

Bei diesen Auffassungen des genannten Autors wird eine Notwendigkeit, ihm auf erneute, uns angehende Arbeiten oder Angriffe zu antworten, wohl erst dann vorliegen, wenn er mit einleuchtenderen Versuchen und Argumenten seine Ansichten vertreten wird, als dies in seinen bisherigen, schon ziemlich zahlreichen, aber leider ganz negativ verlaufenen Arbeiten über den erörterten Gegenstand geschehen ist.

### 7. A. Wohl und H. Schweitzer: Über den Amidomilchsäurealdehyd.

[Mitteilung aus dem organisch-chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Danzig.]  
(Eingeg. am 20. Dezember 1906; mitget. in d. Sitzung von Hrn. F. Ehrlich.)

Das Glucosamin, das Spaltungsprodukt des Chitins der Krebschalen, ist der einzige bekannte Oxyamidoaldehyd. Von den Acetalen der ungesättigten Aldehyde aus erscheint diese Körperklasse zugänglich durch Anlagerung von unterchloriger Säure und Austausch des Halogens gegen die Amidogruppe.

Die Anlagerung der unterchlorigen Säure an das Acroleindiäthylacetal hat der eine von uns vor Jahren beschrieben<sup>1)</sup>. Die unterchlorige Säure wurde damals nach Lauch<sup>2)</sup> aus Chlorkalklösung und Borsäure erhalten. Sonst wird dieselbe allgemein<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd und Abdestillieren gewonnen<sup>4)</sup>. Sehr viel bequemer und ergiebiger ist der unten beschriebene Weg, eine Lösung der freien unterchlorigen Säure durch Einleiten von Chlor in Bicarbonatlösung darzustellen und diese Lösung, die sonst nur noch indifferentes Chlornatrium enthält, unter guter Kühlung der ungesättigten Verbindung zuzugeben.

Das Oxychlorpropionacetal wurde früher<sup>5)</sup> auf Grund seines Verhaltens gegen borsaures Alkali als  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxyverbindung ange-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 1799 [1898].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 2287 [1885].

<sup>3)</sup> Reformatzky, Journ. für prakt. Chem., N. F. **40**, 395; vergl. A. Michael u. V. L. Leighton, diese Berichte **39**, 2158 [1906]; ferner L. Henry, Chem. Zentrablatt **1906**, II, 1550; diese Berichte **33**, 3095 [1900].

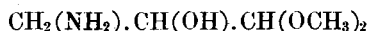
<sup>4)</sup> J. Sandmeyer hatte zur Darstellung von Äthylhypochlorit zunächst eine Lösung freier unterchloriger Säure aus Chlor und Natronlauge benutzt (diese Berichte **18**, 1767 [1885]). Diese Lösung erwies sich aber, wohl weil hier der Endpunkt der Umsetzung nicht erkennbar ist, von wechselnder Beschaffenheit und so zersetzlich, daß Sandmeyer diesen Weg wieder aufgab (diese Berichte **19**, 857 [1886]).

<sup>5)</sup> Diese Berichte **33**, 2763 [1900].

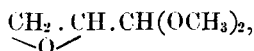
sprochen. Diese Auffassung ist jetzt durch einen Oxydationsversuch bestätigt worden, der ungefähr die Hälfte der Theorie an Kaliumsalz der zugehörigen Säure  $(C_2H_5O)_2CH.CHCl.COOK$  lieferte. Da die Ausbeuten bei der Oxydation der  $\beta$ -Oxypropionacetals zu der entsprechenden halogenfreien Säure auch nur bis 60 pCt.<sup>1)</sup> betragen, stellt das Anlagerungsprodukt der unterchlorigen Säure jedenfalls in der Hauptmenge das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxyderivat dar; ob daneben von der isomeren Verbindung überhaupt merkliche Mengen vorhanden sind, ist nicht besonders untersucht worden.

Die Einwirkung von Ammoniak auf das Oxychlorpropionacetal verläuft wegen der unmittelbaren Nachbarstellung des Chloratoms zur Acetalgruppe außerordentlich träge, durch Zusatz von Jodnatrium<sup>2)</sup> zur Reaktionsmasse wird die Umsetzung aber so beschleunigt, daß nun das gesuchte Oxyamidoacetal in guter Ausbeute erhalten werden kann. Es ist vorzugsweise das Methylacetal untersucht worden, einmal, weil die Halogenmethylacetale sich leichter umsetzen als die entsprechenden Äthylverbindungen und dann, weil unerwarteterweise das Oxyamidomethylacetal gut krystallisiert und demnach leicht ganz rein erhalten werden kann.

Die Aufspaltung und Oxydation des Acetals führt zum Isoserin. Die Verbindung hat also die Formel:



und ist aus dem  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxypropionacetal,  $CH_2(OH).CHCl.CH(OCH_3)_2$ , nicht durch einfachen Ersatz des Halogens mittels der Amidogruppe entstanden, sondern — die Reaktionsfolge liegt nach ähnlichen Erfahrungen bei der Synthese des Serins und Isoserins klar<sup>3)</sup> — durch primäre Bildung des Oxyds:



und nachfolgende Addition von Ammoniak.

Das Amidomilchsäureacetal liefert bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure das gut krystallisierte und recht beständige Chlorhydrat des Amidomilchsäurealdehyds. Der freie Aldehyd — nach dem für das Glucosamin von Breuer<sup>4)</sup> aufgefundenen Verfahren — durch Schütteln mit Diäthylaminlösung dargestellt, wird als festes Anhydroprodukt erhalten, indem aus zwei Molekülen des Aldehyds ein Molekül Wasser austritt. Diese Anhydroverbindung ist außerdem trimolekular

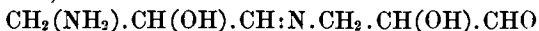
<sup>1)</sup> Emmerich, Dissertation, Berlin, 1900, S. 19.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 1951 [1906].

<sup>3)</sup> Melikoff, diese Berichte **13**, 958, 1266 [1880]; Erlenmeyer, diese Berichte **13**, 1077 [1880].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **31**, 2193 [1898].

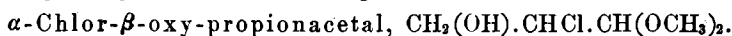
und reduziert in dieser Form nur noch wenig die Fehling'sche Lösung. Bei der Molekulargewichtsbestimmung in wäßriger Lösung wurde, wie zuerst beim Glycerinaldehyd <sup>1)</sup>, ein langsames Absinken des Molekulargewichts beobachtet, das auf Spaltung der höheren Komplexe durch das Lösungsmittel beruht. Nach 5 Tagen wurde das Molekulargewicht konstant und entsprach dann der Zusammensetzung des Anhydroproduktes, für das wohl nur die Struktur:



in Frage kommt. Durch verdünnte Salzsäure wird die Anhydroverbindung in monomolekularer wie in trimolekularer Form schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Hydrochlorat des Amidoaldehyds zurückgeführt.

Die Beständigkeit der monomolekularen Form gegen Wasser und ihre hydrolytische Spaltung durch Säuren sprechen für die oben angegebene Formel. Daß die Hydroxylgruppe bei der Wasserabspaltung in Reaktion tritt, wird unwahrscheinlich gemacht durch die Erfahrungen bei den bekannten Oxyaldehyden, Glycerinaldehyd <sup>2)</sup> und Glykolaldehyd <sup>3)</sup>, die ohne Wasserabspaltung bimolekulare Halbacetale bilden, welche schon durch Wasser allein zerlegt werden.

Anlagerung von unterchloriger Säure an Acroleinacetal.



50 g Natriumbicarbonat werden in eine mFilterierstutzen mit 600 ccn Wasser übergossen, und in die Flüssigkeit unter Eiskühlung, Turbinieren und Ausschluß grellen Tageslichtes solange ein lebhafter Strom Chlor eingeleitet, bis das Bicarbonat gerade verschwunden ist. Dieser Punkt läßt sich gut dadurch erkennen, daß eine Probe beim Erwärmen mit Bariumchloridlösung keinen Niederschlag mehr gibt. Hat man dann durch Titration den Gehalt an unterchloriger Säure bestimmt, so wird die in der Regel gelblich grün gefärbte Lösung zu der entsprechenden Menge Acroleinacetal, das in 50 ccn Wasser suspendiert ist, unter guter Kühlung in Kältemischung vorsichtig hinzugegeben <sup>4)</sup>, etwa 2 Minuten gut durchgeschüttelt, die noch vorhandene, nicht angelagerte Säure mittels Natriumthiosulfat und Natronlauge entfernt und das Reaktionsprodukt ausgeäthert. Durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat und öfteres Ausäthern lassen sich der Flüssigkeit noch reichliche Mengen an Oxychlorpropionacetal entziehen. Die hierbei auftretenden Emulsionen entfernt man unschwer durch Absaugen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2394 [1898].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 2394 [1898].    <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **75**, 575.

<sup>4)</sup> Es ist für gute Kühlung Sorge zu tragen, da sonst sehr unangenehme Explosionen eintreten können.

An Ausbeute von Oxychloräthylacetal bzw. -methylacetal erhält man etwa das gleiche Gewicht des angewendeten Acroleinacetals<sup>1)</sup>, das sind 65 pCt. der Theorie für die Methyl-, 71 pCt. für die Äthylverbindung.

Es lassen sich auf diese Weise ohne Beeinträchtigung der Ausbeute beliebig große Mengen von Acroleinacetal in einer Portion verarbeiten.

Oxy-chlor-propionäthylacetal<sup>2)</sup> ist bereits beschrieben. Sdp. 106° bei 11 mm Druck.

Oxy-chlor-propionmethylacetal ist ein angenehm riechendes Oel, das bei 97—98° unter 11 mm Druck siedet und in Wasser reichlich löslich ist. Es werden 1 g Acetal von etwa 5 ccm Wasser aufgenommen.

0.1594 g Sbst.: 0.1483 g AgCl.

$C_5H_{11}O_3Cl$ . Ber. Cl 22.97. Gef. Cl 22.96.

Durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann lassen sich beide Acetale leicht in die entsprechenden Benzoylverbindungen überführen.

Benzoyloxy-chlor-propionäthylacetal,

$C_6H_5.CO.O.H_2C.CHCl.CH(OC_2H_5)_2$ .

Sdp. 128° bei 0.3 mm Druck.

0.1841 g Sbst.: 0.0924 g AgCl.

$C_{14}H_{19}O_4Cl$ . Ber. Cl 12.39. Gef. Cl 12.41.

Benzoyloxy-chlor-propionmethylacetal,

$C_6H_5.CO.O.H_2C.CHCl.CH(OCH_3)_2$ .

Sdp. 68° unter 0.25 mm Druck.

0.1603 g Sbst.: 0.0898 g AgCl.

$C_{12}H_{15}O_4Cl$ . Ber. Cl 13.73. Gef. Cl 13.85.

Versuche, nach der gleichen Methode an das Acroleinacetal unterbromige, sowie unterjodige Säure anzulagern, führten nicht zum Ziele. Im ersten Falle wurde hauptsächlich Dibrompropionacetal,  $CH_2Br.CHBr.CH(OCH_3)_2$ , erhalten, während mit unterjodiger Säure ein dunkel gefärbtes Oel resultierte, das sich nicht reinigen ließ, da es sich bei 80° explosionsartig zu einer schwammigen, kohligen Masse zersetzte.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -dimethoxy-propionsäure,  $COOH.CHCl.CH(OCH_3)_2$ .

13.7 g Oxychlorpropionmethylacetal werden in ca. 70 ccm Wasser gelöst und in die Lösung, die sich in einer Pulverflasche befindet.

<sup>1)</sup> Das Acroleindimethylacetal  $CH_2:CH.CH(OCH_3)_2$  vom Sdp. 80° hat Hr. Mörs in einer kürzlich abgeschlossenen Arbeit nach der für das Diäthylacetal bekannten Methode dargestellt; die Verbindung soll mit anderen Acroleinderivaten demnächst beschrieben werden. A. W.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 1739 [1898].

unter gutem Schütteln und ständiger Fürsorge, daß die Temperatur  $20^{\circ}$  nicht überschreitet, 12 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat allmählich eingetragen. Da die Reaktion ohne Gegenwart einer genügenden Menge freien Alkalis nicht fortschreitet, fügt man von Zeit zu Zeit 1 ccm 33-proz. Kalilauge zu; es sind im ganzen etwa 11 ccm nötig. Ist das Permanganat verbraucht, so wird das freie Alkali durch Kohlensäure gebunden, die Flüssigkeit vom Manganschlamm, der wiederholt mit kaltem Wasser auszuwaschen ist, durch Zentrifugieren getrennt und im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft. Zieht man das so erhaltene Salzgemisch gut mit absolutem Alkohol aus und dampft den Alkohol abermals im Vakuum ab, so erhält man das Kaliumsalz der gesuchten Säure als schwach gefärbte, zähe, hygroskopische Masse, die, wie alle bisher untersuchten Acetalkaliumsalze nicht kristallisiert. Ausbeute bis zu 56 pCt. der Theorie.

Um aus dem Salz eine analysierbare Verbindung zu erhalten, haben wir es mit Jodmethyl in den entsprechenden Ester  $\text{COOCH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  übergeführt und zwar nach der gleichen Methode, wie wir sie beim  $\gamma$ -Diäthoxybuttersäureester<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben haben.

Der Ester ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $86^{\circ}$  unter 11 mm Druck siedet.

0.1967 g Sbst.: 0.1544 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ . Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.36.

Der entsprechende Äthylester  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  siedet bei  $116$ – $117^{\circ}$  unter 11 mm Druck.

0.1901 g Sbst.: 0.1201 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$ . Ber. Cl 15.81. Gef. Cl 15.74.

Die Ausbeuten an Ester sind recht unbefriedigend, hauptsächlich wohl weil durch Umsetzung des entstehenden Jodnatriums mit dem chlorhaltigen Salz höher siedende jodhaltige Produkte entstehen.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß dem Oxychlorpropionacetal die Konstitution  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OR})_2$  zukommt.

Amido-milchsäuremethylacetal,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ .

48 g Oxychlormethylacetal ( $\frac{1}{3}$  Mol) und 55 g Jodnatrium ( $\frac{1}{4}$  Mol) werden mit 700 ccm etwa 15-fach normalem methylalkolischem Ammoniak 48 Stunden bei  $120^{\circ}$  (Ölbade  $130^{\circ}$ ) im eisernen Autoklaven erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man das abgeschiedene Chlorammonium von der dunkel gefärbten Flüssigkeit ab und verdampft den Methylalkohol auf dem Wasserbade. Den öligen Rückstand neutralisiert man dann mit verdünnter Salzsäure genau und äthert ihn mehreremal

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 893 [1906].

aus, um eventuell noch unangegriffenes Chloracetal zu entfernen, dessen Menge bei richtig geleiteter Operation 1—2 g nicht überschreitet. Das Produkt wird dann mit nicht zu wenig 7.5-fach normaler wäßriger Kalilauge gut durchgeschüttelt und nach Zusatz von etwas Wasser schließlich so lange mit wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt, bis sich zwei Schichten bilden, von denen die obere dunkelgefärbte neben Kaliumcarbonat, Kaliumjodid und Wasser die gesuchte Base, wahrscheinlich in einer Hydratform enthält. Sie läßt sich der Schicht nicht durch Lösungsmittel entziehen.

Zweckmäßig saugt man jetzt vom ungelösten Kaliumcarbonat ab und destilliert das ölige Produkt im Vakuum, wobei bei einer Ölbadtemperatur von etwa 80° unter 11 mm Druck erst das Wasser übergeht.

Die Base siedet bei 110—111° unter 11 mm Druck und erstarrt meist schon in der Vorlage unter lebhafter Wärmeentwicklung zu einer festen Krystallmasse; aus wenig Essigester flache Nadeln, die bei 55—58° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Ausbeute bis 55 pCt. der Theorie.

Zur Analyse über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet.

0.1654 g Sbst.: 0.2683 g CO<sub>2</sub>, 0.1415 g H<sub>2</sub>O. — 0.1579 g Sbst.: 14.6 ccm N (18.3°, 760 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 44.40, H 9.63, N 10.37.

Gef. » 44.25, » 9.50, » 10.66.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Wasser und Essigester, Benzol, Aceton und flüssigem Ammoniak, dagegen schwer in Äther und Petroläther. Sie ist merklich mit Wasserdämpfen flüchtig, gibt eine ausgeprägte Isonitrilreaktion und raucht mit Säuren an der Luft.

Amido-milchsäureäthylacetal, CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>).CH(OH).CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Die Äthylbase wurde nach der gleichen Methode dargestellt, doch da sie in Äther reichlich löslich ist, läßt sie sich dem Reaktionsgemisch nach dem Zersetzen der salzsauren Salze mit Alkali durch Äther entziehen.

Sdp. 120—121° unter 14 mm Druck.

0.1960 g Sbst.: 0.3651 g CO<sub>2</sub>, 0.1778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1886 g Sbst.: 0.3510 g CO<sub>2</sub>, 0.1739 g H<sub>2</sub>O. — 0.1602 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 764 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 51.53, H 10.43, N 8.58.

Gef. » 50.80, 50.75, » 10.09, 10.24, » 8.46.

Die schlechten Werte für Kohlenstoff erklären sich daraus, daß es bisher im Gegensatz zu der krystallisierbaren Methylbase nicht gelang, die Substanz absolut chlorfrei zu erhalten.

Bei diesen Versuchen zeigte es sich wieder, welchen günstigen Einfluß die Gegenwart von löslichen Jodsalsen bei Austausch des

Chloratoms gegen die Amidogruppe ausübt; denn bei Abwesenheit von Jodnatrium wurde im besten Falle weit weniger als die Hälfte des Chloracetals umgesetzt und auf den in Reaktion getretenen Anteil nur 25 pCt. Ausbeute erhalten. Auch bei Anwendung von flüssigem Ammoniak im Rohr bei einer Temperatur von 45° trat ohne Jodnatrium keine Umsetzung ein.

Salzsaurer Amidomilchsäurealdehyd,  
 $\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CH}(\text{OH}).\text{CHO}$ , HCl.

3 g Methylacetalbase werden in einer Krystallisierschale mit 6 ccm gut gekühlter rauchender Salzsäure übergossen. Hat sich das Acetal gelöst, so erwärmt man das Reaktionsgemisch 1—2 Minuten auf dem siedenden Wasserbade und läßt dann die Flüssigkeit über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator eindunsten. Es beginnt bald eine reichliche Krystallabscheidung, die besonders beim Reiben schnell an Menge zunimmt. Ist die Masse trocken, so verrührt man sie mit ca. 10 ccm trockenem Methylalkohol, saugt ab und wäscht mit kaltem Methylalkohol und schließlich mit absolutem Äther nach.

Man erhält so ein rein weißes, gleich analysenreines Produkt. Aus den Mutterlaugen fallen durch Zusatz von absolutem Äther noch geringe Mengen auch fast reinen salzsauren Aldehyds aus.

Ausbeute bis 90 pCt. der Theorie.

Der salzsaure Aldehyd krystallisiert in derben, meist zu sternförmigen Gebilden vereinigten, kurzen Nadeln, die in Wasser leicht, dagegen in trocknen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. Er ließ sich daher auch nicht umkrystallisieren. In sehr viel gew. Methylalkohol ist er löslich und läßt sich mit absolutem Äther allerdings nur amorph wieder fällen.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt er sich bei 137° zu bräunen und ist bei 147° zu einer schwarzen lockeren Masse zersetzt.

Zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1831 g Sbst.: 0.1941 g  $\text{CO}_2$ , 0.1072 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1642 g Sbst.: 0.1897 g AgCl. — 0.1586 g Sbst.: 15.2 ccm N (24°, 777 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}$ . Ber. C 28.69, H 6.37, N 11.07, Cl 28.28.

Gef. » 28.91, » 6.50, » 11.02, » 28.61.

Die neue Substanz zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds. Sie reduziert stark Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung, läßt sich mittels Brom zu der entsprechenden Aminosäure (Isoserin) oxydieren und liefert ein gut charakterisiertes Chlorplatinat, sowie ein salzsaures Semicarbazon; ferner gelang es durch Behandeln mit Diäthylamin aus ihm die freie Aldehydbase, allerdings nicht in monomolekularer Form, darzustellen.

## Salzsaures Semicarbazon.



0.6 g salzsaurer Aldehyd und 0.5 g salzsaures Semicarbazid werden in je ein ccm Wasser gelöst, nach dem Zusammenbringen etwas erwärmt und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator eingedunstet. Es resultiert ein farbloser Sirup, der nach mehrtägigem Stehen beim Anreiben mit Methylalkohol krystallinisch erstarrt. Versetzt man den Krystallbrei dann mit etwas absolutem Äther, saugt ab und wäscht mit Petroläther nach, so erhält man ein reines Produkt.

Es ist außerordentlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und wird aus der methylalkoholischen Lösung durch absoluten Äther, allerdings nur flockig, wieder gefällt. Es ist hygroskopisch und zerfließt an der Luft zu einer klebrigen Masse.

Im Capillarrohr erhitzt, wird es bei 72° weich und schmilzt unter Aufschäumen bei 74—75°.

0.1421 g Sbst.: 28.5 ccm N (17°, 747 mm). — 0.1454 g Sbst.: 29.2 ccm N (17°, 747 mm). — 0.1599 g Sbst.: 0.0936 g AgCl. — 0.1454 g Sbst. verloren bei 100° 0.0372 g.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$ .	Ber. N 22.71,	Cl 14.22,	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ 25.96.
	Gef. » 22.76,	» 22.63,	» 14.48,
			» 25.59.

Das Chlorplatinat der Aldehydbase scheidet sich beim Zusammenbringen einer konzentrierten wäßrigen Lösung mit überschüssigem Platinchlorid in rhombischen Tafeln aus, die in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol sind. Im Capillarroh beginnt es, sich bei 155° zu bräunen und ist bei 185° zu einer schwarzen lockernen Masse zersetzt.

0.1697 g Sbst.: 0.0542 g Pt. — 0.2590 g Sbst.: 0.0752 g Krystallwasser. (Im Vakuum bei 80°).



Ber. Pt 32.17, Krystallwasser 2.97.

Gef. » 31.97, » 2.89.

Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat liefert der salzsaure Amidoaldehyd ein bei 209—210° schmelzendes salzsaures Phenylhydrazon, dessen Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit erkannt ist.

Das salzsaure Oxim konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

### Oxydation des salzsauren Amido-milchsäurealdehyds zum Isoserin.

4.5 g Oxyamidoacetal werden mit 6.1 ccm 9.7-normaler Bromwasserstoffsäure 1—2 Minuten auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Verseifen des Acetals wird die Flüssigkeit — um den entstandenen Methylalkohol vollständig zu entfernen — im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft, dann mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und nach dem Hinzufügen von 5 ccm Brom, die sich beim Umschütteln vollständig lösen, 5 Tage in einer gut verschlossenen Flasche belassen.



Die weitere Verarbeitung geschieht genau nach der Methode, die E. Fischer und F. Tiemann<sup>1)</sup> für die Oxydation des Glucosamins zur Chitaminsäure angeben. Das überschüssige Brom wird durch Erhitzen des Reaktionsgemisches über freier Flamme, der Bromwasserstoff mittels Bleicarbonats und feuchten Silberoxyds entfernt. Dampft man dann die gelb gefärbte Flüssigkeit nach dem Fällen der gelösten Metalle mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade ein, so hinterbleiben reichliche, schmutziggelb gefärbte, geschmacklose Krystallkrusten — und zwar 1.5 g — von Isoserin, das durch Überführung in die Phenylisocyanatverbindung nach E. Fischer<sup>2)</sup> mit Sicherheit identifiziert wurde.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte die Phenylisocyanatverbindung den Schmelzpunkt 180—181°, auch ihre sonstigen Eigenschaften — Löslichkeitsverhältnisse usw. — stimmten genau mit den in der Literatur angegebenen überein.

0.1470 g Sbst.: 16.2 ccm N (19.5°, 751 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ . Ber. N 12.49. Gef. N 12.48.

Amido-milchsäurealdehyd (Isoserinaldehyd),  
 $[CH_2(NH_2).CH(OH).CH:N.CH_2.CH(OH).CHO]_3$ .

Nachdem die Versuche, mit Natriummethylat oder Baryt zu dem freien Aldehyd zu gelangen, gescheitert waren, fanden wir in der bei der Darstellung des freien Chitosamins bewährten Methode von Robert Breuer<sup>3)</sup> einen zum Ziel führenden Weg. Zwar ist in dem freien Aldehyd die reaktionsfähige primäre Amidogruppe neben der Aldehydgruppe nicht unverändert beständig, aber es bildet sich eine recht beständige Anhydroverbindung, zu der sich zwei Moleküle Aldehyd unter Wasserabspaltung zusammenschließen.

1.8 g fein zerriebenes Chlorhydrat werden in 20 ccm absolutem Alkohol, dem einige Tropfen Chloroform zugefügt sind, suspendiert und mit 3 ccm Diäthylamin 24 Stunden auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt.

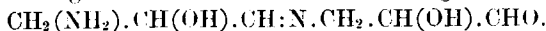
Ist der Niederschlag dann nach dem Absaugen noch nicht vollständig chlorfrei, so wird er noch einmal mit 5 ccm Diäthylamin und 0.5 ccm Chloroform in 20 ccm absolutem Alkohol die gleiche Zeit geschüttelt. Nach dem Absaugen und gründlichen Waschen mit Alkohol, Chloroform und schließlich mit Alkohol-Äther bleibt die Base in guter Ausbeute als weißes, geschmackloses Pulver zurück. Krystallinische Struktur war nicht mit Sicherheit zu erkennen, auch läßt sich die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 142 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 3787 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **31**, 2193 [1898].

Substanz nicht umkrystallisieren, liefert aber bei der Analyse sofort befriedigende Ergebnisse für die Zusammensetzung



0.1517 g Sbst.: 23.8 ccm N (19°, 743 mm). — 0.1481 g Sbst.: 22.9 ccm N (18°, 743 mm). — 0.1312 g Sbst.: 0.2174 g CO<sub>2</sub>, 0.8067 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 45.90, H 7.50, N 17.50.

Gef. » 45.19, » 7.35, » 17.52, 17.36.

Die Base ist spielend leicht löslich in Wasser, dagegen so gut wie unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In sehr viel trockenem Pyridin löst sie sich und läßt sich mit absolutem Aether als flockiger Niederschlag wieder fällen.

Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch und liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel; Fehlingsche Lösung wird außerordentlich schwach und erst nach reichlichem Kochen reduziert, hingegen sehr stark nach vorhergegangener Behandlung mit Salzsäure. Im Capillarrohr erhitzt, bräunt sich der Aldehyd bei 125°; bei weiterem Erwärmen erleidet er steigende Zersetzung, bis er schließlich gegen 200° aus dem Röhrchen trocken destilliert.

Sehr bemerkenswert ist sein Verhalten gegen Wasser und Säuren.

Wie die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode im Beckmann-Apparat mit Wasser als Lösungsmittel zeigt, ist der Aldehyd trimolekular (Wasser: 19.35 g, 0.1475 g Sbst.: Depression 0.030°, Mol.-Gew. ber. 480, gef. 470); nach dreitägigem Stehen zeigt die wäßrige Lösung Werte, die bimolekularer Zusammensetzung entsprechen würden (Depression 0.043°, Mol.-Gew. ber. 320, gef. 328), und am fünften Tage ist die Anhydroverbindung monomolekular geworden. (Depression 0.087°, Mol.-Gew. ber. 160, gef. 162). Wasser wirkt nun nicht weiter spaltend; die Depression ist noch nach 10-tägigem Stehen konstant (0.088°), und erst durch Säuren wird die Anhydridform in das Salz des monomolekularen Aldehyds übergeführt.

Versetzt man die Lösung jetzt mit wäßrigem Platinchlorid, so fällt nach mehrstündigem Stehen und Zusatz von etwas Alkohol das Chlorplatinat aus, welches mit dem aus dem salzsauren Aldehyd dargestellten identisch ist. Ebenfalls regeneriert die Lösung sofort mit einigen Tropfen Salzsäure beim Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator das aus dem Acetal durch Verseifung erhaltene salzsaure Salz, wohingegen beide Salze aus der frisch dargestellten wäßrigen Lösung der trimolekularen Verbindung nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen zu erhalten sind. Erwärmen führt in der Regel Zersetzung herbei. Parallel mit der Spaltung des trimolekularen Moleküls durch Wasser bzw. Säuren, läuft die Reduktionskraft gegen Fehlingsche Lösung. Sie nimmt allmählich zu, erreicht aber erst nach der Spaltung mit Salzsäure ihren höchsten Wert.

Beim Kochen mit starkem Alkali tritt unter Ammoniakabspaltung völlige Zersetzung ein.

Es soll versucht werden, auf einem Umwege auch den isomeren  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -oxyaldehyd, den Serinaldehyd, darzustellen und die Aldehyde oder ihre Acetale in die optischen Isomeren zu spalten, um dann durch Abspaltung der Amidogruppe mit salpetriger Säure zu dem aktiven Glycerinaldehyd zu gelangen.

### 8. Emil Fischer: Über die Bezeichnung von optischen Antipoden durch die Buchstaben *d* und *l*.

(Eingegangen am 15. Dezember 1906).

Als es mir vor 16 Jahren gelungen war, in der Zuckergruppe eine Reihe von optischen Antipoden zu gewinnen, habe ich den Vorschlag gemacht, statt der bis dahin üblichen langen Wörter »linksdrehend« und »rechtsdrehend« die Buchstaben *d* und *l* für die optisch-aktiven und den Buchstaben *i* für die inaktiven (racemischen) Produkte zu gebrauchen<sup>1)</sup>. Letzteren ließ ich später wieder fallen, weil er auch als Abkürzung des Wortes »iso« gebraucht wird, und weil er überflüssig ist, da man durch *dl* die inaktiven Kombinationen unzweideutig kennzeichnen kann.

In der Verwendung der beiden Zeichen *d* und *l* bin ich noch einen Schritt weiter gegangen, indem ich sie nicht in jedem Falle dem optischen Drehungsvermögen der betreffenden Substanz anpaßte, sondern vielmehr auch benutzte, um zwischen nahestehenden Verbindungen den gemeinsamen oder ähnlichen sterischen Aufbau zum Ausdruck zu bringen. So habe ich die natürliche Fructose, welche die gleiche Konfiguration wie die *d*-Glucose besitzt, trotz der Linksdrehung als *d*-Verbindung bezeichnet und in ähnlicher Weise auch die kohlenstoffärmeren Zucker nach ihrem Zusammenhang mit den Hexosen als *d*- und *l*-Verbindungen unterschieden, ohne auf ihr Drehungsvermögen Rücksicht zu nehmen. Dieser Vorschlag ist von der Mehrheit der Fachgenossen, die sich mit den optisch-aktiven Substanzen beschäftigen, nicht allein für die Zuckergruppe akzeptiert, sondern auch später in anderen Gruppen teilweise nachgeahmt worden. Nur für diejenigen Verbindungen, die bezüglich der Konfiguration noch nicht in Beziehung zu einander gebracht werden konnten, wählt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **23**, 371 [1890].