

1 g Anthranil und 1.87 g »Benzoylanthranil«<sup>1)</sup> blieben auf kochendem Wasserbade unter Rückfluss mit je 20 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol 45 Minuten lang in Berührung; nach dem Erkalten wurden die Lösungen zunächst bei Gegenwart von je 10 ccm doppelt-normaler Natronlauge, dann nach dem Uebersäuern mit Essigsäure erschöpfend ausgeäthert.

Vom Anthranil wurden 0.9 g in reinem Zustande wiedergewonnen; Säuren — ob Anthranilsäure, ist fraglich — waren nur in winziger Menge nachweisbar.

Das Benzoylanthranil — zu 0.85 g unverändert — lieferte 1 g Benzoylanthranilsäure (Schmp. 177—178°).

In gleichartiger Weise wurden 1 g Anthranil und 1.25 g »Acetantranil« mit je 30 ccm Wasser 20 Minuten lang erwärmt und dabei 0.9 g Anthranil (nicht begleitet von Säuren) zurückgewonnen, während das »Acetantranil« 1.23 g reine, bei 185° schmelzende Acetantranilsäure ergab.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums

#### 610. C. Harries: Ueber Oxydation des $\beta$ -Oxypropionacetals.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. October vom Verfasser.)

In der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft am 26. October ist über eine Untersuchung des Hrn. Claisen<sup>2)</sup> referirt worden, welche die Darstellung des  $\beta$ -Oxyacroleins, bezw. des Malondialdehyds behandelt. Seit einiger Zeit beschäftige ich mich in gleicher Richtung, bin aber leider augenblicklich durch andere Arbeiten derart abgezogen, dass ich vorläufig an eine Durchführung meiner Untersuchung nicht denken kann. Ich sehe mich nun genöthigt, im Hinblick auf die erwähnte Publication, um mir für später das Recht der Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu sichern, die bisherigen Ergebnisse in nicht abgeschlossener Form zu veröffentlichen.

Ich habe gezeigt, dass Methylalkohol durch Ozon in Formaldehyd übergeführt wird<sup>3)</sup>; hiernach sollte das  $\beta$ -Oxypropionacetal von

<sup>1)</sup> Das bei der Gelegenheit ebullioskopisch in Aceton bestimmte Molekulargewicht entspricht der einfachen Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} N.CO C_6H_5 \\ \langle \rangle \\ CO \end{matrix}$

Ber. M 223. Gef. M 201, 209, 211.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 3664 ff. dieses Heftes.

Die Redaction.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1936 [1903].

Wohl<sup>1)</sup>, in gleicher Weise behandelt, das Halbacetal des Malondialdehyds ergeben:



Die Oxydation wurde in wässriger Lösung ausgeführt und ging überraschend glatt. Aus der wässrigen Flüssigkeit liess sich indessen das Halbacetal sehr schlecht durch Aussalzen abscheiden. Deshalb wurde im Vacuum vorsichtig eingedampft, und hierbei resultirte ein farbloser, dickflüssiger, bei längerem Stehen im Vacuumexsiccator glasartig erstarrender Syrup, der Fehling'sche Lösung bei mässigem Erwärmen reducirte und ein öliges Phenylhydrazon ergab. Dieser Syrup liess sich nicht ohne Zersetzung destilliren, er bestand augenscheinlich aus einem Gemisch mehrerer Substanzen, unter denen das gesuchte Halbacetal neben einem grossen Theil von freiem Dialdehyd sich befand. Um nun einen einheitlichen Körper, der sich destilliren liess, zu gewinnen, nahm man den Syrup in absolutem Alkohol auf und acetalisirte mit salzsaurem Formimidoäther nach Claisen. Aus dem Reactionsproduct konnte nachher durch fractionirte Destillation im Vacuum ein farbloses Liquidum abgeschieden werden, welches bei der Analyse nur Werthe ergab, die auf die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$  stimmen. Auch das nach der gleichen Methode dargestellte Methylacetal lieferte analoge Werthe. Die Acetale lassen sich verseifen, und man gewinnt dann einen mit Wasserdampf etwas flüchtigen Aldehyd, der einen dem des Succinaldehyds ganz ähnlichen, stechenden Geruch besitzt, Fehling'sche Lösung reducirt, aber nicht wie der Claisen'sche Aldehyd durch Eisenchlorid roth gefärbt wird. Ein festes Phenylhydrazon ist nur äusserst schwierig zu erhalten, dasselbe schmolz über 200°; für gewöhnlich erhält man ein leichtflüssiges Oel, vielleicht Phenylpyrazol. Es wäre nicht unmöglich, dass in dem von mir aufgefundenen Körper der wahre Malondialdehyd vorliegt, während das von Claisen aus Propargylaldehyd gewonnene Product die tautomere Oxymethylenverbindung darstellt.

Da aber die Existenz des wahren Malondialdehyds von mir noch nicht exact bewiesen ist und selbst eine so einfache Reaction wie die soeben beschriebene auch in anderer unvermutheter Richtung verlaufen könnte, möchte ich mir die endgültige Richtigstellung vorbehalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2761 [1900].