

alkalische oder essigsäure wäßrige Lösung ab. Ebenso entsteht er direkt, wenn man die wäßrigen Auflösungen von Semicarbazidchlorhydrat und Formaldehyd (dieser in 4-fachem Überschuß zugegeben) zusammengibt. Das so erhaltene Präparat weist auf die Bildung durch mehrere Moleküle Semicarbazid und mehrere Moleküle Formaldehyd hin. Vor der Analyse wurde im Vakuum bei 78° bis zur Konstanz getrocknet. Schmp. 214° u. Z.

0.1524 g Sbst.: 0.1838 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O. — 0.1686 g Sbst.: 0.2020 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.1024 g Sbst.: 37.4 ccm N (12°, 722 mm, über H<sub>2</sub>O abgelesen).

Gef. C 32.89, 32.68, H 5.11, 5.21, N 40.96.

Thiele und Bailey finden: » 30.39, » 5.78, » 43.18.

Wir halten es nicht für wahrscheinlich, daß die von Thiele angegebene Formel C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O für unsere Verbindung zutrifft, da diese stark chlorhaltig ist. Wir verzichten lieber darauf, dem Sediment eine Konstitutionsformel zuzuschreiben, da es uns als ein von bestimmten Bedingungen abhängiges unregelmäßiges Gemisch von Formaldehyd und Semicarbazid erscheint.

## 57. K. Hess und Cl. Ulbrig: Zur Kenntnis des Glyoxals.

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlichen-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 22. Januar 1917.)

Glyoxal depolymerisiert sich beim Erwärmen. C. Harries und P. Temme<sup>1)</sup> setzten zwar dem polymeren Glyoxal zunächst Phosphorsäureanhydrid zu, in einer neueren Mitteilung weist Harries<sup>2)</sup> aber auf die Möglichkeit der Depolymerisation ohne diesen Zusatz hin. Es ist bekannt, daß sich dieses monomere Glyoxal sehr leicht wieder, zumal durch Berührung mit Wasser, umwandelt, sei es, daß sich Triglyoxal, sei es, daß sich *p*-Glyoxal oder das Debussche Polyglyoxal bildet. Um uns den reaktionsfähigen monomeren Dialdehyd für bestimmte Umsetzungszwecke in größerer Menge bequem zugänglich zu machen, haben wir versucht, das polymere Produkt in Lösungsmitteln zu depolymerisieren, mit der Absicht, womöglich haltbare Lösungen zu erhalten. Es gibt nun solche Lösungsmittel, in denen das polymere Glyoxal, als Suspension hineingebracht, beim Erwärmen als monomerer Aldehyd mit gelbgrüner Farbe in Lösung geht. Hierher gehören z. B. Anetol, Phenetol, Safrol, Methylnonylketon, Benzaldehyd und vor allem Essigsäureanhydrid. Es stellte sich dabei heraus, daß es zur Depolymerisierung keineswegs not-

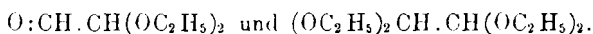
<sup>1)</sup> B. 40, 166 [1907].

<sup>2)</sup> B. 46, 294 [1913].

wendig ist, die Temperatur anzuwenden, die nach den Depolymerisationsversuchen über freier Flamme angenommen werden mußte. Im Falle der Depolymerisation in Essigsäureanhydrid ist die Erscheinung besonders schön. Nach kurzem Sieden beginnt hier schon die Grüngelb-Färbung des Lösungsmittels als Zeichen der beginnenden Depolymerisierung. Die Farbe wird im Laufe der Zeit ganz intensiv, selbst die Dämpfe im Kühlrohr zeigen Gelbfärbung. Im Laufe von mehreren Stunden nimmt die Erscheinung wieder ab und ist je nach der Menge des angewandten Polymerisats nach einiger Zeit verschwunden. Letzteres hat sich dabei aber vollständig verändert. An Stelle der amorphen Masse sind schöne Krystall-Abscheidungen getreten, die nach dem Eindunsten der Mutterlauge vermehrt werden konnten und an Gewicht nahezu das Doppelte der angewandten Menge Polymerisat betrug. Die Krystalle waren das Tetraacetat des monomeren Glyoxals:



Bekanntlich gibt es nur wenige direkte Abkömmlinge des monomeren Glyoxals. Hierher gehören die beiden Acetale<sup>1)</sup>



Sie sind aber nur schwer zugänglich. Wir glauben, daß unser Tetraacetat in vielen Fällen bei Umsetzungen diese und das nur schwer in größeren Mengen erhältliche monomere Gas ersetzen kann. Eine Reihe von Reaktionen, über die wir gelegentlich berichten, haben gezeigt, daß das Acetat sehr reaktionsfähig ist und sich bei Umsetzungen meist so verhält, wie das Diformyl. Wir sind damit beschäftigt, die Depolymerisierungen des Glyoxals in Lösungen für den oben angegebenen Zweck noch weiter zu studieren.

#### Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Glyoxal.

8.4 g im Vakuum bei 110° getrocknetes polymeres Glyoxal (Präparat von Th. Schuchardt in Görlitz) wurden mit 65 ccm Essigsäureanhydrid 20 Stunden am Rückfluß gekocht. Schon nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung stark gelbgrün, ebenso beobachtete man das Entweichen der grünen monomeren Glyoxaldämpfe. Nach der Reaktion war eine dunkelbraun gefärbte Lösung entstanden, aus der sich beim Abkühlen eine größere Menge Krystalle absetzte. Oftmals hatten sich diese auch schon während der Reaktion abgeschieden. Durch Konzentration der Lösung im Vakuum wurde diese Krystallisation noch vermehrt und so im ganzen 16–17 g eines schon sehr reinen weißen Präparates gewonnen. Das Derivat läßt sich bequem aus heißem Wasser, Alkohol oder heißem Eisessig umlösen, Schmp. 106–107°. Aus Wasser erscheint es dabei in vierkantigen würfelartigen, mitunter auch

<sup>1)</sup> C. Harries, B. 36, 1935 [1903]; 40, 171 [1907].

gestreckteren Krystallen. Aus Eisessig ist die Krystallform ähnlich. Kurze Zylinder mit rechteckigen Seitenflächen. In Äther ist die Verbindung wesentlich löslich.

0.0938 g Sbst.: 0.1558 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O. — 0.2347 g Sbst.: 0.3915 g CO<sub>2</sub>, 0.1054 g H<sub>2</sub>O. — 0.1519 g Sbst.: 0.2551 g CO<sub>2</sub>, 0.0705 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> (262.11). Ber. C 45.78, H 5.38.  
Gef. » 45.30, 45.49, 45.80, » 5.10, 5.03, 5.19.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.3596 g Sbst. ergaben bei Anwendung von 10 g Naphthalin (K = 69.6) eine Schmelzpunktsdifferenz von 1.000°. 0.2367 g Sbst. ergaben eine Schmelzpunktsdifferenz von 0.643°.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. Mol.-Gew. Ber. 262.1. Gef. 250.3, 256.2.

Das Acetat läßt sich bei normalem Druck destillieren. Dabei spaltet es etwas Essigsäureanhydrid ab. Gegen alkalische Permanganatlösung ist die Substanz sehr empfindlich. Erstere scheidet in kurzer Zeit Braunstein ab. Ebenso wird ammoniakalische Silberlösung bald reduziert. Wird das Acetat mit essigsäurem Phenylhydrazin versetzt, so scheiden sich in der Kälte allmählich goldgelbe Krystalle ab, die nach dem Durchwaschen mit Wasser und Trocknen einen unscharfen Schmelzpunkt besitzen, bei ca. 103–105° (trübe geschmolzen, erst bei 117° klar geschmolzen). Wahrscheinlich stellt diese Substanz ein Übergangsprodukt zur Bildung des Phenylsazons dar. Die erhaltenen Analysendaten zeigten, daß es trotz sorgfältigster Reinigungsversuche nicht einheitlich rein zu erhalten war, da es sich sehr leicht in das Osazon umwandelt, z. B. schon beim Umlösen aus Eisessig. Wir haben daher auf seine Reindarstellung verzichtet und führen nur die Bildung des Osazons an.

Aus der Analyse sowie besonders aus den Molekulargewichtsbestimmungen ist dem Körper die Struktur eines monomeren Glyoxal-tetraacetats zuzuschreiben.

### Phenylsazon.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung in der Wärme werden alle Acetylgruppen schnell verseift und das entsprechende Osazon erhalten. 1.30 g Acetat wurden in 15 cem 75-prozentiger Essigsäure warm gelöst und mit 1.75 g Phenylhydrazin in 18 cem 75-prozentiger Essigsäure versetzt. Nach dem Aufsieden während einiger Minuten, während dessen sich die Lösung dunkelrot bis dunkelrotbraun färbt, wurde mit Eis gekühlt. Nach kurzer Zeit schied sich das Hydrazon als rotbraun gefärbte undeutliche Krystalle ab. Es wurde vor der Analyse aus 80-prozentiger Essigsäure umgelöst. Schmp. 169–170° unter teilweiser Zersetzung, vor der Analyse wurde im Vakuum bei 78° getrocknet. Da das in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebene Osazon gelbgefärbte Krystalle (Blättchen) darstellt und unser Präparat, das aus Essigsäure umgelöst war (Krystallform derbe Prismen, die zu stachelartigen Gebilden vereint sind), dagegen rotbraune Farbe hatte,

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 17, 575 [1884]; M. Piekel, A. 232, 228 [1886].

haben wir dieses nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Dabei kommt die Substanz in langen spießigen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, manchmal auch in unregelmäßigen Tafeln heraus. Diese Krystalle sind goldgelb gefärbt. Krystallisiert man diese wieder aus Eisessig um, so vertieft sich die Farbe der dann erhaltenen Krystalle (Krystallform; Nadeln zu Sternen angeordnet) wieder zu Rotbraun. Der Schmelzpunkt blieb in beiden Fällen derselbe.

Der Schmelzpunkt des Osazons stimmt mit dem in der Literatur angegebenen von 169—170° überein.

0.1213 g Sbst.: 0.3143 g CO<sub>2</sub>, 0.0649 g H<sub>2</sub>O. — 0.1019 g Sbst.: 20.1 ccm N (16°, 745 mm; über H<sub>2</sub>O abgelesen).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (238.15). Ber. C 70.54, H 5.93, N 23.53.

Gef. » 70.67, » 5.99, » 23.31.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2055 g Sbst. ergaben in 10 g Naphthalin (K = 69,6) eine Schmelzpunktsdepression von 0.619°.

Mol.-Gew. Ber. 238.15. Gef. 231.06.

## 58. Kurt Hess: Über die Alkaloide des Granatapfelbaumes.

### I. Über das Pelletierin.

[Aus dem Chem. Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 22. Januar 1917.)

Vor 38 Jahren fand Ch. Tanret<sup>1)</sup> zunächst die flüssige Base Pelletierin als das wirksame Prinzip der Wurzelrinde von *Punica granatum* an. Er konnte diesem bald<sup>2)</sup> noch drei andere Basen zur Seite stellen: das Isopelletierin, das Methylpelletierin und das in schönen Krystallen gewonnene Pseudopelletierin. Pelletierin und Isopelletierin erwiesen sich als Vertreter der Formel C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO isomer. Das Methylpelletierin hatte die Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO, das Pseudopelletierin die der Formel C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO. Im Jahre 1899 vervollständigte Piccinini<sup>3)</sup> diese Reihe durch eine fünfte Base, die sich aus den Mutterlaugen der Pelletierin-Gewinnung abscheiden ließ. Sie war dem Methylpelletierin isomer, unterschied sich aber von diesem durch ihre Mischbarkeit mit Wasser und optische Inaktivität.

Tanret hat seine Basen durch Beschreibung und Analyse ihrer Salze als Individuen gekennzeichnet und ihnen die richtige Zusammensetzung gegeben; Einblick in die Konstitution hat er nicht genommen.

Der krystalline Charakter des Pseudopelletierins, der eher definierbare Abbauprodukte garantieren mochte als die gegen Sauerstoff äußerst empfindlichen Öle des Pelletierins und Isopelletierins, hat zuerst das Interesse der

<sup>1)</sup> C. r. 86, 1270 [1878].

<sup>2)</sup> C. r. 88, 716 [1879]; 90, 697 [1880].

<sup>3)</sup> C. 1899, II, 879.