

verd. Kalilauge, säuert die noch heiße Lösung an, fügt dazu nach dem Erkalten Soda, bis sie wieder alkalisch reagiert, und dann schüttelt man die Lösung wiederholt mit Äther, wodurch die phenolische Beimengung beseitigt wird. Beim Ansäuern dieser soda-alkalischen Lösung wird die Hydrangeasäure niedergeschlagen, die, wiederholt aus verd. Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Blättchen bildet und alle Eigenschaften der natürlichen Hydrangeasäure aufweist.

0.0499 g Subst.: 0.1280 g CO₂, 0.0206 g H₂O.
C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 70.31, H 4.68. Gef. C 69.96, H 4.62.

Hydrangenol (= 8.4'-Dioxy-3-phenyl-3.4-dihydro-isocumarin).

Erhitzt man die oben erhaltene Hydrangeasäure einige Zeit auf 180° und krystallisiert die Schmelze aus Alkohol um, so erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 181°. Eine Mischprobe mit dem Hydrangenol aus Hortensie-Blüte zeigte keine Depression des Schmelzpunkts.

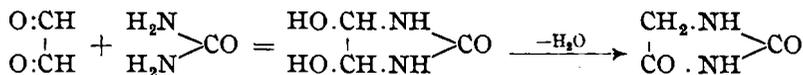
0.0502 g Subst.: 0.1297 g CO₂, 0.0212 g H₂O.
C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 70.31, H 4.68. Gef. C 70.47, H 4.73.

315. H. Pauly und Heinr. Sauter: Einwirkung von Glyoxal auf Harnstoff; neue Bildungsweisen des Hydantoin's.

[Aus d. Privatlaboratorium von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Juli 1930.)

Vor längerer Zeit beobachtete E. von Lippmann¹⁾, daß sich „in dem Saft der bleichen Schößlinge, die bei feuchtwarmem Wetter durch das Auswachsen der Rüben in den Mieten entstehen“, Hydantoin gebildet hatte. Er meinte, dieses Hydantoin „dürfte zweifellos ein Abbauprodukt der Albuminstoffe sein.“ Man kann hierüber auch eine andere Ansicht haben. Ist die Vorstellung von Gustav Klein²⁾ richtig, daß der im Saft der Pflanzen zirkulierende Harnstoff sich mit bei der Kohlensäure-Assimilation bildenden Aldehyden verbindet, und richtet man seinen Blick auf die sauerstoffreicheren unter diesen, so kann das Hydantoin auch aus Glyoxal und Harnstoff entstanden gedacht werden:



Diese, eine genetische Beziehung zwischen einem dem einfachsten Kohlenhydrat nahestehenden Aldehyd und einem Abkömmling des einfachsten Eiweiß-Bausteines bedeutende, bisher unbekannte Reaktion kann in vitro, wie gezeigt werden soll, glatt vollzogen werden. Den möglichen Einwand, Glyoxal sei bisher im Pflanzensaft nicht nachgewiesen worden, klärt gerade die hier zu besprechende Reaktion auf: neben zirkulierendem Harnstoff kann Glyoxal — sofern nicht im Überschuß befindlich — nicht bestehen. Es verbindet sich ohne Mitwirkung von Reagenzien und Wärme in wäßriger Lösung, also auch unter natürlichen Bedingungen,

¹⁾ B. 29, 2652 [1896].

²⁾ „Zur Physiologie des Harnstoffs in den höheren Pflanzen“, Ztschr. Pflanzen-ernährung und Düngung, Abt. A. 12, 390; C. 1929, II 2210.

damit sofort zu dem in die Komponenten anscheinend nicht wieder zerlegbaren, in dem obigen Schema als Zwischenstufe angenommenen Glyoxalmonurein³⁾).

Daß das Glyoxal gegenüber Harnstoff so reaktionsfähig sei, wußte man bisher nicht. Man hielt die Anwesenheit von Salzsäure für notwendig zu ihrer Vereinigung. Das führte dann zu anderen, komplizierteren Substanzen, in erster Linie zu dem häufig schon untersuchten Glyoxal-diurein⁴⁾.

Vom Monurein ist die Dehydratation zu Hydantoin leicht durch Erwärmen mit Salzsäure zu bewirken. Wir hoffen, sie auch biochemisch erzielen zu können, vielleicht auf dem Wege der analogen „Dismutation“ von Glyoxalen zu Oxysäuren durch niedrigere Pilze⁵⁾.

Das Glyoxalmonurein ist an sich nicht neu. Franchimont und Klobbie⁶⁾ haben es zuerst durch Zersetzung von Dinitro-glyoxal-diurein in kleiner Menge erhalten und kaum untersucht. Wir haben uns davon überzeugt, daß unsere Verbindung mit der der Genannten, die wegen ihrer Konstitution etwas im Unsichern waren, völlig übereinstimmt. Unsere Darstellungsweise und ihre Eigenschaften lassen über ihre Natur keinen Zweifel.

Außer dem Monurein haben unsere Untersuchungen noch zu einer zweiten, gleichfalls bisher unbekannt und sich aus äquimolekularen Mengen Glyoxal und Harnstoff zusammensetzenden Substanz geführt, aus der durch Dehydratation ebenfalls Hydantoin hervorgeht. Diese bedarf zu ihrer Bildung der Anwesenheit von Salzsäure, also der nämlichen Bedingung, unter der das Diurein, das „Acetylen-diurein“, erhalten wird. Letzteres verunreinigt daher auch stets diese neue Verbindung, die im Gegensatz zu jener am besten bei niedrigerer Temperatur (und mit entsprechender Änderung der stöchiometrischen Verhältnisse) gewonnen wird. Sie hat auf Grund unserer Analysen die Formel $C_6H_{10}O_5N_4 + 3H_2O$. Rohgemische der beiden Stoffe in Gestalt „braungelber Harze“, die sie nicht scheiden konnten, haben R. Behrend, Meyer und Rusche⁷⁾ in Händen gehabt, analysiert und behauptet, Glyoxal träte mit Harnstoff in den Verhältnissen von 3 Mol. Glyoxal zu 4 Mol. Harnstoff in der Kälte und von 6 Mol. Glyoxal zu 7 Mol. Harnstoff in der Wärme zusammen. Wir haben ihre Versuchsangaben nachgearbeitet und mit Hilfe der von uns aufgefundenen Trennungsmethode mit 27-proz. Salzsäure nachgewiesen, daß ihnen nichts anderes als sehr unreine Gemische der Verbindung $C_6H_{10}O_5N_4 + 3H_2O$ mit Glyoxal-diurein, bzw. mit Hydantoin, das sie übersehen haben, vorlagen. Ihre Verbindungen $C_{11}H_{18}N_6O_{10}$ und $C_{20}H_{36}N_{12}O_{19}$ existieren nicht und sind daher aus dem Schrifttum zu streichen.

Die von uns gefundene Formel $C_6H_{10}O_5N_4$ ist um ein Mol. Wasser ärmer, als eine Formel $C_6H_{12}O_6N_4$, die man sich zusammengesetzt denken kann

³⁾ Auch bei der Hydantoin-Bildung aus Harnstoff und Dioxy-weinsäure mit oder ohne Salzsäure muß man ein Monurein als Zwischenstufe annehmen (Anschütz u. Geldermann, A. **254**, 260 [1889]; Fenton u. Wilks, Journ. chem. Soc. London **101**, 157 [1912]); beim Dioxo-bernsteinester ist es gefaßt worden (Anschütz u. Geisenheimer, A. **306**, 38 [1899]).

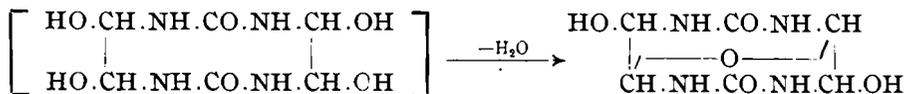
⁴⁾ Schiff, A. **189**, 157 [1877]; Böttlinger, B. **11**, 1784 [1878]; Widman, B. **19**, 2477 [1886]; Franchimont, Klobbie, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **7**, 246 [1888]; Biltz, A. **368**, 243 [1909] usw.

⁵⁾ Biochem. Ztschr. **206**, 223 [1929].

⁶⁾ I. c.

⁷⁾ A. **339**, 5—8 [1905].

aus 2 Mol. Glyoxal und 2 Mol. Harnstoff ($2 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + 2 (\text{H}_2\text{N})_2\text{CO} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$). Dies führt zu der nächstliegenden Annahme, daß diese beiden Molpaare sich zunächst ringförmig zusammenlagern und dann Wasser verlieren; z. B.:



Die Formel trägt gleich dem Glyoxal-monurein je zwei Hydroxyle. Wir fanden, daß die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ und das Glyoxal-monurein je zwei Atome Natrium, und zwar nicht mehr, aus 10-proz. wäßriger Natronlauge entnehmen können. Sie weichen darin von anderen, ebenfalls eher basischen als sauren ringförmigen Harnstoff-Abkömmlingen dieser Art, z. B. dem Glyoxal-diurein, ab, die im Charakter sich dem normalen Harnstoff anschließen und gleich diesem aus wäßriger Lösung zwar ein Atom Silber, dagegen kein Alkalimetall binden können. Wir schließen daraus, daß die Na-Verbindungen des Glyoxal-monureins und der Substanz $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ Glykolate sind⁸⁾.

Ferner steht mit den angenommenen Konstitutionsformeln in Einklang, daß zwar Glyoxal-monurein mit einem zweiten Harnstoff-Molekül sich zu Glyoxal-diurein verbinden kann, die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_4$ dagegen nicht. Im übrigen muß aber die Formel der letzteren vorläufig nur als mutmaßliche betrachtet werden, weil die fast gänzliche Unlöslichkeit der Substanz ihre Molgröße nicht festzustellen erlaubte.

Beschreibung der Versuche.

Glyoxal-monurein (2-Oxo-4.5-dioxy-imidazol-tetrahydrid).

Nach de Forcrand⁹⁾ wurde Paraldehyd durch Unterschichten mit nitrose Gase enthaltender wäßriger Salpetersäure zu Glyoxal oxydiert. Die Lösung wurde darauf durch etwa 10-mal wiederholtes Abdestillieren mit jedesmal neu zugesetzten Mengen Wasser bei etwa 35° unter vermindertem Druck möglichst von Salpetersäure befreit und zum Schluß soweit eingengt, daß ein ungefähr 37–38-proz. sirupöses Glyoxal hinterblieb (Gehalt-Bestimmung durch Osazon).

In 50 ccm einer so bereiteten, farblosen, 18.75 g Glyoxal aufweisenden Lösung wurden 24 g ($1\frac{1}{2}$ Mol) feingepulverter Harnstoff ohne Erwärmen aufgelöst. Hierbei fällt alsbald der noch vorhandene Rest der Salpetersäure als Harnstoff-nitrat, und beim Einengen im luftverdünnten Raume auf die Hälfte des Volumens der Flüssigkeit etwas Glyoxal-diurein aus. Die von beiden befreite Lösung wurde bei niederer Temperatur im Vakuum auf etwa 40–50 ccm zum dünnen Sirup eingedickt und unter Umschütteln mit 200 ccm wasserfreiem Methanol vermischt. Das Monurein scheidet sich zuerst als weiße,

⁸⁾ Tautomerie zur Begründung der Salzbildung heranzuziehen, erscheint bei diesen Verbindungen nicht wohl anständig. Eher darf man eine solche beim Hydantoin voraussetzen, das aber auch nur ein Mol eines Alkalimetalls bindet und dessen Salze sich von

der Form: $\begin{array}{c} \text{HC-NH} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{C-NH} \end{array} > \text{CO}$ ableiten dürften.

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 41, 242.

etwas klebrige, flockige Masse ab, wird aber beim Reiben mit dem Glasstab und Aufbewahren bei niederer Temperatur vollkommen krystallin. Ausbeute 21 g. Man löst es am besten aus 40-proz. Methanol um. Farblose, rhombische Täfelchen. Schmp. 146°. Spielend leicht löslich in Wasser, so gut wie unlöslich in wasserfreien Alkoholen, Aceton, Chloroform, Äther. Franchimont und Klobbie¹⁰⁾ geben den Schmelzpunkt ihres durch Verkohlen von Dinitro-glyoxal-diurein gewonnen Präparates mit 147° an. Wir fanden auch bei ihrem Präparat keinen höheren als 146°. In der Mischprobe ergab sich ebenfalls keine Verschiedenheit.

0.0527 g Sbst.: 0.0585 g CO₂, 0.0249 g H₂O. — 0.0395 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 746 mm). C₃H₄O₃N₂ (118). Ber. C 30.51, H 4.97, N 23.72. Gef. C 30.28, H 5.29, N 23.99.

Auch bei Anwendung eines größeren Überschusses Harnstoff, als angewandt, bildet sich nur wenig Diurein, die Mono-Verbindung bleibt das Hauptprodukt, der überschüssige Harnstoff findet sich in der Mutterlauge unverändert.

Mit auf anderen Wegen hergestellten Glyoxal-Lösungen hatten wir weniger gute Ergebnisse; die Reaktionsprodukte blieben leicht sirupös oder harzig, wenn erstere nicht ganz farblos und rein waren.

Di-Natrium-Verbindung. 1 g Glyoxal-Monurein wurde bei 35° in 5 ccm einer 10-proz. Natronlauge gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus 40-proz. Methylalkohol umgelöst. Farblose Blättchen.

0.1562 g Sbst.: 0.1386 g Na₂SO₄. — C₃H₄O₃N₂Na₂. Ber. Na 28.39. Gef. Na 28.7.

Mit Harnstoff in Eisessig-Lösung erhitzt, gibt das Monurein das bekannte Glyoxal-diurein. Da dieses selbst keinen Schmelzpunkt besitzt, wurde es in seinen charakteristischen, bei 217° verpuffenden Dinitro-Abkömmling nach Franchimont und Klobbie¹¹⁾ übergeführt.

Die Verbindung C₆H₁₀O₅N₄ + 3 H₂O.

Diese ebenfalls durch Zusammentritt äquimolekularer Mengen Glyoxal und Harnstoff entstehende, im Gegensatz zu dem in Wasser spielend leicht löslichen Monurein darin nahezu unlösliche Substanz bildet sich in Gegenwart von Salzsäure bei niederer Temperatur am reichlichsten. 22.5 g Harnstoff wurden in 50 g Salzsäure, spezif. Gew. 1.14, gelöst und unter Eiskühlung mit 100 g 38-proz. Glyoxal-Sirup¹¹⁾ vorsichtig vermischt. Nachdem das Gemisch während 24 Stdn. bei niederer Temperatur gestanden war, hatte sich ein gummöser, von fester Masse durchsetzter Kuchen gebildet, der beim Anreiben mit Wasser locker wurde, so daß er abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen werden konnte. So erhielt man ein lockeres, kreydiges, mikrokrySTALLINES Pulver, das von kaltem Wasser ungefähr im Verhältnis von nur 3:10000 aufgenommen wird und auch von siedendem Wasser nur wenig mehr. In organischen Lösungsmitteln war es ebenfalls nicht löslich.

Zum Zwecke der Trennung von dem ihm stets beigemischten Glyoxal-diurein, das sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt und deswegen durch Krystallisation aus Wasser nicht abgetrennt werden kann, kann man am besten, wie schon erwähnt, sich einer 27-proz. Salzsäure, spezif. Gew. 1.14,

¹⁰⁾ l. c.

¹¹⁾ Wir konnten hierbei auch ein entsprechend verdünntes, von der I. G. Farbenindustrie-Höchst hergestelltes 47-proz. Glyoxal verwenden, für dessen Überlassung wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

bedienen, in der das Glyoxal-diurein in der Kälte nur wenig sich löst, während das anscheinend etwas stärker basische — die Basizität beider Stoffe ist sonst gleich gering — neue Produkt davon aufgenommen wird¹²⁾. Beim Verdünnen der salzsauren Lösung mit der 10—20-fachen Menge Wasser fällt die Verbindung wieder aus. Wiederholt man diese Reinigungsmethode und wäscht die Salzsäure gut aus, so erhält man von der luft-trocknen Substanz auf die angenommene Formel gut stimmende Zahlen. (Eine bloße Krystallisation aus Wasser war weniger vorteilhaft.)

0.0462 g Sbst.: 0.0461 g CO₂, 0.0229 g H₂O. — 0.0460 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 748.2 mm).

C₈H₁₀O₅N₄ + 3H₂O (272). Ber C 26.47, H 5.88, N 20.61. Gef. C 26.25, H 5.98, N 21.2.

Das frisch erhaltene, luft-trockne, kreidige Pulver schmilzt bei etwa 95—97°, danach geht der Schmelzpunkt in die Höhe, und alsbald besitzt die Substanz, wenn sie bei 105° bis zur Gewichtskonstanz (nach 9 Std.) getrocknet war, keinen Schmelzpunkt mehr, sondern verkohlt bei höherer Temperatur. Beim Trocknen büßt sie 3 Mol Krystallwasser ein.

0.1627 g Sbst.: 0.0334 g H₂O. — Ber. H₂O 19.8. Gef. H₂O 20.5.

Wasser-freie Substanz. 0.0467 g Sbst.: 0.0574 g CO₂, 0.0199 g H₂O. — 0.0492 g Sbst.: 0.0604 g CO₂, 0.0208 g H₂O. — 0.0423 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 748 mm). — 0.0641 g Sbst.: 14.5 ccm N (18°, 747 mm).

C₈H₁₀O₅N₄ (218). Ber. C 33.03, H 4.59, N 25.69.

Gef. „ 33.53, 33.42, „ 4.75, 4.73, „ 26.38, 26.08.

Di-Natrium-Verbindung. 1 g krystallwasserhaltige Verbindung wurde in 20 ccm 10-proz. Natronlauge (ca. 15 Mole) gelöst, die braune Lösung wurde filtriert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand ergab bei der Krystallisation aus 40-proz. Methanol unter Benutzung von Tierkohle farblose Täfelchen.

0.1316 g Sbst.: 0.0680 g Na₂SO₄. — C₈H₈O₅N₄Na₂. Ber. Na 17.5. Gef. Na 16.8.

Nachprüfung der Versuche von Behrend, Meyer und Rusche.

Entsprechend ihrer Angabe wurde eine Glyoxal-Lösung aus 25 g Paraldehyd nach de Forcrand bereitet, zum Sirup eingedickt und mit 25 ccm Wasser aufgenommen. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 5 ccm konz. Salzsäure vermischt und mit 2.4 g Harnstoff versetzt. Nach 4-tägigem Stehen hatte sich ein weißer, teilweise glasig erscheinender Körper¹³⁾ abgeschieden. Er wurde in der vierfachen Menge 27-proz. Salzsäure, spezif. Gew. 1.14, in der Kälte gelöst, von ungelöstem Diurein getrennt, und mit viel Wasser wieder ausgefällt. Das gründlich mit Wasser von Salzsäure befreite Krystallpulver wurde dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

0.0517 g wasserfreie Sbst.: 0.0634 g CO₂, 0.0208 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 27.6 ccm N (17°, 746 mm).

C₈H₁₀O₅N₄ Ber. C 33.03, H 4.59, N 25.7. Gef. C 33.45, H 4.5, N 26.4.

Behrend, Meyer und Rusche fanden die fast gleichen Werte im C- und H-Gehalt, dagegen wich ihr N-Befund um 4% nach unten ab. Sie hatten,

¹²⁾ Glyoxal-diurein wird gut erst von rauchender Salzsäure, spez. Gew. 1.19, gelöst.

¹³⁾ Behrend, Meyer und Rusche schildern ihn als braungelb, ein Zeichen, daß ihr Glyoxal sehr unrein war. Wahrscheinlich hatten sie die Glyoxal-Lösung nicht bei niedriger Temperatur im luftverdünnten Raume, sondern auf dem Wasserbade unter Luftdruck eingedampft (l. c.).

wie oben angeführt, die Trennbarkeit durch 27-proz. Salzsäure nicht entdeckt und daher ein Gemisch analysiert. Das von uns erhaltene Produkt stimmte in allen Eigenschaften mit der oben beschriebenen Verbindung überein. Ebenso wurde das zugleich entstandene Glyoxal-diurein sicher als solches über die Dinitro-Verbindung identifiziert.

In der Wärme entstand bei dem gleichen Versuchsansatz, wie oben angegeben, nach den Angaben der Genannten ebenfalls ein braungelbes harziges Produkt, das von ihnen wiederum roh analysiert wurde. Auch wir beobachteten ein solches Harz, fanden aber, daß es sich bei Erwärmen mit schwacher Salzsäure löste, und daß bei Erkalten eine reichliche Menge Glyoxal-diurein auskristallisierte. Das Filtrat davon dampften wir ein und zogen den Rückstand mit Methanol heiß aus. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens gewannen wir 0.2 g Krystalle, die bei 214° schmolzen und sich auf Grund einer Schmelzmischprobe als Hydantoin zu erkennen gaben. Da dieses nicht aus Glyoxal-diurein erhalten werden kann, wohl aber leicht aus unserer Verbindung $C_6H_{10}O_5N_4$ (s. u.), so lag auch hier in dem primär entstehenden harzigen Körper sicher ein Gemisch vor. Wir konnten deswegen davon absehen, die Versuche von Behrend, Meyer und Rusche weiter nachzuprüfen.

Überführung von Glyoxal-monurein und der Verbindung $C_6H_{10}O_5N_4 + 3 H_2O$ in Hydantoin.

1. 1 g Glyoxal-monurein wurde mit 12 ccm Wasser und 3 ccm konz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Die rötlich gewordene Lösung wurde dann unter verminderten Druck zum Sirup eingedickt, dem siedendes Methanol das entstandene Hydantoin entzog. Ausbeute 0.6 g. Die unter Zusatz von Tierkohle nochmals aus Methanol umgelösten Krystalle schmolzen bei 215° und gaben mit Hydantoin anderer Herkunft keine Schmelzpunkt-Depression. Ausbeute: 71% der Theorie.

0.0472 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 747 mm). — $C_3H_4O_2N_2$ (100). Ber. N 28.00. Gef. N 28.14.

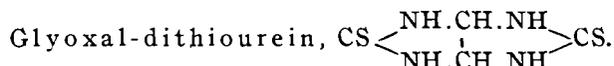
2. 5.5 g Verbindung $C_6H_{10}O_5N_4 + 3 H_2O$ wurden mit 40 ccm Wasser und 10 g konz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Das Hydantoin wurde, wie oben beschrieben, gewonnen und identifiziert. Ausbeute: 2.1 g, entsprechend 51% der Theorie.

0.0708 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 751 mm). — Ber. N 28.00. Gef. N 28.39.

Glyoxal-bis-[carbäthoxy-imid], $C_2H_5O.CO.N:CH.CH:N.CO.OC_2H_5$, bildet sich beim 12-stdg. Erwärmen von Glyoxal oder Glyoxal-sulfat mit 2 Mol Urethan in Gegenwart von verd. Salzsäure, spezif. Gew. 1.08, auf dem Wasserbade. Unlösliches, mikrokrystallines Pulver ohne Schmelzpunkt.

0.0521 g Sbst.: 0.0912 g CO_2 , 0.0298 g H_2O . — 0.1288 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 746 mm).

$C_3H_{12}O_4N_2$ (200). Ber. C 48.0, H 6.0, N 14.0. Gef. C 47.74, H 6.4, N 14.07.



Erhalten beim 2-stdg. Erwärmen von 2 Mol Thioharnstoff mit einem Mol Glyoxal oder Glyoxal-sulfat in verd. Salzsäure, spezif. Gew. 1.08, auf

dem Wasserbade. Das nach dem Verschwinden des Glyoxal-sulfates ausfallende, schwerlösliche Pulver wurde aus 1100 Teilen siedenden Wassers umgelöst. Täfelchen ohne Schmelzpunkt. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Ausbeute mäßig.

0.0489 g Sbst.: 0.0493 g CO₂, 0.0148 g H₂O. — 0.0645 g Sbst.: 17.9 ccm N (16°, 751 mm).

C₄H₈S₂N₄ (174). Ber. C 27.59, H 3.44, N 32.18. Gef. C 27.5, H 3.39, N 32.3.

Auch das bekannte Glyoxal-diurein läßt sich analog in nahezu theoretischer Ausbeute durch Erwärmen von 1 Mol Glyoxal-sulfat¹⁴⁾ und 2 Mol Harnstoff in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbade gewinnen.

316. Kurt Maurer und Artur Müller: 2-Oxy-galaktal und die Darstellung der Kojisäure (2-Oxymethyl-5-oxy-γ-pyron) aus Galaktose¹⁾.

[Aus d. organ. Abteil. d. chem. Laborat. d. Universität Jena.]
(Eingegangen am 18. Juli 1930.)

Im Jahre 1861 isolierte J. Stenhouse²⁾ aus der Lärchenrinde eine Substanz, die er Larixinsäure nannte. J. Brand³⁾ erhielt 1894 bei der trockenen Destillation des Malzes einen Stoff gleicher Zusammensetzung, dem er den Namen Maltol gab, Feuerstein⁴⁾ fand das Maltol in den Nadeln der Weißtanne, und E. Erdmann und Schäfer⁵⁾ konnten es durch trockenes Erhitzen von Stärke oder Cellulose bereiten. Die Identität und Konstitution aller dieser Produkte der Formel C₆H₈O₃ geht aus den Untersuchungen von H. Peratoner und A. Tamburello⁶⁾ hervor. Ein Isomaltol, dessen Struktur noch nicht feststeht, erhielt Backe⁷⁾ aus Bisquitpulver durch trockene Destillation.

Ein ähnliches Oxy-γ-pyron-Derivat entsteht aus Kohlenhydraten durch Einwirkung verschiedener Aspergillus-Arten auf Zuckerlösungen. Von mehreren Forschern⁸⁾ wurde eine Substanz C₆H₈O₄ gewonnen, deren Konsti-

¹⁴⁾ Bei der Verwendung von Glyoxal-sulfat zur Herstellung dieser schwerlöslichen Verbindungen ist darauf zu achten, daß dasselbe durch Berührung mit feuchter Luft nicht teilweise zersetzt ist. Es hat nämlich die Eigenschaft, beim Liegen an feuchter Luft, schneller in einer geschlossenen Dampf-atmosphäre von 60° eine unlösliche weiße Verbindung unter Verlust ihrer Schwefelsäure-Reste zu bilden, die sich dann den unlöslichen Harnstoff-Verbindungen beimischt. Den Analysen nach liegt eine Verbindung (C₂H₃O₄)_x vor. (0.1630 g Sbst.: 0.1585 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1639 g Sbst.: 0.1599 g CO₂, 0.0548 g H₂O. Unter Anrechnung von 2.7% Asche ergibt sich: C₂H₃O₄. Ber. C 25.98, H 3.6. Gef. C 26.5, 26.6, H 3.5, 3.7.) Auf dem Spatel erhitzt, entwickelt die Substanz schwach nach Glyoxal stechend riechende Dämpfe und verkohlt. Indessen kann sie ihrer Analyse nach kein polymeres Glyoxal sein. Sie löst sich nicht in konz. Schwefelsäure, in heißer verkohlt sie.

Von dem Glyoxal-sulfat hat uns die I. G. Farbenindustrie-Ludwigshafen ein größeres Quantum zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unsern besten Dank abstatten.

¹⁾ IV. Mittel. über ungesättigte Anhydro-zucker. ²⁾ A. **123**, 191 [1861].

³⁾ B. **27**, 806 [1894]. ⁴⁾ B. **34**, 1804 [1901]. ⁵⁾ B. **43**, 2398 [1910].

⁶⁾ B. **36**, 3407 [1903]. ⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 540, **151**, 78 [1910].

⁸⁾ F. Traetta-Mosca, Ann. Chim. applicata **1914**, **1**, 447; Gazz. Chim. Ital. **51**, II 269 [1921]; N. Wiykman, Ztschr. physiol. Chem. **132**, 106 [1924]; F. Chaltenser, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1498.