

stellen, da dann die Trennung vom Baryumsulfat viel leichter durchzuführen ist, als jene vom Natriumsulfat.

Die Lösung der Base fällt aus Silbernitrat in der Kälte und aus Kupfersulfat in der Wärme die Oxyde, aus Eisenchlorid und Uranacetat die Hydroxyde, Fehling'sche Lösung wird beim Kochen langsam reducirt, mit Zinnchlorid entsteht jedoch Schwefelzinn. Mit Platinchlorid giebt die Base ein Doppelsalz, das in der Hitze schnell, in der Kälte langsamer reducirt wird. Die zuverlässigste Reaction ist jedoch die Bildung des Quecksilberdoppelsalzes mit Mercurichlorid, und da dasselbe unter theilweiser Reduction entsteht, so wird der weisse Niederschlag durch Ammoniak schwarz gefärbt.

Wahrscheinlich hat man es hier mit einer Substanz zu thun, in deren Molekül man allen Grund hat, die Bindung der OH-Gruppe an Schwefel anzunehmen. Ein Analogon ist im Trimethylsulfinhydroxyd von Cahours¹⁾ bekannt. Dasselbe zeichnet sich, wie die beschriebene Verbindung, durch stark alkalische Reaction aus und zeigt gleich dieser ein ähnliches Verhalten wie Kalihydrat. Doch grösser schien mir die Analogie mit dem Hydroxylamin zu sein, das ebenfalls basisch reagirt, Metalldoppelsalze unter Reduction bildet, und dessen Zusammensetzung mit der allerdings von mir nur vorläufig in Betracht gezogenen Formel dieser Base einige Aehnlichkeit besitzt.

Diese vorläufige Mittheilung möge mir das Recht geben, die Base, ihre Salze und Doppelsalze, sowie die Reactionen zu studiren. Auch soll das Verhalten von Wasserstoffsperoxyd zu Polythionaten den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Diese Arbeit, sowie die weiteren Untersuchungen, wurden auf Veranlassung Prof. Ed. Lippmann's begonnen, dem ich nicht nur die Anregung, sondern auch rath- und thatkräftigste Unterstützung während der Ausführung verdanke.

509. A. Wohl und C. Neuberg: Zur Kenntniss des Glycerinaldehyds.

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

(Eingeg. am 1. Nov.; vorgetr. in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Vor etwa zwei Jahren hat der Eine von uns²⁾ über die Synthese des γ -Glycerinaldehydes durch Oxydation des Acroleinacetals und Spaltung des so erhaltenen Glycerinaldehydacetals kurz berichtet. Damit war der Aldehydzucker der Dreikohlenstoffreihe nicht nur zum ersten Male mit Sicherheit nachgewiesen³⁾, sondern auch als racemische

¹⁾ Ann. d. Chem. 135, 355. ²⁾ A. Wohl, diese Berichte 31, 1796 u. 2394.

³⁾ Vgl. die diesbez. Darlegungen weiter unten.

Verbindung in reinem Zustande leicht zugänglich gemacht. Der kry-
stallisirte Zucker erwies sich bei der kryoskopischen Untersuchung
als bimolekular; in wässriger Lösung ging derselbe langsam in der
Kälte, schnell in der Wärme in die monomolekulare Form über.

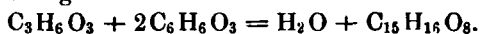
Später fanden Fenton und Jackson¹⁾ für den krystallisirten
Glykolaldehyd und Bertrand²⁾ für das Dioxyaceton ebenfalls bi-
molekulare Zusammensetzung. Für die höheren Zuckerarten, von den
Tetrosen an, sind Beobachtungen nach dieser Richtung hin niemals
gemacht worden. Das Zusammentreten zu Doppelmolekeln erscheint
demnach als allgemeine Eigenschaft der niederen Zucker.

Die nähere Untersuchung des Glycerinaldehyds, über die wir im
Folgenden berichten, hat gezeigt, dass auch in einigen anderen Punkten
das Verhalten dieser Verbindung verschieden ist von dem Befund bei
den höheren Gliedern der Zuckergruppe.

Während bei diesen durch Alkohol und Salzsäure aus den primär
gebildeten Acetalen leicht ätherartige Verbindungen, die Alkylglucoside
Fischer's, entstehen, verhält sich der Glycerinaldehyd — für den
Glykolaldehyd ist dieses schon von Fischer und Giebe³⁾ gefunden
worden — mehr wie ein einfacher Aldehyd und liefert nur ein Acetal.

Ein gleiches normales Aldehydverhalten zeigt der Glycerinaldehyd
auch bei der Reaction mit fuchsinschwefliger Säure⁴⁾ und ferner mit
Phloroglucin, demgegenüber er sich wie der Form- und Acetaldehyd
verhält⁵⁾.

Bei Gegenwart einer Spur eines Condensationsmittels — Schwefel-
säure, Salzsäure oder Chlorzinklösung — entsteht fast augenblicklich
bei 60–80° und langsam in der Kälte eine krystallinische Substanz,
unabhängig vom Mengenverhältniss der vorhandenen Componenten, aus
einem Molekül Glycerinaldehyd und zwei Molekülen Phloroglucin
nach der Gleichung:



Da die Bildung dieser Verbindung noch mit wenigen Tropfen
einer 1/4-procentigen Glycerinaldehydlösung erfolgt, so kann sie zur
Erkennung und Abscheidung dienen und gestattet zugleich eine Unter-
scheidung vom isomeren Dioxyaceton, das unter gleichen Bedingungen
kein ähnliches Condensationsproduct liefert.

Dass die niederen Zucker den Aldehydcharakter schärfer hervor-
treten lassen und sich zu Doppelmolekeln vereinigen, die höheren nicht,
erscheint leicht verständlich durch folgende Erwägung.

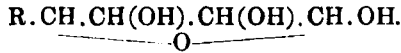
1) Journ. Chem. Soc. 71, 376. 2) Compt. rend. de l'Acad. 129, 341.

3) Diese Berichte 30, 3053.

4) Auch bei Gegenwart von überschüssiger schwefliger Säure; ebenso ver-
hält sich Phenylglycerinaldehyd (E. Fischer) und Glykolaldehyd (Fenton).

5) Vgl. dagegen bez. der höheren Zucker E. Fischer u. Jennings, diese
Ber. 27, 1355, Counciler, diese Berichte 28, 27.

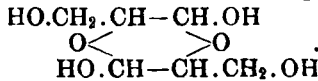
Es ist bekannt, dass Säuren wie Aldehyde, die Hydroxylgruppen enthalten, das Bestreben zeigen, durch Lactonbildung in eine stabilere Form überzugehen, insbesondere in die begünstigte Form der γ -Lactone z. B.:



Ziemlich sicher ist, dass eine solche Configuration in den Alkylglucosiden¹⁾ E. Fischer's, sehr wahrscheinlich, dass sie im Rohrzucker²⁾ vorliegt.

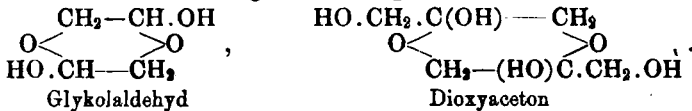
Solche Lactone stellen innere Halbacetale dar, d. h. Verbindungen, in denen die Aldehydgruppe intramolekular in eine Hydroxylgruppe eingegriffen hat.

Entsprechend der Erfahrung, dass eine Lactonbildung solcher Art besonders in der γ -Stellung bevorzugt ist, wird ein mehr oder minder vollständiger Uebergang in diese Form nur bei den höheren Zuckerarten möglich sein, nicht aber beim Glycerinaldehyd und den übrigen niederen Zuckern. Wohl aber ist hier durch Zusammentritt zweier Moleküle die Entstehung eines stabilen Gebildes ähnlicher Art, also eines Halbacetals, denkbar, entsprechend der Formel:



Von einer solchen Verbindung ist zu erwarten, dass sie, wie oben angegeben, in wässriger Lösung langsam in der Kälte, schnell in der Wärme zur monomolekularen Form verseift wird, geht doch auch ein längst bekanntes Halbacetal, das Chloralalkoholat, in Berührung mit Wasser allmählich in das Hydrat über³⁾.

Auf Grund der analogen Beobachtungen von Fenton und Jackson am Glykolaldehyd und von Bertrand am Dioxyaceton kommen diesen Verbindungen dann folgende Formeln zu:



Auf die Bimolekularität dieser Verbindungen im festen Zustande gründet sich die Annahme, dass auch beim Glycerinaldehyd der Eingriff der Aldehydgruppe analog, d. h. in die α -ständige Hydroxylgruppe erfolgt ist.

In wässriger Lösung zeigt der Glycerinaldehyd im Uebrigen die bekannten Eigenschaften der anderen Zucker. Durch Brom wird derselbe zur zugehörigen Säure oxydirt, mit Hydrazinen vereinigt er sich zu Hydrazonen und Osazonen.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 2400.

²⁾ A. Wohl, diese Berichte 23, 2084; E. Fischer, diese Berichte 26, 2405.

³⁾ Diese Berichte 28, R. 1013.

Das Oxim wurde nicht krystallisirt erhalten, aber die nach dem Trocknen in vacuo über Phosphorpentoxyd resultirende Substanz von Glycerinconsistenz gab bei der Analyse befriedigende Zahlen. Ausgezeichnet ist diese Verbindung vor den Oximen der übrigen Oxyaldehyde durch die Leichtigkeit, mit der sie Blausäure verliert. Es gelingt deshalb einfach durch Erhitzen mit Alkali, einen Abbau des Glycerinaldehyds zum Glykolaldehyd auszuführen, und diesen, wenn auch in bescheidener Ausbeute, in Form seines Phenylosazons und leichter in der seines *p*-Nitrophenylosazons zu isoliren; diese letzte Verbindung stellt ein äusserst charakteristisches Derivat des Glykolaldehyds dar.

Da der eine von uns mit Hülfe der Oxime den Abbau des Traubenzuckers bis zur Tetrose durchgeföhrt¹⁾ und kürzlich Fenton²⁾ unter Benutzung des gleichen Verfahrens den Glykolaldehyd zum Formaldehyd abgebaut hat, so fehlt für den vollständigen Abbau des Traubenzuckers nunmehr nur noch der Uebergang von einer Tetrose zum Glycerinaldehyd.

Von besonderem Interesse erschien es, mit Hülfe der Phloroglucinprobe auf Glycerinaldehyd die Oxydation des Glycerins und die Acrosenbildung aus reinem Glycerinaldehyd zu verfolgen. E. Fischer und Tafel³⁾ haben gezeigt, dass die nach verschiedenen Oxydationsmethoden erhaltene Glycerose im Wesentlichen aus Dioxyaceton⁴⁾ besteht. Sie vermuthen, dass daneben etwas Glycerinaldehyd entstanden sei, es gelang aber nicht, bei der Anlagerung von Blausäure die neben Trioxisobuttersäure in sehr geringen Mengen erhaltene Säure mit der Erythroglucinsäure sicher zu identificiren. Die sonst für die Anwesenheit des Aldehyds angeführten, damals wohlberechtigt erscheinenden Gründe⁵⁾ sind nicht mehr beweisend, denn es hat sich inzwischen gezeigt, dass der Glycerinaldehyd nicht mit Bierhefe⁶⁾ vergöhrt, und aus dem Folgenden ergibt sich, dass auch aus der Bildung von α -Acrose die Präexistenz eines Aldehyds in der Glycerose nicht gefolgert werden kann.

Das Vorhandensein von Glycerinaldehyd konnten wir in dem mit Brom oxydirten Bleiglycerat nachweisen durch Darstellung des oben erwähnten, charakteristischen Phloroglucinderivates, das wir aus einer nach dieser Vorschrift bereiteten Glycerose in geringer Menge erhielten.

Dagegen zeigte es sich auf dem gleichen Wege, dass die mit Brom und Soda gewonnene Rohglycerose kein Phloroglucinderivat

¹⁾ Diese Berichte 26, 730; 32, 3666. ²⁾ Proc. Chem. Soc. 16, 148.

³⁾ Diese Berichte 22, 106; Piloty hat später gezeigt (diese Berichte 30, 3161), dass der Glycerosesyrup, den man durch Einwirkung von Bromdampf auf Bleiglycerat gewinnt, mindestens 58 pCt. Dioxyaceton, neben anderen Producten, enthält.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 3384. ⁵⁾ Diese Berichte 22, 110; 23, 212.

⁶⁾ A. Wohl, diese Berichte 31, 1800; Emmerling, diese Berichte 32, 542.

lieferte, also keine nachweisbaren Mengen Aldehyd enthielt. Gerade diese Rohglycerose hatte zu einer bequemerem Gewinnung der α -Acrose gedient. Daraus folgt aber, dass α -Acrose auch aus dem Dioxyaceton allein entstehen kann.

Das erscheint leicht erklärlich, wenn auch bei den Triosen, wie es Lobry de Bruyn¹⁾ für die höheren Zuckerarten nachgewiesen hat, Aldose und Ketose in alkalischer Lösung durch Verschiebung einer Hydroxylgruppe in einander übergehen, sodass gleichgültig, ob man von dem einen oder dem anderen Isomeren ausgeht, immer Beide in der alkalischen Lösung, wenn auch nur vorübergehend, vorhanden sind.

Die Prüfung dieser Frage zeigte, dass in einer alkalischen, zunächst von Glycerinaldehyd freien Glyceroselösung auch bei längerem Stehen Reaction auf Glycerinaldehyd nicht eintrat. Wenn also die Annahme einer Umwandlung von Dioxyaceton in Glycerinaldehyd zutraf, dann musste der Aldehyd in dem Maasse wie er entstanden war, sofort weiter verändert worden sein. Das aber musste sich dadurch beweisen lassen, dass man, vom Glycerinaldehyd oder vom Dioxyaceton ausgehend, in beiden Fällen das gleiche Condensationsproduct erhielt.

In der That zeigte sich, dass unter geeigneten Bedingungen Lösungen von reinem Glycerinaldehyd und Lösungen von Rohglycerose, die durch die Phloroglucinprobe als aldehydfrei erkannt waren, jede für sich nach der Condensation mittels Alkali und Behandlung mit Hydrazinen die gleichen β -Acrosazone lieferte.

Dadurch ist dann auch für die Triosen der Uebergang von Aldose und Ketose in einander, bezw. die Bildung eines gemeinsamen Zwischenproductes²⁾ in alkalischer Lösung erwiesen.

Experimenteller Theil.

Glycerinaldehyd, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$.

100 g Acroleïnacetal werden in 900 cem Wasser durch Turbiniren suspendirt und zu der auf $2-3^{\circ}$ erhaltenen Flüssigkeit unter dauernem, lebhaftem Rühren $\frac{5}{4}$ der theoretisch erforderlichen Menge einer ca. 6-procentigen Permanganatlösung tropfenweise im Verlauf von etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. zugefügt. Nach Verschwinden des Permanganats wird aufgekocht, abgesaugt, ausgewaschen und das Filtrat bis zur möglichst vollständigen Abscheidung des Glycerinaldehydacetals mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 3078.

²⁾ Dieses dürfte wohl in dem der Aldose und Ketose gemeinsamen, ungesättigten Alkohol $\text{X} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}(\text{OH})$ zu suchen sein, eine Annahme, die erklärt, weshalb aus jedem der drei Zucker Fructose, Glucose oder Mannose nothwendig bei der Umlagerung die Ketose und die beiden sterisch isomeren Aldoseformen zusammen auftreten. Auf die Möglichkeit des Auftretens der Form $\text{X} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CH}(\text{OH})$ in alkalischer Lösung hat auch bereits E. Fischer gelegentlich hingewiesen (diese Berichte 28, 1149).

Pottasche versetzt; hiervon ist fast 1 kg pro Liter Flüssigkeit erforderlich. Das abgeschiedene Oel wird abgehoben, der in der Flüssigkeit noch gelöste Rest derselben durch Ausschütteln mit viel Aether entzogen. Die ätherische Lösung wird mit dem freiwillig abgeschiedenen Oel vereinigt und hinterlässt nach dem Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat und Verdunsten völlig reines und farbloses Glycerinaldehydacetal.

Ausbeute ca. 50 g, d. i. fast 40 pCt. der Theorie, statt 30 pCt. nach der früheren Vorschrift ¹⁾); dass eine Vermehrung des Permanganats bei solchen Oxydationen die Ausbeute erhöht, haben zuerst Fischer und Hoffa ²⁾) beim Phenylglycerinaldehyddimethylacetal gefunden.

Das Acetal lässt man zwei Tage lang bei Zimmertemperatur mit der 10-fachen Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure stehen, in der es sich rasch löst. Entfernt man nach dieser Zeit die Schwefelsäure mit Baryt und einen Ueberschuss des Letzteren sofort durch Einleiten von Kohlensäure und engt das Filtrat zuerst in vacuo bei 35–40°, dann über Schwefelsäure im Exsiccator ein, so erstarrt der völlig farblose Syrup nach mehreren Wochen zu einem Brei rein weisser Krystalle. Ist man im Besitz einiger Impfsplitter, so erfolgt bei öfterem Umrühren in 2–3 Tagen vollständige Krystallisation.

Der resultirende *r*-Glycerinaldehyd ist aschefrei und nach dem Waschen mit Methylalkohol fast rein. Er zeigt den Schmp. 130°, der nach Umkrystallisiren aus 40-procentigem Methylalkohol und Trocknen in vacuo über Phosphorpentoxyd auf 138° (corr.) steigt. Der Zucker bildet farblose, zugespitzte Nadeln oder Prismen, die bisweilen sternförmig gruppirt erscheinen und wie die Kohlehydrate im Allgemeinen in organischen Solventien schwer, in Wasser ziemlich löslich sind.

Der Glycerinaldehyd lässt sich seiner wässrigen Lösung durch Bleiessig und Ammoniak entziehen. Der durch diese Reagentien hervorgerufene, pulvrige, weisse Niederschlag, der sich beim Trocknen an der Luft gelb färbt, wird in wässriger Suspension durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder verdünnte Schwefelsäure zersetzt; die resultirende Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung wieder in der Kälte. Normales Bleiacetat fällt den Zucker nicht, Bleizucker und Ammoniak nur unvollkommen.

Glycerinaldehyd-methylphenylhydrazon,
 $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}:\text{N}.\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5).$

Eine concentrirte, wässrige Lösung von 0.9 g Glycerinaldehyd wird mit einer alkoholischen Lösung von 1.2 g Methylphenylhydrazin

¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 31, 1796.

²⁾ Diese Berichte 31, 1995.

langsam während 2 Stdn. auf dem Wasserbad bei 50–60° eingeengt. Der restirende hellgelbe Syrup erstarrt beim Reiben mit einem Glasstab in wenigen Minuten krystallinisch. Man wäscht den Krystallbrei mit Ligroïn und krystallisirt den ungelösten Rückstand aus 60-procentigem Alkohol um, woraus sich die reine Substanz nicht sofort, sondern erst im Verlauf einiger Stunden abscheidet. Ausbeute 1.55 g = 80 pCt. der Theorie.

Das Hydrazon löst sich etwas in kaltem Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol, leicht in allen dreien in der Wärme; in kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in heissem Wasser und ebenso in heissem Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Aceton, Essigsäure und Essigester, äusserst leicht in heissem Pyridin, wenig löslich in Aether und fast garnicht in Ligroïn. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn schießt der Körper in farblosen, glänzenden Plättchen oder bei langsamer Abscheidung in prismatischen Nadeln an; derselbe schmilzt bei 120° zu einer farblosen Masse, die beim Erkalten bisweilen wieder krystallinisch erstarrt und sich erst gegen 220° unter Gasentwicklung zersetzt; das in Wasser suspendirte Hydrazon reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen.

0.1380 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.49.

Glycerinaldehyd-diphenylhydrazon, Schmp. 133°.

$CH_2(OH).CH(OH).CH:N.N(C_6H_5)_2$.

Darstellung und Eigenschaften entsprechen den bei dem Methylphenylhydrazon gemachten Angaben.

0.1407 g Sbst.: 13.3 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.94. Gef. N 11.02.

Glycerinaldehyd-*p*-bromphenylosazon, Schmp. 168°.

$CH_2(OH).C(:N.NH.C_6H_4Br).CH:N.NH.C_6H_4Br$.

Das Osazon ist ziemlich löslich in warmem Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol, leicht in heissem Benzol, Toluol, Essigester, Eisessig, Chloroform, Aceton, Aethyläther und Pyridin, schwerer in Schwefelkohlenstoff und nicht in Ligroïn. Auch von heissem Wasser wird es etwas aufgenommen und reducirt Fehling'sche Lösung.

0.1377 g Sbst.: 15.5 ccm N (15°, 766 mm). — 0.2551 g Sbst. (nach dem Glühen mit Kalk): 13.5 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

$C_{15}H_{14}N_4Br_2O$. Ber. N 13.15, Br 42.25.

Gef. » 13.29, » 42.34.

In guter Ausbeute (ca. 85 pCt.) und fast sofortiger Reinheit wird das Bromphenylosazon und auch das früher beschriebene Phenylsazon erhalten, wenn man die Componenten in essigsaurer Lösung 3 Tage bei 40° im Brutschrank digerirt.

r-Glycerinsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$.

3 g Glycerinaldehyd, in 100 ccm Wasser gelöst, wurden mit 7.5 g Brom versetzt und dessen Auflösung durch Schütteln beschleunigt. Nach 24-stündigem Stehen wurde das Brom in der üblichen Weise entfernt, die filtrirte Flüssigkeit in vacuo zum Syrup eingengt, und dieser mehrfach mit heissem, absolutem Alkohol extrahirt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden dann am Rückflusskühler mit Kupfercarbonat gekocht, vom Ungelösten abfiltrirt und auf dem Wasserbad bis auf wenige ccm eingedampft. Nach 24 Stdn. war die Flüssigkeit von blaugrünen Kryställchen durchsetzt, die abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Die Ausbeute an reinem Kupfersalz betrug 0.98 g = 21.2 pCt der Theorie. Daraus, wie aus der Unmöglichkeit, aus dem Oxydationsproduct direct in der sonst üblichen Weise ein einheitliches Calciumsalz zu isoliren, lässt sich entnehmen, dass der empfindliche Glycerinaldehyd nicht in so glatter Weise durch Brom zur zugehörigen Oxyssäure oxydirt wird wie die höheren Aldehydzucker.

0.1770 g Sbst.: 0.1700 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.3804 g Sbst.: 0.0962 g CuO .

$\text{C}_6\text{O}_8\text{H}_{10}\text{Cu}$. Ber. C 26.37, H 3.66, Cu 23.08.

Gef. » 26.19, » 3.90, » 23.21.

Chlorhydrin des Glycerinaldehyds (Oxychlorpropionaldehyd), $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHO}$.

Halogenwasserstoffester der höheren Zuckerarten sind nicht bekannt; vom Glycerinaldehyd ist aber unschwer ein Derivat zugänglich, in welchem eine Hydroxylgruppe der Muttersubstanz durch Chlor ersetzt ist.

Diese Verbindung entsteht aus dem Oxychlorpropionaldehyddiäthylacetal¹⁾, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, das selbst das Anlagerungsproduct von unterchloriger Säure an Acroleïnacetal darstellt und durch Alkalicarbonat in Glycerinaldehydacetal übergeht.

Zur Darstellung des freien Oxychlorpropionaldehyds wurden 5 g des Acetals mit der 12-fachen Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure eine halbe Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dieser Zeit reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur nach kurzem Stehen und augenblicklich bei 50°. Schüttelt man die saure hydrolysirte Lösung mehrmals mit je 75 ccm Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten der über geblühtem

¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 31, 1799.

Natriumsulfat getrockneten Aetherauszüge der freie Aldehyd als schwach gelb gefärbtes, schweres Oel, das in kaltem Wasser unter-sinkt, sich beim Erwärmen aber langsam darin löst und mit Alkohol und Aether beliebig mischbar ist. Alkalische Quecksilberlösung und ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte reducirt.

Der Oxychlorpropionaldehyd siedet ähnlich dem Chlorpropion-aldehyd auch im Vacuum nicht ganz unzersetzt; unter 30 mm geht bei 118° ein schwach gelbgefärbtes, dickflüssiges Liquidum über, das sich an der Luft bald bräunt. Die Verbindung zeigt in der Kälte einen nicht unangenehmen punschartigen Geruch, ihre Dämpfe sind aber von furchtbar aggressiver Wirkung auf die Schleimhäute und noch unangenehmer und intensiver als die des Acroleins.

Das Acetal und dem entsprechend auch der Aldehyd sind als α -Chlorverbindungen anzusprechen auf Grund der Bildung eines sauren Borsäureesters, wie früher¹⁾ nachgewiesen wurde.

p-Bromphenylhydrazon des Oxychlorpropionaldehyds,
 $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$.

Aus absolutem Alkohol feine, gelbrothe, leicht sich bräunende Nadelchen vom Schnp. 61°, die in Wasser und Ligroin fast unlöslich, in den üblichen Solventien sonst leicht löslich sind.

0.1220 g Sbst.: 10.7 ccm N (16°, 750 mm). — 0.4155 g Sbst.: 0.4989 g (AgCl + AgBr).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{ClBr}$. Ber. N 10.09, (Cl + Br) 41.62.
 Gef. » 10.08, » 41.83.

Glycerinaldehyd-diäthylacetal,
 $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

10 g Glycerinaldehyd wurden nach der Vorschrift von Fischer und Giebe für den Glykolaldehyd (l. c.) in 100 ccm absoluten Alkohols gelöst, der 1 pCt. Salzsäure enthielt, und bei 0° sich selbst überlassen. Nach drei Tagen war die Reductionskraft in der Kälte, nach 5 Tagen auch in der Wärme fast völlig verschwunden. Die Flüssigkeit wurde nun mit Bleicarbonat zur Entfernung des Chlorwasserstoffs geschüttelt und das Filtrat. in vacuo eingeeengt. Die ätherische Lösung wird getrocknet und in vacuo fractionirt. Der bei 136° übergehende Antheil (Druck 27 mm) wurde analysirt.

0.2709 g Sbst.: 0.5070 g CO_2 , 0.2414 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 51.22, H 9.76.
 Gef. » 51.04, » 9.90.

Es lag demnach das Diäthylacetal vor, für das der eine von uns²⁾ den Sdp. 130° bei 20.7 mm angegeben hatte.

Ausbeute 2 g = 11 pCt. der Theorie.

¹⁾ A. Wohl und C. Neuberg, diese Berichte 32, 3489.

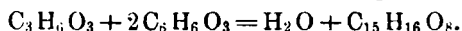
²⁾ Diese Berichte 31, 1800.

Glycerinaldehyd-Phloroglucin.

Ein Mol.-Gew. Glycerinaldehyd, gelöst in der zehnfachen Menge Wasser, wird mit einer klaren Lösung von 2 Mol.-Gew. Phloroglucin in der 20-fachen Menge warmen Wassers gemischt und nach völliger Abkühlung unter Umrühren mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach 9—10-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Reaction beendet und ein reichlicher Niederschlag farbloser, perlmutterartig glänzender Blättchen ausgeschieden. Dieselben werden abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und stellen nach dem Trocknen in vacuo über Schwefelsäure ein farbloses Krystallpulver dar, das sich beim Aufbewahren nach einigen Tagen bräunlich färbt.

Die reine Substanz, die sich beim Erhitzen über 200° orange färbt und bei 280° noch nicht geschmolzen ist, löst sich wenig in heissem Wasser, etwas mehr in warmem Alkohol und ziemlich leicht in Aceton, Pyridin, Eisessig und Essigester, kaum in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, garnicht in Ligroin und Aether. Die letzten beiden Substanzen scheiden die Verbindung aus nicht wässrigen Solventien wieder aus; die Lösung der Substanz in Natronlauge, welch' letztere die Verbindung leicht aufnimmt, reducirt in der Wärme Fehling'sche Mischung, sowie alkalische Quecksilber- und ammoniakalische Silber-Lösung.

Das Reactionsproduct entsteht aus 2 Mol. Phloroglucin und 1 Mol. Glycerinaldehyd unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:



0.2015 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.1072 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₈. Ber. C 55.56, H 5.56.

Gef. » 55.41, » 5.91.

Die leichte Bildung dieses Condensationsproductes ist für den Glycerinaldehyd charakteristisch. Wenige Tropfen einer 1/4-procentigen Glycerinaldehydlösung geben, mit 1/2 ccm kalt gesättigter Phloroglucinlösung bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure, durch kurzes Eintarchen in heisses Wasser erwärmt, schnell einen flockigen Niederschlag, und bei erheblicher Verdünnung erfolgt noch milchige Trübung der Flüssigkeit.

Diese Reaction ermöglicht auch eine schnell auszuführende Unterscheidung des Glycerinaldehyds vom isomeren Dioxyaceton, welches mit Phloroglucin und Mineralsäuren — wenigstens unter den angegebenen Bedingungen — kein Condensationsproduct liefert. Dieses wurde an Glyceroselösungen festgestellt, die aus Glycerin mittels Brom und Soda nach Vorschrift von Fischer und Tafel¹⁾ darge-

¹⁾ Diese Berichte 20, 3384.

stellt waren. Die auf diesem Wege gewonnene Glycerose ist demnach völlig frei von Glycerinaldehyd, vermuthlich weil eine bei der Oxydation des Glycerins entstehende geringe Menge des Aldehyds in der alkalischen Lösung sofort weiter oxydirt wird. Durch Zusatz von Glycerinaldehyd zur Glyceroselösung trat die Reaction mit Phloroglucin stets ein.

Glycerinaldehyd-Oxim, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$.

In eine chlorfreie¹⁾ alkoholische Hydroxylaminlösung aus 7.7 g Hydroxylaminchlorhydrat werden 8 g (nicht ganz 1 Mol.) fein vertheilter, krystallisirter Glycerinaldehyd eingetragen. Dabei geht der in reinem Alkohol schwer lösliche Zucker sehr bald in Lösung, wenn die Flüssigkeit schwach auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach 48-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Flüssigkeit im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Da der restirende Syrup auch in der Kälte keine Neigung zur Krystallisation verrieth, wurde er zur Entfernung der letzten Spuren anhaftenden freien Hydroxylamins in vacuo über Phosphorpentoxyd bei 75° getrocknet. So dargestellt, bildet das Oxim ein farbloses, dickflüssiges Liquidum von neutraler Reaction und bitterem Geschmack, mischbar beim Schütteln mit Wasser, Alkohol und Pyridin. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether als Oel gefällt und reducirt Fehling'sche Mischung, ammoniakalische Silber- und alkalische Quecksilber-Lösung nur in der Wärme.

0.2117 g Subst. (im Vacuum bei 75° getrocknet): 23.7 ccm N (16° 756 mm).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.00.

Fügt man zu einer wässrigen Lösung des Glycerinaldehyd-Oxims eine klare Lösung von ammoniakalischem Bleiacetat, so scheidet sich ein feiner, weisser Niederschlag aus, der nach dem Aufkochen gut filtrirbar ist. Er wird abgesaugt und gründlich ausgewaschen; in vacuo getrocknet, bildet er ein reinweisses, lockeres Pulver. Es wird beim Erhitzen gelb, bald über 100° erglimmen zusammenbackende Theile der Substanz wie Zündschwamm, während die Pulver gleich den meisten Bleiverbindungen der Zucker unter glänzender Lichterscheinung und Hinterlassung feiner Kügelchen von metallischem Blei verbrennt. Die Zusammensetzung des in Alkali leicht löslichen Kör-

¹⁾ Die aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumäthylat bereitete alkoholische Hydroxylaminlösung enthält noch geringe Chlormengen in Form von basischsalzsaurem Hydroxylamin, was bei der Darstellung empfindlicher Oxime stören kann; es lässt sich für solche Fälle das Chlor vollständig ohne Zersetzung des Hydroxylamins beseitigen, wenn man die Lösung mit Bleioxyd schüttelt.

pers entspricht angenähert der Formel $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH} \cdot 3 \text{ Pb O}$.

0.2994 g Sbst.: 4.7 ccm N (17°, 766 mm). — 0.5070 g Sbst.: 0.4436 g Pb O.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_6\text{Pb}_3$. Ber. N 1.81, Pb 80.19.
Gef. » 1.83, » 81.20.

Abbau des Glycerinaldehyds.

Während zur Abspaltung von Cyanwasserstoff aus dem Glucosoxim¹⁾ Eindampfen mit Alkali bis zur Trockne erforderlich ist, genügt beim Oxim des Glycerinaldehyds Kochen mit starker Sodalösung, um eine deutliche Berliner-Blau-Reaction zu erhalten.

In der mit Soda oder Natronlauge gekochten Oximlösung lässt sich jedoch der Glykolaldehyd nicht nachweisen, da derselbe offenbar durch das wässrige Alkali zerstört wird. Wenn man dagegen den einmal gebildeten Aldehyd der weiteren Einwirkung des Alkalis entzieht, so kann er unter folgenden Bedingungen in Form eines Osazons isolirt werden.

5 g Oxim werden mit 5 g fein gepulvertem und gesiebttem Kalihydrat gut in einer Reibschale verrieben und dann in einem nicht zu engen Reagensglase über freier Flamme unter beständigem Drehen bis gerade zum Aufschäumen der Masse erhitzt; dabei macht sich ein Geruch nach brennenden Haaren oder angesengtem Horn bemerkbar. In diesem Augenblick zertrümmert man das Reagensglas durch Einstellen in 100 ccm eisgekühlte, 50-procentige Essigsäure.

Zum Nachweis des gebildeten Glykolaldehyds wird die von den Glassplittern abfiltrirte Flüssigkeit mit festem Natriumcarbonat bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft. Man fügt nun 5 g Phenylhydrazin, gelöst in 5 ccm 60-procentiger Essigsäure, hinzu und lässt 2½ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, filtrirt von einigen ausgeschiedenen, öligen Schmierern ab und stellt dann 36 Stdn. bei 38—40° hin. Der nach dieser Zeit entstandene Niederschlag wird abgesaugt und auf Thon getrocknet, dann mehrfach gründlich mit kaltem Ligroin verrieben, zweimal aus 10-procentigem Pyridin und schliesslich aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, glänzenden, schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 169° stellen das von Fischer²⁾ beschriebene Phenylsazon des Glykolaldehyds dar, dessen Schmelzpunkt in charakteristischer Weise³⁾ erst durch mehrfaches Umkrystallisiren auf 179° steigt.

Die Ausbeute an diesem Product betrug 0.45 g oder 6.6 pCt. der Theorie.

¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 24, 995.

²⁾ Diese Berichte 17, 575.

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 96.

0.1640 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.1173 g Sbst.: 24.0 ccm N (14°, 750 mm).

C₁₄H₁₄N₄. Ber. C 70.59, H 5.88, N 23.53.

Gef. » 70.51, » 6.00, » 25.72.

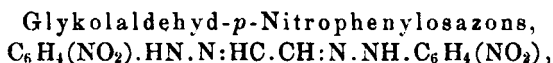
Versuche, mit anderen Hydrazinbasen aus der Lösung des Glykolaldehyds Hydrazone zu isoliren, gelangen nicht. So führte Diphenylhydrazin nur zum Diphenylosazon des Glykolaldehyds, Schmp. 207°, (C₆H₅)₂N.N:CH.CH:N.N(C₆H₅)₂.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Pyridin und aus sehr viel Alkohol erhielt man schwach hellgelbe, lanzettförmige Nadeln, die sich in warmem Eisessig mit smaragdgrüner, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe lösen.

0.1515 g Sbst.: 19.3 ccm N (17°, 453.8 mm).

C₂₆H₂₂N₄. Ber. N 14.36. Gef. N 14.65.

Leichter und in besserer Ausbeute lässt sich der durch Abbau entstehende Glykolaldehyd in Form des



isoliren.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt genau so wie die des Phenylsazons. Nach 36-stündigem Stehen eines Gemisches von 5 g *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in der nöthigen Menge 50-procent. Essigsäure, mit der aus 3 g Oxim erhaltenen Glykolaldehydlösung hatte sich ein schwarzbrauner Niederschlag ausgeschieden. Derselbe wurde mehrfach mit je 30 ccm 60-procentigem Alkohol ausgekocht; dabei hinterblieb ungelöst ein braunrothes Pulver.

Durch Lösen in heissem Pyridin¹⁾ und Fällen mit Toluol verwandelt es sich in weinrothe, flimmernde Nadelchen, die, noch einmal derselben Behandlung unterworfen, constant bei 311° (im Paraffinbad) unter Gasentwicklung schmelzen, nachdem sie schon etwa 20° früher etwas erweicht sind.

Die Ausbeute an so erhaltenem Glykolaldehyd-*p*-nitrophenylosazon beträgt 0.88 g = 9.4 pCt. der Theorie.

0.1802 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₆. Ber. C 51.22, H 3.66, N 25.61.

Gef. » 51.00, » 3.97, » 25.78.

Das Glykolaldehyd-*p*-nitrophenylosazon ist in den gebräuchlichen Solventien fast oder völlig unlöslich, dagegen wird es ziemlich leicht von verschiedenen, stickstoffhaltigen, organischen Flüssigkeiten²⁾ aufgenommen, so von warmem Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Chinolin, Ni-

¹⁾ C. Neuberg, diese Berichte 32, 3384. »Ueber die Reinigung der Osazone etc.«

²⁾ C. Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 274.

trilen etc. Aus heissem Benzonitril krystallisirt es besonders schön in scharlachrothen, sternförmig angeordneten Nadeln; die Substanz giebt in prächtiger Weise die vor Kurzem von Bamberger¹⁾ beschriebene Reaction auf Nitrophenylosazone.

Die Höhe des Schmelzpunktes, die Unlöslichkeit in den üblichen Solventien und die Fähigkeit, in geringster Menge mit alkoholischem Alkali eine tiefblaue Lösung zu geben, macht das beschriebene *p*-Nitrophenylosazon zu einem ausserordentlich charakteristischen Derivat des Glykolaldehyds.

Condensation des Glycerinaldehyds zu Acrose.

Man versetzt eine Lösung von 10 g Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser nach der von Fischer und Tafel²⁾ für die Condensation der Glycerose gegebenen Vorschrift mit soviel Kalihydrat, dass die Lösung 1 pCt. enthält, und lässt bei 0° bis zum Verschwinden der Reduction in der Kälte stehen. [Dieses dauert 9—10 Tage, während für Glycerose zur Erreichung dieses Punktes nur die Hälfte der Zeit erforderlich ist. Dabei hat die Flüssigkeit einen gelbrothen Farbenton angenommen, der auf Zusatz von Essigsäure in hellgelb übergeht; diese Lösung reducirt lebhaft Fehling'sche Mischung in der Hitze unter Verbreitung eines intensiven Caramelgeruchs.]

Es stellte sich heraus, dass eine langsame Abscheidung der Osazone bei mittlerer Temperatur zu einem leicht zu reinigenden Product führt, wenn dieselbe bei Luftabschluss erfolgt.

Das Condensationsproduct von 10 g Glycerinaldehyd wurde demnach mit einer Lösung von 20 g Phenylhydrazin in 20 ccm 60-procentiger Essigsäure versetzt. Nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde von ausgeschiedenen Verunreinigungen abfiltrirt und das mittels wenig Knochenkohle geklärte Filtrat in einer gut verschlossenen Stöpselflasche im Brutschrank bei 40° sich überlassen. Die nach einigen Stunden beginnende Abscheidung des Reactionsproducts brauchte fast vier Wochen zu ihrer Vollendung und lieferte ein gelbliches, von harzigen Beimischungen freies Krystallpulver.

Durch dreimaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus 50-procentigem Alkohol, zuerst unter Zusatz von etwas Knochenkohle, wurde ein aus kugeligen Aggregaten hellgelber Nadelchen bestehender Krystallbrei erhalten. Durch die glatte Löslichkeit in Essigester, sowie durch den Schmelzpunkt 158° wurde die Substanz als

Phenyl- β -acrosazon

erkannt; die Ausbeute betrug etwa 4 pCt. der Theorie.

0.2110 g Sbst.: 0.4758 g CO₂, 0.1201 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 20 ccm N (16°, 762.5 mm).

¹⁾ Diese Berichte 32, 1806.

²⁾ Diese Berichte 20, 2566, 3384.

$C_{18}H_{22}O_4N_4$. Ber. C 60.34, H 6.15, N 15.64.

Gef. » 60.21, » 6.32, » 15.54.

Auf dem gleichen Wege wird bei Anwendung der entsprechenden Menge *p* Bromphenylhydrazin das

p-Bromphenyl- β -Acrosazon

erhalten in eigenthümlich perlmutterglänzenden Flittern. Dieselben bilden nach einmaligem Lösen in der gerade nöthigen Menge heissen Pyridins, Ausfällen mit Wasser und zweimaligem Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol, das erste Mal unter Zusatz von wenig Knochenkohle, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 180—182°. Ausbeute 1.42 g = ca. 5 pCt. der Theorie.

0.1670 g Sbst.: 0.2553 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.1512 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 757 mm). — 0.3666 g Sbst. (mit Kalk geglüht): 14.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung.

$C_{18}H_{20}Br_2N_4O_4$. Ber. C 41.86, H 3.88, N 10.85, Br 31.01.

Gef. » 41.69, » 4.06, » 11.24, » 31.20.

Diese Verbindung wurde bereits von Fischer und Curtiss¹⁾ erwähnt, die sie aus dem Phenylsazon der β -Acrose über das Oson gewannen; ihr Schmelzpunkt ist zu 180—183° angegeben.

Zur weiteren Charakterisirung des vorliegenden *p*-Bromphenylsazons als Derivat der β -Acrose wurde es auf dem entsprechenden Wege in das Phenylsazon verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde nach der Vorschrift, die Fischer für die Darstellung des α -Acrosazons²⁾ gegeben hat, aus 3 g Substanz eine wässrige Acrosanlösung bereitet. Diese lieferte beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin in $\frac{1}{2}$ Stunde ein Osazon, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 158—160° anschiesst.

Die vorstehenden Versuche stellen die Bildung von β -Acrose aus reinem Glycerinaldehyd ausser Zweifel.

Es war aber noch zu prüfen, ob das von E. Fischer und Tafel aus Glycerose erhaltene β -Acrosazon hierbei aus dem Dioxyceton und nicht etwa ebenfalls aus in der Glycerose enthaltenen Glycerinaldehyd entstanden war.

Für die mit Brom aus Bleiglycerat erhaltene Glycerose war ein Aldehydgehalt leicht zu erweisen; die so oxydirte Glycerinlösung lieferte mittels Phloroglucin in kleiner Menge die oben beschriebene Phloroglucinverbindung des Glycerinaldehyds mit allen angegebenen Eigenschaften.

Es wurde ferner Glycerin nach der Vorschrift von E. Fischer und Tafel mit Brom und Soda oxydirt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Phloroglucinlösung versetzt. Es entstand

¹⁾ Diese Berichte 25, 1031.

²⁾ Diese Berichte 22, 98.

hierbei kein Niederschlag, während das schwer lösliche Phloroglucinderivat durch Zusatz von Glycerinaldehyd sofort erhalten werden konnte. Es wurde nun versucht, ob in diesem Falle bereits bei der Glycerosebereitung in der alkalischen Lösung Condensation des Glycerinaldehyds eingetreten sein könnte. Es zeigte sich jedoch an reinen Glycerinaldehydlösungen, dass zur völligen Umwandlung bei entsprechender Alkalität der Lösung 9—10 Tage erforderlich sind, also mehr als 400-mal so viel Zeit, als für die Bereitung obiger Glyceroselösung vorgeschrieben ist (nämlich 25—30 Minuten), und dass ferner bei der Umwandlung mit Alkali, so lange Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt wird, der Aldehyd auch durch Phloroglucin nachweisbar ist.

Daraus folgt, dass bei der Oxydation des Glycerins mit Natriumhypobromit etwa entstehender Aldehyd durch Weiteroxydation in der alkalischen Lösung zerstört sein muss, dass die so bereitete Rohglycerose völlig frei von Glycerinaldehyd ist und das von E. Fischer daraus erhaltene β -Acrosazon demnach nur aus Dioxyaceton allein entstanden sein kann, während oben die Bildung desselben Acrosazons aus reinem Glycerinaldehyd nachgewiesen wurde.

Es wurde endlich noch zum Vergleich die Abscheidung von β -Bromphenylacrosazon aus dem Condensationsproduct der glycerinaldehydfreien Rohglycerose genau unter den beim Glycerinaldehyd eingehaltenen Versuchsbedingungen ausgeführt. Die Methode der langsamen Osazonabscheidung bei mittlerer Temperatur liefert auch hier sogleich ein fast hellgelbes einheitliches Product, welches sich ebenso leicht und auf die gleiche Weise reinigen lässt, wie das aus condensirtem Glycerinaldehyd erhaltene *p*-Bromphenylosazon. Bei 40° sind zur vollständigen Abscheidung fast vier Wochen erforderlich. Das entstandene Bromphenylosazon ist identisch mit dem aus condensirtem Glycerinaldehyd gewonnenen, es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse und den gleichen Schmelzpunkt 180—182°, der sich auch bei einem Gemisch beider Substanzen nicht ändert.

Die Ausbente beträgt etwa 4 g aus 250 g Glycerin.

0.1980 g Sbst.: 0.3050 g CO₂, 0.0710 g CO₂. — 0.1489 g Sbst.: 14 ccm N (15°, 756 mm). — 0.4573 g Sbst. (nach dem Glühen mit Kalk): 17.8 ccm 10-Normal-Silberlösung.

C₁₈H₂₀Br₂N₄O₄. Ber. C 41.86, H 3.88, N 10.85, Br 31.01.

Gef. » 42.01, » 3.98, » 10.95, » 31.14.

Die Untersuchung des Glycerinaldehyds wird fortgesetzt.