

krystallisiert. Ausbeute: 80% d. Th. Orangerot gefärbte Nadeln mit Schmp. 241°, ab 190° Dunkelfärbung.

4.895 mg Sbst.: 10.400 mg CO₂, 2.735 mg H₂O. — 4.053 mg Sbst.: 0.480 ccm N (20°, 715 mm). — 8.267 mg Sbst.: 4.540 mg AgBr.

C₁₆H₂₀N₃Br (334.1). Ber. C 57.47, H 6.04, N 12.57, Br 23.92.

Gef. „ 57.94, „ 6.25, „ 12.98, „ 23.37.

Dasselbe Pyrromethen-Bromhydrat wurde auch in umgekehrter Richtung aus 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-formyl-pyrrol und Kryptopyrrol synthetisiert. Ausbeute: 80% d. Th.

3.5.3'.5'-Tetramethyl-4-cyan-4'-propionsäure-pyrromethen-Bromhydrat.

Darstellung aus molekularen Mengen von 2.4-Dimethyl-3-cyan-5-formyl-pyrrol und Kryptopyrrol-carbonsäure, gelöst in Alkohol unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure. Aus Alkohol goldgelbe prismatische Nadeln vom Schmp. 240° (unt. Zers.).

4.300 mg Sbst.: 8.435 mg CO₂, 2.080 mg H₂O. — 2.866 mg Sbst.: 0.282 ccm N (19°, 719 mm). — 6.470 mg Sbst.: 3.240 mg AgBr.

C₁₇H₂₀O₂N₃Br (378.1). Ber. C 53.96, H 5.34, N 11.11, Br 21.13.

Gef. „ 53.30, „ 5.41, „ 10.88, „ 21.31.

Reduktionsversuch am 2.4-Dimethyl-3-cyan-pyrrol.

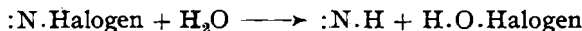
0.6 g des Pyrrols werden in 12 ccm absol. Alkohol gelöst und in kleinen Anteilen 0.5 g Natrium eingetragen. Nach kurzem Kochen filtriert man heiß und fällt mit Wasser. Farblose Krystalle. Umkrystallisiert aus Wasser. Schmp. 106°. Mischung mit Ausgangsmaterial keine Depression.

344. Zoltán Földi:

Eine neue Reaktion der aliphatischen Doppelbindung.

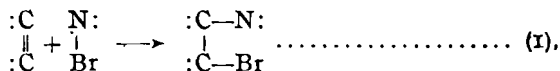
(Eingegangen am 21. Juli 1930.)

Die Halogenyl-Abkömmlinge von Aminen und Acylaminen spielen in der präparativen Chemie eine sehr bescheidene Rolle, wohl deshalb, weil sie zumeist sehr unbeständig und schwer rein darstellbar sind. Ihre Anwendung beschränkte sich fast ausschließlich auf Fälle, wo sie nur halogenierend wirkten. Die hierbei ablaufenden Reaktionen können nicht als eine spezifisch primäre Reaktion der Gruppierung :N.Halogen betrachtet werden, da der Halogenierung eine hydrolytische Spaltung



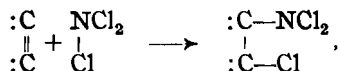
vorangegangen sein muß.

Zu den primären Reaktionen der Halogenyl-amine gehört nun die Anlagerung derselben an eine Kohlenstoff-Doppelbindung:



welcher Vorgang bisher nur in vereinzelten Fällen — und meistens durch Nebenreaktionen stark verschleiert — beobachtet wurde.

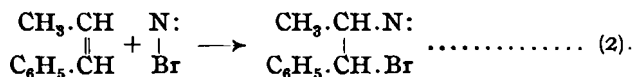
Zu obiger Reaktion gehört eigentlich auch die Anlagerung der anorganischen Nitrosyl-halogenide an aliphatische Doppelbindungen, wie auch die von Coleman¹⁾ und seinen Mitarbeitern studierte Addition des ebenfalls anorganischen Stickstofftrichlorids an ungesättigte Verbindungen. Nach Colemans Untersuchungen entstehen nach Schema 1 vizinale Chlor-dichloramino-Derivate:



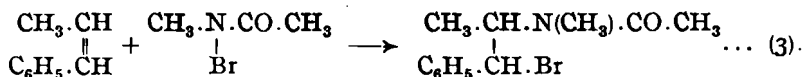
jedoch meist nur in sehr bescheidenem Maße. Neben diesen Dichloramino-Abkömmlingen treten als Hauptprodukt vizinale Dichlor-Derivate mit der Gruppe :CCl.CCl: auf.

Von organischen Halogenyl-amin-Derivaten ist nur das Bromyl-acetamid auf sein Verhalten gegen aliphatische Doppelbindung untersucht. Die bezüglichen Arbeiten von Wohl²⁾ und seinen Mitarbeitern erwähnen jedoch nichts von einer etwaigen Reaktion nach Schema 1.

Zur Untersuchung der Reaktion nach Schema 1 dienten mir die folgenden Halogenyl-amine: Bromyl-methylamin, Bromyl-methyl-acetamid, *N,N'*-Dibrom-dimethyl-oxamid, *N*-Brom-*N*-methyl-urethan, *N*-Brom-benzolsulfo-methylamid und Benzolsulfo-chloramid-Natrium. Als den anderen Reaktionsteilnehmer wählte ich in erster Reihe das α -Phenyl-propylen. Es wurde nun festgestellt, daß die vorher aufgezählten *N*-Bromyl-Derivate mit dem α -Phenyl-propylen nach Schema 2 reagieren.

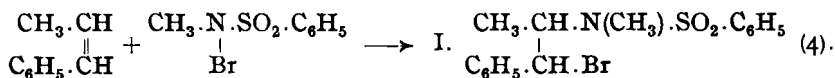


Es findet z. B. bei Anwendung des *N*-Bromyl-methyl-acetamids die folgende Anlagerung statt:



Die Menge der so gewinnbaren 1-Phenyl-1-brom-2-methylamino-propan-Derivate ist jedoch so verschwindend klein (einige Prozent der Theorie), daß diese Derivate selbst nicht isoliert werden konnten. Ihr Vorhandensein im rohen Reaktionsgemisch wurde jedoch dadurch bewiesen, daß sich aus diesem nach Verkochen mit wäßriger Salzsäure das leicht kristallisierende ψ -Ephedrin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, isolieren ließ.

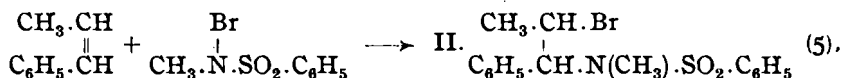
Unter den untersuchten *N*-Bromyl-Verbindungen zeichnete sich das *N*-Brom-benzolsulfo-methylamid in auffallender Weise durch seine besondere Reaktionsfähigkeit nach Schema 1 aus, indem es in sehr befriedigender Ausbeute 1-Phenyl-1-brom-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan (I) liefert:



¹⁾ C. 1924, I 1503, 1928, II 551, 2647, 2648.

²⁾ B. 52, 51 [1919], 54, 476 [1921].

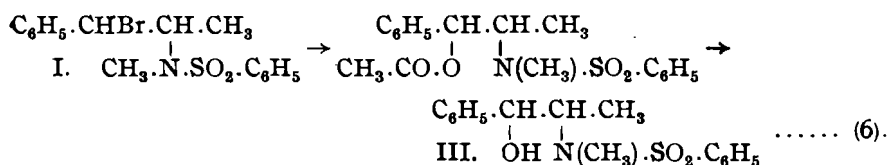
Bei der Anlagerung des Bromyl-benzolsulfo-methylamids an einen unsymmetrischen Olefin-Kohlenwasserstoff wie das Phenyl-propylen ist die Möglichkeit für die Entstehung von vier racemischen Isomeren gegeben, von denen je zwei Orts-isomere, je zwei Stereo-isomere sind. Neben der in Gleichung 4 veranschaulichten Anlagerung könnte nämlich noch eine zweite stattfinden:



wobei das Anlagerungsprodukt II ebenso in zwei diastereomeren racemischen Formen auftreten kann wie die Verbindung I. Die durch I wiedergegebenen Diastereomeren sind Abkömmlinge des *racem.* Ephedrins und des *racem.* ψ -Ephedrins, jene nach Formel II Derivate des zuerst von Fourneau³⁾ dargestellten künstlichen Alkaloids $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

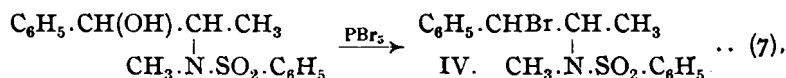
Bei der Anlagerung des Bromyl-benzolsulfo-methylamids an Phenylpropylen entstehen mindestens zwei Isomere, von denen indessen nur das Hauptprodukt (Schmp. 105–106⁰) in reinem Zustande isoliert werden konnte, während Trennung und Reindarstellung des anderen nur auf einem anderen Wege gelangen. Haupt- und Nebenprodukt haben die Konstitution I und sind diastereomer.

Zur Feststellung der angenommenen Konstitution der Verbindung I wurde durch Natriumacetat die Acetoxy-Gruppe eingeführt. Da das Acetoxy-Derivat jedoch keine Neigung zur Krystallisation zeigte, wurde es zum Oxy-Derivat (III) verseift.



Dieses Oxy-Derivat (III) zeichnet sich durch seine gute Krystallisationsfähigkeit aus und zeigt zufälligerweise denselben Schmp. 105–106⁰ wie die als Ausgangsmaterial dienende Verbindung I. Verbindung III zeigte aber auch den gleichen Schmelzpunkt und völlige Identität mit dem aus *racem.* Ephedrin dargestellten *N*-Benzolsulfo-ephedrin (Schmp. 105 bis 106⁰). Die Mischprobe zeigt keine Depression. Danach besitzt das Anlagerungsprodukt vom Schmp. 105–106⁰ wirklich die dem Ephedrin entsprechende und durch Formel I wiedergegebene Konstitution.

Zur weiteren Bekräftigung obiger Beweisführung führte ich das aus *racem.* Ephedrin gewonnene *N*-Benzolsulfonyl-Derivat durch Phosphorpentabromid in 1-Phenyl-1-brom-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan über,



³⁾ C. 1924, I 1363, II 635.

welche Umwandlung sich glatt ausführen läßt. Die erhaltene Verbindung IV erwies sich ebenfalls identisch mit dem aus Phenyl-propylen durch Anlagerung des Bromyl-benzolsulfo-methylamids erhaltenen Produkt I vom Schmp. 105—106°. Der Misch-Schmelzpunkt zeigt keine Depression.

Diese Darlegungen lassen keinen Zweifel an der angenommenen Konstitution des Anlagerungsprodukts I, ohne jedoch über seine Konfiguration Aufschluß zu geben. Die Verbindung I kann nach dem bisher Gesagten in ihrer Konfiguration ebensogut der Ephedrin-Reihe wie auch der ψ -Ephedrin-Reihe angehören. Die Möglichkeit des Eintretens einer Waldenschen Umkehrung bei den Umsetzungen 6 und 7 machte es notwendig, die Verhältnisse in dieser Hinsicht zu klären und die zur Identifizierung herangezogenen Umsetzungen mit den optisch aktiven Verbindungen zu wiederholen. Es schien weiter wünschenswert, möglichst alle optisch aktiven und racemischen Repräsentanten beider diastereomeren Reihen darzustellen.

Es wurden vorerst die optisch aktiven Basen des Ephedrins und des ψ -Ephedrins in ihre *N*-Benzolsulfonyl-Derivate übergeführt. Dabei ändert sich der Drehungssinn nicht; durch die Benzolsulfonierung wird zwar das molekulare Drehungsvermögen des Ephedrins stark erhöht, während es bei dem ψ -Ephedrin im wesentlichen unverändert bleibt. Eine optische Umkehrung trat jedoch nicht ein.

Werden nun die optisch aktiven Formen des Benzolsulfonyl-ephedrins und Benzolsulfonyl- ψ -ephedrins mit Phosphorpentabromid behandelt, so erfährt das Ephedrin-Derivat keine optische Umkehrung, während bei dem ψ -Ephedrin-Derivat eine optische Umkehrung eintritt. So liefert das *l-N*-Benzolsulfo-ephedrin das *l-N*-Benzolsulfo-brom-ephedrin, während man aus dem *l-N*-Benzolsulfo- ψ -ephedrin das *d-N*-Benzolsulfo-brom-ephedrin erhält. Diese aus zwei verschiedenen Ausgangsverbindungen erhaltenen optischen Antipoden geben nun, zu gleichen Teilen gemischt, das *racem.* *N*-Benzolsulfonyl-brom-ephedrin, das auch direkt aus dem *racem.* *N*-Benzolsulfonyl-ephedrin oder aus dem *racem.* *N*-Benzolsulfonyl- ψ -ephedrin durch Phosphorpentabromid gewonnen werden kann.

Die Darstellung des optisch aktiven oder racemischen *N*-Benzolsulfonyl-brom- ψ -ephedrins gelingt daher auf die oben geschilderte Weise wegen der Waldenschen Umkehrung nicht. Ich versuchte die Reihenfolge der Umsetzungen abzuändern, jedoch ohne Erfolg: ψ -Ephedrin wurde als freie Base der Einwirkung der äquimolekularen Menge Phosphorpentabromid unterworfen. Ich erhielt das *d*-Brom-ephedrin-bromhydrat, welches mit Benzolsulfochlorid ebenfalls *d-N*-Benzolsulfonyl-brom-ephedrin lieferte. Es gelang schließlich, das *N*-Benzolsulfonyl-brom- ψ -ephedrin, und zwar in racemischer Form, auf folgendem Wege in reinem Zustande zu erhalten: *racem.* Ephedrin-chlorhydrat wurde mit Phosphorpentabromid in das Brom-Derivat übergeführt. Nach E. Schmidt⁴⁾ liefert das optisch aktive Ephedrin-chlorhydrat bei der gleichen Behandlung — ohne Waldensche Umkehrung — linksdrehendes Brom-ephedrin-bromhydrat, während nach H. Emde⁵⁾ bei ähnlicher Behandlung infolge optischer Umkehrung das rechtsdrehende Brom- ψ -ephedrin-bromhydrat entsteht. Das *racem.* Ephedrin-chlorhydrat liefert nun ein Brom-Derivat, welches aus einem schwer trennbaren Gemisch von *racem.* Brom-ephedrin-bromhydrat und *racem.* Brom-

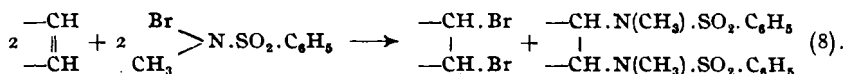
⁴⁾ Arch. Pharmaz. **252**, 115 [1914].

⁵⁾ Helv. chim. Acta **12**, 393 [1929].

ψ-ephedrin-bromhydrat besteht. Dieses Gemisch liefert, mit Benzolsulfochlorid nach Schotten-Baumann acyliert, ein Gemisch der entsprechenden Benzolsulfonyl-Verbindungen, aus welchem sich nun das *racem.* *N*-Benzolsulfonyl-brom-*ψ*-ephedrin leicht isolieren ließ.

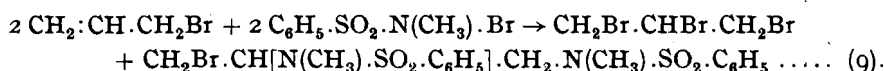
Nachdem die Reaktion zwischen Phenyl-propylen und Bromyl-benzolsulfo-methylamid so geklärt war, prüfte ich die Anlagerung des Benzolsulfo-chloramids an Phenyl-propylen, die analog mit der vorigen, jedoch weniger eindeutig verlief. Die Menge des isolierten 1-Phenyl-1-chlor-2-[benzolsulfo-amino]-propans beträgt kaum 15 % der berechneten.

Zimtalkohol addiert das Bromyl-benzolsulfo-methylamid leicht, jedoch hauptsächlich in einer ganz anderen Weise wie Schema 1. Die Anlagerung scheint hier zwischen je zwei Molekeln stattzufinden, gemäß dem Schema 8:



Die Menge des in Form von Phenyl-tribrom-propan isolierten Zimtalkohol-dibromids beträgt rund 50 % der nach Schema 8 berechneten. Anlagerungsprodukte nach Schema 1 konnten nicht isoliert werden.

Prüft man die Anlagerung des Bromyl-benzolsulfo-methylamids an rein aliphatische Olefine, so erhält man Versuchsergebnisse, die nur durch eine Umsetzung nach Schema 8 gedeutet werden können. Bei dem Allylbromid z. B. sollte hauptsächlich die folgende Anlagerung stattfinden:



Die Anlagerungen nach Schema 1 und 8 zeigen insofern eine Übereinstimmung, daß bei beiden eine Disproportionierung des Bromyl-sulfamids in Brom und Benzolsulfo-methyl-imino-Rest angenommen werden kann. Während jedoch beim Phenyl-propylen die weitere Anlagerung des Bromatoms und des stickstoff-haltigen Restes an ein und dasselbe Molekül erfolgt, findet beim Allylbromid eine gemeinsame Anlagerung dieser beiden Komponenten nicht mehr statt. Es entstehen nur brom-haltige und nur stickstoff-haltige Anlagerungsprodukte.

Beide Reaktionen 1 und 8 scheinen bei den geschilderten Anlagerungen gleichzeitig stattzufinden: bei Phenyl-propylen ist die Anlagerung 1, bei Allylbromid jene nach 8 besonders begünstigt, jedoch stets von der anderen Anlagerungsweise begleitet. Bei dem Allylbromid konnte das 1.2.3-Tribrompropan in einer Menge erhalten werden, die rund 80 % der theoretischen — nach Gleichung 9 berechnet — ausmacht. Das andere Anlagerungsprodukt, das nach Gleichung 9 erwartete vizinale Diamino-propan-Derivat, konnte leider wegen seiner unliebsamen Eigenschaften bisher nicht isoliert werden, obwohl die einwandfreie Feststellung seines Vorhandenseins im rohen Reaktionsgemisch für die Richtigkeit der angenommenen Reaktion 9 von großer Wichtigkeit wäre.

Der Allylalkohol zeigt ein gleiches Verhalten wie das Allylbromid. Die Vorgänge sind jedoch wenig übersichtlich (siehe Versuche).

Vergleicht man die Ergebnisse der schon erwähnten Wohlschen Arbeit mit denen der vorliegenden Untersuchung, besonders bezüglich der Bromierung des Allylbromids, so könnte man ein grundverschiedenes Verhalten

des Brom-acetamids und Brom-methyl-benzolsulfamids gegen Allylbromid feststellen. Bei dem Brom-acetamid hätte nach Wohl eine höchst sonderbare Brom-Substitution unter Entstehung von Tribrom-propen stattgefunden, während bei dem Brom-methyl-benzolsulfamid Tribrom-propan entsteht. In Anbetracht dieser merkwürdigen Verschiedenheit liegt die Vermutung nahe, daß auch Wohls vermeintliches Tribrom-propen in Wirklichkeit Tribrom-propan darstellt. Die bezüglichen Analysen-Zahlen von Wohl stimmen viel besser auf Tribrom-propan als auf Tribrom-propen. Genau dasselbe ist der Fall bei der Wohlschen Bromierung von Propylen und Trimethyl-äthylen, wo die gefundenen Brom-Gehalte sehr gut auf die der gesättigten Dibrom-Derivate stimmen.

Beschreibung der Versuche.

Verhalten von *N,N'*-Dibrom-*N,N'*-dimethyl-oxamid gegen α -Phenyl-propylen: 2 g Dibrom-dimethyl-oxamid vom Schmp. 95^o und 2 g Phenyl-propylen werden auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt. Es tritt unter mäßigem Selbsterwärmen Reaktion ein, wobei Dimethyl-oxamid in feinen Nadelchen ausgeschieden wird. Nach Verdünnen mit Alkohol filtriert man vom entstandenen Dimethyl-oxamid (Schmp. 211^o) und kocht das eingeeengte Filtrat 1 Stde. mit 3-n. Salzsäure. Nach Abtrennen von ziemlich viel ungelöstem Öl setzt man der wäßrigen Schicht Natronlauge im Überschuß zu. Die in feinen, farblosen Nadelchen ausgeschiedene Base wird gründlich ausgeäthert und die getrocknete Äther-Lösung eingeeengt. Nach Ausrystallisieren wird abgenutscht und mit Äther gewaschen. Die Base schmilzt ohne weitere Reinigung bei 118^o, der Misch-Schmelzpunkt mit *racem.* ψ -Ephedrin lag ebenfalls bei 118^o. Ausbeute 0.06 — 0.1 g.

Verhalten von *N*-Brom-*N*-methyl-urethan gegen α -Phenyl-propylen: 1.03 g *N*-Methyl-urethan werden mit 0.5 ccm Brom übergossen und unter guter Kühlung mit 2 ccm 6-n. Natronlauge versetzt. Nach kräftigem Durchschütteln trennt man die gelbe ölige Schicht ab und setzt 1.5 ccm α -Phenyl-propylen zu. Nachdem man einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt hat, gibt man 10 ccm 3-n. Salzsäure zu und kocht wieder einige Stunden. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie oben. Man erhält ebenfalls *racem.* ψ -Ephedrin in einer Menge von 0.02 — 0.04 g mit dem Schmp. 118^o.

N-Brom-*N*-methyl-benzolsulfamid.

Zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt sich an Stelle des langwierigen Chattawayschen Verfahrens⁶⁾ die folgende Vorschrift: Man gießt 16.4 g Brom auf 17 g Benzolsulfo-methylamid und läßt unter starker Kühlung und Rühren 30 ccm 5-n. Natronlauge zutropfen. Es entsteht ein gelber Brei, welcher in einer Reibschale gründlich durchgearbeitet wird, bis die etwaigen von Brom gefärbten Klumpen verschwinden. Man saugt ab, wäscht gründlich mit Eiswasser und trocknet in dünner Schicht über Schwefelsäure. Ausbeute 21.5 g, d. h. rund 85% d. Th. Schmelzpunkt des rohen Produkts 102^o, Gehalt an aktivem Brom 65.2%. Es ist ohne weitere Reinigung für die folgenden Umsetzungen geeignet.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 87, 168.

1-Phenyl-1-brom-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan.

25 ccm α -Phenyl-propylen werden allmählich mit 25 g *N*-Brom-*N*-methyl-benzolsulfamid versetzt. Die Reaktionswärme leitet man durch zeitweises Kühlen mit Wasser ab, um eine Temperatur von 30–40° einzuhalten. Die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier verschwindet rasch nach jeweiliger Zugabe, sodaß die Umsetzung in einigen Minuten beendet ist. Man erhält ein hellgelbliches Öl, welches oft nach kurzem Stehen schon kristallisiert. Jetzt wird das überschüssige Phenyl-propylen in gutem Vakuum (0.01–0.1 mm) auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei nach Abkühlen eine hellgelbe glasige Masse zurückbleibt, deren Menge 36.4 g beträgt (die theoretische Menge wäre 36.8 g). Nach Umkrystallisieren aus 45 ccm heißem Alkohol schießen große, gut ausgebildete, oktaeder-ähnliche Krystalle in einer Menge von 27–28 g an, die einen wenig scharfen Schmp. von 92–96° aufweisen. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch weitere Mengen (4–5 g), jedoch mit sinkendem Schmelzpunkt (85–90° und 78–82°). Die Gesamtausbeute beträgt somit gegen 90% d. Th. Zur völligen Befreiung des ersten Anteils vom Schmp. 92–96° von der diastereomeren Beimengung empfiehlt es sich, aus Benzol-Petroläther umzukrystallisieren. Man erhält so 15–17 g reines Produkt mit einem Schmp. von 105–106°.

0.1842 g Sbst.: 0.0929 g AgBr: — 0.2154 g Sbst.: 0.1340 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈O₂NBrS (368.21). Ber. Br 21.71, S 8.71. Gef. Br 21.46, S 8.54.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, Aceton, weniger in Alkohol, kaum in Petroläther, unlöslich in Wasser. Sie wird von konz. Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure auch bei sehr gelindem Erwärmen unter Schwarzfärbung zersetzt.

Infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser oder wäßrigen Medien ist die Abspaltung der Benzolsulfo-Gruppe sehr erschwert. Wird 1 g Substanz mit 5 ccm Wasser 8 Stdn. auf 160–170° erhitzt, so erhält man ein dickes Öl, während die vollkommen farblose wäßrige Schicht nur 53% der theoretischen Menge an Bromwasserstoff enthält. Abspaltung der Benzolsulfonyl-Gruppe erfolgte nur in Spuren. Eisessig mit konz. Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure als verseifende Agenzien waren ebenfalls ungeeignet. Werden 2 g Substanz mit 30 ccm Eisessig-Bromwasserstoff 12 Stdn. im Wasserbade erhitzt, mit wäßriger Bromwasserstoffsäure zur Trockne eingedampft, in wenig absol. Alkohol aufgenommen und mit trockenem Äther versetzt, so erhält man in feinen Körnchen 0.7 g Bromhydrat mit einem unscharfen Schmelzpunkt von 149–151° und mit einem Brom-Gehalt von rund 48%. Dieser Körper stellt das 1-Phenyl-1-brom-2-methylamino-propan als bromwasserstoffsäures Salz in unreiner Form dar.

1-Phenyl-1-acetoxy-[2-benzolsulfo-methylamino]-propan.

10 g 1-Phenyl-1-brom-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan werden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 4 g wasser-freiem Natriumacetat in 40 ccm heißem Eisessig gekocht. Nach 5-stdg. Erhitzen verdampft man zur Sirupkonsistenz und löst in Äther und Wasser. Die abgetrennte wäßrige Schicht enthält 2.15 g ionisiertes Brom, während die Theorie 2.17 g verlangt. Die Äther-Schicht läßt nach Eindampfen und Trocknen im Vakuum über Ätznatron 9.2 g dickes, leicht gefärbtes Öl, d. h. rund 98% d. Th. zurück. Dieses *O*-Acetyl-*N*-benzolsulfonyl-ephedrin zeigt keine Neigung zur Krystallisation.

1-Phenyl-1-oxy-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan.

5 g obiger Acetyl-Verbindung werden in 30 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 3 ccm 7-n. NaOH $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach Abdestillieren des

Alkohols nimmt man das Öl in Benzol auf, wäscht mit Wasser und engt ein. Nach längerem Stehen bilden sich prächtige, klare, rhomboeder-ähnliche Krystalle aus. Nach Auflösen in trockenem Äther und nach vorsichtigem Versetzen mit Petroläther schießen farblose, grießartige Körnchen an in einer Menge von 2.2 g. Schmp. 105°.

19.910 mg Sbst.: 14.970 mg BaSO₄. — 4.320 mg Sbst.: 0.1862 ccm N (26°, 719 mm).
C₁₆H₁₉O₃NS (305.30). Ber. S 10.50, N 4.59. Gef. S 10.33, N 4.66.

Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, ziemlich leicht in Aceton und Alkohol, schwer in Petroläther.

racem. N-Benzolsulfonyl-ephedrin.

Man löst 21.4 g *racem.* Ephedrin-sulfat in 100 ccm Wasser und gibt eine Lösung von 17.6 g Benzolsulfochlorid in 100 ccm Chloroform zu. Unter starkem Kühlen und Schütteln tropft man 200 ccm *n.* Natronlauge zu, trennt die beiden Schichten, wäscht die Chloroform-Schicht mit *n*/₁₀-Salzsäure, sodann mit Sodalösung, trocknet mit Pottasche und dampft ein. Das zurückbleibende Öl erstarrt bald und zeigt den Schmp. 104°. Nach Umkrystallisieren aus Chloroform und Petroläther erhöht sich derselbe auf 105–106°. Ausbeute 86% der Theorie.

0.2028 g Sbst.: 0.1530 g BaSO₄. — C₁₆H₁₉O₃NS (305.30). Ber. S 10.50. Gef. S 10.36.

Alle Eigenschaften, wie auch der Misch-Schmelzpunkt des *racem.* Benzolsulfonyl-ephedrins mit dem oben beschriebenen 1-Phenyl-1-oxy-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan zeigen völlige Identität beider Verbindungen.

racem. N-Benzolsulfonyl-*ψ*-ephedrin.

10 g *racem.* *ψ*-Ephedrin werden in 50 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlen und Schütteln mit einer Lösung von 10.6 g Benzolsulfochlorid, wie auch mit 60 ccm *n*-Natronlauge portionsweise und abwechselnd versetzt. Es wird getrennt, die Chloroform-Schicht mit *n*/₁₀-Salzsäure, sodann mit verd. Sodalösung gewaschen, mit Pottasche getrocknet und eingedampft. Das hinterbliebene Öl erstarrt nach dem Impfen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Nach Übergießen mit Petroläther saugt man die in feines Pulver zerfallene Substanz ab. Sie wiegt 16 g und schmilzt bei 74–76°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum in Petroläther, unlöslich in Wasser.

0.1800 g Sbst.: 0.1356 g BaSO₄. — C₁₆H₁₉O₃NS (305.30). Ber. S 10.50. Gef. S 10.35.

l-N-Benzolsulfonyl-ephedrin.

4 g *l*-Ephedrin-chlorhydrat ($[\alpha]_D^{25} = -34.37^{\circ}$) werden in 20 ccm Wasser gelöst, 6 g 33-proz. Natronlauge zugegeben und unter Kühlen und Schütteln mit 3.4 g Benzolsulfochlorid in 15 ccm Chloroform portionsweise versetzt. Nach hinlänglichem Schütteln trennt man die Chloroform-Schicht, trocknet und dampft ein. Der Rückstand erstarrt bald in prächtigen Nadeln, die nach Versetzen mit Petroläther abgesaugt und aus 5 ccm heißem Chloroform umkrystallisiert werden. Nach Zugabe von wenig Petroläther wird die Ausscheidung vervollständigt. Man erhält 4.2 g Substanz vom Schmp. 99°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Aus einer alkohol. Lösung bilden sich bei freiwilligem, langsamem Verdunsten

zentimeter-lange, einige Millimeter breite, flache Säulen, welche sehr charakteristisch zusammengewachsene, eine keilförmige Zeichnung aufweisende Zwillingsskristalle darstellen.

0.5940 g Sbst., gelöst in absol. Alkohol, Gesamtvolum der Lösung 13.18 ccm, Drehungswinkel im 1-dm-Rohr: $\alpha^{24} = -2.01^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{24} = -44.59^{\circ}.$$

l-N-Benzolsulfonyl- ψ -ephedrin.

Als Ausgangs-Produkt diente ein aus synthetischem ψ -Ephedrin durch *d*-Weinsäure gewonnenes *l- ψ* -Ephedrin, welches optisch rein war: $[\alpha]_D^{21.5} = -52.52^{\circ}$. Gemäß der Arbeitsweise, wie sie bei der Darstellung des *racem.* Benzolsulfo- ψ -ephedrins beschrieben wurde, erhält man aus 2.85 g *l- ψ* -Ephedrin 5.3 g farbloses, dickes Öl, welches nach längerem Stehen krystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus trockenem Äther und Petroläther erhält man 4.3 g eines fein-krystallinischen Pulvers, welches bei 70° schmilzt. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0.1466 g Sbst.: 0.1092 g BaSO₄. — C₁₆H₁₉O₃NS (305.30). Ber. S 10.50. Gef. S 10.23.

0.5551 g Sbst., gelöst in 10.0954 g absol. Alkohol, Konzentration der Lösung bei $20.5^{\circ} = 4.199$, beobachteter Drehungswinkel im 1-dm-Rohr: $\alpha = -1.17^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{20.5} = -27.86^{\circ}.$$

racem. N-Benzolsulfonyl-brom-ephedrin (1-Phenyl-1-brom-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan).

3.05 g *N-Benzolsulfo-ephedrin* und 4.8 g Phosphorpentabromid werden gemischt. Bei fortwährendem Rühren entwickelt sich Bromwasserstoff unter allmählicher Verflüssigung, die durch zeitweises Eintauchen in lauwarmes Wasser unterstützt wird. Die entstandene rötlich-gelbe Schmelze wird mit Eisstücken versetzt und solange durchgearbeitet, bis die Klumpen in blaßgelbes Pulver zerfallen sind. Man saugt ab, wäscht bis zur neutralen Reaktion und trocknet über Schwefelsäure. Roh-Ausbeute 3.4 g. Nach Umkrystallisieren aus 8 ccm kochendem Alkohol gewinnt man prächtige, gläserne Körnchen in einer Menge von 2.5 g vom Schmp. $105-106^{\circ}$. Die Mutterlauge enthält noch reichliche Mengen derselben Verbindung.

0.2264 g Sbst.: 0.1146 g AgBr. — C₁₆H₁₈O₂NBrS (368.21). Ber. Br 21.71. Gef. Br. 21.54.

Misch-Schmelzpunkt mit dem oben beschriebenen, aus Phenyl-propylen erhaltenen 1-Phenyl-1-brom-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan wie auch die übrigen Eigenschaften zeigen die Identität beider Verbindungen.

Verhalten von *N-Benzolsulfonyl- ψ -ephedrin* gegen Phosphor-pentabromid: Aus 3.05 g *racem.* Benzolsulfo- ψ -ephedrin und 4.5 g Phosphor-pentabromid erhält man 3.4 g der rohen Bromverbindung nach derselben Arbeitsweise, wie sie bei dem *racem. N-Benzolsulfonyl-ephedrin* angegeben wurde. Durch Umkrystallisieren aus 14 ccm Methylalkohol erhält man 2.1 g glänzende Körnchen, die sehr unscharf zwischen 94° und 99° schmelzen. Dieses Produkt stellt das durch Waldensche Umkehrung entstandene *N-Benzolsulfonyl-brom-ephedrin* dar, welches noch mit dem diastereomeren ψ -Derivat verunreinigt ist. Durch weiteres Umkrystallisieren aus 8 ccm Alkohol erhält man es nun in reiner Form, aber nicht ohne beträchtliche Verluste: man gewinnt 1.1 g mit dem Schmp. $105.5-106^{\circ}$. Misch-

Schmelzpunkt mit dem aus *racem.* Benzolsulfonyl-ephedrin gewonnenen Brom-Derivat zeigt keine Depression.

0.1172 g Sbst.: 0.0596 g AgBr. — $C_{16}H_{18}O_2NBrS$ (368.21). Ber. Br. 21.71. Gef. Br 21.64.

Läßt man das Benzolsulfo- ψ -ephedrin in Chloroform-Lösung auf in Chloroform gelöstes Phosphorpentabromid bei -5° bis 0° einwirken, so tritt eine Bromierung nicht ein. Man gewinnt die Ausgangsverbindung ohne wesentliche Verluste unverändert zurück.

racem. *N*-Benzolsulfonyl-brom- ψ -ephedrin.

3.1 g *racem.* Brom- ψ -ephedrin-bromhydrat werden in 5 ccm Eiswasser gelöst, 1.7 g Benzolsulfochlorid in 10 ccm Chloroform zugegeben und mit 3 ccm 30-proz. Natronlauge unter starkem Kühlen und Schütteln versetzt. Nach einigem Schütteln trennt man die Chloroform-Schicht ab und konzentriert nach dem Trocknen mit Soda. Zu der dicken Lösung setzt man reichlich Petroläther, worauf das Benzolsulfonyl-Derivat als feines Pulver ausfällt. Nach Umkrystallisieren aus 10 ccm Methylalkohol erhält man einen Brei von glänzenden Körnchen. Ausbeute 1.5 g. Schmp. 120° . Aus der Mutterlauge erhält man noch reichlich gut ausgebildete, glasklare, rhomboedrische Krystalle, die jedoch noch von der epimeren Verbindung enthalten und dementsprechend niedriger schmelzen ($85-89^{\circ}$).

0.2008 g Sbst.: 0.1020 g AgBr. — 0.1800 g Sbst.: 0.1142 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{18}O_2NBrS$ (368.21). Ber. Br 21.71, S 8.71. Gef. Br 21.62, S 8.71.

d-N-Benzolsulfonyl-brom-ephedrin.

2.5 g *l*-Benzolsulfo- ψ -ephedrin und 3.8 g Phosphorpentabromid werden gerührt, bis Verflüssigung eintritt. Dies beschleunigt man durch zeitweises Eintauchen des Kölbchens in lauwarmes Wasser. Nach etwa 10 Min. verdünnt man mit Chloroform und wäscht mit Eiswasser, sodann mit Soda-lösung. Nach Trocknen über Soda und Abtreiben des Lösungsmittels bleiben 3 g eines hellen, sehr dicken Öls zurück, das nach längeren Stehen krystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus 6 ccm Methylalkohol erhält man 1.7 g wohlausgebildete, durchsichtige, bei 88° schmelzende Körner. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung bilden sich glasklare, sechseckige, dünne Platten, die honigwabenartig aneinander gewachsen sind.

0.5050 g Sbst., gelöst in 10.1283 g absol. Alkohol, Konzentration der Lösung bei $22.5^{\circ} = 3.832$, beobachteter Drehungswinkel im 1-dm-Rohr: $\alpha = +4.20^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{25} = +109.60^{\circ}.$$

Man erhält das *d-N*-Benzolsulfo-brom-ephedrin auch auf folgendem Wege: 1.6 g *d*-Brom-ephedrin-bromhydrat werden in 5 ccm Eiswasser gelöst und 0.9 g Benzolsulfochlorid in 5 ccm Chloroform zugegeben. Nach gutem Kühlen im Kältemischung versetzt man mit 8 ccm 3-n. Sodalösung und schüttelt. Nach Abtrennen der Chloroform-Schicht wird diese eingedampft und mit Petroläther reichlich versetzt. Es folgt baldige Krystallisation. Man erhält 0.8 g feines Pulver, das aus 5 ccm Methylalkohol in glänzenden, sandigen Körnchen krystallisiert. Schmp. 88° .

l-N-Benzolsulfonyl-brom-ephedrin.

Aus 2 g *l*-Benzolsulfo-ephedrin und 3 g Phosphorpentabromid erhält man nach der Arbeitsweise, wie sie bei der Bromierung des *l*-Benzolsulfo- ψ -ephedrins beschrieben wurde, 2.3 g Rohprodukt, welches nach Auswaschen mit reichlicher Menge Petroläther sofort rein ist. Ausbeute 1.5 g.

Schmp. 88°. Die Löslichkeits-Verhältnisse stimmen mit denen des optischen Antipoden überein. Beim Verdunsten einer alkohol. Lösung bilden sich dieselben charakteristischen, sechseckigen, honigwabenartigen Platten, wie sie bei dem Antipoden beobachtet wurden.

0.3775 g Sbst., gelöst in absol. Alkohol, Konzentration der Lösung bei 21.5°: 2.864, beobachteter Drehungswinkel im 1-dm-Rohr: $\alpha = -3.18^\circ$.

$$[\alpha]_D^{21.5} = -111.02^\circ.$$

Gleiche Gewichtsteile der Antipoden in 3-proz. alkohol. Lösung gemischt, scheiden bald die schwerer löslichen Krystalle des Racemats in rhomboedrischen Körnchen aus, die bei 106° schmelzen. Misch-Schmelzpunkt mit dem aus Phenyl-propylen und Benzolsulfo-bromyl-methylamin erhaltenen 1-Phenyl-1-brom-2-[benzolsulfo-methylamino]-propan zeigt keine Depression.

racem. Brom- ψ -ephedrin-bromhydrat.

10 g *racem.* Ephedrin-chlorhydrat und 24 g Phosphorpentabromid werden gründlich gemischt und vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem eine ruhige, rotgelbe Schmelze entstanden ist (in etwa 10 Min.), wird gut abgekühlt und 25 ccm im Kältegemisch gut abgekühlter absol. Alkohol in Anteilen und vorsichtig zugegeben. Es tritt bald Krystallisation ein, welche durch allmähliche Zugabe von 30 ccm trockenem Äther vervollständigt wird. Nach Absaugen erhält man 11.5 g Bromverbindung, welche durch Auflösen in 10 ccm heißem absol. Alkohol und Zugabe von 10 ccm trockenem Äther gereinigt wird. Ausbeute 10.1 g. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 155–157°. Das Produkt enthält noch Brom-ephedrin-bromhydrat.

0.1568 g Sbst.: 0.1864 g AgBr. — $C_{10}H_{14}NBr$, HBr (309.02). Ber. Br 51.72. Gef. Br 50.69.

Man kann das *racem.* Brom- ψ -ephedrin-bromhydrat noch auf folgendem Wege erhalten, welcher Weg eigentlich zur Darstellung einer anderen Verbindung dienen sollte: 3 g *racem.* ψ -Ephedrin werden mit 40 ccm Bromwasserstoff-Eisessig und 10 ccm Essigsäure-anhydrid im Rohr auf dem Wasserbade 10 Stdn. erhitzt. Man dampft jetzt im Vakuum zur Trockne. Das zurückgebliebene Öl (6 g) erstarrt beim Abkühlen strahligkrystallinisch. Nach Umkrystallisieren aus etwa 20 ccm Alkohol erhält man rund 2.5 g körnige Krystalle, die bei 158–159° schmelzen. Misch-Schmelzpunkt mit dem aus *racem.* Ephedrin-chlorhydrat durch Phosphorpentabromid gewonnenen Brom-Derivat zeigt keine Depression.

0.1173 g Sbst.: 0.1420 g AgBr. — $C_{10}H_{14}NBr$, HBr (309.02). Ber. Br 51.72. Gef. Br 51.52.

d-Brom-ephedrin-bromhydrat.

9 g Phosphorpentabromid übergießt man mit 10 ccm Chloroform und trägt 3.3 g *l*- ψ -Ephedrin in 10 ccm Chloroform in Anteilen ein. Man kühlt dabei mit Kältegemisch. Nach dem Schütteln löst sich das Pentabromid langsam ohne merkliche Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Man läßt noch 2 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Nach Übersichten mit 25 ccm trockenem Äther scheiden sich feine, weiße Nadelchen reichlich aus. Nach Umschwenken und weiterer Zugabe von 25 ccm Äther saugt man ab, wäscht gründlich mit Äther, schließlich mit wenig Aceton aus. Man erhält 4.7 g Rohprodukt (Schmp. 168°), das nach dem Umkrystallisieren aus 30 ccm absol. Alkohol rein erhalten wird. Schmp. 174.5°.

1-Phenyl-1-chlor-2-[benzolsulfo-amino]-propan.

Als Ausgangsmaterial diente Benzolsulfo-chloramin-Natrium mit einem aktiven Chlor-Gehalt von 29%, welcher einem Reinheitsgrad von 86% entspricht. In 40 g α -Phenyl-propylen gibt man unter Kühlen mit Eiswasser portionsweise und abwechselnd 42 g Benzolsulfo-chloramin-Natrium und 12 g Eisessig. Man läßt unter zeitweisem Umschütteln einige Stunden stehen, dann wird auf kurze Zeit auf 50–60° erwärmt. Nach Abkühlen wird filtriert und mit Benzol nachgewaschen. Die auf der Nutsche gebliebene Salzmasse wird mit Wasser gründlich ausgewaschen. Das Waschwasser enthält nach seinem aktiven Chlor-Gehalt 1.67 g unverbrauchtes Chloramin-Natrium. Die mit Wasser ausgewaschene Krystallmasse, nach dem Trocknen 7.2 g, erwies sich als Benzolsulfamid. Sie schmilzt nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 150°.

Von der oben erhaltenen benzolischen Lösung treibt man das Lösungsmittel ab und destilliert aus dem rückständigen hellen Öl unter 1 mm Vakuum das überschüssige Phenyl-propylen ab. Zwischen 50° und 125° gehen 19 g Destillat über, welches hauptsächlich aus Phenyl-propylen besteht. Beim Rektifizieren unter 20 mm erhält man bei 85° 12 g Phenyl-propylen und zwischen 100° und 140° 6 g eines Gemenges von chlorierten Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich aus Dichlor-phenyl-propan bestehend.

Das vom Phenyl-propylen befreite, kaum bewegliche Öl wird in wenig Alkohol gelöst, aus dem sich nach längerem Stehen griesige Körner abscheiden. Sie wiegen 7.5 g und schmelzen um 123°.

0.2203 g Sbst.: 0.1024 g AgCl. — 0.4230 g Sbst.: 13.40 ccm n_{10} -HCl (Kjeldahl).
 $C_{15}H_{16}O_2NClS$ (309.74). Ber. Cl 11.45, N 4.52. Gef. Cl 11.50, N 4.45.

Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Unlöslich in Wasser, in konz. Salzsäure, in verd. oder konz. Natronlauge. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Verhalten von Zimtalkohol gegen Benzolsulfo-bromyl-methylamin: 3 g Zimtalkohol versetzt man in Portionen mit 5 g des Bromylamins. Die Temperatur steigt dabei auf 50°. Die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier verschwindet rasch. Da das rückständige Öl auch nach längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation aufwies, wurden 30 ccm mit Bromwasserstoff gesättigter Eisessig zugegeben und im Rohr 10 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich Nadeln aus der stark gefärbten Flüssigkeit aus, die nach dem Absaugen, Waschen mit Eisessig und Umkrystallisieren aus 30 ccm Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in weißen, glänzenden Nadeln erhalten werden. Sie schmelzen um 125° und erweisen sich als 1-Phenyl-1.2.3-tribrom-propan. Ausbeute 1.7 g, d. h. rund 50%, auf das Bromylamin berechnet.

0.1208 g Sbst.: 0.1902 g AgBr. — $C_9H_9Br_3$ (356.88). Ber. Br 67.18. Gef. Br 67.00.

Verhalten von Allylbromid gegen Benzolsulfo-bromyl-methylamin: In 16 ccm Allylbromid werden 21 g des Bromylamins eingebracht. Temperatur 50–60°. Nach Verschwinden der Jodkalium-Stärke-Reaktion wird das überschüssige Allylbromid abdestilliert. Aus dem rückständigen Öl, dessen Gewicht 31.7 g beträgt, destilliert bei einem Vakuum von 1 mm zwischen 60° und 64° ein Öl über (10.7 g), welches bei der Rektifikation unter vermindertem Druck (29 mm) scharf bei 111–112° siedet. Man erhält

so neben 1.1 g höhersiedendem Rückstand 9.5 g wasser-klare, schwere Flüssigkeit, welche ein spezif. Gew. D^{20} : 2.35 aufweist. Nach Abkühlen in Kältegemisch erstarrt sie bei Animpfen mit 1.2.3-Tribrom-propan und schmilzt dann übereinstimmend mit dem aus Allylbromid durch Addieren von Brom dargestellten Tribrom-propan bei 14–15°. Die Verbindung erwies sich somit als 1.2.3-Tribrom-propan.

4.530, 4.900 mg Sbst.: 2.195, 2.375 mg CO_2 , 0.880, 0.925 mg H_2O . — 0.1100 g Sbst.: 0.2210 g AgBr.

$C_3H_5Br_3$ (280.82). Ber. C 12.82, H 1.80, Br 85.38. Gef. C 13.22, 13.22, H 2.17, 2.11, Br 85.50.

Der Destillationsrückstand, aus welchem das Tribrom-propan abdestilliert wurde, wiegt 20.35 g und stellt eine kaum bewegliche, helle Masse dar. Dieser wurden nach Auflösen in Benzol durch verd. Natronlauge 4.5 g Benzolsulfo-methylamin entzogen, das bei dem Rektifizieren unter 0.3 mm Druck scharf bei 151° sott.

Verhalten von Allylalkohol gegen Benzolsulfo-bromyl-methylamin: Man trägt 21 g des Bromylamins in 16 ccm Allylalkohol in Portionen ein und hält die Temperatur bei 40–60°. Die Reaktionswärme leitet man durch zeitweises Kühlen mit Wasser ab. Nachdem die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier verschwunden ist, wird aus dem farblosen Reaktionsgemisch der überschüssige Allylalkohol abdestilliert. Aus dem rückständigen Öl (25.8 g) läßt sich unter einem Druck von 2 mm zwischen 90° und 105° eine dicke Flüssigkeit abdestillieren, die bei einer Rektifikation unter 10 mm Druck scharf bei 118° siedet. Die Menge beträgt 6.1 g. Trotz dem scharfen Siedepunkt ist sie nicht einheitlich. Sie stellt vermutlich den mit wenig Dibrom-propylalkohol verunreinigten Bis-[β -brom-allyl]-äther dar. $D^{22} = 1.774$. Die Analysenzahlen weisen auf ein Gemisch von mehreren Verbindungen hin: C 24.35, H 3.96, Br 61.2.

345. S. Danilow, E. Venus-Danilowa und P. Schantarowitsch: Isomerisation der Oxy-aldehyde, III.: Umwandlung von Traubenzucker in Ketose (Fructose)¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 25. Juli 1930.)

Gegenseitige Umwandlungen von Monosen sowie von Glycerinaldehyd und Dioxy-aceton sind in wäßrigen Lösungen bei Anwesenheit von Alkalien beobachtet²⁾. Obleich sich die dimere Form des Glycerinaldehyds schon beim Erhitzen in Pyridin teilweise in Dioxy-aceton³⁾ verwandelt, bleibt bei analogen Bedingungen der Milchsäurealdehyd, wie es dieselben Autoren⁴⁾ zeigten, ferner auch nach den Angaben von S. Danilow⁵⁾ der Diphenylglykolaldehyd ohne Veränderung. Ost⁶⁾ gelang es, *d*-Glucose in sauren

¹⁾ Vortrag vor der Russ. phys.-chem. Ges. am 6. Februar 1930. Siehe Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 494 [1930].

²⁾ Wohl u. Neuberg, B. **33**, 3099 [1900]; Ewans u. Hass, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2703 [1926].

³⁾ O. Fischer, C. Taube u. D. Baer, B. **60**, 479 [1927]. ⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 1122 [1927]; B. **60**, 2401 [1927].

⁶⁾ Ost, Ztschr. angew. Chem. **18**, 1170 [1905].