ sich durch qualitative und quantitative Bestimmung des Methylalkohols, dessen Auftreten die Gleichung verlangt, experimentell bestätigen. Zu diesem Zwecke wurde aus dem Filtrat des genau wie vorhin erhaltenen gelben Silbersalzes, jedoch selbstredend unter Anwendung von methylalkoholfreier Formaldehyd-Lösung, durch Destillation erst mit überschüssigem Ammoniak, danu mit überschüssiger Phosphorsäure, alles unter quantitativen Be-

dingungen, schließlich 30.24 g fast reine Alkohollösung abgeschieden. Ihr mit dem Pyknometer bestimmtes spezifisches Gewicht bei 15.5°, bezogen auf Wasser von 4°, war 0.99525, entspr. 2.17 % Methylalkohol, folglich waren 0.656 g Alkohol erhalten worden. Berechnet waren 0.640 g. In 25 ccm der Lösung wurden mit 30 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und etwas Alkali noch vorhandene Spuren von Formaldehyd oxydiert. Auftretende starke Jodoformlösung deutete auf Aceton hin. Zurücktitriert wurde mit 8.40 ccm $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat. Die Jodoformmenge betrug 0.051 g, entspr. 7.5 mg Aceton. Dessen Gegenwart wurde noch durch die Gunningsche Jodoformprobe bestätigt, die in dem übrigen acetaldehydfreien ursprünglichen Destillat (30.24 g) positiv ausfiel. Die gefundene Menge Aceton verbrauchte 7.8 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod, folglich kommen auf den Formaldehyd nur 13.8 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod, entspr. 0.021 g Formaldehyd. In dem 30.24-g-Destillat waren also 0.009 g Aceton und 0.025 g Formaldehyd enthalten; ihr sich teilweise aufhebender Einfluß auf das spezifische Gewicht konnte praktisch außer Betracht bleiben. Von der vom Jodoform abfiltrierten, nunmehr aldehydfreien Flüssigkeit wurden 20 ccm abdestilliert; aus diesen konnte durch nochmalige Destillation mit 1.5 g $K_2Cr_2O_7$ und 1.5 g H_2SO_4 ¹⁾ viel Formaldehyd erhalten werden. Damit ist die Gegenwart größerer Mengen Methylalkohol erwiesen. Im Vorlauf dieser letzten Destillation wurde auch etwas Acetaldehyd nachgewiesen.

Das gelbe Silbersalz selbst wurde noch nicht näher untersucht; auf Grund seiner Entstehungsweise scheint jedoch die Annahme nahelegend, daß es sich um ein Salz des noch unbekanntes Oxymethylglycins, $CH_2(OH).NH.CH_2.CO_2H$, handelt.

Dresden, Privatlaboratorium.

15. Otto Mumm und Hugo Hüneke: Synthese einiger Pyridin-polycarbonsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1917.)

Die α, α -Dimethyl-cinchoveronsäure (Formel I), für welche wir kürzlich²⁾ eine bequeme Synthese beschrieben haben, hat sich uns als ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial erwiesen zur Herstellung verschiedener Polycarbonsäuren des Pyridins, die zum Teil überhaupt

¹⁾ Vergl. Hinkel, The Analyst **33**, 417 [1908]. ²⁾ B. **50**, 1568 [1917].