

6. Am gleichen Tage wie 5. mit 100 g Fructose und 2 l Natronlauge (mit einem Gehalt von 89 g Atznatron) angesetzt. Gewicht 2200 g. 10 ccm = 10.5 g neutralisierten zu Beginn 21.3, am Schluß (24. Juni 1907) 13.1 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure. Sämtlicher Zucker war bis auf Spuren verbraucht. Ameisensäure in 100 ccm: 0.025 g. Der verbleibende Rest (2075 g) wurde nahezu neutralisiert und auf etwa 1 l eingeeengt. Als nunmehr 1 Tag mit Äther extrahiert wurde, ging so gut wie nichts in den Äther (kein Glykol!). Weiterhin gefunden: 84 g Zinklactat; 6 g Calciumsalz aus der Ätherlösung und 34 g aus dem wäßrigen Teil, beides nach wochenlangem Trocknen im Vakuum gewogen und nach dem Vermischen analysiert:

0.8735 g Sbst. verloren bei 105° 0.0436 g an Gewicht und lieferten 0.3176 g CaSO_4 . Gefunden: 5.0% Gewichtsverlust, 10.07% Ca (11.25% wasserfrei).

Flocken und leicht löslicher Rückstand etwa 1 g.

7. Genau wie 6. mit 100 g Galaktose. Der ursprüngliche Titer von 21.4 ccm ging bis zum 12. Juli 1907 nur auf 14.4 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zurück, obwohl auch hier aller Zucker bis auf Spuren zerstört war. Die Färbung blieb tief dunkelrot. Ameisensäure: 0.070 g in 100 ccm. Es restierten 2050 g. Daraus isoliert: 27 g Zinklactat; 12.5 g Calciumsalz aus der Ätherlösung (3 Monate im Vakuum getrocknet):

0.9868 g Sbst. gaben 0.0367 g Gewichtsverlust bei 105° und 0.4806 g CaSO_4 ; also gefunden: 3.7% Gewichtsverlust und 14.35% Ca (14.90% wasserfrei). Dioxybuttersaures Calcium, $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ca}$: Ber. Ca 14.4.

Aus der salzsauren Flüssigkeit wurden 63 g ebenso getrocknetes Calciumsalzgemisch gewonnen.

1.2506 g Sbst. verloren bei 105° 0.0445 g an Gewicht und gaben 0.4649 g CaSO_4 ; also: 3.6% Gewichtsverlust, 10.96% Ca (11.36% wasserfrei).

Flocken und sirupöser Rückstand etwa 1 g.

189. Emil Fischer: Reduktion des Glykokollesters¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. März 1908.)

Im Gegensatz zu den Estern der gewöhnlichen aliphatischen oder aromatischen Säuren wird der Oxalester bekanntlich durch Natriumamalgam leicht reduziert und die hierbei entstehenden Produkte sind noch kürzlich von W. Traube²⁾ ausführlich untersucht worden.

Diese Sonderstellung verdankt er offenbar der unmittelbaren Verkettung der beiden stark negativen Carbäthoxylgruppen. Eine ähn-

¹⁾ Bei Gelegenheit des Vortrags, den Hr. C. Neuberg in der Sitzung vom 24. Februar d. J. über Aminoaldehyde hielt, habe ich bereits erwähnt, daß ich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt sei.

²⁾ Diese Berichte **40**, 4942 [1907].

liche, allerdings erheblich schwächere Wirkung übt die Anhäufung der Hydroxylgruppen in den zweibasischen Säuren der Zuckergruppe aus; denn wie ich vor 18 Jahren beobachtet habe, wird der neutrale Ester der Schleimsäure vom Natriumamalgam ebenfalls in kalter Lösung angegriffen und, allerdings nur zum kleineren Teil, in eine Aldehydsäure verwandelt¹⁾.

Da die Aminogruppe in der α -Stellung einen dem Hydroxyl ähnlichen Einfluß hat, wie das gleiche Verhalten der Amino- und Oxyaldehyde gegen Fehlingsche Lösung, Alkali, Phenylhydrazin usw. beweist, da ferner die Glucosaminsäure nach der Veresterung, bezw. Lactonbildung zum Glucosamin reduziert werden kann²⁾, so war zu erwarten, daß auch in den Estern der α -Aminosäuren das Carbäthoxyl durch Natriumamalgam angreifbar sei. Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt. Salzsaurer Glykokolläthylester wird in kalter, wäßriger Lösung beim Schütteln mit Natriumamalgam sofort verändert, und es entsteht ein Produkt, das die Fehlingsche Lösung stark reduziert. Ob dasselbe Amino-acetaldehyd oder sein Halbacetal $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ ist, konnte ich nicht entscheiden, ist auch ziemlich gleichgültig, da das Halbacetal jedenfalls leicht in den Aldehyd übergeht. Da Alkali auf Glykokollester ziemlich rasch einwirkt, so ist es nötig, durch häufigen Zusatz von Säuren die Flüssigkeit möglichst neutral oder ganz schwach sauer zu halten. Trotzdem entzieht sich der größere Teil des Esters der Reduktion. Unter den später angegebenen Bedingungen gelingt es aber doch, ein Viertel desselben in das reduzierende Produkt umzuwandeln, wie ich aus der Reduktionskraft der Flüssigkeit schließe.

Der von mir zuerst dargestellte Aminoaldehyd ist im freien Zustande außerordentlich unbeständig, und auch das salzsaure Salz verlangt recht sorgfältige Behandlung. Es dürfte deshalb recht schwer, wenn nicht gar unmöglich sein, den Aldehyd oder seine Salze aus dem Reaktionsgemisch direkt zu isolieren. Glücklicherweise läßt sich aber, wie ich gefunden habe, der reduzierende Körper sehr leicht durch alkoholische Salzsäure acetalisieren. Das Aminoacetal ist bekanntlich gegen Alkali ganz beständig, kann dadurch von dem leicht verseifbaren Glykokollester getrennt werden und läßt sich auch aus der wäßrigen oder alkalischen Lösung ohne Schwierigkeit isolieren. Aus dem Aminoacetal kann aber, wie ich früher gezeigt habe³⁾, durch konzentrierte, wäßrige Salzsäure der Aminoaldehyd regeneriert werden.

¹⁾ Diese Berichte **23**, 933 [1890].

²⁾ E. Fischer und H. Leuchs, diese Berichte **36**, 24 [1903].

³⁾ Diese Berichte **26**, 92 [1893].

Man ist also auf diese Art imstande, den Glykokollester auch präparativ in Aminoacetal und Aminoaldehyd umzuwandeln. Selbstverständlich hat das Verfahren in allen Fällen, wo man die Aminoacetale auf anderem Wege, z. B. aus den Halogenacetalen, bequemer bereiten kann, keinen praktischen Wert. Wo aber im Gegensatz zu jenen Acetalen die Aminosäuren leicht zugänglich sind, wird die Methode trotz der ziemlich schlechten Ausbeute auch für die Bereitung der Aminoaldehyde gute Dienste leisten können.

Verwandlung des Glykokollesters in Aminoacetal.

Eine Lösung von 20 g Glykokollesterchlorhydrat in 200 ccm Wasser wird in einer Kältemischung bis zum Gefrieren abgekühlt, dann 28 g Natriumamalgam von 2 $\frac{1}{2}$ % zugegeben und kräftig geschüttelt. Das Amalgam wird sofort verbraucht ohne Entwicklung von Wasserstoff. Zur Neutralisation des entstandenen Alkalis fügt man nun 5 n-Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, wofür ungefähr 8 ccm ausreichen. Die Flüssigkeit wird wiederum bis zum Gefrieren abgekühlt, dann abermals 28 g Natriumamalgam zugefügt, kräftig geschüttelt und nachträglich mit derselben Salzsäure schwach angesäuert. In dieser Weise fährt man fort, bis 200 g Natriumamalgam verbraucht sind; während der zweiten Hälfte der Operation wird viel Wasserstoff entwickelt. Die Flüssigkeit reduziert jetzt ungefähr das 2 $\frac{1}{2}$ -fache Volumen Fehlingscher Lösung. Vergleicht man das mit der Reduktionskraft der Flüssigkeit, die man beim Versetzen von Aminoacetal mit konzentrierter Salzsäure erhält¹⁾, und nimmt an, daß im letzteren Falle reiner Aminoaldehyd gebildet wird, so würde das Reduktionsvermögen einem Gehalt von 25—30% Aminoaldehyd entsprechen. Diese Rechnung ist allerdings nur bedingungsweise gültig; maßgebender ist jedenfalls die Ausbeute an Aminoacetal, die aber nur 17% der Theorie betrug.

Da durch weiteren Zusatz von Amalgam das Reduktionsvermögen der Flüssigkeit nicht wächst, so wird die Operation unterbrochen und die Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt. Da der salzsaure Aminoaldehyd in saurer Lösung beständiger ist, als in neutraler, so sättigt man etwa $\frac{1}{10}$ der Lösung unter starker Abkühlung mit Salzsäure, gibt sie zu der Hauptmenge zurück und verdampft dann unter 10—15 mm Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 50° steigt, bis fast zur Trockne. Der Rückstand wird mit 200 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, vom Kochsalz abfiltriert und die Lösung unter guter Abkühlung mit Salzsäure gesättigt. Bei mehrstündigem

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **26**, 92 [1893].

Stehen bei 0° fällt eine große Menge Glykokollesterchlorhydrat aus, das abgesaugt wird. Nachdem zwei solcher Portionen vereinigt sind, verdampft man das Filtrat wieder unter stark vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° steigt, bis auf ein kleines Volumen, fügt 100 ccm absoluten Alkohol hinzu und wiederholt die Veresterung. Bei längerem Stehen in niedriger Temperatur scheidet sich abermals Glykokollesterchlorhydrat ab, dessen Gesamtmenge ungefähr die Hälfte des Ausgangsmaterials beträgt. Das alkoholische Filtrat wird abermals unter sehr geringem Druck aus einem Bade von 30—35° ziemlich stark eingeeengt. Nimmt hierbei die Flüssigkeit ein stärkeres Reduktionsvermögen an, was durch eine partielle Verseifung des Aminoacetals leicht eintreten kann, so ist es nötig, wieder mit etwas Alkohol und Salzsäure zu acetalisieren und dann abermals in vorsichtiger Weise einzuengen. Zur Trockne zu verdampfen, ist jedenfalls zum Schluß der Operation nicht mehr ratsam. Man kühlt nun die sehr konzentrierte, alkoholische Lösung, aus der wieder eine nicht unerhebliche Menge Glykokollesterchlorhydrat ausgeschieden ist, in einer Kältemischung ab und fügt allmählich recht starke Natronlauge im Überschuß hinzu. Dadurch wird Aminoacetal zugleich mit Glykokollester und Alkohol als ölige Schicht ausgeschieden. Der Glykokollester wird aber beim kräftigen Schütteln sehr bald von dem überschüssigen Alkali verseift, während das Aminoacetal dagegen beständig ist. Man fügt noch einen Überschuß von gepulvertem Ätznatron hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln 1—2 Stunden stehen, nimmt dann die braungefärbte, ölige Schicht mit nicht zu viel reinem Äther auf und läßt die ätherische Lösung mit gepulvertem, festem Ätznatron 12 Stunden stehen. Jetzt wird die ätherische Lösung abgegossen, wenn nötig wegen des Wassergehalts nochmals mit festem Alkali behandelt, dann abfiltriert und schließlich unter geringem Druck der Äther und der größte Teil des Alkohols aus einem Bade von 20° verdampft. Der Rückstand enthält noch Alkohol und Wasser; um dieses zu entfernen, wird mit viel Bariumoxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade behandelt und nach mehrstündigem Stehen darüber unter 15—20 mm Druck aus dem Wasserbade destilliert. Das Destillat muß nochmals 12 Stunden mit Bariumoxyd stehen und wird dann wieder unter 15—20 mm Druck fraktioniert destilliert. Bis zur Badtemperatur von 45° geht der noch vorhandene Alkohol mit etwas Aminoacetal über; er gibt bei nochmaliger Fraktion unter gewöhnlichem Druck nahezu 1 g fast reines Aminoacetal. Von 60—90° Badtemperatur destilliert eine Fraktion, die fast reines Acetal ist; ihre Menge betrug 5.5 g, so daß die Gesamtausbeute an fast reinem Aminoacetal auf 6.5 g steigt. Für die angewandten 40 g Glykokollesterchlorhydrat entspricht das nahezu 17% der Theorie.

Für die Analyse wurde das Aminoacetal unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei der allergrößte Teil von 163—164° überging.

0.2419 g Sbst.: 0.4823 g CO₂, 0.2483 g H₂O.

C₆H₁₅O₂N (133.12). Ber. C 54.09, H 11.35.

Gef. » 54.38, » 11.48.

Das Chloroplatinat, in der üblichen Weise in alkoholischer Lösung dargestellt, gab folgendes Resultat.

0.1558 g Sbst.: 0.0452 g Pt. — 0.3006 g Sbst.: 0.0872 g Pt.

C₁₂H₃₀O₄N₂.H₂PtCl₆ (675.77). Ber. Pt 28.83. Gef. Pt 29.01, 29.01.

Ich habe mich überzeugt, daß das Präparat auch alle sonstigen Eigenschaften des Aminoacetals besitzt; insbesondere wird es durch kalte, rauchende Salzsäure in das Hydrochlorid des Aminoaldehyds verwandelt.

Inwieweit dieses Verfahren zur Bereitung von Aminoacetalen bzw. Aminoaldehyden aus den Homologen des Glykokolls geeignet ist, werde ich an einigen Beispielen prüfen lassen. Bei manchen komplizierteren Aminosäuren, z. B. dem Tyrosin, bei dessen Methylester ich auch durch obige Reduktion die Bildung einer stark reduzierenden Substanz beobachtet habe, wird sicherlich eine kleine Modifikation notwendig sein, weil die Trennung des Acetals vom Ester durch Alkali hier nicht möglich ist.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Adolf Sonn unterstützt worden, wofür ich ihm besten Dank sage.

190. K. Langheld: Über das Verhalten der Cholsäure gegen Ozon.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. März 1908.)

Ähnlich dem Cholesterin besitzt die Cholsäure, die nach allgemeiner, aber noch nicht bewiesener Annahme diesem chemisch verwandt sein soll, eine hohe Beständigkeit gegen oxydative Eingriffe. Durch starke Mittel wird sie sofort zu niedrigen Säuren abgebaut. Trotzdem sie den Gegenstand zahlreicher Arbeiten gebildet hat, beschränkt sich unsere Kenntnis über ihre Konstitution eigentlich darauf, daß sie als eine Monocarbonsäure mit zwei primären und einer sekundären Alkoholgruppe erkannt ist. Ich bin nun augenblicklich damit beschäftigt, ihr Verhalten gegen 10-prozentiges Ozon zu unter-