

auf welchem Werners Arbeiten so schöne Erfolge erzielt haben, so ist von ihrer näheren Erforschung auch für die Kenntnis der Beizfärberei lohnender Gewinn zu erhoffen.

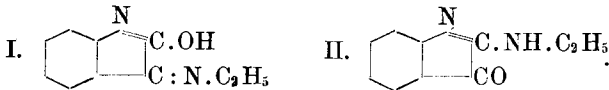
Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

252. C. Haslinger: Über die Einwirkung von Äthylamin auf Isatine.

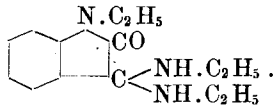
[Zweite Mitteilung.]

(Eingegangen am 28. April 1908.)

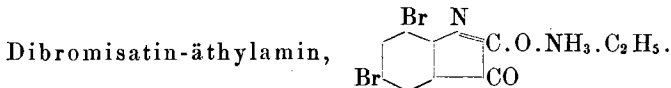
Bei der Einwirkung von Äthylamin auf Isatin und seine Substitutionsprodukte erhielt ich¹⁾ durch Abänderungen der Darstellungsweisen drei verschieden gefärbte Klassen von Verbindungen. Die eine ist gelb, besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O$ und wurde als β -Äthylimid (I), die dieser isomere Klasse ist grün-kantharidenglänzend und wurde als α -Äthylamid (bezw. -imid) (II) der Isatine erkannt.



Endlich entsteht eine Klasse weißer Verbindungen $C_{14}H_{21}N_3O$, die als Di- β -äthylamide der Äthylpseudoisatine aufgefaßt wurden.



Nur die gelben Isatin- β -äthylamide zeichnen sich durch eine gewisse Reaktionsfähigkeit aus; von den weißen Verbindungen konnten Derivate überhaupt nicht, von der grünen nur wenige gewonnen werden.



Vom Dibromisatin gelang es mit Äthylamin in der Kälte außer obiger noch eine vierte, in Nadeln krystallisierende, violettbraune Verbindung zu erhalten, welche die Formel $C_8H_3Br_2NO_2$, $C_2H_5.NH_2$ besitzt und als ein Salz des Dibromisatins aufzufassen ist. Sie entsteht bei der Darstellung des gelben Dibromisatin- β -äthylimids als Zwischen-

¹⁾ Diese Berichte 40, 3598 [1907].

produkt und geht unter Wasserabspaltung leicht in dieses über. Daß sich auch bei der Einwirkung von Äthylamin auf Isatin bzw. Monobromisatin zunächst ein derartiger Körper bildet, kann aus der Farbe, mit der die Isatine beim Übergießen mit Äthylamin in Lösung gehen, geschlossen werden. Doch wurden diese Verbindungen selbst nicht gefaßt. Aus Dibromisatin gewinnt man die violettbraune Substanz, wenn man 1 g Dibromisatin in 2 ccm Chloroform und 1 ccm Alkohol aufschlämmt und unter Umrühren 2 ccm Äthylamin (in 33-prozentiger, wäßriger Lösung) hinzufügt: Das Dibromisatin geht mit braunroter Farbe in Lösung, und nach kurzer Zeit schießen feine, braune Nadelchen an; diese werden sofort abgesaugt und mit etwas Alkohol nachgewaschen. Trocken stellt die Substanz eine verfilzte Masse von feinen, violettbraunen Nadelchen dar. Trägt man diese fein zerrieben in nicht zu wenig Chloroform ein, so gehen sie mit gelber Farbe in Lösung; bei schnellem Abkühlen gelingt es, die violettbraune Substanz in Form von seidigen Nadelchen wieder zu gewinnen; kocht man jedoch nur kurze Zeit, so erhält man beim Erkalten das gelbe Dibromisatin- β -äthylimid. An der Luft hält sich das violettbraune Dibromisatin-äthylamin einige Zeit; beim Stehen im Exsiccator, rascher im Trockenschrank bei 70° verliert es sein Äthylamin und es hinterbleibt Dibromisatin. Ebenso spalten verdünnte Säuren und Alkalien leicht Äthylamin ab. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab folgende Werte:

0.2093 g Sbst.: 0.2604 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.2253 g Sbst.: 16.10 ccm N (18°, 777 mm). — 0.2065 g Sbst.: 0.2200 g AgBr.

C₁₀H₁₀Br₂N₂O₂. Ber. C 34.28, H 2.86, N 8.00, Br 45.71.

Gef. » 33.94, » 3.35, » 8.44, » 45.34.

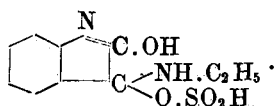
Es wurde versucht, durch Einwirkung verschiedenster Reagenzien Derivate der gelben β -Äthylimide zu gewinnen.

Charakteristische Phenylhydrazone oder Oxime konnten nicht dargestellt werden, da sich bei der Reaktion die Äthylimidogruppe stets abspaltete: ich erhielt vielmehr die β -Phenylhydrazone bzw. Oxime der Isatine, die — abgesehen von dem Dibromisatinphenylhydrazon (Schmp. 303°) — schon¹⁾ beschrieben sind.

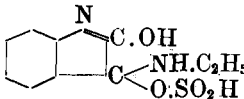
Interessante neue Körper wurden durch Einleiten von schwefeliger Säure in eine alkoholische Suspension der gelben β -Äthylimide dargestellt. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen entspricht der Formel C₈H₅NO₂, C₂H₅.NH₂, SO₂; sie stellen ein weißes Krystallpulver dar, das in Alkohol schwer löslich ist. Beim trocknen Erhitzen durch Säuren und Alkalien wird schweflige Säure leicht wieder abgespalten;

¹⁾ Diese Berichte 17, 577 [1884]; 23, 3691 [1890]; 28, 543, 545 [1895].

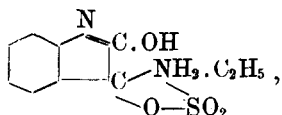
mit Soda oder Ammoniak erhält man die gelben Verbindungen zurück, mit Kalilauge die Kaliumsalze der letzteren. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt diese Körper mit rotvioletter Farbe auf. Sie verhalten sich also gegen Reagenzien ebenso wie die gelben Äthylimide; es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Äthylimidogruppe mit dem Isatinrest noch direkt verbunden ist. Da ferner die schweflige Säure schon durch schwache Alkalien sofort abgespalten wird, scheint die Annahme wohl berechtigt, daß sie sich hier unter Aufhebung der doppelten Bindung an das β -Kohlenstoffatom des Isatins angelagert hat. Auf Grund dieser Überlegungen gelangt man zu folgender Konstitutionsformel für diese Verbindungen:



Zur Darstellung dieser Körper leitet man in die alkoholische Suspension des betreffenden β -Äthylimids schweflige Säure ein; die gelbe Substanz geht augenblicklich unter fast vollkommener Entfärbung in Lösung, und nach kurzer Zeit scheiden sich weiße Kryställchen ab; sie werden abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Stangenkali getrocknet.

Isatin- β -äthylaminoschweflige Säure, 

oder, als inneres Salz geschrieben,

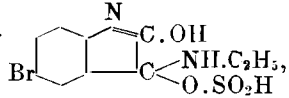


löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein roter — nicht wie die analogen Verbindungen des Mono- bzw. Dibromisatins mit rotvioletter — Farbe. Die charakteristischen Eigenschaften der Körperklasse sind bei diesem Derivat nicht scharf ausgeprägt, da die Äthyliminogruppe mit dem schwach sauren Isatinkomplex nur lose verknüpft ist und daher schon verhältnismäßig leicht abgespalten wird.

0.1991 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.0852 g H₂O. — 0.2487 g Sbst.: 0.2257 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂N₂O₄S. Ber. C 46.88, H 4.69, S 12.50.
Gef. » 46.66, » 4.80, » 12.46.

Monobromisatin- β -äthylamino-
schweflige Säure,

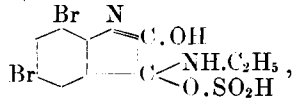


zeichnet sich durch absolute Unlöslichkeit in Wasser und Alkohol aus.

0.2028 g Sbst.: 13.62 ccm N (16°, 766.5 mm). — 0.2889 g Sbst.: 0.1966 g BaSO₄. — 0.2084 g Sbst.: 0.1149 g AgBr.

C₁₀H₁₁BrN₂O₄S. Ber. N 8.35, S 9.55, Br 23.88.
Gef. » 7.91, » 9.34, » 23.46.

Dibromisatin- β -äthylamino-
schweflige Säure;

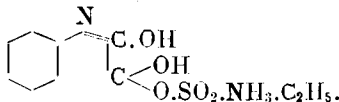


wurde durch längeres Einleiten von schwefliger Säure in eine alkoholische Suspension von Dibromisatin- β -äthylimid erhalten. Beginnt die Krystallausscheidung nicht freiwillig, so gibt man noch etwas von der gelben Substanz hinzu. Da diese Doppelverbindung ziemlich luftempfindlich ist, muß sie rasch abgesaugt und getrocknet werden.

0.2114 g Sbst.: 0.1176 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀Br₂N₂O₄S. Ber. S 7.73. Gef. S 7.64.

Ein Vertreter dieser Körperklasse, das isatinschwefligsäure Isoamylamin, ist übrigens schon von H. Schiff¹⁾ beschrieben worden; dieser erwähnt noch eine weitere Verbindung, die nach dem Schema 1 Mol. Isatin + 1 Mol. Base + 1 Mol. H₂SO₃ zusammengesetzt ist, also 1 Molekül Wasser mehr enthält, ohne jedoch auf diese grundsätzliche Verschiedenheit aufmerksam zu machen. Auch ich erhielt aus den Isatinen, Äthylamin und schwefliger Säure Verbindungen dieser zweiten Art, die in dem Aussehen den erstgenannten außerordentlich ähneln, sich aber durch ihre Reaktionen in sehr charakteristischer Weise von ihnen unterscheiden. Während jene nämlich unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien die gelben Äthylimide zurückbilden, erhält man aus diesen Schwefligsäurederivaten stets die Isatine wieder. Hieraus kann man wohl schließen, daß bei den Verbindungen dieser zweiten Art das Äthylamin mit dem Isatin nicht direkt, sondern durch schweflige Säure in folgender Weise verknüpft ist:



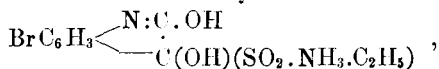
¹⁾ Ann. d. Chem. **144**, 50 u. 54 [1867].

Analog zusammengesetzt sind wohl auch die aus Isatin und Alkalibisulfiten entstehenden Doppelverbindungen, die schon seiner Zeit von Laurent¹⁾ beschrieben worden sind.

Isatin-äthylamin-bisulfit

läßt sich kaum in analysenreinem Zustand gewinnen, da die Substanz sich auch bei raschem Absaugen schon gelb färbt.

Monobromisatin-äthylamin-bisulfit,

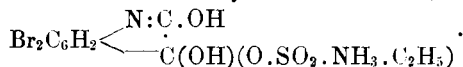


zeichnet sich durch seine gute Löslichkeit in Wasser und Alkohol aus.

0.2025 g Sbst.: 0.2545 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.2518 g Sbst.: 0.1631 g BaSO₄. — 0.2007 g Sbst.: 0.1062 g AgBr.

C₁₀H₁₃BrN₂O₅S. Ber. C 34.00, H 3.68, S 9.06, Br 22.66.
Gef. » 34.27, » 3.97, » 8.89, » 22.52.

Dibromisatin-äthylamin-bisulfit,



0.2371 g Sbst.: 0.1284 g BaSO₄.

C₁₀H₁₂Br₂N₂O₅S. Ber. S 7.41. Gef. S 7.43.

Die Schwefligsäureverbindungen der ersten sowohl wie der zweiten Art, zersetzen sich im Schmelzröhrchen bei 130—140° unter Braunfärbung und bilden bei weiterem Erhitzen eine schön violette, blasige Masse. Dasselbe Verhalten zeigen auch die gelben β-Äthylimide; offenbar werden also auch die Isatinäthylaminbisulfite bei erhöhter Temperatur in die gelben Verbindungen übergeführt und zeigen dann bei weiterem Erhitzen die diesen zukommende violette Farbenreaktion.

In meiner ersten Mitteilung über die Einwirkung von Äthylamin auf Isatine erwähnte ich kurz das rote Kaliumsalz des Monobromisatin-β-äthylimides²⁾; inzwischen ist es mir gelungen, auch die entsprechenden Salze des Isatin- bzw. Monobromisatin-β-äthylimides darzustellen.

Unter dem Einfluß überschüssigen, alkoholischen Kalis erleiden diese Salze nun eine sehr eigenartige Umwandlung. Die ursprünglich tiefrote Lösung wird allmählich heller, und nach wenigen Stunden

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] **26**, 123 [1842]; **28**, 337 [1843]; **35**, 113 [1845]; Ann. d. Chem. **48**, 267 [1843].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3600 [1907].

scheidet sich an den Wandungen des Gefäßes ein weißes Kaliumsalz in feinen Nadelchen ab. Löst man dieses in Wasser und gibt Salzsäure hinzu, so fällt ein schön krystallisierter, weißer Körper aus, welcher in diesem Falle die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_2$ besitzt. In seinen Eigenschaften weicht er von den bisher beschriebenen Verbindungen ganz ab. Auffallend sind vor allem seine bedeutende Beständigkeit gegen kochende, konzentrierte Säuren und Alkalien, die blaue Fluorescenz der alkalischen Lösung, seine Sublimationsfähigkeit und sein hoher Schmelzpunkt (343°).

Offenbar steht er zu dem Isatin in keiner nahen Beziehung mehr; seine hohe Beständigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse deutet vielmehr darauf hin, daß hier eine neue — sehr stabile — Atomverketzung entstanden ist.

Diese Annahme erwies sich in der Tat als durchaus richtig; bei der weiteren Untersuchung stellte es sich nämlich heraus, daß der weiße Körper mit dem von Peter (Grieß¹⁾) entdeckten und später von W. Abt näher untersuchten²⁾ Benzoylen-harnstoff (Dioxychinazolin) identisch ist.

Den



gewinnt man aus dem gelben Isatin- β -äthylimid am besten in der folgenden Weise:

20 g letzterer Substanz werden in 400 ccm heißem Alkohol gelöst und 12 g Ätzkali in 85 ccm Alkohol hinzugefügt; beim Abkühlen scheidet sich das Kaliumsalz des Isatin- β -äthylimides in schönen, roten, zentimeterlangen Nadeln ab. Man gibt nun 400 ccm warmen Alkohol hinzu und überläßt die rote Lösung 8 Tage sich selbst oder — besser — rührt sie etwa 6 Tage unter gleichzeitigem Erwärmen auf $50-60^{\circ}$ mit der Turbine. Die abgeschiedenen, fast weißen Krystalle des Kaliumsalzes werden in mindestens einem halben Liter Wasser gelöst und der freie Benzoylenharnstoff durch Zugabe von verdünnter Salzsäure in Nadeln ausgefällt. Die Ausbeute beträgt etwa 3.5 g, entsprechend 18.7% der theoretisch möglichen Menge.

Der Benzoylenharnstoff krystallisiert aus Wasser, worin er schwer löslich ist, in schönen Nadeln, aus Alkohol, der ihn etwas leichter aufnimmt, in recht charakteristischen, langgestreckten, sechseckigen Tafeln, die meist zu Drusen vereinigt sind; am besten krystallisiert man ihn aus Eisessig um. In verdünnten Ätzlaugen ist der Benzoylenharnstoff sehr leicht löslich, wird jedoch durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

¹⁾ Diese Berichte 2, 47, 415 [1869].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 143 [1889].

Die alkalischen Lösungen zeigen, ebenso wie die konzentriert-schwefelsaure Lösung, eine schöne blaue Fluorescenz. Der Benzoylenharnstoff schmilzt bei 343°, nach Niementowski¹⁾ bei 344°, nach Peter Grieß²⁾ und Abt³⁾ oberhalb 350°. Er zeigt eine bedeutende Sublimationsfähigkeit, bei vorsichtigem Erhitzen erhält man irisierende Blättchen.

0.1773 g Sbst.: 0.3841 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1888 g Sbst.: 17.60 ccm N (18°, 754 mm).

C₈H₆N₂O₂. Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.28.

Gef. » 59.08, » 4.09, » 17.60.

Der in der vorstehend beschriebenen Weise gewonnene Benzoylenharnstoff wurde mit Benzoylenharnstoff direkt verglichen, den ich mir nach der Methode von Gabriel und Colman⁴⁾ aus Anthranilsäure und Kaliumcyanat dargestellt hatte. Beide Verbindungen erwiesen sich dabei als durchaus identisch.

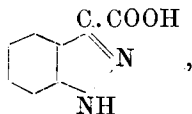
Das Kaliumsalz des Benzoylenharnstoffs, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CO.NH} \\ \text{NK.CO} \end{array} \right.$, erhält man durch tropfenweisen Zusatz von alkoholischem Kali zur alkoholischen Lösung des Benzoylenharnstoffs. Das Salz ist in Alkohol fast unlöslich.

0.1640 g Sbst.: 0.0665 g K₂SO₄.

C₈H₅N₂O₂K. Ber. K 19.50. Gef. K 18.98.

Ein Dikaliumsalz konnte ich nicht erhalten; ebenso wenig konnte Abt⁵⁾ ein derartiges Natriumsalz gewinnen. Für das eingetretene Natriumatom bewies Abt durch Synthese die α -Stellung.

Da ich anfangs von der irrthümlichen Annahme ausging, daß die hier beschriebene weiße Substanz die noch unbekannte Carbonsäure des Isindazols:



darstellt, destillierte ich sie über Kalk, um so zum Isindazol selbst zu gelangen.



Bei der Kalkdestillation entwich zunächst Ammoniak, gleichzeitig ging Wasser, später ein gelbliches Öl über. Die Hauptmenge des

¹⁾ Diese Berichte **29**, 1359 [1896]. ²⁾ Diese Berichte **2**, 415 [1869].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 143 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 3561 [1905].

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 143 [1889].

Wassers wurde abgegossen und der Rückstand fraktioniert; es destillierte noch etwas Wasser, dann eine bedeutende Menge Anilin ab. Letzteres wurde an seinem Siedepunkt, der Chlorkalkreaktion, dem Platinsalz und der Bildung von Acetanilid erkannt. Zwischen 240° und 265° (unkorr.) ging dann ein gelbliches Öl über, das beim Erkalten zu schönen weißen Nadeln erstarrte. Diese Substanz wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt und schmolz dann bei 54—56°.

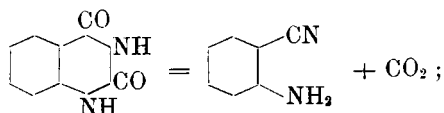
0.1711 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — 0.1651 g Sbst.: 33.30 ccm N (15°, 765 mm).

C₇H₆N₂. Ber. C 71.19, H 5.08, N 23.73.
Gef. » 71.20, » 5.29, » 23.80.

Nach der Analyse konnte die Substanz möglicherweise *o*-Aminobenzonitril sein. Die weitere Untersuchung bestätigte in der Tat diese Annahme. Die Löslichkeitsverhältnisse sind vollkommen die gleichen; mit Essigsäureanhydrid wurde eine in langen Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, die den Schmelzpunkt des Acetyl-*o*-aminobenzonitrils (133°) zeigte. Die Verseifung der Substanz mit Natronlauge führte zur Anthranilsäure. Der Schmelzpunkt der Verbindung entsprach allerdings nicht ganz den Angaben in der Literatur (46—47°¹⁾, 48—49°²⁾, 50—51°³⁾; er lag etwas höher, bei 54—56°.

Mit dem Ergebnis der Destillation steht die Beobachtung⁴⁾ von W. Abt in bestem Einklang, daß man bei zu hohem Erhitzen des (aus Harnstoff und Anthranilsäure bzw. *o*-Aminobenzamid) dargestellten Benzoylharnstoffs eine bei 55° schmelzende Substanz erhält.

Die Bildung des *o*-Aminobenzonitrils aus dem Benzoylharnstoff erklärt sich nach folgender Gleichung:



auch die Entstehung von Anilin ist leicht verständlich.

Der Übergang von Isatinderivaten in Benzoylharnstoff ist noch nicht beobachtet worden, wohl aber der Fall einer Umlagerung in einen anderen stickstoffhaltigen Sechsering. Acetylisatin geht

¹⁾ J. Pinnow und E. Müller, diese Berichte **28**, 159 [1895].

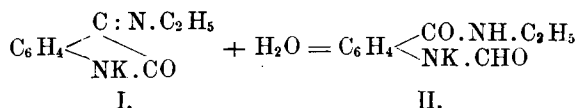
²⁾ S. Gabriel, diese Berichte **36**, 804 [1903].

³⁾ Friedländer und Dinesmann, Monatsh. für Chem. **19**, 636 [1903].

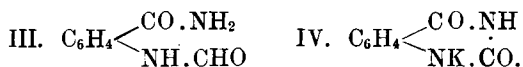
⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 143 [1889].

nämlich nach Camps¹⁾ beim Kochen mit verdünnter Natronlauge glatt in α -Oxy-cinchoninsäure über.

Benzoylenharnstoff ist auf sehr verschiedene Weise²⁾ erhalten worden; die zu seiner Bildung führenden Vorgänge sind oft ziemlich verwickelt³⁾. Die Entstehung des Benzoylenharnstoffs aus dem gelben Isatin- β -äthylimid läßt sich vielleicht in folgenden Stufen deuten:



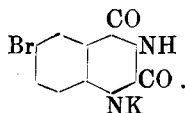
In II. wird dann wohl durch doppelte Umsetzung die Äthylamidogruppe gegen den Amidrest eines zweiten, zu Isatinsäure aufgespaltenen Moleküls ausgetauscht (III).



Diese Verbindung (III) geht unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in das Kaliumsalz des Benzoylenharnstoffs über.

In ähnlicher Weise, wie sich aus dem Isatin- β -äthylimid der Benzoylenharnstoff darstellen läßt, kann man den Monobrombenzoylenharnstoff aus dem entsprechenden Derivate des Monobromisatins gewinnen.

Kaliumsalz des Monobrom-benzoylenharnstoffs,



Man löst 7 g Monobromisatin- β -äthylimid in 180 ccm warmem Alkohol, fügt 5 ccm einer 60-prozentigen Kalilauge hinzu und bringt die beim Abkühlen erhaltenen roten Krystalle durch weiteren Zusatz von 180 ccm Alkohol wieder in Lösung. Dieses Reaktionsgemisch wird nun unter Erwärmen auf ca. 50° 4 Tage lang mit der Turbine gerührt, und die dann ausgeschiedenen, fast weißen Krystalle in heißem Wasser unter Zugabe von nicht zu wenig Kalilauge gelöst: beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz des Monobrombenzoylenharnstoffs in langen Nadeln (1.85 g) ab. Die Analysensubstanz wurde noch ein zweites Mal aus verdünnter Kalilauge umkrystallisiert.

¹⁾ Archiv d. Pharmazie **237**, 686 [1899].

²⁾ Vergl. die Zusammenstellung von W. Abt: Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 141 [1889]; Gabriel und Colman, diese Berichte **38**, 3561 [1905].

³⁾ Peter Grieb, diese Berichte **2**, 145 [1869]; S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **10**, 9 [1891]; **11**, 101 [1892].

0.2200 g Sbst.: 0.0690 g K_2SO_4 .

$C_8H_4BrN_2O_2K$. Ber. K 13.98. Gef. K 14.08.

Monobrom-benzoylenharnstoff, $C_8H_5BrN_2O_2$, gewinnt man am besten, wenn man das Kaliumsalz in nicht zu wenig Wasser löst und tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzusetzt; er fällt dann in Form kleiner Pyramiden aus; durch Lösen in Eisessig und vorsichtiges Fällen mit Wasser erhält man ihn in mikroskopischen, zu Sternchen gruppierten Nadeln. Diese Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht, etwas in Alkohol löslich. Sie schmilzt bei 354° und zeichnet sich ebenfalls durch ihre Sublimationsfähigkeit aus. Durch kochende, konzentrierte Säuren oder Alkalien wird der Monobrombenzoylenharnstoff nicht angegriffen.

0.1729 g Sbst.: 0.2559 g CO_2 , 0.0375 g H_2O . — 0.1633 g Sbst.: 16.90 ccm N (18° , 747 mm). — 0.2071 g Sbst.: 0.1594 g AgBr.

$C_8H_5BrN_2O_2$. Ber. C 39.83, H 2.07, N 11.61, Br 33.19.

Gef. » 40.36, » 2.43, » 11.74, » 32.75.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

253. Felix Ehrlich: Über eine Synthese des Isoleucins

(Eingegangen am 27. April 1908.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über das natürliche Isomere des Leucins habe ich eine Synthese des Isoleucins beschrieben ¹⁾, die, vom *d*-Amylalkohol resp. *d*-Valeraldehyd ausgehend, mittels der Cyanhydrin-Reaktion zu einem Gemisch von zwei der 4 theoretisch möglichen Stereoisomeren der α -Amino- β -methyl- β -äthylpropionsäure führte, nämlich zu dem *d*-Isoleucin und dem durch sterische Umlagerung am α -Kohlenstoffatom daraus zu erhaltenden *d*-Allo-Isoleucin, von denen nur die letztere Verbindung durch Hefegärung bisher rein gewonnen werden konnte. Diese Synthese, die für die Konstitutionsaufklärung des Isoleucins sehr wesentliche Dienste geleistet hat, war insofern unvollkommen, als sie von einem bereits aktiven Körper ausging, zu dessen vollständigem Aufbau aus den Elementen überdies der Schlußstein, nämlich die Spaltung des *rac.* Amylalkohols in die optisch-aktiven Komponenten oder die Reduktion der synthetisch dargestellten *d*-Valeriansäure zum *d*-Amylalkohol, immer noch fehlt. Auch bot die künstliche Bereitung des Isoleucins auf diesem Wege gewisse Schwie-

¹⁾ Ztschr. d. Vereins der Deutsch. Zuckerindustrie **55**, 552—554 [1905]; diese Berichte **40**, 2538 [1907].