

Die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen werden aus Jodäthyl oder besser aus Jodpropyl in Benzol hergestellt. Die Einwirkung von Pyrrol verursachte eine Selbsterhitzung und das Ausfallen eines gelben Niederschlags. Nachdem die Flüssigkeit 15 Min. auf einem Wasserbade bis 80° erwärmt wurde, färbte sie sich chlorophyllgrün. Nach dem Hinzufügen einer fast theoretischen Quantität Propyl- oder Isoamyl-ameisensäureesters löste sich der Niederschlag vollkommen auf. Nach 3 Stunden langem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Überschuß von Benzol abdestilliert, die zurückgebliebene Masse mit Eiswasser zersetzt und in derselben Weise, wie schon beschrieben, bearbeitet. Dabei wurde eine bedeutend geringere Verharzung beobachtet, als im oben erwähnten Falle.

Auf solche Weise gelang es, aus der magnesiumorganischen Verbindung des Pyrrols, die aus 2.4 g Mg, 19 g C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>I und 6.7 g Pyrrol hergestellt war, ungefähr 2.6 g (28 %) α-Pyrrol-aldehyd zu gewinnen.

Nach dieser Methode wird der α-Pyrrol-aldehyd in bedeutend reinerem Zustande erhalten, als nach der Methode von Bamberger. Außer dem Schmp. 45°, den schon Bamberger angegeben hat, wurde auch der Siedepunkt bestimmt.

Es erwies sich, daß er ohne Zersetzung unter normalem Druck bei 217—219° siedet. Nach dem Abdestillieren erscheint er als farblose, krystallinische Masse, die sich jedoch beim Stehen allmählich gelb färbt.

Laborat. f. Organ. Chemie d. K. Universität Moskau.

### 381. Johannes Müller: Über Tetraacetyl-schleimsäurechlorid und seine Verwendung zur Synthese des Inosits.

[Aus dem Biochem. Institut der Düsseldorfer Akademie für prakt. Medizin.]

(Eingegangen am 28. Juli 1914.)

Seit einer Reihe von Jahren beschäftige ich mich, wie zahlreichen Fachgenossen bekannt ist, mit Untersuchungen, welche die Aufspaltung und Synthese des Inosits zum Ziele haben. Bei meinen Versuchen, den Inosit zu synthetisieren, habe ich — abgesehen von der mehrfach von mir versuchten katalytischen Hydrierung des Hexaoxy-benzols — vor allem die Darstellung eines Dialdehyds von der Formel  $\overset{\text{O}}{\text{H}}>\text{C} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{C} < \overset{\text{O}}{\text{H}}$  angestrebt.

Als Ausgangsmaterial verwandte ich gepaarte Glucuronsäuren, Mannit, Glucoside und Schleimsäure. Obwohl die Arbeiten manches interessante chemische Detail zutage förderten, habe ich bis jetzt von einer Publikation über den Gegenstand abgesehen, weil das angestrebte Ziel — die Synthese des Inosits — bisher nicht erreicht wurde.

Nachdem nun aber in dem mir heute zugegangenen Hefte der »Berichte« (Nr. 12, 2351 [1914]) die HHrn. Otto Diels und Fritz Löflund einen neuen, von ihnen dargestellten Körper, das Tetraacetyl-schleimsäurechlorid, beschreiben mit der ausdrücklichen Bemerkung, daß sie mit diesem Körper Versuche zur Synthese des Inosits ausgeführt hätten, sehe ich mich, lediglich zur Wahrung des Rechts der Weiterarbeit, veranlaßt, mitzuteilen, daß ich den von genannten Herren dargestellten Körper bereits seit Herbst 1910 in Händen habe.

Ich habe das Tetraacetyl-schleimsäurechlorid ebenfalls zum Zweck der Inosit-Synthese dargestellt. Neben andren Wegen, die sich bald als ungangbar herausstellten, versuchte ich, vom Tetraacetyl-schleimsäurechlorid zu dem erwähnten Dialdehyd über das Diketodinitril,  $\text{CN.CO.}(\text{CH.OAc})_2.\text{OC.CN}$ , zu gelangen. Es war zu hoffen, daß man von diesem Cyanid zu einer Diketosäure und weiter über eine Schiffsche Base zum Aldehyd kommen würde. Aber bisher hat weder die Methode von Claisen (Anwendung von wasserfreier Blausäure und Pyridin), noch die Behandlung mit Cyaniden im Rohr zum Ziele geführt.

Außer dem Tetraacetyl-schleimsäurechlorid wurde auch das bislang unbekannte Tetraacetyl-schleimsäurediamid dargestellt, in der Absicht, über den Iminoäther oder das Imidchlorid zu dem gesuchten Dialdehyd und damit zum Inosit zu gelangen.

### Experimentelles.

#### Tetraacetyl-schleimsäuredichlorid.

6 g Tetraacetyl-schleimsäure werden mit 18 ccm Thionylchlorid (über Chinolin destilliert) im Kolben mit eingeschliffenem Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Unter lebhafter Entwicklung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  geht Tetraacetyl-schleimsäure langsam in Lösung und nach längerem Kochen scheidet sich das Dichlorid aus. Nach 1-stündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Das beim Erkalten ausgeschiedene Dichlorid wird abgesaugt. Weitere Mengen werden nach Verdunsten der Thionylchlorid-Mutterlauge gewonnen. Gesamtausbeute: 6 g.

Das Dichlorid läßt sich ziemlich gut aus heißem Benzol oder Essigester umkrystallisieren. Es schmilzt unter Zersetzung bei langsamem Erhitzen bei  $177^\circ$  (unkorr.), bei schnellem Erhitzen bei  $189^\circ$  (Diels und Löflund fanden  $179^\circ$ ).

Die Analyse des aus Benzol krystallisierten und bei 110° getrockneten Produktes ergab:

0.2325 g Sbst.: 0.3486 g CO<sub>2</sub>, 0.0815 g H<sub>2</sub>O. — 0.3655 g Sbst.: 0.2502 g Ag Cl. — 0.1850 g Sbst.: 0.1300 g Ag Cl.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 40.48, H 3.86, Cl 17.09.

Gef. » 40.91, » 4.01, » 16.92, 17.38.

Durch Behandlung mit heißem Alkohol wird das Chlorid in den Tetraacetyl-schleimsäure-diäthylester übergeführt: Beim Erwärmen von 1 g Dichlorid mit 50 ccm absolutem Alkohol tritt plötzlich Reaktion ein und das Gemisch erstarrt zu einem Krystallbrei. Bei weiterem Erwärmen bis zum Sieden lösen sich die ausgeschiedenen Krystalle und fallen beim Erkalten wieder aus. Sie werden nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert und zeigen den Schmp. 189°. Die Substanz ist chlorfrei.

0.1495 g Sbst.: 0.2710 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 49.77, H 5.99.

Gef. » 49.44, » 5.84.

Wasser wirkt auf das Dichlorid in der Kälte nicht ein (wohl infolge seiner schweren Löslichkeit), in der Wärme wird Tetraacetyl-schleimsäure vom Schmp. 243° zurückgebildet.

#### Tetraacetyl-schleimsäurediamid.

3 g Tetraacetyl-schleimsäuredichlorid werden feinst gepulvert in viel trockenem Äther suspendiert und in der Kälte überschüssiges, trocknes Ammoniak eingeleitet. Unter zeitweiligem Schütteln läßt man 2 Tage fest verkorkt stehen und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Der Rückstand wird zunächst mit Äther und dann mit Wasser nachgewaschen und schließlich aus heißem Eisessig umkrystallisiert, woraus er in schönen Krystallen ausfällt.

Man kann das Diamid auch erhalten beim Lösen von 8 g Dichlorid in 400 ccm heißem Benzol, Einleiten von Ammoniak in die heiße Lösung und Stehenlassen über Nacht. Ausbeute: 6.8 g.

Das Diamid schmilzt unter Zersetzung bei 290—292°. Es ist sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in heißem Eisessig.

0.2404 g Sbst.: 0.3941 g CO<sub>2</sub>, 0.1180 g H<sub>2</sub>O. — 0.5986 g Sbst. verbrauchen (nach Kjeldahl) 28.3 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 44.68, H 5.32, N 7.45.

Gef. » 44.72, » 5.45, » 6.6.

Bei der Ausführung der vorstehenden Untersuchungen bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Reinbach und Hrn. Dr. Paulus unterstützt worden, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.