

0.1182 g Sbst.: 0.2820 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1944 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 742 mm). — 0.1882 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 742 mm). — 0.1730 g Sbst.: 8.8 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₄H₁₂O₄N. Ber. C 64.86, H 5.02, N 5.41.

Gef. » 65.07, » 5.32, » 5.29. 5.49, 5.66.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure entstand saures Amino-benzoylacetone. Spaltung schwierig.

Phenylhydrazin führte in Eisessiglösung in

Succinimino-benzoylacetone-pyrazol, C₂₀H₁₇O₂N₂, über, für das zwei Formeln in Betracht kommen. Schöne, glasglänzende Krystalle aus Alkohol, Schmp. 193°. Keine Eisenchloridreaktion, unlöslich in Natronlauge.

0.1475 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 752 mm).

C₂₀H₁₇O₂N₂. Ber. C 72.51, H 5.13, N 12.66.

Gef. » 72.06, » 5.28, » 12.75.

462. C. Harries und Friedrich Düvel: Über Carboxäthylamino-acetaldehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 30. November 1914).

Bisher sind die Versuche, zum freien Amino-acetaldehyd zu gelangen, nicht von Erfolg begleitet gewesen. Auch das Benzoyl-acetalamin läßt sich zwar mit Chlorwasserstoffsäure in das Hydrochlorid des Hippuraldehyds verwandeln, der freie Benzoylamino-aldehyd konnte bisher aber daraus nicht isoliert werden¹⁾.

In früheren Untersuchungen ist gezeigt worden, daß durch Ozon Allylamin-chlorhydrat zum Chlorhydrat des Amino-acetaldehyds oxidiert werden kann²⁾. Wir versuchten nun das Urethan des Allylamins zu ozonieren und konnten zeigen, daß das Carboxäthyl-allylamin auf diesem Wege in den Carboxäthylamino-acetaldehyd überführbar ist,

$C_7H_5O.OC.NH.CH_2.CH:CH_2 \rightarrow C_7H_5O.OC.NH.CH_2.CHO + CH_2O$, während es nicht gelang, den Carboxymethylamino-aldehyd zu gewinnen. Hierbei beobachteten wir unter den Spaltungsprodukten

¹⁾ E. Fischer, B. 26, 92 [1893]; 27, 165 [1894].

²⁾ Harries u. Reichard, B. 37, 612 [1904]; Harries u. Petersen, B. 43, 634, 1758 [1910].

Methyl-urethan. Es scheint dieser Vorgang in Analogie mit einem Zersetzungsprozeß des Hippuraldehyds zu stehen, bei dem nach E. Fischer¹⁾ Benzamid auftritt.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Allyl-urethan wurde nach der Vorschrift von Manuelli und Commanducci²⁾ erhalten. Es bildet ein langsam in großen Krystallen erstarrendes Dibromid.

Je 20 g des Urethans wurden in 200 g Eisessig mit gewaschenem Ozon (8—10%) ca. 15 Stunden lang behandelt. Zur Zersetzung des gebildeten Ozonids wurde die Lösung während einer Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, darauf der Eisessig im Vakuum (Heizbad 25°) vollständig abdestilliert. Es hinterblieb ein dickes, gelbliches, klares Öl, im Destillat wurden Formaldehyd und Ameisensäure nachgewiesen. Der Rückstand ließ sich direkt bei hohem Vakuum übersieden. Man erhielt 2 Fraktionen:

Fraktion I. Sdp. 79— 81° 0.5 mm Druck (2.5 g)
» II. » 90—140° » • (10 »)
Rückstand (5 »).

Von der ersten Fraktion wurden mehrere Portionen bereitet und vereint durch Destillation gereinigt. Der von 79—80° unter 0.5 mm Druck siedende Anteil war vollkommen farblos, von glycerinartiger Konsistenz und starkem Reduktionsvermögen für Fehlingsche Flüssigkeit und ammoniakalische Silberlösung. In organischen Lösungsmitteln wird er leicht, von Wasser schwer aufgenommen. Nach Siedepunkt und physikalischen Eigenschaften liegt der monomere Aldehyd vor. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0.1539 g Sbst.: 0.2566 g CO₂, 0.0976 g H₂O. — 0.1973 g Sbst.: 18.4 ccm N (21.5°, 762 mm).

C₃H₅O₃N. Ber. C 45.80, H 6.87, N 10.69.

Gef. » 45.47, » 7.04, » 10.61.

$D_{40}^{21.5^{\circ}} = 1.1484$, $n_D^{21.5^{\circ}} = 1.44221$, $n_a = 1.43970$, $n_{\beta} = 1.44866$. $n_{\gamma} = 1.45371$.

Molekularrefraktion und Dispersion³⁾:

M-R _d	Ber. 30.44.	Gef. 30.21.
M _γ —M _α	• 0.83.	» 0.83.
M _β —M _α	» 0.53.	» 0.53.

¹⁾ loc. cit. ²⁾ G. 29, 136 [1899].

³⁾ Nach Landolt-Börnstein, IV. Aufl., Tab. 224. Setzt man die älteren Brühlischen Werte ein (ebenda Tab. 224a), so erhält man:

M-R_d Ber. 30.33. Gef. 30.21.

M_γ—M_α Ber. 0.80. Gef. 0.83.

In beiden Fällen ist die Übereinstimmung sehr gut.

Von dem Aldehyd ließ sich bisher kein krystallisierendes Oxim, Semicarbazon noch Phenylhydrazon gewinnen.

Indessen scheidet er auf Zusatz von essigsauerm *p*-Nitrophenylhydrazin langsam ein festes, gelbbraunes Hydrazon aus, welches zweimal aus Alkohol umkrystallisiert undeutliche Aggregate bildet, die noch nicht bei 270° schmelzen.

0.1847 g Sbst.: 0.2441 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1332 g Sbst.: 24.6 ccm N (17.5°, 753 mm).

C₁₁H₁₄O₄N₄. Ber. C 49.6, H 5.3, N 21.05.
Gef. » 49.42, » 5.49, » 21.04.

Die zweite Fraktion, die teilweise krystallinisch erstarrte, enthielt augenscheinlich ein Polymerisationsprodukt dieses Körpers noch aldehydischer Natur, wie sein Reduktionsvermögen anzeigte. Da der eine von uns dem Ruf ins Feld folgen mußte, ist die Fortführung der Untersuchung vorläufig unterbrochen worden. Möglicherweise wird die Polymerisation herabgesetzt, wenn man vor der Destillation die Säureanteile durch geeignete Neutralisationsmittel entfernt.

463. A. Wohl und Fr. Momber: Über *d*- und *l*-Glycerinaldehyd.

[Mittteilung aus d. Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1914.)

Die bekannten Verfahren zum Abbau der Zuckerarten haben für den Übergang der C₄-Reihe zur C₃-Reihe versagt¹⁾. Da aber die racemische Form des Glycerinaldehyds vom Acrolein aus zugänglich ist²⁾, so bot sich der Weg, durch Trennung der racemischen Triose in die aktiven Formen, die Lücke in der Reihe der optisch aktiven Zucker auszufüllen. Versuche, »das Glycerinacetal mittels eines optisch-aktiven Säurechlorids oder Säureanhydrids zu esterifizieren, die Ester durch Krystallisation zu trennen und so zum *d*- oder *l*-Glycerinaldehyd zu gelangen«³⁾, sind dann auch nach der Entdeckung des racemischen Glycerinaldehyds angestellt, seither gelegentlich wieder aufgenommen

¹⁾ Vergl. B. 32, 3669 [1899]; 34, 1365 [1901].

²⁾ B. 31, 1796, 2395 [1898].

³⁾ B. 31, 2395 [1898].