

Der Farbstoff aus dem  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -picolin ist dem aus dem  $\alpha$ -Amino-pyridin sehr ähnlich, nur ist er in Wasser und verd. Essigsäure etwas leichter löslich.

10.532 mg Sbst.: 1.78 ccm N (13.5°, 738 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 19.05. Gef. N 19.26.

Der Farbstoff aus dem  $\alpha$ -Amino- $\beta$ ,  $\beta'$ -dibrom-pyridin ist ebenfalls amorph, in Wasser und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, in Ätzalkalien und wäßrigen Mineralsäuren leicht löslich. In Ammoniak und Essigsäure ist er schwerer löslich als die beiden voranstehend beschriebenen Farbstoffe. Ferner besitzen seine Lösungen in Alkalien und Säuren einen viel stärker blau-violetten Stich, als die Lösungen der beiden anderen Farbstoffe.

11.469 mg Sbst.: 0.97 ccm N (17°, 747 mm). —  $C_{14}H_8O_2N_2Br_4$ . Ber. N 9.62. Gef. N 9.89.

Bei dieser Untersuchung erfreute ich mich der Unterstützung durch die van 't Hoff-Stiftung, welcher ich auch an dieser Stelle für ihre Hilfe meinen besten Dank ausspreche.

Die Untersuchung der bicyclischen Derivate des tautomeren  $\alpha$ -Aminopyridins wird in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Moskau, Techn. Hochschule, Laborat. für Organ. Chemie.

#### 408. Hans Schmalfuß: Studien über die Kondensation von Formaldehyd<sup>1)</sup>, I.: Über die Kondensation mit Magnesiumoxyd. (Nach Versuchen von Kurt Kalle.)

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1924.)

Auf Wunsch von Hrn. Dr. Fr. Jorre<sup>2)</sup> setzte ich seine unveröffentlichten Versuche über die Kondensation von Formaldehyd fort. Es wurde gefunden, daß Formaldehyd-Lösung sich mit Magnesiumoxyd in auffallend kurzer Zeit, am besten unter Druck, kondensieren läßt. Da die Zeitdauer nur kurz und die verwandte Base schwach ist, werden die Reaktionsprodukte hierbei nur äußerst wenig durch die Hitze zerstört. Durch die Kondensation entstehen eine Triose, eine Pentose, außerdem Methylalkohol und Ameisensäure. Es ist überraschend, daß auf diese Weise Zucker entsteht. Frühere derartige Versuche waren mißlungen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Näheres ist aus der Doktor-Dissertation von K. Kalle, Hamburg 1924, zu ersehen.

<sup>2)</sup> Hrn. Dr. Fr. Jorre in Harburg danke ich für die Überlassung der benötigten Hilfsmittel für die Arbeit und für sein reges Interesse.

<sup>3)</sup> O. Loew, B. 21, 272 [1888]: „Geglühte Magnesia wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen auf dem Wasserbad auf den Formaldehyd ein“; O. Loew, B. 22, 471 [1889]: „So gelingt es unter keinen Umständen mit Magnesia bei einer 1-proz. oder auch nur 0.1-proz. Lösung von Formaldehyd selbst bei mehrtägigem Erwärmen auf 80—90° Kondensation herbeizuführen“; O. Loew, B. 39, 1593 [1906]: „Magnesia kondensierte bei meinen Versuchen niemals.“

Die Kondensation wurde in einem Rührautoklaven durchgeführt, der 10 l faßt. Außerdem prüfte ich die Versuchsergebnisse mit einer Glasbombe nach, die mit einem Manometer versehen war. Ich beschreibe zunächst einen normalen Kondensationsversuch. Ich erhitzte 2800 ccm destillierten Wassers im gereinigten Autoklaven zum Sieden. Dann spülte ich 3 g Magnesiumoxyd mit 215 ccm 26-proz. Formaldehyd-Lösung in den Autoklaven hinein und ließ den Rührer 2.7 Umdrehungen in der Sekunde machen. Nun steigerte ich durch stärkeres Heizen den Druck auf 2 Atmosphären und entnahm nach 20 Min. das Kondensat.

Ich benutzte hierzu die folgenden 5 Erscheinungen: 1. die Änderung der Lackmus-Reaktion, 2. die Auflösung des Magnesiumoxyds, 3. das Auftreten stark reduzierender Substanzen, 4. das Verschwinden des Formaldehyd-Geruchs, 5. das Auftreten eines braunen Farbstoffes. Die Auflösung des Magnesiumoxyds und das Auftreten des braunen Farbstoffes lassen sich in der Glasbombe direkt beobachten. Die übrigen Vorgänge ließen sich an entnommenen Proben verfolgen.

Als Beispiel beschreibe ich einen Glasbombenversuch: In eine Glasbombe von 165 ccm Inhalt füllte ich 100 ccm Wasser, 0.5 g Magnesiumoxyd und 7 ccm 26-proz. Formaldehyd-Lösung. Dann brachte ich die Lösung zum Sieden, verschloß die Bombe und erhitzte auf der Schüttelmaschine weiter. Der jeweilige Druck wurde am Manometer abgelesen.

Die Reaktion dauerte hier 1 Stde. 40 Min. Im Rührautoklaven hingegen dauerte die Reaktion nur 20 Minuten. Früher hatten die Kondensationen des Formaldehyds zu Zuckern mehrere Tage oder doch Stunden gewährt. Nur Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein<sup>4)</sup> hatten mit besonders bereitetem Bleihydroxyd in 1 $\frac{1}{2}$  Std. die Kondensation erzwungen.

Meine Reaktion spielt sich in folgenden Phasen ab: Zuerst bildet sich Ameisensäure und Methylalkohol, wie ich an besonders hergestelltem reinem Formaldehyd durch quantitative Versuche feststellen konnte. Diese Reaktion verbraucht das Magnesiumoxyd, und sie ist beendet, sobald kein Magnesiumoxyd mehr vorhanden ist und die Lösung neutral reagiert. Erst später, etwa eine Viertelstunde nach Beginn der Reaktion, beginnt der Zucker sich zu bilden. Dieses erscheint mir besonders bemerkenswert und bedarf noch einer eingehenden Bearbeitung. Die Zuckerbildung selbst ist in wenigen Minuten beendet. Schließlich entsteht aus dem Zucker aber noch Säure und Farbstoff.

Interessant ist es, daß die Reaktion der Flüssigkeit die Bildung von Säure und Farbstoff nicht beeinflußt. Dennoch sind beide Vorgänge nicht miteinander gekuppelt. Denn, ist Formaldehyd im 'Überschuß' vorhanden, so bildet sich zwar Säure, aber kein Farbstoff. Sobald also Farbstoff auftritt, ist man sicher, daß der Formaldehyd vollständig verbraucht ist.

Tabelle der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten.

n <sup>b)</sup> Wasser	Cannizzarische Reaktion	Zuckerbildung
	$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{\sqrt{n}}$
n Formaldehyd . . . .	n	$\frac{x}{\sqrt{n}}$
n Magnesiumoxyd . . . .	n gel.	n-y

4) B. 39, 40, Anm. 1 [1906].

b) n ist die jeweilige ursprüngliche Menge.

Die Versuche wurden in der mannigfachsten Weise abgeändert. Hierbei ergab sich, daß die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten<sup>6)</sup> der Cannizzaroschen Reaktion und der Zuckerbildung funktional miteinander verknüpft und einander reziprok sind. In der Tabelle nehme ich jeweils einen der beiden Reaktionsvorgänge willkürlich als konstant an, während ich den anderen betrachte. In der Tat ist eine derartige Konstanz gerade wegen der funktionalen Verknüpfung der beiden Reaktionsvorgänge kaum zu erreichen. Die Tabelle stellt überhaupt nur eine grobe Annäherung dar.

Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit der Cannizzaroschen Reaktion ist der Wassermenge etwa umgekehrt, der Formaldehyd-Menge und der Menge des gelösten Magnesiumoxyds direkt proportional. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Zucker bildet, nimmt bei starker Vermehrung der Wassermenge nur sehr wenig ab. Die Geschwindigkeit wächst sehr wenig, wenn die Formaldehyd-Konzentration stark vermehrt wird. Hingegen ist die absolute Bildungsgeschwindigkeit des Zuckers direkt proportional derjenigen Menge des Magnesiumoxyds, die zu Beginn der Zuckerbildung bei der Cannizzaroschen Reaktion noch nicht verbraucht worden ist (gleich  $n - y$ ). In diesem Ausdruck ist  $y$  die verbrauchte,  $n$  die ursprüngliche Menge des Magnesiumoxyds. Anscheinend beeinflußt auch das ungelöste Magnesiumoxyd die Reaktion.

Je höher Temperatur und Druck sind, um so schneller verläuft die Kondensation. Aber auch bei 100°, ohne Überdruck, läßt sich Formaldehyd kondensieren, allerdings in längerer Zeit. Ähnlich wie Druck und Temperatur wirkt auch die Rührgeschwindigkeit ein.

Es war nicht ganz leicht, den Zucker unverändert zu isolieren. Zunächst wurde er entfärbt; hierbei zeigte es sich, daß folgende Mengen der verschiedenen Entfärbungsmittel einander äquivalent waren: 1 g frisch geglühte Tierkohle, 3 g frisch geglühte Pflanzenkohle, 10 g einmal gebrauchte Tierkohle (frisch geglüht), 30 g Frankonit F. C., 45 g Kaolin, 90 g Tonsil.

Der Zucker war zu empfindlich, als daß er mit Hilfe der ursprünglichen Schulze-Tollensschen Apparatur<sup>7)</sup> hätte eingedampft werden können. Deshalb wurde der Apparat weitgehend abgeändert<sup>8)</sup>. Mit Hilfe des neuen Apparates lassen sich 3 l Flüssigkeit bei 40° in 2 Tagen auf 100 ccm einengen<sup>8a)</sup>.

Der Sirup enthielt dann etwa 35 g Zucker<sup>9)</sup>. Er zeigte noch alle Eigenschaften des Rohkondensats. Im alten Schulze-Tollensschen Apparat jedoch zersetzte sich der Zucker zum allergrößten Teil. Nun mußten noch die übrigen Verunreinigungen, Mg<sup>+</sup> und die Säuren, entfernt werden. Der Sirup wird zuerst in einer paraffinierten Flasche mit Flußsäure versetzt, bis die Lösung kongo-sauer reagiert. Hierdurch fällt praktisch alles Magnesiumfluorid gallertig aus. Es wird abgenutscht. Dann wird das Filtrat mit soviel Kupferfluorid versetzt, daß eine 1-proz. Lösung entsteht. Diese Lösung wird in eine geprüfte Dialysierhülle gefüllt.

Die Dialysierhülle besteht aus Kollodium<sup>10)</sup> und faßt etwa 40 ccm. In diese Hülle war eine semipermeable Membran von Kupferferrocyanid eingelagert. Die Hülsen

<sup>6)</sup> Die absolute Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der in der Zeiteinheit entstehenden Stoffmenge.

<sup>7)</sup> A. 271, 46 [1892].

<sup>8)</sup> Der Apparat wird an anderer Stelle eingehend beschrieben werden, weil er auch in anderen Fällen gute Dienste leisten kann. An seiner Herausbildung hat K. Kalle wesentlichen Anteil genommen.

<sup>8a)</sup> Für den nun aufgetretenen Farbstoff wurde als geeignetes Entfärbungsmittel Tannin-Casein aufgefunden.

<sup>9)</sup> berechnet auf die Reduktionskraft von Glykose.

<sup>10)</sup> Pregl, Fermentforschung I, 7 [1916].

wurden dann in eine Lösung von 400 g kryst. Magnesiumsulfat in 700 ccm Wasser, der noch 50 ccm einer 25-proz. Kaliumferrocyanid-Lösung zugefügt war, gehängt. Diese Lösung wird durch fein verteiltes Magnesiumoxyd dauernd schwach basisch erhalten. Es genügt, die beiden Lösungen 15 Stdn. aufeinander einwirken zu lassen. Dann sind die organischen Säuren praktisch vollständig aus der Zuckerlösung entfernt.

Falls der Sirup im Verlauf des Versuches seinen Säuregehalt so weit verliert, daß er nicht mehr kongo-sauer reagiert, muß er mit weiteren Mengen Flußsäure bis zur alten Konzentration versetzt werden. Auch muß das Magnesiumoxyd in der äußeren Flüssigkeit von Zeit zu Zeit aufgewirbelt werden. Wenn der Sirup auf diese Weise von organischer Säure befreit ist, wird das Kupfer (aus dem zugesetzten Kupferfluorid) aus ihm durch Schwefelwasserstoff entfernt. Nun läßt sich das Filtrat durch Kreide entsäuern. Wird wiederum abgesaugt, so enthält die Lösung keine wesentlichen Verunreinigungen mehr. Bisher krystallisierten die Zucker noch nicht.

Weiter interessierte mich die Frage, wieviel Zucker sich bei dem Kondensationsvorgang gebildet hatte. Deshalb wurde das formaldehyd-freie Kondensat<sup>11)</sup> in der Hitze mit Fehlingscher Lösung geprüft. Das Kondensat reduzierte etwa so stark, wie 1.5-proz. Traubenzucker-Lösung. Die Ausgangslösung hatte 1.7% Formaldehyd enthalten. Da das Kondensat im Gegensatz zur Ausgangsflüssigkeit schon in der Kälte Fehlingsche Lösung reduzierte, hatte die Reduktionskraft qualitativ während der Kondensation also zugenommen. Quantitativ aber hatte die Reduktionskraft etwas abgenommen, da ein Teil des Formaldehyds in Ameisensäure und Methylalkohol übergegangen war. Vielleicht sind auch Zucker verschiedener Reduktionskraft entstanden.

Auf Ketosen prüfte ich mit Hilfe der Proben von Seliwanoff<sup>12)</sup> und Stanley-Benedict<sup>13)</sup>. Die Prüfungen fielen positiv aus, ebenso die Probe von Denigès<sup>14)</sup> auf Dioxy-aceton. Aldosen konnte ich aber nicht feststellen<sup>15)</sup>. Über die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Zuckern klärten mich die Osazone auf, die schon in der Kälte ausfielen.

I. 0.003841 g Sbst.: 0.009411 g CO<sub>2</sub>, 0.003841 g H<sub>2</sub>O. — 0.003433 g Sbst.: 0.615 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 67.13, H 6.01, N 20.89. Gef. C 66.84, H 6.20, N 20.88.

II. 0.004394 g Sbst.: 0.010026 g CO<sub>2</sub>, 0.002425 g H<sub>2</sub>O. — 0.004825 g Sbst.: 0.705 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 62.17, H 6.14, N 17.07. Gef. C 62.25, H 6.18, N 17.03.

Wurde länger als nötig kondensiert, so bildete sich, wie erwähnt, aus dem Zucker ein Farbstoff. Seine Farbtiefe nimmt mit der Sauerstoff-Konzentration in der Lösung zu. Aber mit der Wasserstoff-ionen-Konzentration nimmt die Farbtiefe noch viel stärker ab. Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd hatten keinen Einfluß.

Es lag nahe, anzunehmen, daß auch die Bildung der Säure mit dem Sauerstoff zusammenhänge. Quantitative Untersuchungen lehrten jedoch, daß der Sauerstoff hier keinen wesentlichen Einfluß ausübt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und erweitert.

<sup>11)</sup> Die weiteren Versuche wurden mit dem ursprünglichen Kondensat angestellt.

<sup>12)</sup> B. 20, 181 [1887].

<sup>13)</sup> Kolthoff, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußmittel 45, 293 [1923].

<sup>14)</sup> Fr. 1911, 305.

<sup>15)</sup> Es wurden die Reaktionen angestellt nach: A. Berg, Fr. 1905, 458, 1907, 200; A. Wohl und C. Neuberg, B. 33, 3104 [1900]; E. Fischer, B. 27, 673 [1894].