

alkoholischer Silbernitratlösung und auch bei der Einwirkung von Wasser und Bariumcarbonat gewonnen worden ist. Ihre Konstitution wurde erschlossen: 1. aus der großen Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Halogenderivate, 2. aus ihrer Oxydierbarkeit zu  $\omega$ -Oxybrenzschleimsäure (Schmp. 163°) und 3. aus der Oxydation des analogen Chlorderivats zu Dehydro-schleimsäure<sup>1)</sup>.

Die von Düll erhaltene und von Kiermayer<sup>2)</sup> dann näher untersuchte Substanz, die sich bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Inulin u. dergl. unter Druck bildet, wurde von den genannten Autoren für die  $\beta$ -Oxyverbindung angesehen und für die aus ihr erhältliche Oxybrenzschleimsäure der Schmp. 148° angegeben.

Die beiden Stoffe wurden deshalb zunächst für von einander verschieden gehalten, zumal das Phenylhydrazon aus der von Fenton und Gostling gewonnenen Verbindung flüssig zu sein schien. Später stellte sich jedoch heraus, daß dieses Phenylhydrazon krystallisierbar ist und in seinem Schmelzpunkt mit dem aus der Düllschen Substanz darstellbaren Derivat übereinstimmt. Tatsächlich schienen dann auch die beiden Oxy-methyl-furfurole in jeder Hinsicht mit einander übereinzustimmen mit alleiniger Ausnahme des Schmelzpunktes der entsprechenden Oxybrenzschleimsäuren. Aber auch dieser Unterschied besteht jetzt nicht mehr, da van Ekenstein und Blanksma<sup>3)</sup> nachgewiesen haben, daß die aus der Düllschen Verbindung dargestellte Säure nach sorgfältiger Reinigung erst bei 165° schmilzt, also mit der  $\omega$ -Verbindung identisch ist.

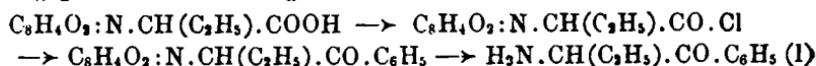
#### 447. Arnold Hildesheimer: Über einige Derivate der $\alpha$ -Amino-*n*-buttersäure.

(Eingegangen am 11. Oktober 1910.)

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

Auf Veranlassung des Hrn. Geh.-Rat Gabriel habe ich das Phthalylderivat der  $\alpha$ -Amino-*n*-buttersäure bereitet, um es nach zwei Richtungen hin zu untersuchen.

Erstens sollte diese Phthalylverbindung nach dem von Gabriel angegebenen Verfahren gemäß dem Schema:



<sup>1)</sup> Fenton, Robinson, Journ. Chem. Soc. **95**, 1338 [1909].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **19**, 216, 1003 [1895]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **43**, 2361 [1910].

in das noch unbekanntes  $\alpha$ -Amino-*n*-butyrophenon (I) übergeführt und letzteres mit seinem niedrigeren Homologen dem  $\alpha$ -Amino-propio-phenon,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , verglichen werden.

Zweitens wollte ich das Verhalten der  $\alpha$ -Phthalimido-buttersäure gegen Brom und Phosphor prüfen, um zu sehen, ob sie gleich ihrem niedrigeren Homologen, dem  $\alpha$ -Phthalyl-alanin, unter diesen Umständen Kohlensäure verliert und dabei ein mehrfach bromiertes Produkt liefert, in welchem dann die Stellung der Halogenatome zu ermitteln war.

Im Folgenden gebe ich eine kurze Übersicht über die erhaltenen Resultate, welche ausführlicher in meiner Dissertation (Berlin 1909) niedergelegt sind.

#### Das Ausgangsmaterial

$\alpha$ -Phthalimido-*n*-buttersäure,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , wurde aus dem zugehörigen Ester<sup>1)</sup>, den man in einer Ausbeute von ca. 70 % gewinnt und zur Reinigung zweckmäßig im Vakuum destilliert, durch Verseifung mit Schwefelsäure wie folgt bereitet:

Man erwärmt 5 g Ester mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln so lange auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt, d. h. etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden. Die dunkelbraune Lösung wird auf Eis gegossen, wobei die Säure als ein dickes Harz ausfällt. Sie wird in Äther aufgenommen, der ätherischen Schicht mit Natriumcarbonatlösung entzogen und aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt, ausgeäthert und der Ätherverdampft. Die zurückbleibende, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, bei 100° dünnflüssige Masse war anfangs, selbst nach der Destillation im Vakuum, nicht zur Krystallisation zu bringen (Ausbeute ca. 50 % der Theorie). Ein Versuch, durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen reiner  $\alpha$ -Amino-buttersäure und Phthalsäureanhydrid krystallinische Phthalimido-buttersäure zu erhalten, blieb ebenfalls resultatlos, und es sind daher fast sämtliche folgenden Versuche mit dieser harzigen Säure durchgeführt worden. Erst gegen Ende meiner Arbeit erstarrte eine Probe und konnte zum Anregen benutzt werden. Nach dem Umkrystallisieren aus geringen Mengen Benzol stellte die Säure nun ein körniges Produkt vom Schmp. 94—95° dar.

#### I. $\alpha$ -Amino-butyrophenon, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

*Chlorierung der Säure.* 10 g Phthalimido-buttersäure werden im Fraktionierkolben mit 9 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid versetzt. Die Masse erwärmt sich von selbst, wird dünnflüssig, und es

<sup>1)</sup> S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 33, 994 [1900].

entweicht Salzsäure in Strömen. Ist die erste Reaktion beendet, so erwärmt man das Ganze noch  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade, destilliert das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum bei  $50^\circ$  ab und verwandelt das zurückbleibende flüssige Phthalimido-buttersäurechlorid,  $C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).CO.Cl$ , in Phthalimido-butyrophenon,  $C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).CO.C_6H_5$ , wie folgt.

10 g Säurechlorid werden in 25 ccm Benzol aufgenommen und mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Flüssigkeit, die sich tiefbraun färbt, läßt reichlich Salzsäure entweichen. Ist die erste Reaktion vorüber, so erwärmt man noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem völligen Erkalten wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt und das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgeblasen, wobei ein dickes, dunkelbraun gefärbtes Harz verbleibt. Durch Anreiben mit kaltem, gewöhnlichem Alkohol wird es krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus sehr wenig 90-proz. Alkohol erscheint das  $\alpha$ -Phthalimido-butyrophenon in gelben, sechsseitigen Platten vom Schmp.  $115^\circ$ . Ausbeute 67 %. Aus viel Ligroin unter Zusatz von Tierkohle erscheint es rein weiß vom Schmp.  $118^\circ$ .

0.1522 g Sbst.: 0.4096 g  $CO_2$ , 0.0752 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{13}O_2N$ . Ber. C 73.72, H 5.12.

Gef. » 73.40, » 5.53.

Die *hydrolytische Abspaltung der Phthalsäure* aus dem Phthalimido-butyrophenon wird in der mehrfach beschriebenen Weise<sup>1)</sup> bewerkstelligt.

Die dabei schließlich erhaltene salzsaure Lösung wird durch Eis gekühlt, von der Phthalsäure abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei neben geringen Mengen Phthalsäure das salzsaure  $\alpha$ -Amino-butyrophenon,  $NH_2.CH(C_2H_5).CO.C_6H_5 + HCl$ , als weiße Masse zurückbleibt. Nach dem Umkrystallisieren aus der 2—3-fachen Menge absoluten Alkohols bildet der Körper zu Drusen vereinigte Stäbchen, die bei etwa  $170^\circ$  sintern und bei  $178^\circ$  zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute etwa 50 %. Aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich mit absolutem Äther noch ein ziemlich erheblicher Teil weniger reinen Materials ausfällen.

0.1457 g Sbst.: 0.1129 g AgCl.

$C_{10}H_{14}ONCl$ . Ber. Cl 17.80. Gef. Cl 18.04.

Die Base liefert ein in Wasser schwer lösliches Pikrat, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, über  $160^\circ$  sintert und bei  $174^\circ$  schmilzt.

Das sternförmig krystallisierende Chloroplatinat,  $(C_{10}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$ , schmilzt unter Aufschäumen und Zersetzung zwischen  $190^\circ$  und  $200^\circ$ .

<sup>1)</sup> s. S. Gabriel, diese Berichte 41, 243 und 517 (Fußnote) [1908].

0.3831 g Sbst.: 0.1017 g Pt.

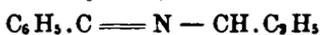
$C_{20}H_{28}O_2N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 26.49. Gef. Pt 26.55.

*Verhalten des Amino-butyrophenons.*

a) *Kondensation zu einem Dihydropyrazin und dessen Aufspaltung.*

In einem Kölbchen von etwa 100 ccm löst man 5 g Amino-butyrophenon-Chlorhydrat in 20 ccm abgekochtem Wasser auf, versetzt mit etwas mehr als 1 Molekül Ammoniak, füllt das Gefäß fast bis an den Rand mit abgekochtem Wasser, verkorkt gut und läßt über Nacht stehen. Der Zusatz von Ammoniak verwandelt die Flüssigkeit sofort in eine weiße Milch, die aber sehr bald anfängt, sich gelb zu färben, und über Nacht zu einer gelben Masse erstarrt.

Das Produkt wird, um es vor Oxydation zu schützen, schnell abgeseugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet. Zur Umwandlung in das Chlorhydrat wird es mit 5 ccm verdünnter Salzsäure übergossen, wodurch sich ein tiefrotes Harz bildet, das beim Reiben und ganz gelinden Erwärmen krystallinisch erstarrt. Nach schnellem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton wird es in der etwa zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung bis zu einer beginnenden Trübung mit wärmern absoluten Äther versetzt. Beim Erkalten in Eis scheidet sich ein Chlorhydrat in Form roter Krystallkörner ab, die bei 167—168° unter Schäumen schmelzen. Es ist das 2.5-Dihydro-2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-pyrazin-Chlorhydrat,



0.188 g Sbst.: 0.0816 g AgCl.

$C_{20}H_{28}N_2Cl$ . Ber. Cl 10.85. Gef. Cl 10.73.

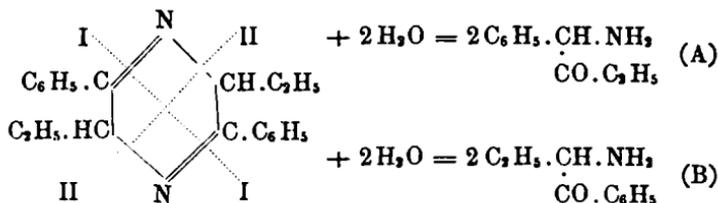
*Oxydation der Hydrobase.*

Die leichte Oxydierbarkeit der Dihydrobase und ihres salzsauren Salzes beruht auf der Neigung unter Wasserstoffverlust in ein Pyrazin überzugehen. Schon beim Aufbewahren der Base oder ihres salzsauren Salzes an der Luft tritt langsam unter Oxydation zum Pyrazin Entfärbung ein. Momentan erfolgt diese bei der Anwendung oxydierender Agenzien. Man verfährt folgendermaßen: Das rote Chlorhydrat wird in wenig Eisessig gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, wodurch ihre Farbe in ein helles Gelb umschlägt. Aus dieser Lösung fällt durch Wasser eine Base aus, die, aus wenig absoluten Alkohol umkrystallisiert, in teils länglichen, teils breiten, schief abgeschnittenen Plättchen vom

Schmp. 143—144° erscheint und aus dem bereits von Collet<sup>1)</sup> dargestellten 2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-pyrazin besteht; er gibt als Schmp. 140° an.

#### Hydrolyse der Dihydrobase.

2 g Diäthyl-diphenyl-dihydropyrazin-Chlorhydrat werden im Kölbchen mit Steigrohr in 20 ccm konzentrierter Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, während zum Schutze vor Oxydation ein Strom von Kohlensäure durch die dunkelrote Flüssigkeit streicht, die sich dabei allmählich hellgelb färbt. Die Salzsäure wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt, wodurch das etwagebildete Diäthyldiphenylpyrazin ausfällt. Nach dem Abfiltrieren wird abermals im Vakuum bei 50° eingedampft und die halbfeste Masse durch Lösen in wenig absoluten Alkohol mit Zusatz von warmem Äther in eine weiße Krystallmasse verwandelt. So gereinigt, färbt sich der Körper oberhalb 130° und schmilzt bei 150° zu einer roten Flüssigkeit. Dieser Schmelzpunkt ändert sich auch nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und rauchender Salzsäure nur wenig. Da nun das Chlorhydrat des ursprünglichen Aminoketons (B), wie oben erwähnt, einen Schmelzpunkt von 178° zeigt, so vermutete ich, daß sich meine Dihydrobase analog der von Gabriel<sup>2)</sup> aus dem Amino-propiofenon dargestellten, im Sinne einer Linie II zu einem isomeren Aminoketon (A) aufgespalten hätte:



Dem widersprachen aber die Mischproben beider Körper, welche zwischen 150° und 178° schmolzen. Da nun andererseits bei allen Versuchen das aufgespaltene Chlorhydrat stets einen Schmelzpunkt von 150° zeigte, von einer zufälligen Verunreinigung also kaum die Rede sein kann, so bleibt die Vermutung übrig, daß zwar der Hauptanteil des Körpers im Sinne der Linie I gespalten wird, geringe Mengen aber sich nach Linie II hydrolysieren. Hierfür spricht auch die Beobachtung Gabriels, daß bei dem entsprechenden Diphenyl-dimethyl-dihydropyrazin (l. c.) beide Spaltungen gleichzeitig erfolgen, allerdings hauptsächlich die im Sinne II.

<sup>1)</sup> Beilstein IV, 1045.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 1151 [1908].



jetzt, wie Gabriel <sup>1)</sup> bei der entsprechenden Bromierung des Phthalylalanins angibt, das überschüssige Brom mit Wasser weg, so zersetzt sich das entstandene Produkt sofort unter Bildung von Phthalimid. Das Reaktionsprodukt wird daher zur Bindung des Überschusses an Brom unter Eiskühlung mit wäßriger schwefliger Säure durchgeschüttelt, die halbfeste Masse auf Ton getrocknet und mit wenig absolutem Alkohol gedeckt, wodurch sie krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol erscheint der Körper in gut ausgebildeten Oktaedern vom Schmp. 147°; Ausbeute 3 g. Er ist ein Phthalimido-dibrom-propan und zwar, wie aus dem Späteren ersichtlich, von folgender Konstitution:



0.2016 g Sbst.: 0.2785 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O. — 0.1434 g Sbst.: 4.9 ccm N (16°, 774 mm). — 0.2053 g Sbst.: 0.2212 g AgBr.

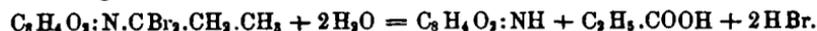
C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N. Ber. C 38.04, H 2.59, N 4.03, Br 46.10.  
Gef. » 37.68, » 3.01, » 4.04, » 45.85.

#### *Spaltung des Bromkörpers.*

Wie bereits oben erwähnt, wird er durch Kochen mit Wasser unter Bildung von Phthalimid zersetzt. Um den Verlauf der Spaltung zu studieren, habe ich ihn am Rückflußkühler mit der 30-fachen Menge Wassers so lange gekocht, bis er sich vollkommen auflöste (ca. 1 Stunde). Beim Erkalten schied sich Phthalimid ab, von dem abfiltriert wurde. Nach allen Analogien tritt diese Abspaltung von Phthalimid nur dann ein, wenn das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, an welchem die Spaltung vor sich gegangen ist, mit mindestens einem Bromatom besetzt ist. Es sind also folgende drei Formeln zu berücksichtigen:



Daß eine Verbindung der Formel I nicht vorliegen konnte, ergab sich aus Folgendem: Die Spaltung eines solchen Körpers müßte nach folgender Gleichung verlaufen:

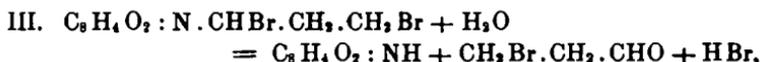
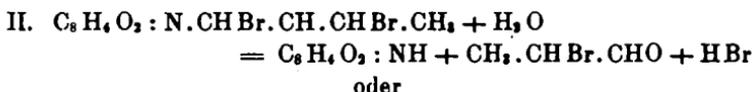


Es hätte also in der entstandenen Lösung erstens Propionsäure und zweitens zwei Moleküle Bromwasserstoff vorhanden sein müssen. Beides traf nicht zu. Die Lösung zeigte vielmehr deutlich die Reaktion eines Aldehyds (Reduktion von Fehlingscher Lösung, Abscheidung eines Silber spiegels), und die Bestimmung der Bromwasserstoffsäure ergab die Anwesenheit von nur einem Molekül Bromwasserstoff.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 247 [1908].

Ca. 1.5 g. Bromkörper ergaben 0.38 g Bromwasserstoffsäure. Ber. 0.35 g (für ein Bromatom).

Formel I war also ausgeschlossen. Die Spaltung konnte mithin, je nachdem Formel II oder III zutraf, noch nach einer der beiden Gleichungen erfolgt sein:



d. h. es mußte eine Lösung von  $\alpha$ -Brom-propionaldehyd oder von  $\beta$ -Brom-propionaldehyd vorliegen.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich den Aldehyd zunächst von der Bromwasserstoffsäure getrennt. Zu diesem Zwecke destillierte ich die Lösung (da der Aldehyd mit Wasserdämpfen leicht flüchtig war) so lange ab, wie die wäßrige Lösung des Aldehyds frei von Bromionen übergang, was durch Fehlingsche Lösung bzw. Silbernitrat leicht nachweisbar war. Beganu die Bromwasserstoffsäure bereits überzugehen, während gleichzeitig noch Teile des Aldehyds destillierten, so mußte der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt werden. Das bromwasserstofffreie Destillat zeigte am Kupferdraht noch deutlich Bromreaktion, ein Beweis, daß eine flüchtige organische Bromverbindung vorlag.

Das Destillat wurde nunmehr zur Eliminierung auch des zweiten Bromatoms mit Natriumacetat versetzt und von neuem destilliert, wobei es vollkommen bromfrei übergang. Folgende Überlegung veranlaßte mich, auch diese Hydrolyse des zweiten Bromatoms vorzunehmen. In der nunmehr bromfreien Flüssigkeit war entweder  $\alpha$ -Oxy-propionaldehyd  $CH_2.CH(OH).CHO$  oder  $\beta$ -Oxy-propionaldehyd  $CH_2(OH).CH_2.CHO$  zu erwarten. Diese beiden müßten mit Phenylhydrazin zu unterscheiden sein. Während nämlich der letztgenannte das  $\beta$ -Oxypropionaldehyd-phenylhydrazon liefern sollte, würde ersterer nach Art aller  $\alpha$ -Oxyaldehyde ein Osazon liefern, und zwar das Brenztraubensäureosazon vom Schmp. 145°. Beide Vermutungen bestätigten sich nicht; trotzdem läßt sich die Einwirkung des Phenylhydrazins zur Aufklärung über die Konstitution des Körpers verwerten.

Das vollkommen bromfreie Destillat wurde mit 3 Mol. Phenylhydrazin<sup>1)</sup> (ber. auf angewandten Dibromkörper) versetzt, wodurch es sich bald milchig trübte; nach etwa  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen ward im Vakuum bei 50° abdestilliert. Die zurückgebliebenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 36 [1898].

gelben Krystalle wurden mit Äther aus dem Kolben herausgelöst und nach freiwilligem Verdampfen des Äthers aus Benzol umkrystallisiert. Der Körper erschien in durchsichtigen, vierseitigen Säulen, die an der Luft verwittern und dann bei  $103^{\circ}$  schmelzen. Er ist identisch mit dem von Pinkus<sup>1)</sup> dargestellten Acetol-phenylhydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{OH})$ .

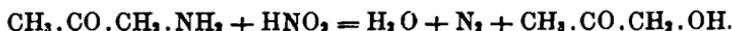
0.1626 g Sbst.: 0.3918 g  $\text{CO}_2$ , 0.1073 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9 \text{H}_{13} \text{ON}_2$ . Ber. C 65.85, H 7.32.

Gef. » 65.72, » 7.38.

#### *Eine Darstellung des Acetols.*

Zum Nachweise der Identität des eben beschriebenen Hydrazons mit dem von Pinkus dargestellten Acetol-phenylhydrazon bereitete ich eine Lösung von Acetol nach einem neuen Verfahren: 2.5 g Aminoaceton-chlorhydrat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 2.3 g Kaliumnitrit versetzt. Man durfte annehmen, daß aus dem Amin der entsprechende Alkohol, d. h. aus dem Aminoaceton das Acetol entstehen würde nach der Gleichung:



Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade angewärmt. Bei  $45^{\circ}$  ist die stärkste Stickstoffentwicklung wahrzunehmen. Hat sie nachgelassen, so wird die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt und nun die Lösung so lange destilliert, wie das Destillat Fehlingsche Lösung reduziert. Die Flüssigkeit, die hierbei noch gelb übergeht, wird durch eine zweite Destillation vollkommen farblos. Das Destillat wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, mit Phenylhydrazin versetzt und nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen ebenso behandelt, wie es weiter oben geschehen ist. Dabei ergab sich dasselbe Hydrazon vom Schmp.  $103^{\circ}$ .

Die Identität obiger beider Körper spricht dafür, daß die durch Hydrolyse des Bromkörpers gewonnene Lösung des Aldehyds ursprünglich den  $\alpha$ -Oxy-propionaldehyd enthält. Denn der  $\beta$ -Oxypropionaldehyd,  $\text{CH}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ , den Nef<sup>2)</sup> und Wohl<sup>3)</sup> dargestellt haben, ist zwar unbeständig, aber keiner der beiden Autoren erwähnt, daß bei seiner Zersetzung Acetol entsteht. Andererseits hat bereits Nef<sup>4)</sup> darauf hingewiesen, daß  $\alpha$ -Oxy-propionaldehyd mit großer Leichtigkeit in Acetol übergeht, so daß die Bildung des Acetol-phenylhydrazons statt des  $\alpha$ -Oxypropionaldehyd-phenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 36 [1898].

<sup>2)</sup> Ann d. Chem. 335, 219.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 41, 3604 [1908].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 335, 247.

hydrazons nicht verwunderlich war. Daß aber in meiner Lösung ursprünglich der Oxy-propionaldehyd und nicht von Anfang an das Acetol vorgelegen hat, erhellt aus Folgendem:

Wäre das Acetol das direkte Produkt der Hydrolyse des Bromkörpers, so müßte man diesem die Konstitution  $C_3H_4O_2:N.CH_2.CBr_2.CH_3$  zuschreiben. Dies ist aber nach der beobachteten Aufspaltung höchst unwahrscheinlich. Denn eine solche Bromverbindung hätte nach allen Analogien bei der Hydrolyse mit Wasser Phthalimido-aceton und 2 Moleküle, nicht bloß 1 Molekül Bromwasserstoff ergeben.

Dem ursprünglichen Bromkörper ist daher mit größter Wahrscheinlichkeit die Formel des Phthalimido- $\alpha,\beta$ -dibrom-propans  $C_3H_4O_2:N.CHBr.CHBr.CH_3$  zuzuschreiben.

#### Oxydation des Oxy-propionaldehyds.

Wie oben bereits erwähnt, ergab die Lösung des  $\alpha$ -Oxy-propionaldehyds mit Phenylhydrazin das Hydrazon des Acetols. Es war daher zu untersuchen, ob diese Umlagerung, die, wie schon mehrfach erwähnt, bei dem freien Aldehyd mit größter Leichtigkeit vor sich geht, auch in einer so verdünnten Lösung freiwillig oder erst unter der Einwirkung des Phenylhydrazins erfolgt. Man sollte meinen, daß diese Frage durch die Oxydation der ursprünglichen wäßrigen Lösung mit Silberoxyd zu entscheiden wäre; denn wenn in der Lösung noch  $\alpha$ -Oxy-propionaldehyd vorlag, so könnte dieser bei der Oxydation in die entsprechende Oxysäure  $CH_3.CH(OH).COOH$ , d. h. in Milchsäure, übergehen; war dagegen bereits Acetol vorhanden, so müßten bei der Oxydation Essigsäure und Ameisensäure resultieren. Leider ist die Frage auf diesem Wege nicht mit Sicherheit zu entscheiden, denn, wie Nef<sup>1)</sup> konstatiert hat, wird auch die Milchsäure bei der Oxydation mit Silberoxyd gespalten.

In der Tat habe ich denn auch beim andauernden Kochen der fraglichen Bildung von Silberoxyd einerseits metallisches Silber, d. i. das Zersetzungsprodukt des Silberformiats, andererseits Silberacetat erhalten.

Zu demselben Ergebnis führte die gleiche Behandlung einer Lösung des Acetols, die nach dem oben beschriebenen Verfahren aus Aminoaceton bereitet worden war.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 335, 276.