

Volumen kalten Wassers und 0.6 ccm Benzaldehyd versetzt. Nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation der Benzalverbindung. Dieselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, auf Thon gestrichen, bei 100° getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 182—183° unter Zersetzung.

0.1848 g Sbst.: 0.4778 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 24.89 ccm N (21.3°, 767.5 mm).

C₁₄H₁₃N₃O. Ber. C 70.51, H 5.63, N 18.09.

Gef. » 70.30, » 5.44, » 17.57.

Die Ausbeute beträgt nach dem Waschen und Trocknen 0.55 g, entsprechend rund 40 pCt. der Theorie; dabei sind nur 3 Atome Natrium auf 1 Molekül der Nitrosoverbindung verwendet worden, denn eine Versuchsreihe zeigte, dass sowohl eine wesentliche Vermehrung wie Verringerung der Natriummenge die Ausbeute herabsetzt.

Die Substanz ist als Formylderivat noch saurer Natur, löst sich in verdünntem Alkali und wird daraus — auch nachdem die Lösung mehrere Minuten gekocht hat — durch Säuren unverändert abgeschieden. Von rauchender Salzsäure in der Kälte wird der Körper sehr langsam und unvollständig angegriffen, beim Kochen mit ca. 3-procentiger Salzsäure im Dampfstrom wird er gelöst, es geht Benzaldehyd über, aber in der Lösung ist neben anderen Producten bereits salzsaures Phenylhydrazin vorhanden.

Es soll versucht werden, auf diesem Wege zu einfacheren Triazan-derivaten zu gelangen. Der Schluss des Semesters und der Umstand, dass von anderer Seite¹⁾ Versuche auf anderen Wegen nach dem gleichen Ziele hin in Aussicht stehen, veranlasst diese kurze Notiz.

Ich bin bei dieser Untersuchung von Hrn. Dr. Jablonski mit Eifer und Geschick unterstützt worden.

449. A. Wohl und W. Emmerich: *Ueber den Halbaldehyd der Malonsäure.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Den Halbaldehyd der Malonsäure, das nächst höhere Homologe der Glyoxylsäure, hat v. Pechmann bei seiner schönen Cumarinsynthese aus Phenolen mittels Aepfelsäure und concentrirter Schwefelsäure als Zwischenproduct angenommen, bei dem Versuch der Darstellung aber Cumalinsäure erhalten. Wislicenus hat ursprünglich

¹⁾ Thiele und Osborne, diese Berichte 30, 2869; Voswinkel, diese Berichte 32, 2481.

das von ihm entdeckte Condensationsproduct von Ameisensäureester und Essigester, den Formylessigester, als Derivat einer Aldehydsäure aufgefasst. Neuere Arbeiten von Claisen und von Pechmann haben jedoch gezeigt, dass hier Ester der isomeren ungesättigten β -Oxysäuren vorliegen.

Wir gelangten zu dem Halbaldehyd der Malonsäure auf einem Wege, der sich dem Einen von uns schon für die Darstellung von Derivaten des Amidoaldehyds und für die Synthese des Glycerinaldehyds bewährt hat, nämlich über das zugehörige Acetal.

Aus Acrolein wird, wie früher¹⁾ nachgewiesen wurde, durch alkoholische Salzsäure β -Chlorpropionacetal, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, erhalten. In dieser Verbindung lässt sich durch Digestion mit sehr verdünntem Alkali bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen das Chlor glatt durch Hydroxyl ersetzen unter Bildung von β -Oxypropionacetal, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Oxydation mit Kaliumpermanganat führt diesen Alkohol in das Kaliumsalz der zugehörigen Säure über, die nun das Acetal des Halbaldehyds der Malonsäure, d. i. β -Diäthoxypropionsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, darstellt. Durch gelindes Erwärmen der concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit etwas überschüssiger Schwefelsäure werden die Alkoholgruppen abgespalten; die freie Säure, Aldehydpropionsäure oder β -Oxopropionsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$, lässt sich der wässrigen Lösung durch Aether entziehen.

β -Chlorpropionacetal.

Den früheren Angaben²⁾ über diese Verbindung ist hinzuzufügen, dass es sich empfiehlt, zur Bindung der überschüssigen Salzsäure bei der Darstellung statt des Natriumbicarbonates gefälltes kohlen-saures Calcium zu verwenden, weil das entstehende Chlorcalcium löslich ist und zugleich den überschüssigen Alkohol bindet. Das mit Wasser abgeschiedene und mit Pottasche getrocknete Oel geht unter 20 mm Druck fast vollständig bei 74° über. Das Destillat ist farblos und völlig neutral. Letzterer Umstand ist für die Aufbewahrung der Substanz wichtig und muss von Zeit zu Zeit controllirt werden, weil bei saurer Reaction sehr bald eine Zersetzung beginnt, die langsam fortschreitet und sich durch den stechenden Geruch des freien Chloraldehyds bemerkbar macht; solche Präparate werden bei der Destillation auch im Vacuum völlig zersetzt. Das Chlor im β -Chlorpropionacetal ist wesentlich leichter beweglich¹⁾ als im Chloracetal, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 21, 618; 31, 1796.

²⁾ A. Wohl, loc. cit.

β -Oxypropionacetal.

Zum Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe wurde das β -Chlorpropionacetal mit wässrigen und verdünnt alkoholischen Lösungen von essigsäurem Kalium oder Kalihydrat unter wechselnden Concentrationsbedingungen am Rückflusskühler, bezw. im Rohr bei 100—120° erhitzt. In allen Fällen entstand im Wesentlichen nur Aldehydharz. Als Ursache des Misserfolges ergab sich, dass die im Dampfraum vorhandenen Antheile des Chloracetals durch den daselbst befindlichen Wasserdampf verseift werden; der freie Aldehyd wird dann von der alkalischen Lösung aufgenommen und zersetzt. So wird allmählich die Hauptmenge des Acetals, die immer wieder in den Dampfraum gelangt, verseift, da dieser Vorgang viel schneller erfolgt, als die träge Umsetzung des Chlors in dem noch unveränderten Acetal der Lösung.

Die Verseifung musste sich vermeiden lassen, wenn die Dämpfe dauernd mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung erhalten wurden, und in der That entstand keine Spur Aldehyd oder Aldehydharz, als nun ein Rohr, mit β -Chlorpropionacetal und wässrigem Alkali beschickt, in dem von E. Fischer¹⁾ beschriebenen Oelbade mit Schüttelvorrichtung bei 115° digerirt wurde.

Das Alkali darf nicht stärker als etwa $\frac{1}{3}$ -normal sein, weil sonst Salzsäureabspaltung unter Bildung von Acroleinacetal erfolgt; es sind also für eine Darstellung in grösserem Maassstabe recht erhebliche Flüssigkeitsmengen unter Schütteln zu digeriren.

Wir verwenden dazu zwei cylindrische Kupferbüchsen mit flachen Böden von je $1\frac{1}{2}$ —2 L Inhalt, welche an dem einen Boden je einen Schraubverschluss haben, an den anderen beiden, einander zugekehrten Böden durch zwei runde Stege fest mit einander verbunden sind (Länge der einzelnen Flasche incl. Verschlusschraube 25 cm, lichter Durchmesser $8\frac{1}{2}$ cm; Länge der Stege 5 cm, Dicke derselben 2 cm, Entfernung ihrer Mittelpunkte 6 cm). Diese Stege werden dann, wie die sonst verwendeten Glasröhren, in das von E. Fischer beschriebene Schüttelwerk eingesetzt und fest geschraubt; die beiden überhängenden Kupferflaschen halten sich im Gleichgewicht. Für die geringe Druckbeanspruchung, um die es sich im vorliegenden Falle handelt, genügt eine Blechstärke von 1 mm.

100 g Chlorpropionacetal werden, mit 40 g Aetznatron²⁾, gelöst in ca. 3 L Wasser, bei 115° einen Tag geschüttelt; dann ist alles Oel in Lösung gegangen und das Chlor vollständig als Chlornatrium vor-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1485.

²⁾ Mit alkoholischem Ammoniak tritt, wie ich vor Jahren mittheilte, schon bei 100° Umsetzung ein (diese Berichte 21, 618); die Untersuchung des dabei entstehenden primären β -Amidoacetals habe ich jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. Wohlberg wieder aufgenommen.

handen. Die Flüssigkeit wird mit Pottasche versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mittels kohlen-sauren Kaliums im Vacuum fractionirt; das farblose Oel ist halogenfrei und geht fast vollständig constant über. Sdp. 98° bei 20 mm, 118° bei 36 mm.

$C_7H_{16}O_3$. Ber. C 56.76, H 10.81.
Gef. » 56.73, 56.59, » 10.90, 10.77.

β -Diäthoxypropionsäure.

β -Oxypropionacetal wird in dem 10-fachen Gewicht Wasser gelöst, das $\frac{1}{2}$ -fache Gewicht fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugegeben, zu Anfang gekühlt und wenn die Reaction nicht mehr erheblich Wärme entbindet, bei gewöhnlicher Temperatur belassen, bis das Permanganat verschwunden ist und das entstandene Mangandioxydhydrat sich absetzt; dann wird aufgeköcht, filtrirt und ausgewaschen. Filtrat nebst Waschwasser werden mit Kohlensäure gesättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mittels absoluten Alkohols das leicht lösliche, organische Kaliumsalz von dem Kaliumcarbonat getrennt. Die alkoholische Lösung hinterlässt das Kaliumsalz als feste, wenig gefärbte, sehr zerfliessliche Masse, die auch aus wenig heissem, absolutem Alkohol nicht krystallisirt. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde das Kaliumsalz durch einstündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit überschüssigem Jodmethyl in den

β -Diäthoxypropionsäuremethylester, $CH_3OOC.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$,

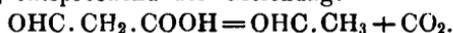
übergeführt. Die Verbindung ist ein farbloses, in Wasser wenig lösliches Oel, das bei Atmosphärendruck unzersetzt bei 193° siedet.

$C_8H_{16}O_4$. Ber. C 54.54, H 9.09.
Gef. » 54.62, » 9.39.

Das β -diäthoxypropionsaure Kalium dürfte bei der Elektrolyse zum Acetal des Bernsteinsäuredialdehyds führen; es wird dies näher geprüft werden.

Aldehydopropionsäure, $HOOC.CH_2.COH$.

10 g trocknes β -diäthoxypropionsaures Kalium werden in 100 ccm Wasser gelöst, 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (6-fach normal) zugegeben und auf 50° erwärmt; die Abspaltung des Alkohols und die Bildung eines eigenthümlich scharf riechenden Aldehyds ist sofort erkennbar. Erhitzt man höher, so tritt lebhaftere Kohlensäure-Entwickelung und der unverkennbare Geruch des Acetaldehyds auf; es wird also oberhalb 50° die Aldehydsäure in der mineral-sauren Lösung zerlegt, entsprechend der Gleichung:



Nach einstündiger Digestion bei 50° ist die Verseifung des Acetals vollendet. Die Lösung wird nach dem Erkalten dreimal mit Aether

angeschüttelt, die vereinigte ätherische Lösung mittels Chlorcalcium getrocknet und in vacuo fractionirt; genauere Daten werden später gegeben werden, da die vorhandene Menge zur sicheren Bestimmung des Siedepunktes nicht mehr ausreichte.

$C_3H_4O_3$. C 40.91, H 4.55.
» 40.58, » 4.59.

Die hier beschriebenen Verbindungen sollen nach verschiedenen Richtungen hin weiter untersucht werden.

450. Allan Maofadyen, G. Harris Morris und Sidney Rowland:

Ueber ausgepresstes Hefezellplasma (Buchner's »Zymase«).

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Juli.)

Einleitung¹⁾.

Im Jahre 1897 erschien von Hrn. Prof. E. Buchner eine Mittheilung, in welcher derselbe eine Methode beschrieb, mit deren Hülfe es ihm, wie er behauptet, gelang, das active Ferment der alkoholischen Gährung aus der Hefezelle zu isoliren und dessen Einwirkung auf

1)		Literaturübersicht.			
E. Buchner,		diese Berichte	30	[1897],	117.
»		»	»	»	1110.
»	und Rapp,	»	»	»	2668.
»	»	»	31	[1898],	209.
»	»	»	»	»	568.
»	»	»	»	»	1084.
»	»	»	»	»	1090.
»	»	»	»	»	1531.
»	»	»	32	[1899],	127.
»	»	»	»	»	2086.
»	» Albert,	»	33	[1900],	266.
Abeles,		»	31	[1898],	2261.
Geret und Hahn,		»	»	»	2335.
Albert,		»	32	[1899],	2372.
Cremer,		»	»	»	2062.
Hahn,		»	31	[1898],	200.
Wróblewski,		»	»	»	3218.
»	Anzeiger d. Acad. d. Wiss. Krakau,				1899, 115.
»	Centralbl. f. Physiologie,				» 284.
Will,	Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen,				» 132.
Reynolds Green,	Ann. of Botany,		XI	[1897],	555.
»	»		XII	[1898],	491.
Martin und Chapman,	Proc. Physiolog. Soc.		11.	Juni 1898.	