

ausreichenden Menge siedenden Xylols gelöst und in der Hitze mit einer Lösung von 1 Mol. Isatinchlorid versetzt. Es scheidet sich harzige, an den Wandungen haftende salzsaure Anthranilsäure ab und die davon abgegossene heiße Xylollösung erstarrt beim Abkühlen zu einem gelben Krystallbrei des Anhydroproduktes. Die Reaktion verläuft sehr glatt.

0.1225 g Sbst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0367 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 72.58, H 3.22.

Gef. » 72.41, » 3.33.

Endlich läßt sich dieselbe Verbindung, wie zu erwarten, auch durch Vereinigung von *o*-Nitroso-benzoesäure in schwach alkalischer Lösung mit Indoxyl gewinnen. Es tritt zuerst Violettfärbung auf, offenbar unter Bildung des Natriumsalzes der Modifikation II des Isatinanthranilids, beim Erwärmen und Ansäuern scheidet sich das gelbe Anhydrid ab¹⁾.

Diese Synthesen gestatten zugleich die Darstellung zahlreicher Substitutionsprodukte und analoger Verbindungen durch Verwendung substituierter Anthranilsäuren einerseits, substituierter Isatine andererseits, worauf hier nicht näher eingegangen sei.

222. Emil Abderhalden und Egon Eichwald:
Darstellung optisch-aktiver Fette. III. Synthese der vier möglichen optisch-aktiven Butyrine. Umkehrung des Drei-Kohlenstoff-Systems in die optischen Antipoden.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.].

(Eingegangen am 23. August 1915.)

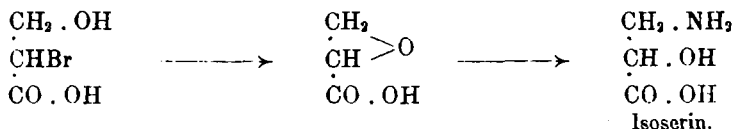
In unseren früheren Veröffentlichungen²⁾ hatten wir bei der Beschreibung des aktiven Epihydrinalkohols sowie des aktiven Amino-glycerins darauf hingewiesen, daß sich höher drehendes Material erhalten lassen müsse. Dies ist uns inzwischen durch Verbesserung der angegebenen Methoden gelungen. Noch nicht zum Ziel geführt haben jedoch alle unsere Versuche, von aktivem Dibromhydrin aus auf kürzerem Weg zu optisch-aktivem Amino-glycerin und aktiven Fetten zu kommen.

¹⁾ Die beiden letzten Darstellungsmethoden wurden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum Patent angemeldet (B. 76940 vom 25. 4. 1914, B. 77174 vom 11. 5. 1914, ausgelegt den 22. März 1915). Bei dem Abschluß unserer Arbeit Juni 1914 hatten wir davon keine Kenntnis.

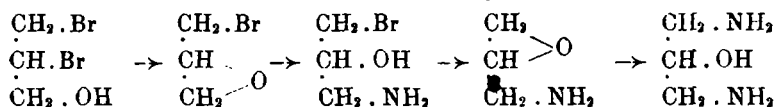
²⁾ B. 47, 1856, 2880 [1914]; 48, 113 [1915].

Ein Teil dieser negativen Versuche ist aus theoretischen Gründen von Interesse: einmal wegen des Verlaufs der Substitutionen bei Ersatz von Halogen durch Ammoniak und durch Fettsäuren, und dann auch mit Rücksicht auf die von früheren Forschern verwendeten Methoden zur Synthese von Fetten bestimmter Konstitution.

Was zunächst den Ersatz von Halogen durch die NH_2 -Gruppe angeht, so hat bereits Melikow¹⁾ bei der Aminierung von α -Chlor- β -oxy-propionsäureäthylester wahrscheinlich gemacht, daß hierbei zuerst Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung eines Glycid-Ringes stattfindet, und hieran sich erst sekundär Ammoniak anlagert. Es entsteht nämlich keineswegs das zu erwartende Serin, sondern Isoserin:



Zu der gleichen Auffassung führen uns bei der Aminierung der Halogenhydrine die gemachten Erfahrungen. Aus *d*-Monobromhydrin erhält man durch direkte Aminierung das *d*-Amino-glycerin, und zwar in optisch etwas reinerem Zustand als bei der Darstellung über Epihydrinalkohol. Die Ausbeuten sind allerdings bei direkter Aminierung bedeutend geringer. Daß bei dem direkten Austausch des Halogens gegen NH_2 die optische Aktivität erhalten blieb, war nach allen Erfahrungen, die man bisher bei Aminosäuren gemacht hat, von vornherein wahrscheinlich. Um so überraschender bleibt es, daß die Aminierung des *d*-Dibromhydrins unter Austausch der beiden Bromatome gegen NH_2 nicht ohne Inaktivierung gelingen will. Wir haben diesen Versuch immer von neuem unter den verschiedensten Bedingungen ohne Erfolg wiederholt. Für dieses durchaus ungewöhnliche Verhalten haben wir keine andere Erklärung, als daß die Aminierung nicht in einem einfachen Austausch von Halogen gegen NH_2 besteht, sondern daß zuerst ein Glycid-Ring sich bildet und an diesen sich nachträglich Ammoniak anlagert. Da beim Epihydrinalkohol hierbei die NH_2 -Gruppe in α -Stellung tritt, so muß ein doppelter Verlauf dieser Reaktion zu dem inaktiven α, α' -Diamino-glycerin führen:



Auch bei anderen Substitutionen des Halogens in den Halogenhydrinen scheint der Prozeß nicht so einfach zu verlaufen, wie es

¹⁾ B. 12, 2227 [1879].

nach den gewöhnlich gebrauchten Formeln den Anschein hat. Wir führen folgende Tatsachen an: Wenn man aktives Epibromhydrin mit Jodkalium in alkoholischer Lösung erhitzt, so ist das entstandene Epijodhydrin inaktiv. Ähnliches hat der eine von uns mit Guggenheim¹⁾ bei der Überführung der aktiven Brompropionsäure in Jodpropionsäure festgestellt, indessen wird hierbei das aktive Kohlenstoffatom direkt bei dem Austausch angegriffen. Beim Epibromhydrin ist dies nicht der Fall.

Auch beim Ersatz des Broms durch Acetyl mittels Kaliumacetats tritt Inaktivierung ein; ebenso bei allen Versuchen, von Dibrom- oder Monobromhydrin aus durch Erhitzen mit Silber- oder Alkalisalzen von Fettsäuren zu Fetten zu gelangen. Beim Monobromhydrin wird nach den gebräuchlichen Formeln das aktive Kohlenstoffatom nicht von der Reaktion berührt.

Wir wollen nur kurz darauf hinweisen, daß unter diesen Umständen die hauptsächlich von Grün und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Methoden zur Darstellung von Fetten bestimmter Konstitution viel von ihrer Beweiskraft verlieren. Dies gilt von allen jenen Methoden, nach welchen in Derivaten der Halogenhydrine das Halogen bei höherer Temperatur durch Fettsäurereste substituiert wird, zumal wenn noch freie Hydroxylgruppen zugegen sind. Es liegt uns fern, die Methoden als unbrauchbar zu verwerfen, nur halten wir es für notwendig, darauf hinzuweisen, daß die daraus abgeleiteten Konstitutionsschlüsse infolge unserer Versuche mit denselben Stoffen in optisch-aktivem Zustand zweifelhaft geworden sind.

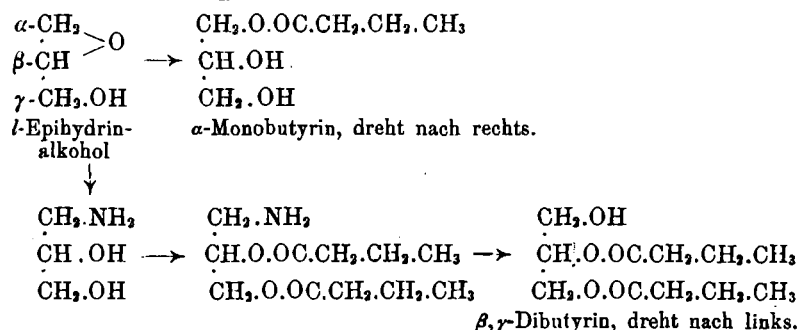
Eine von Zweifeln freie Methode der Synthese von Fetten bestimmter Konstitution und Konfiguration ergibt sich, abgesehen von der Darstellung von α -Monoglyceriden aus Epihydrinalkohol und Fettsäure, durch Anwendung der Aminoglycerine. Um die NH_2 -Gruppe zu schützen, geht man dabei am besten von den salz- oder schwefelsauren Salzen aus. Diese Salze, die zähe Öle darstellen, werden mit einem Überschuß von Säurechlorid in Reaktion gebracht. Hierbei tritt allerdings, da die Reaktion sehr heftig verläuft, ziemlich viel Halogen in das Glycerinmolekül ein. Durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum läßt sich bei den Butyrinen, die wir bisher hauptsächlich untersucht haben, das Halogen absondern. Vorher entfernt man natürlich die Aminogruppe mittels Natriumnitrits.

Selbst im Hochvakuum ist die Destillation der aktiven Fette häufig mit völliger Inaktivierung verbunden. Man verfährt deshalb in Nachbildung eines Grünschen Verfahrens besser so, daß man aktives Aminoglycerin in konzentrierter Schwefelsäure löst und mit einem

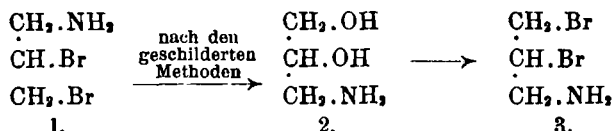
¹⁾ B. 41, 2852 [1908].

Überschuß von Fettsäure verestert. Das entstandene aktive Aminofett ist bei Verwendung von Buttersäure und Capronsäure in Wasser löslich (als Salz). Mit Kalilauge wird es als Öl abgeschieden. Durch Behandeln mit Natriumnitrit erhält man das stickstofffreie aktive Fett.

Zu der Konfiguration der Fette ist noch Folgendes zu bemerken: Wenn man von in Substanz linksdrehendem *l*-Epihydrin-alkohol ausgeht, so erhält man durch Anlagern von Buttersäure in Alkohol rechtsdrehendes Monobutyrin. Andererseits erhält man aus *l*-Epihydrinalkohol *d*-Aminoglycerin und hieraus ein Butyrin, das in Alkohol nach links dreht. Obwohl beide Butyrine nicht unmittelbar mit einander zu vergleichen sind, da es sich im ersten Fall um Monobutyrin handelt, so ist doch kein Zweifel, daß eine optische Umkehrung stattgefunden hat. Diese Umkehrung entspricht auch der theoretischen Forderung.



Abgesehen von den Waldenschen Umkehrungen, deren Mechanismus nicht klar liegt, waren bis vor kurzem keine Methoden bekannt, optische Antipoden in einander überzuführen. Vor einem halben Jahr haben Emil Fischer und Fritz Brauns¹⁾ bei der Isopropyl-malonamidsäure eine solche Umkehrung durchgeführt. Es ist klar, daß derartige Überführungen auf der Alkoholstufe des 3-Kohlenstoff-Systems sich leicht und zahlreich bewerkstelligen lassen. So kann es nicht schwer halten, folgende Umkehrungen zu realisieren:



Verbindung 3 müßte der Antipode von Verbindung 1 sein. Es ist uns nun eine solche Umkehrung von noch einfacherer Art ge-

¹⁾ Emil Fischer und Fritz Brauns. Sitzungsberichte der Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1914, 714.

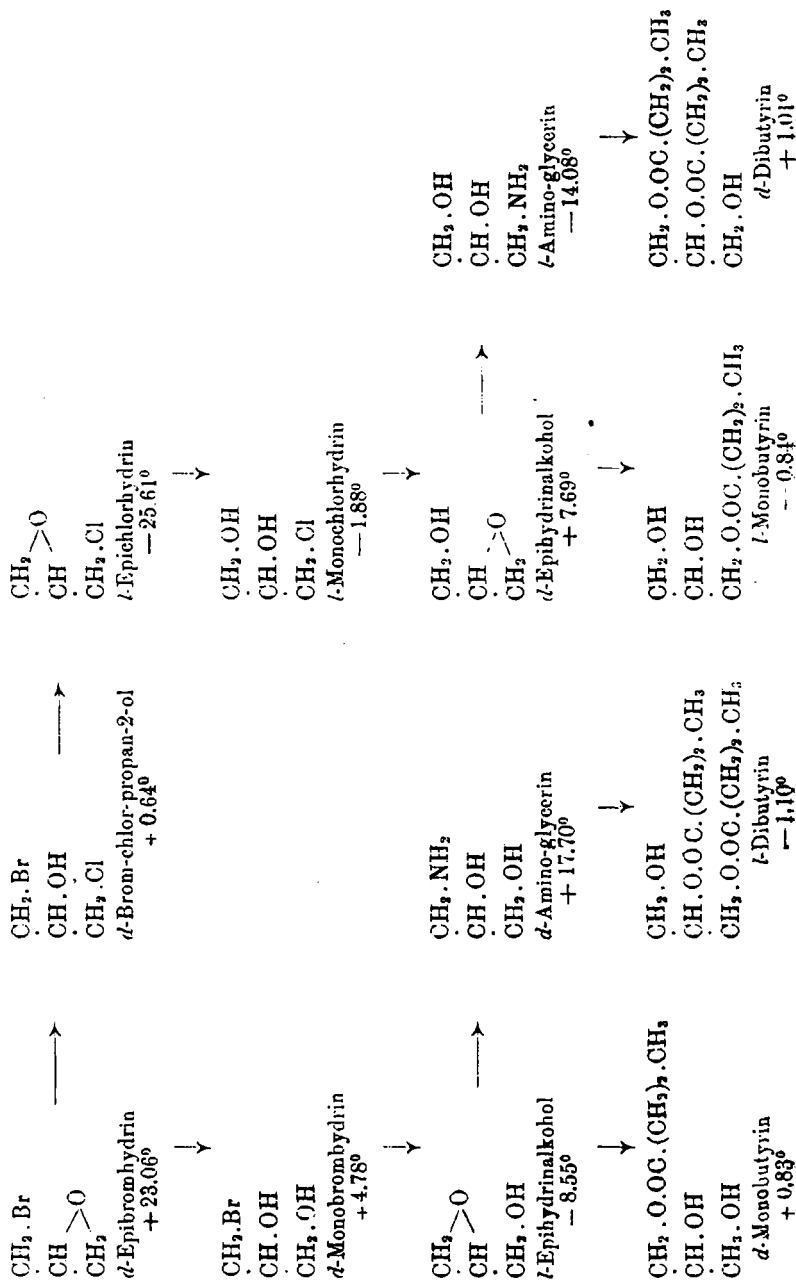
lungen, und zwar in Verfolgung unserer Absicht, das *l*-Amino-glycerin als Ausgangsmaterial für *d*-Dibutyryn aus *d*-Dibromhydrin herzustellen. Das *d*-Dibromhydrin selbst liefert *d*-Amino-glycerin. Die *l*-Reihe ist aus den Laugen nicht in hochdrehendem Zustand zu gewinnen. Es ist allerdings möglich, sie mit *l*-Weinsäure aus *d*, *l*-Amino-propandiol zu erhalten. Für die Darstellung von 4–5 g *l*-Amino-glycerin würde man nach dieser Methode jedoch für mehr als 1000 Mk. *l*-Weinsäure benötigen, so daß die *d*-Diglyceride recht teuer zu stehen kämen. Das *l*-Amino-glycerin ist aber in befriedigender Ausbeute auf folgende Weise erhältlich: Man lagert an *d*-Epibromhydrin Salzsäure an, wobei man aktives Brom-chlor-propan-2-ol gewinnt. Aus diesem läßt sich mittels wäßriger Kalilauge Bromwasserstoff abspalten und aktives *l*-Epichlorhydrin gewinnen. Aus *l*-Epichlorhydrin bereitet man, ähnlich wie bei *d*-Epibromhydrin, *d*-Formyl-chlorhydrin, *l*-Chlorhydrin, *d*-Epihydrinalkohol, *l*-Amino-glycerin und daraus schließlich *d*-Dibutyryn.

Wir haben so nebst einigen anderen Fetten die vier möglichen aktiven Butyrine dargestellt: zwei Mono- und zwei Dibutyryne. Sie ergeben sich auf folgendem Wege (siehe Tabelle S. 1852).

Es sind auf diese Weise von einem bestimmten Ausgangsmaterial aus die optischen Antipoden des gleichen Fettes zu erhalten. Je nachdem, ob man z. B. in Epihydrinalkohol, $\overset{1}{\text{CH}_2} \cdot \overset{2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \overset{3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, in 1- oder in 3-Stellung eine Fettsäure ein-

führt, erhält man die rechts- oder linksdrehende Verbindung. Es liegt also eine Umkehrung einfachster Art vor. Es versagt hier demnach die genetische Ableitung und Bezugnahme der optisch-aktiven Substanzen. Ein bestimmtes aktives Fett, ebenso auch Brom-chlor-propanol, kann mit ganz demselben Recht zur Rechts- wie zur Links-Reihe gerechnet werden. Dieser Umstand ist auch von physiologischen Gesichtspunkten aus von großem Interesse.

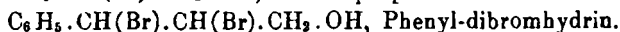
Die Leichtigkeit der Bildung von Verbindungen der Links- und Rechtsreihe erklärt vielleicht, weshalb in der Natur bisher keine optisch-aktiven Fette aufgefunden worden sind. Es ist leicht möglich, daß solche überhaupt nicht vorkommen. Es liegt nämlich keine Veranlassung vor zur Bildung einer bestimmten Konfiguration, da aus jedem Ausgangsmaterial durch die gleichen Reaktionen beide Formen entstehen können. Man kann ferner mit größter Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß die fettspaltenden Fermente nicht spezifisch gegen eine der möglichen Konfigurationen eingestellt sind.



Hierüber sowie über andere physiologische Probleme werden wir mit Hilfe der synthetischen aktiven Fette, deren Bedeutung zu physiologischen Arbeiten nicht beeinträchtigt ist, weil sie in der Natur vielleicht nicht vorkommen, die nötigen Versuche anstellen. Daß wir trotz obiger Folgerungen nach optisch-aktiven Fetten in der Natur suchen werden, ist selbstverständlich.

Da, wie erwähnt, bei den Fetten eine genetische Bezeichnung keinen Sinn mehr hat, so bezeichnen wir sie als *d*- oder *l*-Fette nach ihrer wirklichen Drehung in Substanz resp. in Alkohol. Das Gleiche gilt für die übrigen Glieder der Alkoholstufe des 3-Kohlenstoff-Systems. Wir verändern demnach gegenüber den früheren Veröffentlichungen einige Bezeichnungen, z. B. die des Epibhydrinalkohols. Wir hatten uns dies damals auch vorbehalten.

Noch fügen wir hinzu, daß wir Versuche angestellt haben, um andere aktive Glykole und Glycerine zu gewinnen, zwecks Synthese optisch-aktiver fettartiger Verbindungen von höherer Drehung, als die der normalen Glyceride. Es ist uns bisher gelungen, folgende zwei Verbindungen in aktivem Zustand zu erhalten:



Wir werden hierüber später berichten.

Erwähnt sei endlich noch, daß wir das Problem der Gewinnung des optisch-aktiven Glycerinaldehyds weiter verfolgt haben und weitere Erfolge zu verzeichnen hatten. Über die angestellten Versuche soll bald berichtet werden.

Ferner sei darauf hingewiesen, daß wir mit der Überführung von optisch-aktivem Propylenglykol in aktiven Milchsäurealdehyd beschäftigt sind.

Von ganz besonderem Interesse dürften unsere Studien über optisch-aktive Verbindungen der 3-Kohlenstoff-Reihe für beabsichtigte Forschungen im Gebiete der sogenannten Phosphatide werden. Es ist wohl möglich, daß die einfachen Glycerinfette in der Zelle der Pflanzen und Tiere für die Erzeugung eines zelleigenen Milieus von nicht so großer Bedeutung sind, wie ihre übrigen organischen Bestandteile, wohl aber besteht die Möglichkeit, daß man beim Abbau von Phosphatiden auf optisch-aktive Glyceride stößt. Vor allem streben wir eine genaue Kenntnis der optisch-aktiven Glycerylphosphorsäuren an. Ferner hoffen wir durch Methylierung des optisch-aktiven Amino-glycerins zu Homologen des Cholins zu gelangen. Auch hier eröffnen sich weite Perspektiven. Sobald man die Möglichkeit besitzt, optisch-aktive Verbindungen zu gewinnen und

ihre Eigenschaften, speziell ihr Drehungsvermögen, genau festzustellen, ist ein wichtiger Schritt vorwärts getan in der Beantwortung der Frage, ob die gleichen Produkte in der Natur in bestimmten Verbindungen vorkommen. Endlich haben wir Fette dargestellt, an deren Aufbau optisch-aktive Fettsäuren beteiligt sind. Durch Verwendung von Verbindungen, die in der Glycerin-Komponente und den Fettsäuren asymmetrische Kohlentoffatome aufweisen, hoffen wir ein zu Fermentstudien besonders gut geeignetes Material zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Wir teilen zunächst einige Ergänzungen zu den früheren Angaben über die von uns dargestellten optisch-aktiven Substanzen der 3-Kohlentstoff-Reihe mit. Sie sind hauptsächlich notwendig für das Arbeiten mit größeren Mengen der betreffenden Verbindungen, da bei der beträchtlichen Zahl von Operationen, die erforderlich sind, um zu aktiven Fetten zu gelangen, viel von der präparativen Durchbildung jeder einzelnen Phase der Darstellung abhängt.

Was das Umkrystallisieren des *d*-weinsäuren Amino-dibrompropans angeht, so gaben wir früher an, daß man dies auf dem siedenden Wasserbad ausführen kann. Bei der Verarbeitung größerer Mengen Salz (ca. 8 kg) hat sich jedoch herausgestellt, daß bei längerem Verweilen auf dem Wasserbad, wie es bei größeren Mengen unvermeidlich ist, doch Bromwasserstoff abgespalten wird. Die hierdurch hervorgerufenen Verluste sind erheblich. Man muß also im Vakuum abdampfen, wozu sich am besten das Abdampfen in Schalen in einem Vakuumverdampfapparat oder im Faustschen Abdampfapparat eignet. Im Glaskolben abzudampfen, ist sehr mühsam.

Bei Verarbeitung von nur 2–3 kg Salz kann man jedoch auf dem Wasserbad umkrystallisieren. Man arbeitet dann so, daß man die Krystalle mit der zum Lösen hinreichenden Menge bereits siedenden Wassers übergießt und unter häufigem Umrühren bis zur Lösung erhitzt. Auf diese Art ist die Substanz nie länger als 5–10 Minuten höherer Temperatur ausgesetzt. Die Verluste durch Abspalten von Bromwasserstoff sind in diesem Falle gering.

Etwas verändert haben wir dann weiterhin das Verfahren der Überführung von aktivem Dibromhydrin in Epibromhydrin. Das Einfließenlassen des Dibromhydrins in wäßrige Kalilauge von 50° und sofortiges Abdestillieren des gebildeten Epibromhydrins gibt zwar etwas bessere Ausbeute als das modifizierte Verfahren, indessen ist die Drehung des Epibromhydrins größer, wenn man, wie folgt, verfährt:

Man läßt wäßrige, gut gekühlte Kalilauge (50 g KOH auf 100 ccm Wasser) in 100 g Dibromhydrin unter fortwährendem Schütteln allmählich einfließen. Die Operation soll in 5–10 Minuten beendet sein. Dann äthert man sofort aus, trocknet mit frisch geglühtem Natriumsulfat und verdampft den Äther, indem man das Wasserbad bis 60° steigen läßt. Bei dieser Tem-

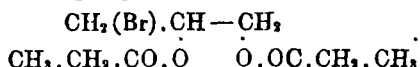
peratur bleibt man einige Zeit, erniedrigt dann die Wasserbadtemperatur auf 40° und destilliert das Epibromhydrin im Vakuum. Häufig bleibt hierbei noch ein Teil unveränderten Dibromhydrins zurück, das man nochmals mit Kalilauge behandelt.

Die Drehung des so erhaltenen *d*-Epibromhydrins beträgt:
 α im 2-cm-Rohr: + 7.45°. Spez. Gew. 1.615. $[\alpha]_D^{180} = + 23.06^\circ$.

Ester des *d*- α -Monobromhydrins.

Aus *d*-Monobromhydrin haben wir zwecks Überführung in aktive Fette den Dipropionsäure- und den Dibuttersäure-ester dargestellt.

d-Dipropionyl- α -bromhydrin,



2 g *d*- α -Monobromhydrin ($[\alpha]_D^{180}$ in $\text{H}_2\text{O} = + 4.10^\circ$) wurden mit 6 g Propionsäure-anhydrid zur Reaktion gebracht. Es wurde dann zu dem Reaktionsprodukt Wasser zugesetzt, ausgeäthert, mit Sodalösung gewaschen, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und das überschüssige Anhydrid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit ca. 1 g Propionylchlorid behandelt und nochmals auf die gleiche Art gereinigt.

Optische Konstante in Alkohol: 0.2439 g zu 2.2278 g Alkohol gelöst.
 α (1-dm-Rohr): $- 0.20^\circ$. Spez. Gew. 0.8262. $[\alpha]_D^{180} = - 2.21^\circ$.

d-Dibutyryl- α -bromhydrin.

Der Ester wurde durch Erhitzen von *d*- α -Monobromhydrin mit überschüssigem Butyrylchlorid dargestellt. Reinigung wie gewöhnlich.

Optische Konstante in Alkohol: 0.3263 g zu 2.5795 g Alkohol gelöst.
 α (1-dm-Rohr): $- 0.23^\circ$. Spez. Gew. 0.8296. $[\alpha]_D^{180} = - 2.19^\circ$.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist uns die Überführung dieser Ester in aktive Fette nach keinem Verfahren gelungen, ebensowenig, wie dies bei den Estern des aktiven Dibromhydrins der Fall war.

l-Epihydrinalkohol.

(*d*-Epihydrinalkohol der früheren Veröffentlichung.)

Aus *d*- α -Monobromhydrin ($[\alpha]_D^{180}$ in $\text{H}_2\text{O} + 4.38^\circ$) stellten wir uns *l*-Epihydrinalkohol her, indem wir etwas mehr als die berechnete Menge Ätzkali in möglichst wenig Alkohol lösten und unter guter Kühlung das *d*- α -Monobromhydrin zufließen ließen. Es ist darauf zu achten, daß das Bromhydrin, das aus Formyl-bromhydrin durch

Verseifen mit Salzsäure gewonnen wird, keine freie Salzsäure mehr enthält. Man erreicht dies am schnellsten, indem man das beim Abdampfen hinterbleibende dickflüssige Öl, ohne es mit Äther zu extrahieren, zweimal mit etwas Alkohol aufnimmt und schließlich bei 70° $\frac{1}{2}$ Stunde im Vakuum erhitzt. Es darf mit Silbernitrat-Lösung höchstens noch eine geringe Trübung geben.

Nach 24 Stunden titriert man den geringen Überschuß von Ätzkali mit alkoholischer Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein. (Kein Überschuß, da sich sonst *d*- α -Monochlorhydrin bildet.) Man verfährt dann, wie früher angegeben, und erhält so aus 110 g Bromhydrin 38 g *l*-Epihydrinalkohol.

Optische Konstante des *l*-Epihydrinalkohols in Substanz: α im 1-dm-Rohr: -9.45° . Spez. Gew. 1.1050. $[\alpha]_D^{18} = -8.55^\circ$.

d-Amino-glycerin.

Wir hatten früher noch keine optischen Konstanten des *d*-Aminoglycerins mitgeteilt, weil wir nicht genug Material hatten. Wir haben jetzt aus 38 g *l*-Epihydrinalkohol 34 g *d*-Aminoglycerin dargestellt. Es läßt sich bei 15 mm Druck und 163° ohne Racemisierung destillieren. Vorteilhafter ist natürlich die Destillation im Hochvakuum, unter 0.1 mm bei 134°. Außentemperatur des Ölbad 160°. Zur Analyse titrierten wir das in Wasser gelöste Aminoglycerin unter Verwendung von Alizarinsulfonsäure als Indicator mit $\frac{1}{10}n$ -Schwefelsäure. Die Drehung des Aminoglycerins in ionisiertem Zustande ist erheblich größer als die der nicht ionisierten Substanz.

0.1175 g Aminoglycerin verbrauchen 12.75 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

Gefunden 0.1160 g Aminoglycerin = 98.72 %.

Optische Konstanten: In Wasser: 0.094 g zu 1.533 g H₂O gelöst. α (1-dm-Rohr): $+0.15^\circ$. Spez. Gew. 1.010. $[\alpha]_D^{18} = +2.42^\circ$.

In verdünnter Salzsäure: 0.088 g zu 1.5850 g verdünnter Salzsäure gelöst. Spez. Gew. 1.160. α (1-dm-Rohr): $+1.14^\circ$. $[\alpha]_D^{18} = +17.70^\circ$.

Optisch-aktive Fette.

Monoglyceride.

Aus aktivem Epihydrinalkohol stellten wir eine Reihe von Monoglyceriden her. Zunächst verwendeten wir einen *d*-Epihydrinalkohol von α (1-dm-Rohr) $= +4.02^\circ$ zu Vorversuchen. Wir versetzten je 1 g mit der 1 Mol. entsprechenden Menge von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure. Dann ließen wir das Gemisch ca. 2 Wochen im Brutschrank bei 37° stehen. Das vorher dünnflüssige Gemisch war zähflüssig geworden. Wir ver-

setzten mit Äther (außer bei Monoacetin, das in Äther unlöslich ist), filtrierten von der entstandenen Trübung durch ein dichtes Filter ab und verdampften den Äther im Vakuum. Alsdann destillierten wir, ebenfalls im Vakuum, die nicht umgewandelte Säure sowie den nicht umgewandelten Epiphydrinalkohol ab, je nach der Säure bei 70—120°. Es hinterblieb das Monoglycerid. Das Monoformin war inaktiv, alle anderen Fette erwiesen sich als aktiv. Worauf die Inaktivierung des Monoformins beruht, ob hierbei Anlagerung in β -Stellung stattfindet, oder ob intramolekulare Kompensation eingetreten ist, bleibt noch zu untersuchen.

Nach diesen Vorversuchen haben wir dann aus *l*-Epiphydrinalkohol von $[\alpha]_D^{180} = -8.55$ hochdrehendes *d*-Monobutyryn dargestellt.

Monoformin: 1 g *d*-Epiphydrinalkohol wurden mit 0.5 g Ameisensäure unter Kühlung vermischt. Die Drehung im 2-cm-Rohr beträgt sofort nach dem Mischen im 2-cm-Rohr $+0.36^\circ$. Im Laufe von 6 Stunden geht sie auf 0 herunter. Nach dem Abdestillieren der überschüssigen Ameisensäure sowie des Epiphydrinalkohols ist die Drehung in Substanz = 0, in Äthylalkohol eben wahrnehmbar.

***l*- α -Monoacetin:** 1 g *d*-Epiphydrinalkohol (1 dm = $+4.02^\circ$) mit 0.6 g Eisessig versetzt. Nach erfolgter Umsetzung wird bei 70° im Vakuum abdestilliert.

Optische Konstante: 0.2770 g zu 1.3641 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 0.8624. α (1-dm-Rohr): -0.20° . $[\alpha]_D^{180} = -1.14^\circ$.

***l*- α -Monopropionin:** 1 g *d*-Epiphydrinalkohol ($+4.02^\circ$) mit 0.75 g Propionsäure versetzt und nach obigen Angaben behandelt.

0.2387 g zu 0.9274 g Alkohol gelöst. α (1-dm-Rohr): -0.19° . Spez. Gew. 0.8888. $[\alpha]_D^{180} = -0.83^\circ$.

***l*- α -Monobutyryn:** 1 g *d*-Epiphydrinalkohol ($+4.02^\circ$), mit 0.9 g Buttersäure versetzt und, wie angegeben, behandelt. Die Säure wurde bei 100° im Vakuum abdestilliert. Ausbeute 0.5 g.

0.1524 g Fett mit 5 ccm alkoholischer Kalilauge verseift. 5 ccm Lauge entsprechen 24.00 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 14.30 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Verbraucht: 9.70 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Verseifungszahl: Gef. 356.4. Ber. 345.7 (für C₇H₁₄O₄).

0.3322 g zu 1.2780 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 0.8600. α (1-dm-Rohr): -0.14° . $[\alpha]_D^{180} = -0.63^\circ$.

***d*- α -Monobutyryn** aus *l*-Epiphydrinalkohol (-8.55°) ergab folgende optische Konstante:

0.3745 g zu 1.2650 g Alkohol. Spez. Gew. 0.8942. α (1-dm-Rohr): $+0.22^\circ$. $[\alpha]_D^{180} = +0.83^\circ$.

l- α -Monovalerianin: 1 g *d*-Epihydrinalkohol mit 1 g normaler Valeriansäure versetzt und aufgearbeitet. Bei 110° im Vakuum erhitzt. Ausbeute ca. 1 g.

0.1829 g Fett verseift. 5 ccm alkoh. KOH blind = 24.65 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
Titriert: 14.50 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Verbrauch: 10.15 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Verseifungszahl: Gef. 310.8. Ber. 318.2 (für C₉H₁₆O₄).

0.5338 g zu 1.4533 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 0.8749. α (1-dm-Rohr):
— 0.17°. $[\alpha]_D^{18^\circ} = -0.53^\circ$.

l- α -Monocaproin: 1 g *d*-Epihydrinalkohol mit 1.2 g Capronsäure versetzt und aufgearbeitet. Bei 120° im Vakuum erhitzt. Ausbeute 1.2 g.

0.2011 g Fett verseift. 5 ccm alkoh. Kali blind = 24.35 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
Titriert: 14.00 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Verbrauch: 10.35 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Verseifungszahl: Gef. 288.2. Ber. 294.7 (für C₉H₁₈O₄).

0.8058 g zu 2.3410 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 0.8624. α (1-dm-Rohr):
— 0.12°. $[\alpha]_D^{18^\circ} = -0.40^\circ$.

Diglyceride.

Von *l*-Diglyceriden haben wir nur α,β -Dibutyryn und α,β -Dicaproin dargestellt, und zwar aus *d*-Aminoglycerin. Beide drehen nach links. Das Dicaproin zeigt freilich nur eine geringe Drehung, offenbar, weil mit der Größe des Fettsäuremoleküls sowohl die nicht aktive Masse wie auch die Symmetrie des Moleküls wächst. Wir haben deshalb vorläufig auf die Gewinnung von Diglyceriden höherer Fettsäuren verzichtet, zumal da das Dibutyryn, sowohl was die Größe der Drehung, wie auch sein physiologisches Vorkommen angeht, allen Anforderungen entspricht, die man zu physiologischen Versuchen an optisch-aktive Fette stellen kann. Wenn man vollkommen halogenfreies Material erhalten will, so beträgt die Ausbeute an Dibutyryn etwa ein Drittel der theoretischen. Darf etwas Halogen beigemischt sein, so verfährt man folgendermaßen:

l- α,β -Dibutyryn:

1.5 g destilliertes *d*-Aminoglycerin werden in Alkohol aufgelöst und mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert. Dann dampft man im Vakuum ein und trocknet das zurückbleibende, sehr zähflüssige, salzsaure *d*-Aminoglycerin, indem man $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70° im Vakuum erhitzt. Darauf bringt man in die Vorlage wasserfreies Phosphor-pentoxyd und erhitzt nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde im Vakuum bei 70°. Man fügt dann 3 g Butyrylchlorid hinzu. Es tritt bald eine heftige Reaktion ein. Man gießt das Gemisch in Wasser, filtriert von einer geringen Trübung durch ein Hartfilter ab und versetzt die klare

Lösung unter guter Kühlung mit Natriumnitritlösung. Das sich abscheidende Öl äthert man aus, wäscht den Äther mit Soda, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther. Das zurückbleibende Öl dreht im 1-dm-Rohr: -1.85° . Es enthält jedoch ziemlich viel organisch gebundenes Chlor.

Ein nur durch wenig Halogen verunreinigtes *l*-Dibutyryn läßt sich daraus bereiten, indem man es im Hochvakuum fraktioniert. Hierbei tritt aber mitunter vollständige Inaktivierung ein. Zunächst geht eine an Chlor reichere Fraktion über, dann bei $134-136^\circ$ und 0.5 mm Druck das eigentliche Fett.

Analyse und optische Konstante des Vorlaufes: 0.1160 g Sbst. mit 5 ccm alkoh. KOH verseift. 5 ccm blind = $24.15 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$. Titriert: $11.05 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-}n\text{-H}_2\text{SO}_4$. Verbraucht: $13.10 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Verseifungszahl: Gef. 632.4. Ber. 482.7 (für Dibutyryn).

$[\alpha]_D^{180}$ in Alkohol: 0.180 g zu 1.086 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 0.8500.
 α (1-dm-Rohr): -0.37° . $[\alpha]_D^{180} = -2.62^\circ$.

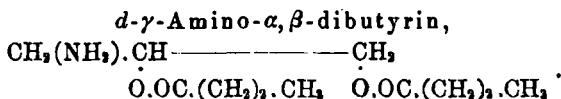
Analyse und optische Konstante des Fettes: 0.0985 g Sbst. mit 5 ccm alkoh. KOH verseift. 5 ccm blind = $24.10 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. Titriert: $15.35 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. Verbraucht: $8.75 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Verseifungszahl: Gef. 497.5. Ber. 482.7 (für Dibutyryn, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$).

Es ist noch etwas Chlor vorhanden.

$[\alpha]_D^{180}$ in Alkohol: 0.1995 g zu 1.1795 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 0.8510.
 α (1-dm-Rohr): -0.24° . $[\alpha]_D^{180} = -1.67^\circ$.

$[\alpha]_D^{180}$ in Äther: 0.1340 g zu 0.9335 g Äther gelöst. Spez. Gew. 0.750
 α (1-dm-Rohr): -0.20° . $[\alpha]_D^{180} = -1.86^\circ$.



Reines *l*-Dibutyryn stellt man dar, indem man folgendermaßen verfährt: Zu 5 g destilliertem *d*-Aminoglycerin ($[\alpha]_D^{180}$ in Salzsäure: $+17.70^\circ$) setzt man unter Kühlung 15 ccm Buttersäure. Es bildet sich unter Erwärmen das buttersaure Aminoglycerin. In einem anderen Kolben mischt man inzwischen 10 ccm Buttersäure mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Sobald beide Gemische gut abgekühlt sind, gießt man sie zusammen. Auf diese Weise erreicht man die Bildung des schwefelsauren Aminoglycerins ohne allzu heftige Reaktion, wie sie bei direkter Neutralisation eintreten würde, da ein wirksames Abkühlen des zähen Aminoglycerins während des Neutralisierens mit konzentrierter Schwefelsäure unmöglich ist. Das klare Gemisch erhitzt man 4 Stunden unter Verschuß mit einem Chlor-

calciumrohr auf 65° und läßt es dann noch 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann gießt man das Ganze in etwa 100 ccm Eiswasser, worin es sich meistens klar auflöst. Um das Aminodibutyryn zu isolieren, überschichtet man mit Äther, am besten in einem Schütteltrichter, und setzt starke wäßrige Kalilauge hinzu. Selbstverständlich muß man durch hineingeworfenes Eis die Temperatur dauernd hierbei auf 0° erhalten, da sonst große Verluste durch Verseifen entstehen. Trotzdem ist die Ausbeute an Aminodibutyryn gering. Sie beträgt höchstens 2 g.

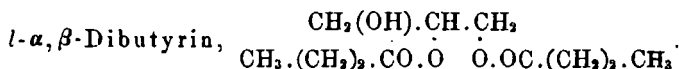
Das *d*-Aminodibutyryn ist ein basisch reagierendes Öl, das sich in verdünnten Säuren löst. Versetzt man diese Lösung mit Natriumnitrit, so scheidet sich sofort unter Stickstoff-Entwicklung das Dibutyryn aus.

N-Bestimmung: 0.1100 g Subst. nach Kjeldahl verbrannt. 10 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄ vorgelegt. Titriert: 5.25 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Verbraucht: 4.75 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

C₁₁H₂₁O₄N. Ber. N 6.06. Gef. N 6.05.

$[\alpha]_D^{180}$ in verdünnter Salzsäure: 0.4830 g zu 2.7460 g verdünnter Salzsäure gelöst. Spez. Gew. 1.151, α (1-dm-Rohr): + 0.22°. $[\alpha]_D^{180} = + 1.09$.

$[\alpha]_D^{180}$ in Alkohol: 0.3125 g zu 1.0400 g Alkohol gelöst. Spez. Gew. 0.851. α (1-dm-Rohr): + 0.12°. $[\alpha]_D^{180} = + 0.47^\circ$.



Da bei der Isolierung des Aminodibutyryns durch Verseifen Verluste entstehen, so stellt man sich das Dibutyryn selber dar, indem man zu dem in Eiswasser gelösten Reaktionsgemisch eine Auflösung von 10 g Natriumnitrit hinzufügt. Vorher äthert man zur Entfernung etwa gebildeten Buttersäureanhydrids mit wenig Äther aus. Einige Zeit nach dem Zusetzen des Natriumnitrits hat sich eine Ölschicht abgeschieden, die aus Dibutyryn und Buttersäure besteht. Man äthert aus, wäscht mit Soda bis zur alkalischen Reaktion, dann zweimal mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Zu der ursprünglichen Lösung (ohne die Waschwässer) setzt man nochmals 10—15 g festes Natriumnitrit. Im Laufe von einer halben Stunde scheidet sich wiederum eine beträchtliche Ölschicht ab, die noch viel aktives Dibutyryn enthält. Man verfährt zur Reinigung wie das erste Mal, vereinigt beide ätherischen Auszüge und verdampft nach dem Trocknen des Äthers. Dann erhitzt man im Vakuum auf 70°. Ausbeute 4 g. Das Öl ist neutral, trotzdem geben die Analysenzahlen etwas zu hohe Werte, da noch Spuren von Buttersäureanhydrid beigemengt zu sein scheinen. Mitunter findet man auch tiefere Werte, infolge Beimengung

Wir haben, ausgehend von *l*-Dibutyryn, drei Triglyceride dargestellt: α -Lauro-dibutyryn, α -Stearo-dibutyryn und α -Oleo-dibutyryn. Die Drehungen dieser Triglyceride sind sehr gering.

l- α -Lauro- β , γ -dibutyrim. 1 g *l*-Dibutyrim [α (1-dm-Rohr): — 1.05°] wird mit 1.1 g Laurinsäurechlorid $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad am Kühler erhitzt. Dann läßt man das dunkel gefärbte Öl im Exsiccator neben feuchtem Ätzkali in einem Schälchen stehen, nimmt mit Äther auf und wäscht mit etwas Wasser. Darauf setzt man das gleiche Volumen Alkohol hinzu und neutralisiert genau mit alkoholischem Kali. Man dampft Alkohol und Äther im Vakuum ab und extrahiert mit Äther. Den Äther filtriert man, kocht einige Zeit mit Tierkohle, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft wieder. Es hinterbleibt das neutrale Fett, das auch in Kältemischung noch flüssig ist. Ausbeute 0.8 g.

0.2043 g verseift mit 5 ccm alkoh. KOH. 5 ccm blind = 24.10 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 10.50 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Verbraucht: 13.60 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.
Verseifungszahl: Gef. 372.8. Ber. 405.8 (für C₂₂H₄₂O₆).

α im 1-dm-Rohr: — 0.15°.

l- α -Stearo- β , γ -dibutyrim. Das Fett wurde aus 1 g *l*-Dibutyrim und 1.35 g Stearylchlorid in derselben Weise wie das Laurodibutyrim gewonnen. Es erstarrt beim Abkühlen und schmilzt bei 15°. In Äther, Alkohol sowie in Substanz ist im 1-dm-Rohr keine Drehung mehr wahrnehmbar. Da das Fett krystallisiert, so ist es leicht zu reinigen.

0.2090 g verseift mit 5 ccm alkoh. KOH. 5 ccm blind = 24.10 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 11.50 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Verbraucht: 12.60 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.
Verseifungszahl: Gef. 337.6. Ber. 337.4 (für C₂₂H₄₄O₆).

l- α -Oleo- β , γ -dibutyrim: Wie das vorige Fett aus 1 g *l*-Dibutyrim und 1.3 g Ölsäurechlorid dargestellt. Es dreht im 1-dm-Rohr — 0.07°.

0.1504 g verseift mit 5 ccm alkoh. KOH. 5 ccm blind = 24.10 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 14.65 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Verbraucht: 9.45 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.
Verseifungszahl: Gef. 351.9. Ber. 338.7 (für C₂₃H₄₂O₆).

Optische Umkehrung des *d*-Epibromhydrins.

Bei der Krystallisation des *d*-weinsäuren Aminodibrompropan haben wir aus den Laugen *d*-Epihydrinalkohol von höchstens + 4.02° im 1-dm-Rohr erhalten. Mit *l*-Weinsäure haben wir aus *d*,*l*-Aminodibrompropan nach einmaligem Krystallisieren die *l*-Base erhalten. Die gefundene Drehung des Amins betrug in Äther im 1-dm-Rohr: — 0.15°. Am vorteilhaftesten zur Darstellung von *l*-Aminoglycerin ist es, *d*-Epibromhydrin in die Verbindungen der Linksreihe überzuführen.

d- α , γ -Brom-chlor-propan-2-ol, CH₂(Br).CH(OH).CH₂(Cl).

55 g *d*-Epibromhydrin (α im 1-dm-Rohr: + 37.25°) läßt man langsam zu 500 ccm 15-proz. Salzsäure hinzufließen. Man sorgt dafür,

daß die Temperatur der Säure nicht über 20° steigt. Anfangs löst sich das Epibromhydrin in der Säure auf, gegen Ende der Operation ist die Lösung jedoch gesättigt und das nicht gelöste Öl ist durch kräftiges Schütteln zur Reaktion zu bringen. Nachdem man alles Epibromhydrin zugegeben hat, versetzt man noch mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure und schüttelt eine Stunde auf der Schüttelmaschine. Darauf äthert man aus, wäscht den Äther mit Soda, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther bei gewöhnlichem Druck. Die Temperatur des Wasserbades läßt man bis 65° steigen.

Das Bromchlorpropanol destilliert man im Vakuum. Man fängt zunächst einen Vorlauf bis 80° bei 15 mm Druck auf. Ist dieser Vorlauf bedeutend, so behandelt man ihn nochmals mit Salzsäure. Von 80° ab gewinnt man das Propanol, dessen Hauptmenge bei 15 mm Druck bei 88° siedet. Ausbeute 62 g.

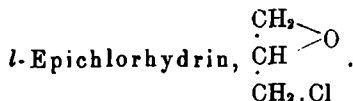
Da die Substanz zwei verschiedene Halogene enthält, so haben wir zur Analyse seine Silberzahl bestimmt, d. h. das verbrauchte Silber in Prozenten der angewandten Substanz.

0.2437 g mit alkoh. Kali am Rückflußkühler verseift. Zugesezt 35 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. Titriert: 7.00 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 28.00 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Ag-Zahl. Gef. 124.0. Ber. 124.4 (für C₃H₆OClBr).

α im 1-dm-Rohr: + 1.10°. Spez. Gew. 1.7069. $[\alpha]_D^{18}$ in Stbst.: + 0.64°

Es ist bemerkenswert, wie gering die Drehung aller Alkohole des 3-Kohlenstoff-Systems gegenüber ihren Glycidderivaten ist.



Zu 62 g *d*-Bromchlorpropan-2-ol läßt man unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln eine Lösung von 30 g Ätzkali in 60 ccm Wasser fließen. Man schüttelt 10 Minuten lang kräftig durch, äthert dann aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert den Äther aus dem Wasserbad bei gewöhnlichem Druck bei 60° ab. Das *l*-Epichlorhydrin destilliert man am besten unter vermindertem Druck und zwar, um bei der leichten Flüchtigkeit nicht zu große Verluste zu haben, bei 360—230 mm. Unter gewöhnlichem Druck tritt merkliche Racemisierung ein. Bei 360 mm Druck ist der Siedepunkt 92—93°. Bei 260 mm 80—90°. Vorteilhaft läßt man den Druck während der Destillation allmählich von 360 mm bis auf 230 mm herabsinken. Bleibt ein erheblicher Rückstand von Propanol, so behandelt man ihn von neuem mit Kalilauge. Da es sich bei der Gewinnung von *d*-Diglyceriden um zahlreiche Operationen handelt, so

versäume man dies Aufarbeiten der Rückstände aller Reaktionen nicht.
Ausbeute 23 g.

0.1928 g Sbst.: 0.2973 g AgCl.

C_3H_5OCl . Ber. Cl 38.32. Gef. Cl 38.13.

α (1-dm-Rohr): -30.75° . Spez. Gew. 1.2007. $[\alpha]_D^{18^\circ} = -25.61^\circ$.

l-Monochlorhydrin, *d*-Epihydrinalkohol und *l*-Aminoglycerin.

Der weitere Weg zu aktiven Fetten entspricht nach vollendeter Umkehrung vollkommen dem früher dargelegten.

Aus 23 g *l*-Epichlorhydrin erhielten wir mit Ameisensäure ein *d*-Formyl- α -chlorhydrin, das im 1-dm-Rohr $+4.10^\circ$ drehte. Die Verseifung mit 15-proz. Salzsäure vollzieht sich leichter als die des entsprechenden Bromformylhydrins. Das hinterbleibende *l*-Monochlorhydrin gab bisher keine exakten Analysenzahlen, da wir es, ohne es zu destillieren, sofort weiter verarbeitet haben.

0.1603 g mit alkoh. Kali verseift. Zugesetzt 25 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃. Titriert: 11.55 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 13.45 ccm.

$C_3H_7O_2Cl$. Ber. Chlor 32.10. Gef. Chlor 29.74.

$[\alpha]_D^{18^\circ}$ in Wasser: 0.2735 g zu 2.1330 g Wasser gelöst. Spez. Gew. 1.0374.
 α (1-dm-Rohr): -0.25° . $[\alpha]_D^{18^\circ} = -1.88^\circ$.

Der aus *l*-Monochlorhydrin (25 g) gewonnene *d*-Epihydrinalkohol (8 g) hatte folgende optische Konstanten:

α (1-dm-Rohr): $+8.50^\circ$. Spez. Gew. 1.1054. $[\alpha]_D = +7.69^\circ$.

l-Monobutyryn.

1.5 g *d*-Epihydrinalkohol wurden mit 2 g Buttersäure versetzt und 14 Tage im Brutschrank gelassen und dann noch 2 Tage bei 50° . Ausbeute an *l*-Monobutyryn: 1.1 g.

0.1191 g mit 5 ccm alkoh. Kali verseift. 5 ccm blind = 23.70 $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 16.30 $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Verbraucht: 7.40 ccm.

Verseifungszahl: Gef 347.9. Ber. 345.7.

0.3523 g 1.2740 g Alkohol. Spez. Gew. 0.8595. α (1-dm-Rohr): -0.20° .
 $[\alpha]_D^{18^\circ} = -0.84^\circ$.

l-Amino-glycerin und *d*-Dibutyryn.

Das *l*-Aminoglycerin, das aus *d*-Epihydrinalkohol dargestellt wurde, zeigte folgende Werte: Ausbeute aus 6.5 g Epihydrinalkohol 6 g *l*-Aminoglycerin:

0.1340 g verbrauchten 14.52 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. Gef. 98.62 % Aminoglycerin. $[\alpha]_D^{18^\circ}$ in verdünnter Salzsäure: 0.1340 g zu 1.9545 g gelöst. Spez. Gew. 1.1082. α (1-dm-Rohr): -1.07° . $[\alpha]_D = -14.08^\circ$.

Das *d*-Dibutyryn hatte die Verseifungszahl: 495.8. Ber. 482.7.

0.1265 g mit 5 ccm alkoh. Kali verseift. 5 ccm blind = 23.70 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Titriert: 12.50 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. Verbrauch: 11.20 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. $[\alpha]_D^{18}$ in Substanz: + 1.01°. α (1-dm-Rohr): + 1.10°. Spez. Gew. 1.0890.

228. K. Hess, F. Wissing und A. Suchier: Zur Alkylierung der Pyrrole. (III. Mitteilung)¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 29. September 1915.)

Im Jahre 1888 haben G. Ciamician und F. Anderlini²⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali oder besser auf carbopyrrolsaures Kalium ein Basengemisch erhalten, aus dem sie in Form ihres Goldsalzes eine Komponente abscheiden konnten, deren Zusammensetzung wohl die eines Pentamethylpyrrols war, die aber ihres basischen Verhaltens wegen als ein Dihydropyridin unbekannter Konfiguration aufgefaßt wurde.

Kurz vorher waren ähnliche Erscheinungen in der Indolreihe beobachtet worden³⁾. K. Brunner und G. Plancher⁴⁾ konnten hier bekanntlich die entstandenen basischen Produkte als Indolenine charakterisieren. Die Entdeckung dieser Körperklasse bedeutete eine Anregung für das weitere Studium der von Ciamician und Anderlini aufgefundenen Basen. Diese als Vertreter der Pyridinklasse aufzufassen, lag ja nach der Entdeckung des interessanten Überganges von Pyrrolkalium in β -Chlorpyridin durch Einwirkung des Chloroforms nahe. Doch wurde durch jenes Studium analoger Reaktionen in der Indolreihe wahrscheinlich, daß das Basengemisch aus Pyrrol Vertreter einer dem Indolenin analogen Körperklasse darstellt, nämlich des Pyrrolenins⁵⁾.

Diese Auffassung machten kürzlich erschienene Arbeiten Planchers⁶⁾ weiterhin wahrscheinlich. Plancher zeigt, daß Pyrrol bei der Einwirkung von Jodmethyl in Methylalkohol-Lösung im Rohr bei

¹⁾ 1. Mitt. B. 46, 3125 [1913]; 2. Mitt. B. 47, 1416 [1914].

²⁾ B. 21, 2858 [1888].

³⁾ Vergl. E. Fischer, B. 20, 818 u. 2199 [1887]; A. 242, 348.

⁴⁾ B. 31, 612, 1488 [1898]; R. A. L. 1898.

⁵⁾ G. Ciamician, B. 37, 4230 [1904] (Vortrag).

⁶⁾ G. Plancher und C. Ravenna, R. A. L. [5] 22, II, 703 [1913]; C. 1914, I, 1087