

Von dem Aldehyd ließ sich bisher kein krystallisierendes Oxim, Semicarbazon noch Phenylhydrazon gewinnen.

Indessen scheidet er auf Zusatz von essigsauerm *p*-Nitrophenylhydrazin langsam ein festes, gelbbraunes Hydrazon aus, welches zweimal aus Alkohol umkrystallisiert undeutliche Aggregate bildet, die noch nicht bei 270° schmelzen.

0.1847 g Sbst.: 0.2441 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.1332 g Sbst.: 24.6 ccm N (17.5°, 753 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 49.6, H 5.3, N 21.05.  
Gef. » 49.42, » 5.49, » 21.04.

Die zweite Fraktion, die teilweise krystallinisch erstarrte, enthielt augenscheinlich ein Polymerisationsprodukt dieses Körpers noch aldehydischer Natur, wie sein Reduktionsvermögen anzeigte. Da der eine von uns dem Ruf ins Feld folgen mußte, ist die Fortführung der Untersuchung vorläufig unterbrochen worden. Möglicherweise wird die Polymerisation herabgesetzt, wenn man vor der Destillation die Säureanteile durch geeignete Neutralisationsmittel entfernt.

#### 463. A. Wohl und Fr. Momber: Über *d*- und *l*-Glycerinaldehyd.

[Mittteilung aus d. Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1914.)

Die bekannten Verfahren zum Abbau der Zuckerarten haben für den Übergang der C<sub>4</sub>-Reihe zur C<sub>3</sub>-Reihe versagt<sup>1)</sup>. Da aber die racemische Form des Glycerinaldehyds vom Acrolein aus zugänglich ist<sup>2)</sup>, so bot sich der Weg, durch Trennung der racemischen Triose in die aktiven Formen, die Lücke in der Reihe der optisch aktiven Zucker auszufüllen. Versuche, »das Glycerinacetal mittels eines optisch-aktiven Säurechlorids oder Säureanhydrids zu esterifizieren, die Ester durch Krystallisation zu trennen und so zum *d*- oder *l*-Glycerinaldehyd zu gelangen«<sup>3)</sup>, sind dann auch nach der Entdeckung des racemischen Glycerinaldehyds angestellt, seither gelegentlich wieder aufgenommen

<sup>1)</sup> Vergl. B. 32, 3669 [1899]; 34, 1365 [1901].

<sup>2)</sup> B. 31, 1796, 2395 [1898].

<sup>3)</sup> B. 31, 2395 [1898].

und mannigfach variiert<sup>1)</sup> worden, haben aber nicht zum Ziele geführt.

Vor einigen Jahren wurde dann von Wohl und Schweitzer der Isoserinaldehyd,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ , aus seinem krystallisierten Dimethylacetal dargestellt und Versuche unternommen, »die Aldehyde oder ihre Acetale in die optischen Isomeren zu spalten, um dann durch Abspaltung der Aminogruppe mit salpetriger Säure zu dem aktiven Glycerinaldehyd zu gelangen«<sup>2)</sup>. Es erwies sich nicht möglich, krystallisierte Salze der Einzelformen mit Weinsäure oder einer andren aktiven Säure zu erhalten, aber die Spaltung gelang vor 2 Jahren mit *l*-Menthyl-cyanat; weitere Versuche, die Spaltung auch mit dem bequemer zugänglichen Menthyl-chlorocarbonat herbeizuführen, lieferten nur Andeutung einer Spaltung.

Die mit Menthyl-cyanat entstehenden aktiven Harnstoffe zeigen beträchtlich verschiedene Löslichkeit in Äther und lassen sich bei 160° durch verdünnte Kalilauge unter Zusatz von Methylalkohol spalten. Die aktiven Basen werden dabei nicht racemisiert und können dann mittels salpetriger Säure in *d*- und *l*-Glycerin-acetale und durch nachfolgende hydrolytische Spaltung in *d*- und *l*-Glycerinaldehyd übergeführt werden. Die aktiven Formen des freien Glycerinaldehyds sind noch nicht krystallisiert erhalten worden, während die racemische Form bekanntlich als bimolekulares Halbacetal<sup>3)</sup> leicht krystallisiert. Die Versuche, durch Oxydation bezw. Aufbau und Oxydation die Verknüpfung mit den aktiven Glycerinsäuren und Weinsäuren festzustellen, sind noch im Gange. Die bisherigen Ergebnisse werden jedoch mitgeteilt, weil kürzlich Abderhalden<sup>4)</sup> gelegentlich der Beschreibung des aktiven Amino-glycerins in Aussicht gestellt hat, sich ähnlichen Aufgaben zuzuwenden.

<sup>1)</sup> Es wurden von mir und meinen Schülern auf Verwendbarkeit für die Trennung geprüft die Derivate aus Glycerinaldehyd-dimethylacetal und Bromcamphersulfochlorid, Oxy-chlor-propionacetal mit chinasäurem und tetraacetylchinasäurem Silber, Glycerinaldehyd-dimethylacetal und Menthyl-cyanat, Epihydrinaldehyd acetal und Diacetyl-weinsäureanhydrid, die Alkaloidsalze der Phthalestersäure des Glycerinaldehyd-acetals, ebenso die Alkaloidsalze der Estersäuren der Schwefligen- und Schwefelsäure, Glycerinaldehyd-dimethylacetal und Menthyl-chlorocarbonat u. a. m.; auch Versuche, die Acetale des Glycerinaldehyds mittels Enzymen asymmetrisch zu spalten, versagten. Der Weg über die Hydrazone asymmetrischer Hydrazine wurde nicht einzuschlagen versucht, da die Empfindlichkeit des Glycerinaldehyds eine spätere Spaltung der Hydrazone ausschloß.

A. W.

<sup>2)</sup> B. 40, 102 [1907].

<sup>3)</sup> B. 31, 2395 [1898].

<sup>4)</sup> B. 47, 2880 [1914].

## Experimenteller Teil.

 $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal,  
 $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ ,<sup>1)</sup>

450 g absoluter Methylalkohol werden in Kältemischung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, hierauf läßt man 400 ccm grob getrocknetes Acrolein<sup>2)</sup> unter Turbinieren langsam zutropfen und leitet abermals Chlorwasserstoff ein. Das entstandene Gemenge läßt man im Scheidetrichter absetzen, trennt beide Schichten und bestimmt von beiden durch Titration mit Kalilauge den Säuregehalt, der zwischen 5- und 10-facher Normalität schwankt. Die wieder vereinigten Schichten neutralisiert man in einer großen Schale mit 5% mehr als berechneter Menge Calciumcarbonat; ein größerer Überschuß ist wegen Erschwerung des Absaugens unzumutbar. Die Zugabe muß möglichst rasch geschehen. Sobald die Gasentwicklung aufhört, gibt man zunächst etwa 200 ccm Wasser zu, macht mit wenig Natronlauge schwach alkalisch, schüttelt mit 3 l Wasser tüchtig durch und saugt durch Coliertuch ab. Das oben schwimmende Öl wird abgehoben, der Rest durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther der wäßrigen Lösung entzogen. Das getrocknete Produkt wird in Vakuum destilliert und das bei

<sup>1)</sup> Zuerst beschrieben in der Dissertation von W. Emmerich, Berlin 1902, S. 17: Sdp. 100 mm 86°. Spez. Gewicht<sub>15</sub> 1.2051.

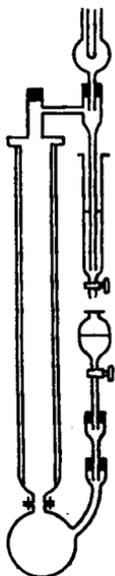
0.2477 g Sbst.: 0.3920 g CO<sub>2</sub>, 0.1820 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 43.33, H 7.94.

Gef. » 43.17, » 8.17.

A. W.

<sup>2)</sup> Dargestellt nach der Vorschrift von Wohl und Mylo, B. 45, 2046 [1912]. Die Gebrauchsdauer des als Katalysator dienenden Magnesiumsulfates und die Schnelligkeit der Verarbeitung werden erheblich erhöht, wenn man das in der ersten Kolonne abtropfende Glycerin nicht unmittelbar in den Kupferkolben zurückfließen, sondern, wie aus nebenstehender Skizze ersichtlich, nach Bedarf mit zufließen läßt. Es wurden so 2 kg Glycerin (87-prozentig) in 3<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. verarbeitet. Die Aufstellung der beschriebenen Heizöhre ist wohl kaum lohnend, wenn Acrolein in kleineren Mengen und gelegentlich einmal gebraucht wird, aber auch ohne dieses Heizrohr werden durch Zutropfen von Glycerin zu Magnesiumsulfat immer noch 44% der Theorie an Acrolein gewonnen (vergl. i. c. S. 2048 und Edgar E. Witzmann, C. 1914, II, 974). Die sonstige, von letzterem als zu kostspielig bezeichnete, Apparatur hat den Vorteil, jede Belästigung durch Acroleindämpfe auszuschließen.



80—89° 100 mm übergehende hellgelbe, noch nicht ganz reine Öl zur weiteren Verarbeitung benutzt. Ausbeute hieran 48—50% der Theorie, während beim Äthylacetal über 80% erhalten werden.

Acrolein-dimethylacetal,  $\text{CH}_2 : \text{CH} : \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  <sup>1)</sup>.

In einer Kupferflasche von 1 1/2 l Inhalt werden 350 g  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd-dimethylacetal und 700 g gepulvertes Kalihydrat (käuflich) unter guter Kühlung gemischt. Das Gemisch wird mit Hilfe einer 3-Kugelkolonne abdestilliert, und zwar genügt die Reaktionswärme hierzu, nachdem die Reaktion durch kurzes Erwärmen eingeleitet ist. Zweckmäßig läßt man flott abdestillieren und treibt den Rest durch neues Erhitzen über. Die Temperatur übersteigt hierbei 100°. Das mit Pottasche getrocknete Destillat wird erneut destilliert und das bei 83—92° übergehende Acetal zur weiteren Verarbeitung benutzt. Ausbeute hieran über 70% der Theorie.

Epihydrinaldehyd-dimethylacetal,  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH} : \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ .

Das Epihydrin-diäthylacetal ist von Wohl <sup>2)</sup> kurz beschrieben, das Dimethylacetal gelegentlich einer Diplomarbeit im hiesigen Laboratorium zuerst von Koch in kleiner Menge dargestellt worden. Die folgende Vorschrift ist für die Herstellung in größerem Maßstabe ausgearbeitet: Ein Teil  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propionaldehyd-dimethylacetal <sup>3)</sup> wird in einem Teil absoluten Äther gelöst und unter guter Kühlung ein Teil gepulvertes Kalihydrat eingetragen und gut vermischt. Das Gemisch wird im Vakuum abdestilliert und in sehr gut gekühlter Vorlage aufgefangen. Sobald der Rückstand dicklich wird, muß man durch andauerndes Schütteln und Neigen des Kolbens den immer fester werdenden Inhalt zu lockeren kleineren Stückchen zertrümmern. Nur so destilliert die Flüssigkeit ohne Verharzung glatt ab. Der Rest wird durch Erwärmen des Kolbens bis auf ca. 90° im Vakuum übergetrieben. Das ziemlich feuchte Destillat wird mit etwas Äther verdünnt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach zweimaliger Destillation

<sup>1)</sup> Zuerst beschrieben in der Dissertation von K. Moers, Berlin 1907, S. 21: Sdp. 760 mm 86°; spez. Gewicht 18° 0.862.

0.2170 g Sbst.: 0.4670 g  $\text{CO}_2$ , 0.1972 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.66, » 10.09.

A. W.

<sup>2)</sup> B. 81, 1799 [1898].

<sup>3)</sup> Aus Acrolein-dimethylacetal und unterchloriger Säure nach Wohl und Schweitzer, B. 40, 92 [1907].

gehen bei 145—148° mehr als 80% der Theorie an Epiphydrin-acetal über, das zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist.

Sdp. der reinen Verbindung 146—147° 760 mm.

0.1127 g Sbst.: 0.2096 g CO<sub>2</sub>, 0.0879 g H<sub>2</sub>O.

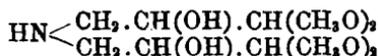
C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 50.84, H 8.55.

Gef. » 50.72, » 8.73.

Versuche, Acrolein-acetal durch direkte Oxydation mit Benzoylhydroperoxyd <sup>1)</sup>, Wasserstoffsperoxyd und Natriumsperoxyd unter verschiedenen Bedingungen in Epiphydrin-acetal unmittelbar überzuführen, führten nicht zum Ziel.

$\beta$ -Amino-milchsäurealdehyd-dimethylacetal,  
CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>).CH(OH).CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Die Vorschrift von Wohl und Schweitzer <sup>2)</sup> zur Darstellung von  $\beta$ -Amino-milchsäurealdehyd-dimethylaldehyd aus der Oxychlorverbindung ist nicht sehr ergiebig und nicht bequem auszuführen. Besser zugänglich wird die Verbindung nach dem hier gegebenen Verfahren über das Epiphydrin-acetal. Zur Herstellung des Körpers braucht nur Ammoniak an Epiphydrin-acetal angelagert zu werden. Auf den Verlauf dieser Reaktion ist, wie eine Reihe von Versuchen ergab, vielerlei von Einfluß. Es wurde zunächst in methylalkoholischer Lösung Ammoniak in 10-fachem Überschuß auf Epiphydrin-acetal einwirken gelassen. Erst bei 100° und 2 Stunden Dauer wurde im Einschmelzrohr eine Ausbeute von nur 58% Amin erreicht. Als Nebenprodukt konnte bei 195—198° 12 mm destillierend ein bisher unbekanntes Imid von der Formel:



erhalten werden, in Form eines dicken, gelben Sirups, der beim Stehen krystallisierte.

0.4231 g Sbst. (Sirup): 0.7298 g CO<sub>2</sub>, 0.3443 g H<sub>2</sub>O. — 0.3473 g Sbst. (Sirup): 17.0 ccm N (18.4°, 757.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 47.40, H 9.15, N 5.53.

Gef. » 47.04, » 9.11, » 5.62.

Das Produkt zeigte nach Umkrystallisieren aus heißem Äther den Schmp. 47°.

Es erschien naheliegend, die Bildung dieses Produkts durch größere Ammoniak-Konzentration zurückzudrängen. Bei Anwendung eines

<sup>1)</sup> C. 1909, II, 1927; 1910, I, 418, 1588; 1911, I, 601, 1279; B. 32, 347 [1899]; 33, 1569 [1900].

<sup>2)</sup> B. 40, 92 [1907].

20-fachen Überschusses an flüssigem Ammoniak ohne Alkoholzugabe stieg aber, wie durch Versuche von Hesse im hiesigen Laboratorium festgestellt wurde, die Bildung von Imid auf 70%, die von Amin sank herunter. Erst Zugabe von Methylalkohol oder Wasser in bestimmter Menge änderte das Verhältnis zuungunsten des Imids und folgende Arbeitsweise ist dann für die Amindarstellung von uns ausgearbeitet worden:

In einem weithalsigen, einen Autoklaven von ca. 1 l Inhalt möglichst ausfüllenden Pulverglase werden 250 ccm Methylalkohol unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei  $-15^{\circ}$  bis  $-17^{\circ}$  mit Ammoniak gesättigt. Zugabe von Siedesteinen ist erforderlich, um bei dem späteren Abtreiben des Ammoniaks Übersäumen im Autoklaven zu verhindern. Wenn die Ammoniakaufnahme sich verlangsamt, gibt man 50 g stark gekühltes Epiphydrin-dimethylacetal zu und sättigt nochmals. Das Volumen der Lösung verdoppelt sich ungefähr. Das Gefäß wird ohne Verzug in den bereitstehenden Autoklaven eingesetzt, dieser geschlossen und in ein tiefes Ölbad von etwa  $180^{\circ}$  gehängt. Die Temperatur sinkt schnell auf ca.  $110-115^{\circ}$  und man hält sie 5 Stunden auf dieser Höhe. Der Druck erreicht meist 40 Atm. Nach dem Erkalten des herausgehobenen Autoklaven läßt man sogleich das Ammoniak abblasen (zu langes Stehenlassen vermindert die Ausbeute) und entgast die sich stark abkühlende Lösung durch Einwerfen weiterer winziger Siedesteinchen. Nach Abdampfen auf dem Wasserbade wird die dicke Lösung im Vakuum destilliert.

Bei  $110-112^{\circ}$  12 mm geht das Amino-milchsäure-acetal über und erstarrt in der Vorlage oder schon im Ableitungsrohre, das man daher weit und kurz wählt. Das weiße, harte Produkt zeigt den Schmp.  $58^{\circ}$  und ist daher zur weiteren Verarbeitung genügend rein; es zieht aber sehr leicht Feuchtigkeit an. Nach einiger Übung werden 70% und mehr der Theorie Ausbeute erreicht. Aus dem Destillationsrückstande kann man, am besten im hohen Vakuum, 20—25% der Theorie an rohem Imid ausdestillieren.

Das racemische Amin mit Hilfe von Weinsäure, Diacetyl-weinsäureanhydrid, Äpfelsäure, Chinasäure, Zuckersäure, Brom-camphersulfosäure oder sauren Metallsalzen der zweibasischen dieser Säuren in die beiden aktiven Antipoden zu spalten gelang nicht.

*l*-Menthyl-*d*- und *l*- $\beta$ -oxy-propionacetalyl-harnstoff,  
 $C_{10}H_{19}.NH.CO.NH.CH_2.CH(OH).CH(OCH_3)_2$ .

Das *l*-Menthyl-isocyanat wurde nach der Vorschrift von Vallée<sup>1)</sup> aus *l*-Menthylamin-chlorhydrat und Phosgen in Toluol hergestellt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. ch. 1908, 374.

<sup>2)</sup> Später wurde die Herstellung dieses Präparats von der Firma Schuchardt, Görlitz, übernommen.

Die beiden Harnstoffe werden in günstiger Ausbeute nach folgender Vorschrift gewonnen:

47 g Amino-ox-propiondimethylacetal werden auf dem Dampfbade in 1200 ccm absolutem Äther gelöst, dann 62 g *l*-Menthylisocyanat (1 Mol : 1 Mol), verdünnt mit ca. 150 ccm Äther, langsam zugegeben, und die Mischung ca. 1 Stunde im Sieden erhalten. Schon während des Siedens scheidet sich ein Teil des Harnstoffs aus, der das *d*-Amin liefert und daher kurz als *d*-Harnstoff bezeichnet werden soll. Nach ca. 12-stündigem Stehen bei kühler Zimmertemperatur ist ungefähr der gesamte *d*-Harnstoff in verfilzten, schönen Nadeln auskristallisiert. Diese werden abgenutscht, mit wenig kaltem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 50–55 g, entspricht also annähernd der Theorie für die *d*-Form. Das rein weiße Produkt zeigt den Schmp. 139–140°, der nach dem Umkristallisieren aus ca.  $\frac{3}{4}$  l verdünntem Methylalkohol (1:1) auf 148° steigt. Dieses Produkt (85% des Rohprodukts oder 85% der Theorie) wurde so weiter verarbeitet. Kleine Proben wurden zur Bestimmung der optischen Drehung noch einige Male umkristallisiert und zeigten dann den Schmp. 149°. Aus der methylalkoholischen Lösung lassen sich nach dem Eindampfen im Vakuum noch kleine Mengen *l*-Harnstoff erhalten.

0.1268 g Sbst.: 0.2825 g CO<sub>2</sub>, 0.1147 g H<sub>2</sub>O. — 0.1378 g Sbst.: 10.3 ccm N (17.2°, 764 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.71, H 10.2, N 8.85.  
Gef. » 60.76, » 10.12, » 8.85.

Optische Drehung des *d*-Harnstoffes.

$c = 4.446$  in Alkohol,  $\alpha$  (2-dm-Rohr) =  $-3.38^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} = -36.9^\circ$ .

Der Harnstoff ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwerer in kaltem Essigester und Äther, unlöslich in Wasser.

Aus der etwas eingeeengten ätherischen Mutterlauge des *d*-Harnstoffes fällt bei stärkerer Abkühlung nach und nach der *l*-Harnstoff in Form eines dichten Krystallfilzes aus. Nach dem Abnutschen, Waschen mit wenig Äther und Umkristallisieren aus heißem Äther werden 25% des gesamten Harnstoffes an reinem *l*-Harnstoff erhalten, der den Schmp. 69° zeigte. Das Rohprodukt schmilzt bei 67–68°. Aus der Mutterlauge lassen sich nur noch geringe Mengen eines unreinen Materials gewinnen.

0.1725 g Sbst.: 0.3841 g CO<sub>2</sub>, 0.1593 g H<sub>2</sub>O. — 0.1541 g Sbst.: 11.4 ccm N (12.8°, 769.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.71, H 10.2, N 8.85.  
Gef. » 60.73, » 10.33, » 8.91.

Optische Drehung des *l*-Harnstoffes.

$c = 4.5936$  in Alkohol,  $\alpha$  (2-dm-Rohr) =  $-6.68^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} = -72.8^\circ$ .

Ein Versuch, mit der Hälfte der Theorie an Isocyanat nur Vereinigung zum *d*-Harnstoff zu erzielen, lag nahe, hatte aber nicht den gewünschten Erfolg.

## Spaltung der Harnstoffe in die beiden Amine und Kohlensäure.

Aus einer langen Reihe von Versuchen über den Einfluß von Temperatur, Alkali-, Wasser-, Alkoholgehalt, Konzentration, absoluter Menge und Zeit auf die Spaltung und Racemisierung wurde folgendes Verfahren als das günstigste für Verarbeitung größerer Mengen erkannt:

In ein eisernes Druckrohr von ca. 1 l Inhalt werden 31 g *d*-Harnstoff (ca.  $\frac{1}{10}$  Mol), 120 ccm Methylalkohol, 220 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Kalilauge und 260 ccm Wasser gegeben. Das Druckgefäß wurde in ein eigens dazu konstruiertes verschlossenes Schüttelölbad, das vorher auf  $190^\circ$  erhitzt wurde, gesenkt und nun Bad nebst Druckgefäß geschüttelt. Die schnell auf  $160^\circ$  sinkende Temperatur wird während 3 Stunden erhalten. Dann wird das Gefäß aus dem Bade gehoben und abgekühlt. Die beiden gebildeten Schichten werden getrennt, mit Methylalkohol zur Lösung des Festen auf bestimmte Volumen aufgefüllt und hiervon aliquote Teile auf Alkalität titriert. Es ergab sich eine Spaltung von 85%. Beide Lösungen werden wieder vermischt und von einem sich ausscheidenden krystallisierten Nebenprodukt abfiltriert. Der Alkohol wird im Vakuum abdestilliert, wobei ein Teil des *l*-Menthylamins mitgeht. Der Rest des Menthylamins wird der wäßrigen Lösung durch gründliches Ausäthern entzogen. Nun wird mit Salzsäure neutralisiert, durch einen Tropfen Alkali schwach alkalisch gemacht und im Vakuum völlig eingedampft. Zur Entfernung des letzten Wassers wird mit Methylalkohol durchgeschüttelt, wieder eingedampft und dieses noch einmal wiederholt. Der trockne Rückstand wird mit der Theorie an Natrium in Methylalkohol (bei 85% Spaltung, also hier  $\frac{85}{1000}$  Mol) versetzt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit heißem, trockenem Äther sehr gründlich und wiederholt verrieben und extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt das äußerst hygroskopische *d*-Amin, das in der Kälte schnell krystallinisch erstarrt. Das Rohprodukt wird unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit in heißem Äther gelöst, die Lösung nochmals kurz mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft, bis sich infolge der starken Abkühlung des verdampfenden Äthers ein eiskalter Krystallbrei von reinem Amin gebildet hat. Das Eindampfen wird zweckmäßig in einem Scheidetrichter mit weitem Hahn und kurzem Ablaufrohr vorgenommen, welches direkt durch dichten Verschuß in ein Filterröhrchen übergeht. Am oberen Tubus des Trichters setzt man das Vakuum an, Siedesteine sind infolge der durch den Hahn dringenden Luft unnötig. Der dicke, kalte Brei wird

nun durch den geöffneten Hahn in das Filterrohr gesaugt, nachdem man an dieses das Vakuum gesetzt hat. Nötigenfalls stößt man mit einem Glasstabe nach. Mit sehr wenig eiskaltem Äther wird nachgewaschen und dann das Filterrohr offen über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und sofort gut verschlossen. Zu langes Verweilen im Vakuum über Schwefelsäure zieht Verluste nach sich.

Das reine, schön kristallisierte Produkt wird in Ausbeute von ca. 70% der Theorie berechnet auf gespaltenen Harnstoff erhalten. Es ist äußerst hygroskopisch. Schmp. 43°.

0.1796 g Sbst.: 0.2928 g CO<sub>2</sub>, 0.1642 g H<sub>2</sub>O. — 0.2534 g Sbst.: 0.4149 g CO<sub>2</sub>, 0.2283 g H<sub>2</sub>O. — 0.1871 g Sbst.: 0.3028 g CO<sub>2</sub>, 0.1636 g H<sub>2</sub>O. — 0.2215 g Sbst.: 20 ccm N (15.9°, 751 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 44.40, H 9.69, N 10.37.  
Gef. > 44.46, 44.65, 44.55, > 10.23, 10.08, 9.78, > 10.43.

Optische Drehung des *d*-Amino-milchsäurealdehyd-  
dimethylacetals.

$c = 1.9076$  in Wasser,  $\alpha$  (2-dm-Rohr) = +0.82°,  $[\alpha]_D^{18} = +21.5^\circ$

Ein Einfluß der Temperatur auf die Drehung war nicht bemerkbar, dagegen war eine zunehmende Drehung mit zunehmender Konzentration festzustellen. Ein anderer Teil des *d*-Amins wurde durch Ausdestillieren des Rohproduktes vom Sdp. 107–110° 17 mm erhalten. Es zeigte eine geringe Abnahme der Drehung:  $[\alpha]_D^{19} = +19.95^\circ$ . Schmp. = (41) — 42°.

Nachdem bereits Vorversuche festgestellt hatten, daß das Drehungsvermögen des *d*-Amins das gleiche blieb, gleichgültig, ob es aus dem *d*-Harnstoff bei 150° oder 160° abgespalten wird, wurde die

#### Spaltung des *l*-Harnstoffes

zur weiteren Kontrolle der Drehung bei nur 140°, sonst aber wie oben beschrieben, durchgeführt, wobei aber die Spaltung nur zu 60% verlief und entsprechend mehr von dem kryst. Nebenprodukt entstand, das sich mit dem aus dem *d*-Harnstoff erhaltenen identisch erwies. Die Ausbeute an reinem *l*-Amin betrug 68% der Theorie, berechnet auf gespaltenen Harnstoff. Schmp. 42°.

0.2089 g Sbst.: 0.3407 g CO<sub>2</sub>, 0.1894 g H<sub>2</sub>O. — 0.0766 g Sbst.: 7.0 ccm N (25°, 751 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 44.40, H 9.69, N 10.37.  
Gef. > 44.48, > 10.14, > 10.29.

Optische Drehung des *l*-Amino-milchsäurealdehyd-  
dimethylacetals.

$c = 3.8695$  in Wasser,  $\alpha$  (2-dm-Rohr) = —1.58°,  $[\alpha]_D^{25} = -20.5^\circ$ .

$c = 1.9347$  in Wasser,  $\alpha$  (2-dm-Rohr) = —0.78°,  $[\alpha]_D^{25} = -20.1^\circ$ .

Aus dem Vergleich der Daten der beiden Amine und den verschiedenen Spaltungstemperaturen geht hervor, daß das *d*-Amin frei von racemischer Verbindung gewesen sein muß. Das *l*-Amin scheint noch kleine Verunreinigungen von *d*-Amin zu enthalten, da Schmelzpunkt und Drehungsvermögen etwas niedriger liegen als die des *d*-Amins, wie ja auch der *l*-Harnstoff nicht so prompt und rein kristallisiert wie der *d*-Harnstoff.

Versuche, den Harnstoff statt durch Alkali durch Urease in Form von verriebeinem Samen der Sojabohne oder der *Robinia pseudacacia* bei Zimmertemperatur zu spalten, verliefen erfolglos.

#### Überführung des *d*- und *l*-Amino-milchsäurealdehyd-dimethylacetals in die *d*- und *l*-Glycerinacetale.

Der Austausch der NH<sub>2</sub>-Gruppe gegen die OH-Gruppe ist zunächst an dem leichter zugänglichen racemischen Acetal ausprobiert worden; es wurden Versuche angestellt mit salpetriger Säure (aus Salpetersäure und Arsenik), mit Amylnitrit oder Äthylnitrit und Natriumalkoholat<sup>1)</sup>, ferner mit Natriumnitrit in saurer oder in alkalischer Lösung<sup>2)</sup> unter verschiedensten Temperatur- und Konzentrationsbedingungen. Die beste Ausbeute, aber auch nur 42% der Theorie<sup>3)</sup> ergab folgendes Verfahren: 1 Mol. Amin (ca. 12 g wurden auf einmal verarbeitet) und 1 1/2 Mol. Natriumnitrit (10 g 94-prozentiges), dessen Gehalt vorher bestimmt wurde, werden in etwa 30 ccm Wasser gelöst und dazu bei 0° 1 1/2 Mol. verdünnte (5-n.)-Essigsäure getropft. Nach Zugabe der Menge wird in ein kühlendes Wasserbad von 20° getaucht und bei dieser Temperatur belassen. Die sogleich beginnende lebhaft Gasentwicklung ist in etwa 1 Stde. beendet. Das entwickelte Gas wird zweckmäßig gemessen. Die Lösung wird im Vakuum bei 35° so weit wie möglich eingedampft und zwar wurde hinter die wassergekühlte Vorlage noch eine zweite angeordnet, mit Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlt, um ein noch zu beschreibendes Nebenprodukt zu fassen. Die zurückbleibende dicke Lösung wird mit Chloroform

<sup>1)</sup> B. 33, 3511 [1900].

<sup>2)</sup> Soc. 105, 708.

<sup>3)</sup> Auch in andren Fällen haben sich höhere Ausbeuten meist nicht erzielen lassen (vergl. B. 40, 1070 [1907]; 43, 2184 [1910]; 45, 2433 [1912]). Bezüglich der entstehenden Nebenprodukte vergl. weiter unten. — In der Siedehitze und in konzentrierter Lösung sind beim aktiven  $\alpha$ -Phenyl-äthylamin 80% Ausbeute erhalten worden (Marckwald und Meth, B. 88, 808 [1905]), dabei tritt aber teilweise Racemisierung ein (Holmberg, B. 45, 1001 [1912]) und die Versuchsbedingungen sind auch mit Rücksicht auf eintretende Acetal-spaltung in dem oben behandelten Falle nicht anwendbar.

tüchtig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit, sofort nach Animpfen mit Natriumacetat, scheiden sich die Natriumsalze in fester Form aus und können leicht von der Chloroformlösung getrennt werden. Die Salzmasse wird mehrmals gründlich in einer Reibschale mit Chloroform verrieben und extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wird ausdestilliert; bei 124—127°<sub>14 mm</sub> oder 126—129°<sub>17—20 mm</sub> geht das gleich analysierte *d*- oder *l*-Glycerin-acetal über. Die Eigenschaften gleichen im allgemeinen denen der racemischen Verbindung.

*d*-Glycerin-dimethylacetal.

0.2151 g Sbst.: 0.3483 g CO<sub>2</sub>, 0.1709 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 44.21, H 8.81.  
Gef. » 44.16, » 8.88.

Optische Drehung.

$c = 6.49$  in Wasser,  $\alpha$  (2-dm-Rohr) = + 2.83°,  $[\alpha]_D^{22} = + 21.8^\circ$ .

*l*-Glycerin-dimethylacetal.

0.2148 g Sbst.: 0.3519 g CO<sub>2</sub>, 0.1705 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 44.21, H 8.81.  
Gef. » 44.68, » 8.88.

Optische Drehung.

$c = 9.22$  in Wasser,  $\alpha$  (2-dm-Rohr) = — 3.85°,  $[\alpha]_D^{22} = - 20.9^\circ$ .

Auch hier wieder scheint bei der *l*-Form ein geringer Gehalt von racemischer Verbindung vorzuliegen.

Der Ersatz der Aminogruppe durch die Hydroxylgruppe an dem nicht asymmetrischen, benachbarten Kohlenstoffatom hat also keinen merklichen Einfluß auf das Drehungsvermögen.

Die ziemlich niedrigen Ausbeuten ließen eine Untersuchung auf Nebenprodukte ratsam erscheinen: In der mit Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlten Vorlage fand sich ein wäßriges Destillat, das mit Pottasche ausgesalzen und ausgeäthert wurde. Aus der ätherischen Lösung wurde eine bei 143—147°<sub>760 mm</sub> siedende Flüssigkeit ausdestilliert, die optisch-inaktiv und stickstofffrei war. Es lag nach den bekannten Erfahrungen<sup>1)</sup> über die Hydroxylverschiebung zum wasserstoffärmeren C-Atom nahe eine Umwandlung in das Keton, CH<sub>2</sub>.CO. CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2)</sup> anzunehmen, und in der Tat wurde mit essigsäurem Phenylhydrazin glatt das Osazon des Methyl-glyoxals vom Schmp. 148° erhalten. Eine Mischprobe mit vorhandenem Osazon bestätigte die Identität. Die Analyse des Acetals stimmte annähernd auf C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Linnemann, A. 144, 129.

<sup>2)</sup> Henry, C. r. 145, 901.

0.1307 g Subst.: 0.2449 g CO<sub>2</sub>, 0.1076 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 50.85, H 8.54.

Gef. » 51.10, » 9.22.

Das Ergebnis steht im Einklang mit dem Befunde von Neuberg und Kanski<sup>1)</sup>, die aus dem Isoserinaldehyd mit salpetriger Säure Methyl-glyoxal erhielten, das als Osazon nachgewiesen wurde.

Aus dem Destillationsrückstande des Glycerin-acetals ließ sich bei 170—174<sup>0</sup><sub>13</sub> mm siedend ein zweites Nebenprodukt isolieren, das bei 118—120<sup>0</sup><sub>0.6</sub> mm destillierte. Es stellt ein helles dickes Öl dar. Die Analyse stimmt annähernd auf die Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol führten zu den Werten M = 259 und 260, also zur Formel C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

0.2197 g Subst.: 0.3686 g CO<sub>2</sub>, 0.1655 g H<sub>2</sub>O. — 0.2539 g Subst.: 23.6 ccm N (24°, 750 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 45.30, H 8.28, N 10.53.

Gef. » 45.76, » 8.43, » 10.54.

Der Körper ist optisch-aktiv, eine Base und enthält noch die Acetalgruppen. Seine Struktur bedarf noch der weiteren Untersuchung<sup>2)</sup>.

#### Spaltung der *d*- und *l*-Glycerinaldehyd-dimethylacetale in die *d*- und *l*-Glycerinaldehyde.

Die Spaltung wurde vorgenommen<sup>3)</sup> durch zweitägiges Stehenlassen mit 10-facher Menge  $\frac{1}{10}$  n. Schwefelsäure und Entfernen der Säure mit Baryt und Kohlensäure. Die im Vakuum eingedampften Lösungen ergaben helle Sirupe, die weder durch 3-monatiges Stehen noch durch Behandlung und Reinigung mit Alkohol bisher zur Kristallisation zu bringen waren. Der freie Aldehyd scheint sehr zur Polymerisation zu neigen. Eine Kupferbestimmung nach 3-monatigem Stehen ausgeführt ergab nur noch einen Gehalt von ca.  $\frac{1}{3}$  der Theorie an reduzierendem Zucker. Die optische Drehungsbestimmung, ausgeführt an ganz frisch gespaltenem Acetal, ergab den angenäherten Wert von  $[\alpha]_D = \text{ca.} + 24^\circ$  für die *d*-Verbindung. Die Untersuchung der aktiven Glycerinaldehyde wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Bio. Z. 20, 460 [1909]; 67, 129 [1914].

<sup>2)</sup> Schon Linnemann (A. 144, 129) hat ein nicht weiter untersuchtes Nebenprodukt von höherem Siedepunkt bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Äthylamin beobachtet. Nach der von ihm mitgeteilten Analyse und dem Siedepunkte zu urteilen, könnte (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.NO vorliegen. A. W.

<sup>3)</sup> Vergl. B. 33, 3100 [1909].

## Ausbeutenübersicht.

Man erhält nach einander aus 1000 g Glycerin (= 1150 g 87-prozentiges):

- 353 g Acrolein,
- 435 »  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd-dimethylacetal,
- 225 » Acrolein-acetal,
- 272 »  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propiondimethylacetal,
- 167 » Epohydrin-dimethylacetal,
- 184 » Amino-milchsäureacetal,
- 133 » *d*-Harnstoff und 78 g *l*-Harnstoff,
- 34 » *d*-Amino-acetal<sup>1)</sup> und 19.5 g *l*-Amino-acetal,
- 14.5 » *d*-Glycerin-acetal und 8.5 g *l*-Glycerin-acetal.

#### 464. C. Engler und W. Steinkopf: Über die Prüfung der Erdöle auf ihre optische Aktivität.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1914.)

Die Tatsache, daß in fast sämtlichen bis jetzt aufgefundenen Erdölen die Anwesenheit optisch-aktiver Teile nachgewiesen werden konnte, ist bekanntlich als einer der schwerstwiegenden Beweise für ihre Bildung aus organischen Resten ins Feld geführt worden, und die Beantwortung der Frage, ob in der Natur auch optisch-inaktive Erdöle vorkommen, ist daher von prinzipieller Bedeutung. Denn ein nur sporadisches Auftreten optischer Aktivität ließe sich vom Standpunkt des anorganischen Ursprungs der Erdöle durch die Chardinsche<sup>2)</sup> Hypothese — zufällige, nachträgliche Wanderung des an und für sich inaktiven Erdöls, das sich dabei durch Extraktion optisch-aktiver Stoffe tierischer und pflanzlicher Herkunft aktiviert — wenn auch nur gezwungen erklären, nicht aber eine allen, oder doch fast allen Erdölen gemeinsame Aktivität.

Es haben sich nun öfter bei der Untersuchung gleicher Erdöle durch verschiedene Experimentatoren recht wesentliche Unterschiede in der Stärke der Aktivität ergeben; insbesondere sind Erdöle, die von anderer Seite als inaktiv bezeichnet wurden, bei erneuter Untersuchung im hiesigen Institut stets als optisch-aktiv befunden worden. So haben wir erst kürzlich in einem Erdöl von Dossor aus dem Erdölgebiet

<sup>1)</sup> Harnstoffspaltung zu 85 % gerechnet.

<sup>2)</sup> Chardin, *M.* 41, 2 [1909]. Engler-Höfer, *Das Erdöl I*, 178.