

Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$
Pt	24.6	24.9 pCt.

Das Pikrat, $C_{12}H_{11}NO \cdot C_6H_3OH(NO_2)_3$, krystallisirte aus heissem Wasser in Form gelber, glänzender prismatischer Nadeln. Schmelzpunkt $208 - 211^\circ C$. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO \cdot C_6H_3OH(NO_2)_3$
C	52.02	52.04 pCt.
H	3.85	3.61 »

Mit Phenylhydrazin giebt das *p*-Acetylchinolin ein Hydrazon, das aus verdünntem Alkohol in Form von röthlichgelben prismatischen Nadeln sich ausscheidet. Schmelzpunkt $193^\circ C$.

Wir beabsichtigen alle einigermaassen leicht darzustellenden aromatischen Amidoketone in Chinolinderivate überzuführen und das Verhalten der Ketogruppe gegen Phenylhydrazin, Hydrazin, Hydroxylamin, Cyanwasserstoff u. s. w. zu studiren.

Kiel, im August 1892.

374. Emil Fischer und Karl Landsteiner:

Ueber den Glycolaldehyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Wenn man die einfachen Zuckerarten als Aldehyd- oder Ketonalkohole definiert, so ist als Anfangsglied der Reihe der Aldehyd der Glycolsäure zu betrachten. Ueber die Existenz desselben liegen bisher nur einige recht unsichere Angaben von Abeljanz¹⁾ vor. Er erhitzte den von Lieben ausführlich studirten Bichloräther mit Wasser auf $115 - 120^\circ$ und suchte die Producte der Reaction durch Destillation der entstandenen farblosen, homogenen Lösung zu isoliren. Da er in dem Destillat nach wochenlangem Stehen an der Luft neben Monochloressigsäure auch Glycolsäure fand, so schloss er daraus auf

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 197.

das Vorhandensein des Glycolaldehyds. Wenn diese Beweisführung schon an und für sich recht bedenklich erscheint, so wird sie vollends hinfällig durch die Beobachtung, dass der Glycolaldehyd mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig ist. Trotzdem haben wir einige Versuche über die Spaltung des Bichloräthers durch Wasser angestellt. Kocht man denselben mit der achtfachen Menge Wasser unter Luftabschluss mehrere Stunden am Rückflusskühler, so entsteht eine klare, farblose Flüssigkeit, welche einen stechenden Geruch, ähnlich dem Chloraldehyd, besitzt. Werden durch Kochen der Lösung die chlorhaltigen, flüchtigen Producte entfernt, so müsste der Glycolaldehyd zum grössten Theil in der rückständigen Flüssigkeit enthalten sein. Wir haben aber keine Spur davon finden können. Wird dagegen Bichloräther im geschlossenen Rohr mit der achtfachen Menge Wasser einige Stunden auf $115-120^{\circ}$ erhitzt, so ist die Flüssigkeit schon schwach braun gefärbt und nach Entfernung der flüchtigen, chlorirten Körper reducirt die rückständige Flüssigkeit die Fehling'sche Lösung noch ziemlich stark. Aber auch hier liess sich durch Phenylhydrazin der Glycolaldehyd nicht mit Sicherheit nachweisen. Ferner will Abeljanz den Glycolaldehyd durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf den sogenannten Beta-Hydroxylchloräther erhalten haben. Aber hier benutzte er zur Isolirung des Productes die Extraction der Lösung mit Aether und erhielt dabei einen Syrup, der wiederum bei monatelangem Stehen an der Luft Glycolsäure lieferte. Da nun der Glycolaldehyd aus der wässrigen Lösung durch Aether auch nicht spurenweise aufgenommen wird, so hat Abeljanz offenbar einen ganz anderen Körper unter den Händen gehabt. Ein zweiter, kaum erfolgreicherer Versuch, den Aldehyd zu gewinnen, wurde von Pinner¹⁾ ausgeführt, welcher das von ihm entdeckte Glycolacetal zum Ausgangspunkt wählte. Die Zerlegung desselben durch Säuren findet aber erst unter Bedingungen statt, wo der Glycolaldehyd gewiss zum grössten Theil zerstört wird. Nach den früheren Erfahrungen über das Verhalten des Acrolinbromids gegen Basen schien es uns nun aussichtsvoller, den Glycolaldehyd mit Hilfe des Bromaldehyds zu bereiten. Der letztere wird in der That von kaltem Barytwasser sofort unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt und liefert ein Product, welches zwar noch nicht in reinem Zustand isolirt werden konnte, aber nach seinem gesammten Verhalten der Aldehyd der Glycolsäure sein muss. Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung ausserordentlich stark, liefert mit Phenylhydrazin in gelinder Wärme das Osazon des Glyoxals und wird durch Bromwasser in Glycolsäure verwandelt. Der für den Versuch nöthige Bromaldehyd, welcher bis jetzt unbe-

¹⁾ Diese Berichte V, 150.

kannt geblieben ist, wurde aus dem Monobromacetal durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure gewonnen. Aehnlich der Glycerose wird der Glycolaldehyd durch verdünntes Alkali polymerisirt und liefert nach Art der Aldolcondensation einen Zucker $C_4H_8O_4$, die erste synthetische Tetrose. Dieselbe wurde in Form ihres Osazon isolirt und das letztere ist wahrscheinlich identisch mit dem Phenylerythroazon¹⁾ welches aus dem Oxydationsproducte des Erythrits früher erhalten wurde.

Die Reihe der Zuckerarten ist nunmehr vollständig vom ersten Glied bis zu den Nonosen und sämmtliche Körper mit Ausnahme der Pentosen können synthetisch bereitet werden. Sollte es gelingen, die künstliche Tetrose, welche wahrscheinlich ein Aldehyd ist, zu isoliren, so würde man durch Blausäureaddition auch synthetisch zu den Pentosen gelangen.

Bromaldehyd.

Als Ausgangsmaterial diente das Bromacetal, welches von Pinner²⁾ durch Eintropfen von Brom in Acetal gewonnen wurde. Da bei seinem Verfahren der frei werdende Bromwasserstoff die Reaction störend beeinflusst, so haben wir denselben während der Operation durch Zusatz von Basen unschädlich zu machen gesucht. Dementsprechend wurden 100 g Acetal mit 42 g gefällttem reinem Calciumcarbonat vermischt und zu dem gut gekühlten Gemenge 136 g Brom tropfenweise zugegeben. Die weitere Behandlung ist die von Pinner angegebene. Die Flüssigkeit wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen und dann fractionirt. Die bei der zweiten Rectification zwischen 164—172° (Faden im Dampf) siedende Fraction wurde für die späteren Versuche verwendet. Die Ausbeute an diesem Producte betrug durchschnittlich 50 pCt. des angewendeten Acetals und war mehr als doppelt so gross, wie beim Verfahren von Pinner. Für die Spaltung des Acetals diente die gleiche Methode, wie sie Natterer³⁾ beim Chloracetal benutzt hat. Die Bromverbindung wurde mit der berechneten Menge wasserfreier Oxalsäure im Oelbade erhitzt. Bei ungefähr 135° beginnt die Reaction, wobei die Oxalsäure sich löst und der Bromaldehyd zu destilliren beginnt. Man steigert allmählich die Temperatur des Oelbades auf 150°, bis die Destillation beendet ist. Die Operation dauert bei Mengen von 100 g vier bis fünf Stunden. Das Rohproduct wird fractionirt. Der von 80—105° übergehende Theil enthält den Bromaldehyd neben viel Wasser und geringen Mengen complicirterer Bromverbindungen.

¹⁾ Fischer und Tafel, diese Berichte XX, 1090.

²⁾ a. a. O.

³⁾ Monatsh. f. Chemie 3, 442.

Die Ausbeute an diesem Producte entspricht etwa 35 pCt. des verwendeten Bromacetals. Auf die völlige Reinigung des Bromaldehyds haben wir angesichts der Schwierigkeiten, welche Natterer beim Chloraldehyd zu überwinden hatte, verzichtet. Der Körper ist eine farblose dickliche Flüssigkeit, von heftigem, stark zu Thränen reizendem Geruch. Er löst sich in Wasser unter Rücklassung einer kleinen Menge eines Oels. Er reducirt die Fehling'sche Lösung sehr stark. Seine wässrige Lösung wird auf Zusatz von Phenylhydrazin alsbald getrübt und scheidet nach kurzer Zeit einen gelben, dicken flockigen Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

Glycolaldehyd. (Aethanolal)¹⁾.

10 Theile Bromaldehyd (die eben erwähnte von 80—105° siedende Fraction) werden in Wasser gelöst, vom abgeschiedenen Oel filtrirt, dann zu 250 g einer Lösung, welche 13 g reines krystallisirtes Barythydrat theils gelöst theils suspendirt enthält und auf 0° abgekühlt ist, unter starkem Umschütteln allmählich zugegeben und das Gemisch eine halbe Stunde stehen gelassen. Die Flüssigkeit bleibt dabei farblos und der Geruch des Bromaldehyds verschwindet beinahe vollständig. Zur Entfernung des Baryts wird die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und dann mit Bleicarbonat neutralisirt. Dadurch wird die überschüssige Schwefelsäure und der grösste Theil des Bromwasserstoffs entfernt und das Filtrat ist eine verdünnte Lösung des Glycolaldehyds, welche noch etwas Bromblei und die Verunreinigungen des ursprünglichen Bromaldehyds enthält. Eine ungefähre Schätzung der letzteren gestattet folgender Versuch. In dem Bromaldehyd wurde einerseits die Gesamtmenge des Broms und andererseits die Quantität, welche durch Barytwasser als Bromwasserstoff abgespalten wird, bestimmt. Die letztere betrug 70 pCt. der ersteren. Die wässrige Lösung des Glycolaldehyds reducirt die Fehling'sche Lösung schon bei Zimmertemperatur und färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gerade wie eine Zuckerlösung gelb. Durch Aether wird derselben keine Spur des Aldehyds entzogen. Destillirt man dieselbe bei gewöhnlichem Druck, so geht nur eine sehr kleine Menge des Glycolaldehyds über. Die Hauptmenge bleibt im Rückstande, erfährt aber bei fortschreitender Concentration eine theilweise Zersetzung, welche sich durch Gelbfärbung verräth. Will man dies verhindern, so wird die Lösung im Vacuum eingedampft, wobei ebenfalls eine kleine Menge des Aldehyds abdestillirt. Versetzt man die Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin, so entsteht nur eine schwache Trübung,

¹⁾ Nach den Beschlüssen des Genfer Congresses für die Reform der chemischen Nomenclatur.

während der Bromaldehyd unter denselben Bedingungen einen starken Niederschlag liefert.

Erwärmt man aber das Gemisch im Brutofen auf 40°, so scheidet sich im Lauf von 24 Stunden eine reichliche Menge von bräunlich gefärbten Blättchen ab, welche mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt die Zusammensetzung, den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften des Glyoxalphenylosazons¹⁾ besaßen.

Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₄	Gefunden
N 23.53	23.31 pCt.

Die Entstehung des Osazons findet also hier unter den gleichen Verhältnissen statt, wie bei der Glycerose oder auch bei den gewöhnlichen Zuckerarten, welche ebenfalls schon bei einer Temperatur von 40°, wenn auch etwas langsamer, in Osazone verwandelt werden.

Durch Bromwasser wird der Glycolaldehyd, ähnlich den gewöhnlichen Zuckerarten zu Glycolsäure oxydirt. 11 g des rohen Bromaldehyds wurden in der zuvor beschriebenen Weise in Glycolaldehyd verwandelt und die Lösung nach dem Ausfällen des Baryts mit 14 g Brom versetzt. Das letztere löste sich ziemlich rasch und aus der Flüssigkeit entwickelte sich eine nicht unbeträchtliche Menge von Kohlensäure. Nachdem die Mischung zwei Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde das überschüssige Brom weggekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit Bleicarbonat neutralisirt. Aus dem Filtrat wurde zunächst das Blei durch Schwefelwasserstoff, der Bromwasserstoff durch Silberoxyd und endlich das in Lösung gegangene Silber wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt. Als jetzt die Lösung durch Kochen mit Calciumcarbonat neutralisirt und stark eingedampft war, schied sich der glycolsäure Kalk als farblose Krystallmasse ab. Die Ausbeute betrug 2 g. Das lufttrockne Salz verlor durch Trocknen bei 120° 25.37 pCt. Wasser und besaß dann die Zusammensetzung (C₂H₃O₃)₂Ca.

Berechnet	Gefunden
Ca 21.05	20.94 pCt.

Verwandlung des Glycolaldehyds in Tetrose.

Versetzt man die auf 0° abgekühlte verdünnte wässrige Lösung des Glycolaldehyds, aus welcher das Baryt und der grösste Theil des Bromwasserstoffs, wie oben beschrieben, entfernt ist, mit soviel Natronlauge, dass die Lösung 1 pCt. Natriumhydroxyd enthält und lässt bei 0° 15 Stunden stehen, so ist der Glycolaldehyd verschwunden; denn die Flüssigkeit reducirt jetzt Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht mehr oder nur sehr schwach. Für die Erkennung der Tetrose

¹⁾ Diese Berichte XVII, 575.

diente das Osazon. Um dasselbe zu gewinnen, wird die alkalische Lösung mit Essigsäure angesäuert, dann mit Phenylhydrazin (der halben Menge des ursprünglich angewendeten Bromaldehyds) und der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach ungefähr einer Stunde beginnt trotz der starken Verdünnung die Abscheidung des Osazons in gelben Nadeln, welche meistens in ein dunkles Harz eingebettet sind. Zur Vervollständigung der Reaction muss man 8—10 Stunden erhitzen. Nach dem Erkalten wird die dunkle Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, dann zur Entfernung des Harzes mit wenig Aether verrieben und abermals abgesaugt. Zur völligen Entfernung der dunklen Producte wird das Präparat mit viel Wasser ausgekocht. Dabei geht das Osazon, allerdings recht schwer, in Lösung und scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten in gelben, mikroskopisch feinen Nadelchen ab. Das Product wurde für die Analyse nochmals aus heissem Wasser und dann aus heissem Benzol umkrystallisirt.

	Ber. für $C_{16}N_4H_{18}O_3$	Gefunden
C	64.43	63.91 pCt.
H	6.04	6.27 »
N	18.79	18.53 »

Die Substanz ist dem früher beschriebenen Phenylerythrosazon ausserordentlich ähnlich. Sie schmilzt gleichzeitig mit demselben beim raschen Erhitzen zwischen $166-168^{\circ}$, krystallisirt aus Benzol in denselben zu Büscheln vereinigten feinen Nadeln und zeigt auch in den Löslichkeitsverhältnissen keine merkbare Verschiedenheit. Wir halten es demnach für sehr wahrscheinlich, dass die beiden Producte identisch sind.

Leider war es bisher nicht möglich, aus dem Osazon den Zucker zu regeneriren, da die Spaltung in Phenylhydrazin und Oson hier nicht glatt von statten geht.