Mittheilungen aus dem agricultur-chemischen Laboratorium
in Göttingen.

XLVII. Ueber die Condensation
von Formaldehyd mit Anhydro-enea-heptit;
von Dr. M. Apel und Dr. O. Witt.

In ähnlicher Weise wie es bei den übrigen mehrwerthigen Alkoholen geschieht, ist auch der *Anhydro-enea-heptit* als mehrwerthiger Alkohol im Stande, bei Gegenwart von Salzsäure mit *Formaldehyd* einen *Methylenäther* oder ein *Formal* zu bilden. Es hat sich bei unseren Versuchen gezeigt, dass zwei Moleküle Formaldehyd unter Wasseraustritt sich mit einem Molekül Anhydro-enea-heptit verbinden, und es wurden zwei isomere Producte der Formel $C_{11}H_{18}O_6$ erhalten.

Anhydro-enea-heptit-diformal.

3 g Anhydro-enea-heptit wurden unter Erwärmen in der gleichen Menge concentrirter Salzsäure gelöst und dann mit 10 g 40 procentigem *Formaldehyd* etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ein bis zwei Tagen ruhigen Stehens schieden sich flache Nadeln ab, welche abfiltrirt wurden und nach einigem Umkrystallisiren den constanten Schmelzp. 206° zeigten. Aus der Mutterlauge schieden sich nach geringem Eindampfen zwei Arten von Krystallen ab, büschelförmige Nadeln und flache Tafeln. Erstere ergaben den Schmelzpunkt 165° , letztere 206° . Jedoch erhielten wir zum grössten Theil ein Gemisch beider mit mittlerem Schmelzpunkt. Aus der letzten Mutterlauge nur erhielten wir ein reines Product vom Schmelzp. 165° , welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren zur Analyse verwandt wurde.

Die betreffenden Substanzen zeigten stets die angegebenen Schmelzpunkte, und ein Uebergehen der einen Substanz in die andere haben wir nicht bemerkt.

Beide Substanzen haben die gleiche Zusammensetzung

Substanz Schmelzp. 207°.

I. 0,2149 g gaben 0,4230 CO₂ und 0,1435 H₂O.

II. 0,2784 g „ 0,5471 CO₂ „ 0,1870 H₂O.

Substanz Schmelzp. 165°.

III. 0,2407 g gaben 0,4744 CO₂ und 0,1688 H₂O.

IV. 0,2224 g „ 0,4373 CO₂ „ 0,1543 H₂O.

V. 0,1995 g „ 0,3937 CO₂ „ 0,1347 H₂O.

Berechnet für		Gefunden				
	C ₁₁ H ₁₈ O ₆	I.	II.	III.	IV.	V.
C	53,66	53,68	53,59	53,75	53,62	53,82
H	7,32	7,42	7,46	7,79	7,71	7,50

Eine glatte Trennung beider Körper durch irgend welche Lösungsmittel konnte nicht erzielt werden. Ebenso schlugen alle Versuche, nur einen der Körper aus der Reaction zu erhalten, fehl.

Die beiden *Anhydro-ennea-heptit-diformale* sind im Stande, sich mit Essigsäure zu einem Acetat zu vereinigen. Die Acetylierung wurde in bekannter Weise durch Erhitzen mit Natriumacetat und Acetanhydrid vorgenommen, und die beiden Producte wurden durch Umkrystallisiren gereinigt. Wir erhielten in beiden Fällen schöne Krystalle vom Schmelzp. 107°, welche von einander nicht zu unterscheiden waren und somit identisch zu sein scheinen. Die Analysen stimmen zu den Zahlen der Formel C₉H₁₃O₅(CH₂)₂C₂H₃O₂, d. h. des *Anhydro-ennea-heptit-diformal-monoacetats*.

I. 0,2721 g gaben 0,5390 CO₂ und 0,1788 H₂O.

II. 0,2037 g „ 0,4040 CO₂ „ 0,1364 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
	C ₁₃ H ₂₀ O ₇	I.	II.
C	54,17	54,02	54,09
H	6,94	7,30	7,44

Das Monoacetat ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Die Bildung eines solchen Monoacetats steht völlig im Einklang mit der Existenz von fünf Hydroxylen im Anhydro-ennea-heptit,

denn durch die Wirkung des Formaldehyds werden von den fünf Hydroxylen vier durch Methylen gebunden, und folglich muss in dem *Anhydro-enea-heptit-diformal* noch ein Hydroxyl übrig sein, welches die Bildung des Monoacetats ermöglicht.

Zur weiteren Untersuchung der interessanten Erscheinung der Bildung von Producten gleicher Eigenschaften aus den isomer scheinenden Anhydro-enea-heptit-diformalen fehlte es uns an Material, da der Anhydro-enea-heptit an und für sich schon nicht ganz leicht zu gewinnen ist und seine Umwandlung in Formale auch unbefriedigende Ausbeute liefert.

XLVIII. Ueber die Bildung von Furfurol und Kohlensäure aus Glucuronsäure; von Dr. F. Mann und B. Tollens¹⁾.

1. Allgemeines über die Glucuronsäure.

Zum Zweck der weiter unten näher beschriebenen Destillationen mit Salzsäure haben wir uns erheblichere Quantitäten *Glucuronsäure* aus Piuri (Puree) oder Indischgelb hergestellt, wobei wir den Angaben von Spiegel, Thierfelder, Külz, Gräbe gefolgt sind.

Da eine genauere Beschreibung unserer Operationen, sowie Angaben über die betreffende Litteratur sich in der Dissertation finden, möge hier nur kurz mitgetheilt werden, dass wir das zerkleinerte Piuri erst mit verdünnter Salzsäure digerirten und auspressten; aus dem Pressrückstande wurde die *Euxanthinsäure* mit kohlensaurem Ammon gelöst und darauf mit Salzsäure ausgefällt.

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 161—162°, und bei 170° zeigten sich Anfänge von Zersetzung. Die Zerlegung der *Euxanthinsäure* ist uns am besten durch zweistündiges Erhitzen mit zehnpocentiger Schwefelsäure im Autoclaven ge-

¹⁾ Aus der Göttinger Inaug.-Dissert. von Dr. F. Mann, 1894.
Annalen der Chemie 290. Bd.