

2.3.4.6-Tetranitro-toluol,  $C_6H(CH_3)(I)(NO_2)_4$  (2.3.4.6).

1 g des Hydroxylamins wird bei Zimmertemperatur in 10 ccm Salpetersäure (D. 1.52) eingetragen. Dabei entsteht eine leuchtend grüne Lösung, die aber beim Erhitzen auf dem Wasserbad bald hellgelb wird. Nach 4 Stdn. läßt man abkühlen, gießt auf Eis und krystallisiert den Niederschlag aus Eisessig + Wasser um. Er bildet danach weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 135<sup>0</sup>.

3.269 mg Subst.: 3.714 mg CO<sub>2</sub>, 0.608 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0824 g Subst.: 14.6 ccm N (21<sup>0</sup>, 750 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 30.88, H 1.50, N 20.60. Gef. C 31.00, H 2.08, N 20.30.

## 109. Ad. Grün und Richard Limpächer:

## Über den Verlauf der Substitutionsreaktionen bei Halogenhydrinen.

## (I. Mitteilung.)

[Aus d. Hauptlaborat. d. Georg-Schicht-A.-G., Aussig a. d. E.]

(Eingegangen am 20. Februar 1926.)

Über die Umsetzungen der Halogenhydrine, bei welchen Halogen durch irgendeine Atomgruppe ersetzt wird, sind wir noch nicht genügend unterrichtet. Die ursprüngliche Auffassung, daß sie durchwegs einfache Austauschreaktionen sind, wurde bereits in mehreren Fällen widerlegt, in anderen wenigstens angezweifelt. Das letztere gilt auch für die Reaktionen der Glycerin-halogenhydrine mit fettsauren Salzen, die für die Synthese von Fetten früher unentbehrlich waren und auch heute noch wichtig sind. So haben Abderhalden und Eichwald<sup>1)</sup>, dann mit besonderem Nachdruck Emil Fischer, Bergmann und Bärwind<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung eines fettsauren Salzes auf ein Glycerin-halogenhydrin intermediär Glycid (Epihydrin-alkohol,  $\gamma$ -Oxy-propylen-oxyd) und freie Säure entstehen könnten, die sich erst weiterhin unter Aufspaltung des Dreirings aneinanderlagern. In diesem Fall könnte das Acyl-oxy-Radikal natürlich sowohl an das früher mit dem Halogen verbundene Kohlenstoffatom treten, als auch an die Stelle der Hydroxylgruppe; man darf also nicht ohne weiteres aus der Konstitution des Ausgangsproduktes auf die des erhaltenen Glycerids schließen. Nachdem die Entscheidung dieser Frage für unser engeres Arbeitsgebiet von besonderem Interesse und auch darüber hinaus von einigem Belang ist, nahmen wir die bisher fehlende experimentelle Prüfung in Angriff und untersuchten zunächst den einfachsten Fall, die Umsetzung zwischen Glycerin-monohalogenhydrin und fettsaurem Salz.

van Rhomburg<sup>3)</sup>, Krafft<sup>4)</sup> und Guth<sup>5)</sup> zeigten, daß durch Einwirkung der Silber- und Alkalisalze verschiedener Säuren auf Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin Monoglyceride entstehen, die seinerzeit natürlich als die  $\alpha$ -Verbindungen angesehen wurden. Für unsere Versuche wählten wir an Stelle der Chlorverbindung das unter viel milderer Bedingungen reagierende  $\alpha$ -Monojodhydrin, das schon van Eldik-Thieme<sup>6)</sup> sowie Fischer, Bergmann und Bärwind (a. a. O.) anwendeten. Was die zweite Reaktions-

1) B. 48, 1849 [1916].

2) B. 53, 1589 [1920].

3) R. 1, 186 [1882].

4) B. 36, 4339 [1903].

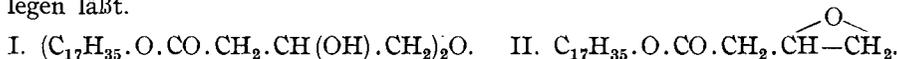
5) Z. Biol. 44, [N. F.] 26, I 78 [1903].

6) J. pr. [2] 85, 284 [1912].

Komponente anbelangt, so verwendeten wir sowohl ein Kalium- als auch ein Silbersalz (und zwar aus praktischen Gründen die Stearate), weil es möglich schien, daß sich die Salze beider Metalle wesentlich verschieden verhalten. Diese Vermutung erwies sich denn auch als zutreffend.

Die Reaktion des Glycerin- $\alpha$ -monoiodhydrins mit Kaliumstearat geht ziemlich glatt vonstatten, bei 100° werden binnen 2 Std. über 80% umgesetzt. Aus den Reaktionsprodukten konnten fast 60% der Theorie, d. s. etwa  $\frac{3}{4}$  der umgesetzten Menge, reinstes Monostearin isoliert werden. Dieses Präparat erwies sich nun als völlig identisch mit dem von Fischer, Bergmann und Bärwind aus Stearyl-acetonglycerin erhaltenen  $\alpha$ -Monostearin. Es scheint sogar noch reiner als dieses. Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung haben wir nämlich die Verbindung nach dem Vorgang von Fischer, Bergmann und Bärwind mit Aceton kondensiert, wobei wir uns aber nicht mit der Isolierung des Aceton-Derivats begnügten, weil sich diese bei weitem nicht quantitativ ausführen läßt, so daß immer ein Zweifel bleibt, ob kein Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monostearin vorliegt. Wir haben eine Methode zur quantitativen Bestimmung des gebundenen Acetons ausgearbeitet<sup>7)</sup> und fanden mit Hilfe derselben, daß sich die aus Stearyl-acetonglycerin dargestellten Monostearinpräparate zu fast 96% acetonieren lassen, unser Präparat sogar zu 97.1%. (Das ist praktisch vollständig, weil bei der Behandlung des Monoglycerids mit acetonischer Salzsäure immer wenigstens 2½% in Glycerin-chlorhydrin und Fettsäure gespalten werden.) Auf Grund dieser Bestimmung könnte man die untersuchte Verbindung als reines  $\alpha$ -Monostearin ansprechen und weiterhin folgern, daß auch alle übrigen, nach der Methode von Krafft und von Guth dargestellten Monoglyceride die  $\alpha$ -Isomeren sind. Das gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß die Fischersche Aceton-Methode ganz zuverlässig ist, d. h. nur ein  $\alpha$ -Monoglycerid als 1,2-Glykol mit Aceton reagiert. Anderenfalls wäre es nicht ausgeschlossen, daß die Präparate Beimengungen von  $\beta$ -Monostearin enthalten.

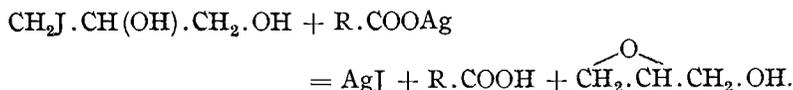
Was den Verlauf der Reaktion zwischen  $\alpha$ -Monoiodhydrin und Kaliumstearat anbelangt, so läßt auch eine absolut sichere Erkennung des Hauptproduktes als  $\alpha$ -Monostearin noch immer jede Möglichkeit offen. Dagegen geben die Nebenprodukte einigen Aufschluß. Wir isolierten freie Stearinsäure und eine neutrale Verbindung  $C_{42}H_{82}O_7$ , die entweder Di-stearyldiglycerin (I) sein muß oder, weniger wahrscheinlich, eine äquimolekulare Mischung bzw. eine Additionsverbindung aus Stearyl-glycid (II) und Monostearin, die sich durch fraktionierte Krystallisation nicht zerlegen läßt.



Um festzustellen, ob sich auch Glycid bildet, das unter den normalen Reaktionsbedingungen kaum als solches erhalten bleiben kann, wurde eine Operation im Vakuum ausgeführt. Tatsächlich kondensierte sich in der Vorlage Glycid, und zwar etwa 15% der für quantitative Spaltung des angewendeten Jodhydrins berechneten Menge. Das Glycid kann nun Zwischenprodukt oder Nebenprodukt der Monostearin-Synthese sein. Anhaltspunkte zur Beurteilung gibt das Ergebnis der Versuche mit Silberstearat.

<sup>7)</sup> siehe die nachfolgende Mitteilung.

Beim Verreiben äquimolekularer Mengen von Glycerin- $\alpha$ -monojodhydrin und stearinsäurem Silber bei 100° scheidet sich binnen wenigen Minuten die berechnete Menge Jodsilber ab. Dabei entsteht aber noch gar kein Monostearin; wir isolierten aus dem Reaktionsgemisch neben Spuren von Estern fast die berechnete Menge freier Stearinsäure, dann Glycid in einer Menge von 69% der Theorie. Bei einem zweiten, länger ausgedehnten Versuch im Vakuum betrug die Glycid-Ausbeute 79%. Nach mehrstündigem Erhitzen der Komponenten unter Rückfluß ist, wie zu erwarten, kein Glycid mehr vorhanden; man erhält in schlechter Ausbeute ein Gemisch von Monostearin, anderen Glyceriden und Diglycerin-estern, die Stearinsäure bleibt aber zum größeren Teil unverestert. Demnach erfolgt primär eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:



Darauf, vielleicht zum Teil auch schon daneben, geht offenbar eine ganze Reihe Reaktionen vorstatten: Kondensation, vielleicht auch Zersetzung des Glycids, vielleicht auch dessen Umsetzung mit Jodhydrin zu Diglycerin und anderen Äthern des Glycerins, Anlagerung von Stearinsäure an Glycid unter Bildung von Monostearin, weitere Veresterung desselben und der Glycerin-äther.

Das primär entstandene Glycid geht also nur zum geringeren Teil in Monostearin über. Erwägt man nun, daß bei der Umsetzung von Jodhydrin mit Kaliumstearat  $\alpha$ -Monostearin in sehr guter Ausbeute erhalten wird (etwa  $\frac{3}{4}$  der umgesetzten Menge), daß daneben nur verhältnismäßig wenig Nebenprodukte (freie Stearinsäure, Diglycerin-ester) entstehen, daß dabei nur eine geringe Abscheidung von freiem Glycid erfolgt, und daß dessen Gesamtmenge jener der Nebenprodukte entspricht, so scheint es, als ob das Monostearin wenigstens zum größten Teil nicht über das Glycid, sondern durch direkten Austausch von Jod gegen die Acyl-oxy-Gruppe gebildet wird. Die primäre Spaltung des Jodhydrins in Glycid und Jodwasserstoff und die sekundäre Bildung von Glycid- bzw. Polyglycerin-estern wären demnach nur bei der Einwirkung des Silbersalzes Hauptreaktionen, bei der des Kaliumsalzes dagegen bloß untergeordnete Nebenreaktionen. Allerdings ist auch zu bedenken, daß bei der Umsetzung des Glycerin-jodhydrins mit dem träger reagierenden Kaliumsalz das Glycid nur allmählich entsteht, und daß es in statu nascendi mit der Stearinsäure ausschließlich oder vorwiegend unter Bildung von Monostearin reagieren könnte. Durch die zum Teil bereits in Gang befindlichen weiteren Versuche über verschiedene Umsetzungen der Halogenhydrine wird sich vielleicht diese letzte Unsicherheit beheben lassen,

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Umsetzung mit Kaliumstearat.

Je 25 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Glycerin- $\alpha$ -monojodhydrin wurden geschmolzen. 32.2 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) auf 100° vorgewärmtes Kaliumstearat in Anteilen eingetragen und das anfangs homogen aussehende Reaktionsgemisch unter häufigem Durchrühren bei 100° gehalten, bis nach 2 Stdn. Trennung in eine klare Schmelze und einen festen Anteil eintrat. Nach dem Erkalten wurden beide mit viel Äther ausgekocht. Der unlösliche Teil enthielt neben Jod-

kalium nur noch 5.6 g Kaliumstearat, folglich hatten sich 82% umgesetzt. (Durch Verlängerung der Einwirkungsdauer auf 3 Stdn. wird zwar eine quantitative Umsetzung erzielt, aber die Ausbeute an Monostearin geht infolge Vermehrung der Nebenprodukte zurück.) Aus der auf  $-20^{\circ}$  abgekühlten Ätherlösung krystallisierte das Monostearin bis auf einen geringen Rest aus. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Äther, dann aus 1 Tl. Äther und 5 Tln. Petroläther ( $45-65^{\circ}$ ) vollständig rein erhalten. (Ein von Anfang fast reines Präparat wird erhalten, wenn man aus dem Reaktionsgemisch zuerst die Nebenprodukte mit niedrig siedendem Petroläther, dann erst das Monostearin mit Äther auszieht.) Ausbeute 20.4 g, entsprechend 57% der Theorie.

Die Verbindung bildet, je nachdem man sie rasch oder langsam krystallisieren läßt, wie Perlmutter glänzende Blättchen oder schwach transparente, bis 5 mm lange Nadeln, die sich in Äther und besonders in Petroläther sehr schwer, leichter in Alkohol lösen. Die von den früheren Beobachtern angegebenen Schmelzpunkte:  $73^{\circ}$  (Guth),  $78^{\circ}$  (Krafft),  $81-82^{\circ}$  für die aus Alkohol — und  $76-77^{\circ}$  für die schnell aus Äther krystallisierte Substanz (Fischer, Bergmann und Bärwind) lassen sich nach Belieben reproduzieren. Wir erhielten z. B. aus einer ätherischen Lösung durch rasches Abkühlen Blättchen vom Schmp.  $73.4-73.9^{\circ}$ , durch langsames Abkühlen Nadeln vom Schmp.  $77-77.6^{\circ}$ , während langsam aus Petroläther krystallisierte Nadeln bei  $81.2^{\circ}$  schmolzen. Die Schmelzpunkte ändern sich auch beim Altern der Präparate. (Auf solche Schmelzpunkts-Anomalien vieler Glyceride und auf die ihretwegen gebotene Vorsicht bei Schlüssen auf Reinheit oder Identität von Verbindungen hat der eine von uns beiden wiederholt — erst lange vergeblich — aufmerksam gemacht.)

Bei der Einwirkung 1-proz. acetonischer Salzsäure werden 97.1% der theoretisch berechneten Menge Aceton gebunden<sup>8)</sup>.

0.1989 g Sbst.: 0.5134 g  $\text{CO}_2$ , 0.2109 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.7294 g Sbst.: 114.05 mg KOH.

$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_4$  (358.34). Ber. C 70.33, H 11.82, Verseif.-Zahl 156.55.

Gef. „ 70.38, „ 11.86, „ 156.40.

Die ätherische Mutterlauge des Monostearins wurde zwecks Entfernung unveränderten Jodhydrins mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Petroläther (Siedegrenze  $45^{\circ}$ ) krystallisieren gelassen, wobei sich etwa 6 g eines Gemisches aus ungefähr gleichen Teilen eines Esters und freier Stearinsäure ausschieden. Nach Abtrennung der Säure als Kalksalz und wiederholtem Umkrystallisieren des Esters aus Äther-Petroläther erhielten wir ihn als weißes Krystallmehl, konstanter Schmelzpunkt  $70.5-71.3^{\circ}$ . Nach der Analyse liegt ein Distearinsäure-ester des Diglycerins vor, dessen Entstehung — z. B. aus Monostearin und Glycerin-jodhydrin — sich leicht erklären läßt.

0.5976 g Sbst.: 96.40 mg KOH. —  $\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_7$  (698.66). Verseif.-Zahl. Ber. 160.6. Gef. 161.3.

Um die Bildung von Glycid nachzuweisen, erhitzen wir je  $\frac{1}{10}$  Mol. Glycerin-jodhydrin und Kaliumstearat 2 Stdn. bei 2 mm Druck auf  $100^{\circ}$ . In den auf  $-20^{\circ}$  gekühlten Vorlagen kondensierten sich 1.10 g Substanz ( $\frac{1}{10}$  Mol. Glycid = 7.41 g), die den Sdp.<sub>750</sub>  $160-162^{\circ}$  zeigte und sich auch sonst als mit Glycid identisch erwies. Im ätherischen Auszug des zurück-

<sup>8)</sup> Über die Ausführung dieser Bestimmung siehe die folgende Mitteilung.

bleibenden Reaktionsgemisches war nach Abtrennung der Glyceride kein Glycid nachweisbar.

Einige orientierende Versuche zeigten, daß man die Umsetzungen der Alkalisalze von Fettsäuren mit Halogenhydrinen durch solche Zusätze befördern kann, welche Seifen lösen oder zur Quellung bringen und genügend hoch sieden. Im allgemeinen scheinen die indifferenten alicyclischen Kohlenwasserstoffe gut geeignet, z. B. technisches Dekalin. Speziell für die Darstellung von Monoglyceriden kommen auch höhersiedende Ketone in Betracht. Das Monoglycerid wird nämlich vom Keton „abgefangen“ und in ein Kondensationsprodukt verwandelt, in welchem die beiden Hydroxylgruppen wie in den Derivaten des Aceton-glycerins maskiert sind und nicht mehr unter Bildung von Di- und Triglyceriden oder von Glycerin-äthern weiter reagieren können. Wir werden darüber später berichten.

## 2. Umsetzung mit Silberstearat.

67.3 g geschmolzenes Glycerin- $\alpha$ -jodhydrin ( $\frac{1}{3}$  Mol.) wurden mit 130.4 g vorgewärmtem Silberstearat ( $\frac{1}{3}$  Mol.) verrieben. Die anfangs zähe Masse war nach 8 Min. dünnflüssig, worauf sie ein wenig abkühlen gelassen und mit heißem Methylalkohol extrahiert wurde. Ungelöst blieben über 78 g Silberjodid, die Umsetzung war folglich quantitativ. Das Filtrat schied bei  $-20^{\circ}$  etwa 85 g fast reine Stearinsäure ab, nach dem Konzentrieren noch 5 g Substanz (wahrscheinlich zum größten Teil Methylester und freie Säure). Aus der Mutterlauge destillierten nach Entfernung des Methylalkohols 17 g, die bei der Rektifizierung unter 16 mm Druck bei  $64-66^{\circ}$  übergingen, unter Atmosphärendruck den Siedepunkt des Glycids,  $160-162^{\circ}$ , zeigten. Zweckmäßiger als diese Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erwies sich das direkte Abdestillieren des Glycids.

Das Gemisch von 33.6 g Jodhydrin und 65.2 g Silberstearat (je  $\frac{1}{6}$  Mol.) wurde bei 5 mm Druck auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Binnen  $\frac{3}{4}$  Stdn. kondensierten sich in der auf  $-20^{\circ}$  gekühlten Vorlage 9.7 g Glycid. Ausbeute 79%. Bei der Fraktionierung erwies sich die Substanz als vollkommen einheitlich. Unter 15 mm Druck destillierten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen:

bei $61.0-61.2^{\circ}$	.....	3.3 g,
„ $61.2-61.4^{\circ}$	.....	4.3 g,
„ $61.4-61.5^{\circ}$	.....	1.0 g.

Der Siedepunkt des Glycids wird allerdings zu  $74-75^{\circ}$  bei 15 mm angegeben<sup>9)</sup>. Wir haben aber die Darstellung des Glycids wiederholt und wieder genau Sdp.<sub>15</sub>  $61.2-61.4^{\circ}$  gefunden, so daß wir die ältere Angabe für irrtümlich halten. Richtig ist dagegen die Angabe, daß das Glycid bei Atmosphärendruck unter teilweiser Abspaltung von Acrolein bei  $161-162^{\circ}$  siedet. Ebenso zeigen die Verluste bei der doch ohne Rückstandbildung verlaufenden Destillation im Vakuum, daß auch bei dieser eine partielle Spaltung des Glycids in Acrolein und Wasser erfolgt.

0.2475 g Sbst.: 0.4396 g CO<sub>2</sub>, 0.1788 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (74.03). Ber. C 48.62, H 8.17. Gef. C 48.44, H 8.08.

Wird das Reaktionsgemisch aus Glycerin-jodhydrin und Silberstearat, nachdem sich die primäre Reaktion vollzogen und das Silberjodid abgesetzt hat, länger unter Rückfluß bei  $100^{\circ}$  gehalten, so reagieren das Glycid und die Stearinsäure weiter miteinander. Die Veresterung geht aber schon von Anfang an träge vor sich und erlahmt immer mehr. Der Gehalt eines Reak-

<sup>9)</sup> Beilstein, 3. Aufl., Bd. 1, S. 313.

tionsgemisches an freier Stearinsäure (durch Titration vom Silberjodid abfiltrierter Proben bestimmt) betrug zum Beispiel:

nach $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	3	5	Stdn.
87.2	78.7	70.8	62.3	55.6	% $C_{18}H_{36}O_2$ .

Mit diesen Zahlen stimmen die bei der präparativen Aufarbeitung erhaltenen Ausbeuten in der Größenordnung überein. So isolierten wir nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Reaktionsdauer etwa 11% der Theorie an (nicht ganz reinem) Monostearin. Bei längerer Einwirkung erhält man, wie schon angegeben, komplizierte Gemische, neben Glyceriden Ester der Polyglycerine, unter denen Stearyl-diglycerin und Di-stearyl-diglycerin zu überwiegen scheinen. Für die präparative Darstellung der Monoglyceride kommt folglich die Verwendung von Silbersalzen der Fettsäuren an Stelle der Alkalisalze nicht in Betracht.

### 110. Ad. Grün und Richard Limpächer: Quantitative Bestimmung der Aceton-Gruppe und der Acetonierung mehrwertiger Alkohole; I.: Glycerin-Derivate.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Georg-Schicht-A.-G., Aussig a. d. E.]  
(Eingegangen am 20. Februar 1926.)

Die Maskierung von zwei oder je zwei alkoholischen Hydroxylgruppen durch ihre acetal-artige Bindung an Aceton, eine der fruchtbarsten präparativen Methoden, wurde von E. Fischer, Bergmann und Bärwind auch herangezogen, um auf dem Wege über das Aceton-glycerin und seine Acyl-Derivate  $\alpha$ -Monoglyceride darzustellen, und wiederum  $\alpha$ -Monoglyceride durch Acetonierung als solche zu charakterisieren<sup>1)</sup>. Man hat nun bereits gegen diese Methode eingewendet, sie beruhe auf der Voraussetzung, nur 1.2-Glykole seien acetonierbar, während sich aber später zeigte, daß auch 1.3-Glykole Aceton-Verbindungen geben<sup>2)</sup>. Ein anderer Umstand, der für die Eignung der Methode zur Bestimmung der Konstitution von Monoglyceriden nicht unwesentlich ist, fand jedoch bisher keine Beachtung: daß nämlich auch bei der Überführung reiner Monoglyceride in ihre Aceton-Derivate die Ausbeuten nur etwa  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Menge, im Höchstfalle 70%, betragen. Solche Ausbeuten mögen in anderen Fällen genügen, wenn von zwei isomeren Verbindungen nur die eine oder die andere vorliegen kann. Bei der Synthese von Monoglyceriden und sogar bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte können aber leicht mehr oder weniger weitgehende Umlagerungen, Acyl-Verschiebungen, erfolgen. Erhält man nun bei der Acetonierung keine nahezu quantitative Ausbeute, so bleibt es zweifelhaft, ob die untersuchte Verbindung reines  $\alpha$ -Monoglycerid ist, das bloß unvollständig acetoniert, oder dessen Aceton-Derivat unvollständig isoliert wurde, oder aber, ob die Substanz  $\beta$ -Monoglycerid beigemengt enthält (wobei einsteilen vorausgesetzt wird, daß dieses nicht in Reaktion tritt).

Es war vorauszusehen, daß auch im Falle einer vollständigen Acetonierung das Reaktionsprodukt nicht quantitativ isoliert werden kann. Wir konnten

<sup>1)</sup> B. 53, 1589 [1920]. — Es ist bemerkenswert, daß E. Fischer diese Synthese schon 25 Jahre vor ihrer Ausführung plante, B. 28, 1170 [1895].

<sup>2)</sup> Mannich und Brose, B. 55, 3155 [1922]; Böeseken und Hermans, ebenda, S. 3758; siehe auch Freudenberg und Svanberg, ebenda, S. 3239.