

Aus der heißen Lösung des Hydrochlorids in verd. Natronlauge (in sehr geringem Überschuß) fällt beim Erkalten die freie Amino-säure aus. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem schwer, in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, unlöslich in Benzol und Äther und lässt sich aus Wasser gut umkristallisieren. Zers.-Pkt. ca. 177°.

Nach Baruch³⁾ soll die Amino-säure bei 163° schmelzen, in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich, in heißem sehr leicht löslich sein.

3.550 mg Sbst.: 8.902 mg CO₂, 3.512 mg H₂O.

C₁₃H₂₂O₄N (229.22). Ber. C 68.06, H 11.87. Gef. C 68.39, H 11.07.

Das Chloroplatinat fällt aus der heißen Lösung des Hydrochlorids in sehr verd. Salzsäure nach Zusatz von überschüssigem Platinchlorid aus und wird aus ca. 1/2-n. Salzsäure, in der es recht schwer löslich ist, umkristallisiert. Kleine, glänzende, hellgelbe, luft-beständige Schuppen vom Zers.-Pkt. ca. 207°.

0.1221 g Sbst.: 0.0273 g Pt.

C₂₈H₅₆O₄N₂Cl₆Pt (868.43). Ber. Pt 22.48. Gef. Pt 22.36.

Zur Darstellung der *N*-Benzolsulfonyl-13-amino-tridecansäure wird das Hydrochlorid in überschüssiger, stark verdünnter Natronlauge warm gelöst, nach Abkühlen in Wasser die fast klare Lösung mit überschüssigem Benzol-sulfochlorid sehr stark geschüttelt, danach in siedendem Wasserbade behandelt und nach Erkalten mit Salzsäure ausgefällt. Durch Umkristallisieren aus ca. 40-proz. Alkohol erhält man die Säure ganz rein und farblos. Schmp. 102.2° (korr.).

4.511 mg Sbst.: 10.198 mg CO₂, 3.560 mg H₂O.

C₁₉H₃₀O₄NS (368.30). Ber. C 61.91, H 8.21. Gef. C 61.66, H 8.83.

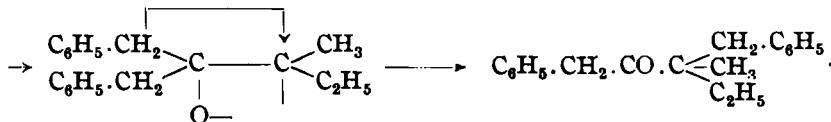
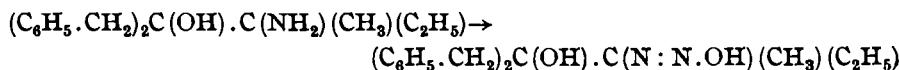
Die *N*-Benzoyl-13-amino-tridecansäure bereitet man nach Schotten-Baumann in stark verdünnter Lösung. Ihr Natriumsalz ist in kalter Lauge wenig löslich. Die Benzoylaminosäure löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und kann aus ca. 20-proz. Alkohol umgelöst werden. Farblose Krystalle vom Schmp. 110.5—111° (korr.). Diese Substanz ist anscheinend dimorph; denn nach raschem Abkühlen findet man den Schmp. manchmal bei ca. 105°.

268. Alex. McKenzie und Walter Mitchell: Über Pinakolin-Desaminierung, II. Mitteil.¹⁾: Einwirkung von salpetriger Säure auf vom Iso-valin abgeleitete Amino-alkohole.

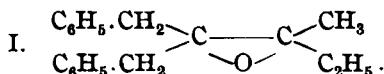
[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews University.]
(Eingegangen am 8. Juli 1932.)

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf verschiedene aus dem Hydrochlorid des *racem.* Iso-valin-äthylesters hergestellte Amino-alkohole wurde untersucht. Beim *racem.* 1,1-Dibenzyl-2-äthyl-2-amino-propanol-(1) fand unter Pinakolin-Desaminierung Bildung eines ölichen, stickstoff-freien Produktes statt. Aus diesem wurde ein Niederschlag vom Schmp. 63.5—64° isoliert, der in Analogie mit den Resultaten der in der I. Mitteil. wiedergegebenen Arbeit wahrscheinlich ein Keton ist. Wir nehmen folgendes Schema an:

¹⁾ I. Mitteil.: McKenzie u. Myles, B. 65, 209 [1932].



Die Untersuchung wurde dann auf den durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf das rechtsdrehende Hydrochlorid des Iso-valin-äthylesters erhaltenen linksdrehenden Amino-alkohol ausgedehnt. Das bei der Einwirkung von salpetriger Säure erhaltene krystalline Produkt war optisch inaktiv, schmolz bei $63.5-64^\circ$ und war mit der oben erwähnten Verbindung identisch. Gleichzeitig hatte sich aber ein rechtsdrehendes Öl gebildet, so daß also die Einwirkung der salpetrigen Säure auch einen Drehungs-



Wechsel bewirkt hatte. Dieses Öl enthält wahrscheinlich das rechtsdrehende substituierte Äthylen-oxyd I. Außerdem wurden zwei andere, vom *racem.* Iso-valin abgeleitete Amino-alkohole in den Rahmen dieser Untersuchung eingefügt. In diesen Fällen schien ebenfalls Pinakolin-Desaminierung stattzufinden, doch waren die Produkte Öle, die nicht identifiziert werden konnten²⁾.

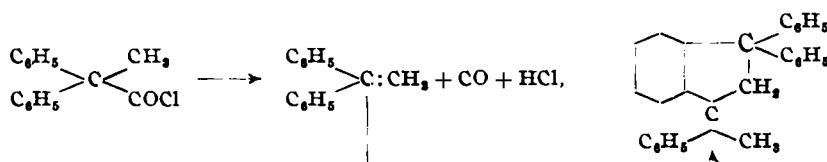
Beschreibung der Versuche.

Eine Lösung von 50 g *racem.* Iso-valin-Hydrochlorid³⁾ in 200 g Äthylalkohol wurde mit trockner Salzsäure gesättigt. Nach $4\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen wurde der Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert und dann nach

²⁾ In der I. Mitteil. (l. c.) erwähnten wir (S. 213), daß die Umwandlung:



sich nicht vollzog, wenn α,α -Diphenyl-propionylchlorid der Friedel-Craftsschen Reaktion unterworfen wurde. In einer Privat-Mitteilung weist uns Hr. Dr. Ernst Bergmann darauf hin, daß unser Produkt vom Schmp. $139-140^\circ$ wahrscheinlich das gesättigte Dimere des *asymm.* Diphenyl-äthylen (1,1,3-Triphenyl-3-methylhydrinden) ist, dessen Bildung einer Kohlenoxyd-Abspaltung zuzuschreiben ist:



Bezüglich der Dimerisation von *asymm.* Diphenyl-äthylen vergl. Wieland u. Dorrer, B. 63, 404 [1930]; Bergmann u. Weiß, A. 480, 49 [1930]. Hr. Dr. Bergmann sandte uns freundlicherweise eine Probe seiner Verbindung zum Vergleich. Sie schmolz bei $142-143^\circ$ und ergab, mit unserer umgelösten Verbindung vermischt, keine Schmp.-Depression. Der Wert, den wir früher angegeben haben, ist etwas zu niedrig. Unser umkristallisiertes Produkt gab bei der Analyse folgende Werte: Ber. C 93.3, H 6.7. Gef. C 93.4, H 6.6.

³⁾ Kurono, Biochem. Ztschr. 184, 424 [1923]; Levene u. Steiger, Journ. biol. Chem. 76, 303 [1928].

Zusatz von 200 g neuem Alkohol die Behandlung wiederholt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand in 200 ccm Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Benzol extrahiert. Zu der trocknen Benzol-Lösung wurde Petroläther (Sdp. 80–100°) hinzugefügt, worauf ein trockner Salzsäure-Strom die Abscheidung von *racem.* Iso-valin-äthylester-Hydrochlorid bewirkte, das aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umgelöst wurde. Nadeln, Schmp. 119–120°. Ausbeute 33 g.

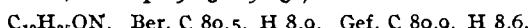
Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *racem.* Iso-valin-äthylester-Hydrochlorid: 10 g des Hydrochlorids (1 Mol.) wurden allmählich zu dem aus 52 g Brom-benzol (6 Mol.) bereiteten Grignard-Reagens hinzugefügt. Nach 3-stdg. Erhitzen, Zersetzen mit Eis, Ammoniumchlorid und Ammoniak wurde die ätherische Lösung mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, auf 0° abgekühlt und ein Salzsäure-Strom eingeleitet. Das Hydrochlorid des Amino-alkohols schied sich als Öl ab, das allmählich fest wurde. Zweimal aus einem Gemisch von Äther und Alkohol umgelöst, bildete es Nadeln vom Schmp. 220.5°. Ausbeute 12 g. Durch vorsichtigen Zusatz von konz. Ammoniak zur alkohol. Lösung des Hydrochlorids wurde der freie Amino-Alkohol ausgefällt, dann aus verd. Alkohol umgelöst. Das *racem.* 1.1-Di-phenyl-2-äthyl-2-amino-propanol-(1), $(C_6H_5)_2C(OH).C(CH_3)(C_2H_5).NH_2$, krystallisiert in blatt-ähnlichen Platten, Schmp. 94°.



Eine Spur gab beim Zufügen von konz. Schwefelsäure eine rosa Färbung, die allmählich in smaragdgrün überging.

Bei der Desaminierung in essigsaurer Lösung ergab die Verbindung ein zähes Öl (Sdp.₁₅ 171–174°), welches keinen Stickstoff enthielt und auch kein Semicarbazone lieferte.

p-Tolyl-magnesiumbromid und *racem.* Iso-valin-äthylester-Hydrochlorid: 10 g des Hydrochlorids (1 Mol.) wurden allmählich zu dem aus 64 g *p*-Brom-toluol (6 Mol.) hergestellten Grignard-Reagens zugesetzt. Erhitzen: 4 Stdn. Zersetzung: mit Eis und verd. HCl. Die wäßrige Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Das aus der ätherischen Lösung erhaltene Öl wurde bei Zusatz von konz. HCl fest; dieses Hydrochlorid wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umgelöst, wobei sich würfelige Krystalle vom Schmp. 220–228° abschieden. Ausbeute 9.5 g. Der aus dem Hydrochlorid erhaltene freie Amino-alkohol wurde aus verd. Alkohol umgelöst. Das *racem.* 1.1-Di-*p*-tolyl-2-äthyl-2-amino-propanol-(1), $[(CH_3)C_6H_4]_2C(OH).C(NH_2)(CH_3)(C_2H_5)$, schied sich hierbei in Platten ab, Schmp. 91.5–92.5°.



Eine Spur gab mit konz. Schwefelsäure eine magenta Färbung, die beim Erwärmen purpurrot wurde.

Bei der Desaminierung in essigsaurer Lösung entstand ein stickstofffreies Öl. Es ließ sich nicht umkrystallisieren und gab kein Semicarbazone.

Benzyl-magnesiumchlorid und *racem.* Iso-valin-äthylester-Hydrochlorid: 10 g des Hydrochlorids (1 Mol.) wurden allmählich zu dem aus 42 g Benzylchlorid (6 Mol.) hergestellten Grignard-Reagens zugesetzt. Weiterverarbeitung wie beim Phenyl-magnesiumbromid beschrieben. Ausbeute an Roh-Hydrochlorid 14.5 g. Beim Umlösen aus einem Gemisch von

Alkohol und Äther wurden hexagonale Platten erhalten, Schmp. 102–105°. Der beim Zersetzen mit Ammoniak gewonnene Amino-alkohol wurde aus verd. Alkohol umgelöst. Das *racem.* 1,1-Dibenzyl-2-äthyl-2-amino-propanol-(1), $(C_6H_5\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot C(NH_2)(CH_3)(C_2H_5)$, schied sich in zu Rosetten vereinigten Nadeln ab, Schmp. 81–81.5°.

$C_{19}H_{25}ON$. Ber. C 80.5, H 8.9. Gef. C 80.3, H 8.4.

Es gab mit konz. Schwefelsäure keine Färbung.

Eine gesättigte Lösung von Natriumnitrit (4.2 g) wurde im Verlauf von 3 Stdn. zu einer eiskalten Lösung des *racem.* 1,1-Dibenzyl-2-äthyl-2-amino-propanol-(1)-Hydrochlorids (6.4 g) in 90 ccm 50-proz. Essigsäure gefügt. Es schied sich ein Gemisch von Öl und festem Produkt ab. Nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat wurde das Produkt mit Äther extrahiert. Das entstandene Öl wurde in Petroläther (Sdp. 40–60°) gelöst und in einer Kälte-Mischung abgekühlt, wobei sich stickstoff-freie Krysalte abschieden. Diese wurden aus Petroläther umgelöst. Ausbeute 2.3 g. Das Produkt ist vielleicht *racem.* Benzyl-[methyl-äthyl-benzyl-methyl]-keton, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)$; es krystallisiert in rechtwinkligen Prismen, Schmp. 63.5–64°.

$C_{19}H_{22}O$. Ber. C 85.7, H 8.3. Gef. C 85.6, H 8.3.—Mol.-Gew. (Rast). Ber. 266. Gef. 270, 263.

Bei der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid wurde die Verbindung unverändert wiedergewonnen. Es sind indessen Ketone bekannt, die sich schwer mit dem Grignard-Reagens umsetzen (vergl. z. B. die Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Triphenyl-äthanon⁴)). Die Verbindung vom Schmp. 63.5–64° bildete kein Semicarbazon.

Benzyl-magnesiumchlorid und (+)-Iso-valin-äthylester-Hydrochlorid: *racem.* Formyl-iso-valin-Hydrochlorid wurde nach E. Fischer und von Grävenitz⁵ mittels Brucins in seine optisch aktiven Komponenten gespalten. Da die Methode sehr langwierig ist, versuchten wir, jedoch ohne Erfolg, andere Methoden anzuwenden. Das von uns erhaltene Formyl-(+)-iso-valin ergab in Äthylalkohol:

$$l = 2, c = 1.996, \alpha_D^{15} = +0.44^\circ, [\alpha]_D^{15} = +11^\circ.$$

Das daraus durch Hydrolyse mit HBr erhaltene Iso-valin wurde mehrfach aus verd. Alkohol umgelöst und zeigte dann in wässriger Lösung:

$$l = 2, c = 2.034, \alpha_D^{15} = +0.52^\circ, [\alpha]_D^{15} = +13^\circ.$$

Dieser Wert ist höher als der von Fischer und Grävenitz mit $[\alpha]_D^{15} = +11^\circ$ angegebene, die indessen ihr Produkt vielleicht nicht für optisch rein hielten, da ihnen wegen der Schwierigkeit der Spaltung nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung stand. Der höchste, von Ehrlich⁶ erhaltene Wert für die durch biochemische Spaltung der *racem.* Säure mittels Hefe entstandene enantiomorphe Säure war $[\alpha]_D = -9.1^\circ$ ($c = 5$) in Wasser.

(+)-Iso-valin wurde auf die schon für das *racem.* Isomere beschriebene Weise in sein Äthylester-Hydrochlorid übergeführt, das sich als zersetzlich erwies. 5 g (1 Mol.) wurden schnell zu dem aus 21 g Benzylchlorid (6 Mol.) hergestellten Grignard-Reagens hinzugefügt. Nach 3-stdg. Erhitzen: Zersetzung durch Eis, Ammoniumchlorid und Ammoniak. Der Amino-alkohol wurde aus der ätherischen Schicht durch wiederholte Extraktion

⁴) McKenzie u. Boyle, Journ. chem. Soc. London **119**, 1139 [1921].

⁵) A. **406**, 1 [1914].

⁶) Biochem. Ztschr. **8**, 455 [1908].

mit verd. Salzsäure entfernt. Die wässrigen Extrakte wurden mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, das entstandene Öl aus Alkohol umgelöst. Ausbeute an festem Produkt 3.5 g. Das $(-)$ -1.1-Dibenzyl-2-äthyl-2-amino-propanol-(1) krystallisiert in strahlenförmig angeordneten Prismen, Schmp. 91–92°.

$C_{19}H_{26}ON$. Ber. C 80.5, H 8.9. Gef. C 80.5, H 9.1.

In Äthylalkohol: $l = 2$, $c = 2.0235$, $\alpha_D^{15} = -0.37^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -9.1^\circ$.

In Benzol: $l = 2$, $c = 2.0215$, $\alpha_D^{14.5} = -0.84^\circ$, $[\alpha]_D^{14.5} = -20.8^\circ$.

4.4 g des $(-)$ -Amino-alkohols wurden, wie schon beim *racem.* Isomeren beschrieben, mit salpetriger Säure behandelt. Die Krystalle, die sich aus der Lösung in Petroläther abschieden, enthielten keinen Stickstoff, erwiesen sich bei der optischen Untersuchung in Alkohol als inaktiv und waren identisch mit der schon beschriebenen Verbindung vom Schmp. 63.5–64°. Der Misch-Schmp. zeigte keine Depression.

Ber. C 85.7, H 8.3. Gef. C 85.2, H 8.3.

Das Filtrat, aus dem die Krystalle gewonnen waren, wurde destilliert; Sdp._{1.5} 130–145°. Es enthielt keinen Stickstoff und zeigte die entgegengesetzte Drehung wie die Muttersubstanz.

In Äthylalkohol: $l = 2$, $c = 2.588$, $\alpha_D^{15} = +0.74^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = +14.3^\circ$.

Das Öl lieferte weder Semicarbazone noch Oxim.

Wir sprechen dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten unsern besten Dank aus für die dem einen von uns (W. Mitchell) gewährte Unterstützung.

269. J. Stanley Allen und Harold Hibbert: Studien über Reaktionen von Kohlehydraten und Polysacchariden, XL. Mitteil.: Die Größe des Winkels zwischen den zwei Valenzbindungen des Sauerstoffatoms in organischen Verbindungen und die Struktur der Glucose¹⁾.

(Eingegangen am 26. Juli 1932.)

Die Größe des Winkels, den die beiden Sauerstoffvalenzbindungen im Wasser-Molekül, in Alkoholen, in aliphatischen Äthern, in gesättigten, sauerstoff-haltigen (heterocyclischen) Ringen und in komplexeren Verbindungen (die diese einfachen Bindungen und fundamentalen Ringe enthalten) bilden, hat Anlaß zu ausführlichen Diskussionen gegeben. Es soll versucht werden zu zeigen, daß Schlüsse aus Messungen der elektrischen Momente von einfachen Verbindungen, die auch noch durch andere Daten gestützt werden, zur Erklärung der experimentellen Resultate verwendet werden können, daß dies aber nicht die einzige mögliche Erklärung ist, wenngleich es sich um den wichtigsten Faktor handeln mag.

¹⁾ Mitteilung aus dem Pulp and Paper Research Institute, McGill University, Montreal. Die Verfasser möchten nicht unterlassen, dem Canadian National Research Council und der Canadian Pulp and Paper Association für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit ihren besten Dank auszusprechen.