

Öl (Sdp.<sub>0.3</sub> 130°) destilliert. Es wurde in einigen Kubikzentimetern trockenem Methylalkohol aufgenommen, die gleiche Menge bei 0° gesättigtes methylalkoholisches NH<sub>3</sub> zugefügt und über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Beim Abdampfen im Vakuum blieb das Amid in feinen, gebogenen Nadelchen krystallisiert zurück und wurde aus Essigester-Ligroin umgelöst: 0.32 g, d. s. 65 % d. Th. Schmp. 128–129° nach vorherigem Sintern. Misch-Schmp. mit einem aus Chinasäure hergestelltem Präparat ebenfalls 128–129° nach vorherigem Sintern.

$$[\alpha]_D^{20} = (-0.73^0 \times 2): 0.0341 = -42.8^0 \text{ (in Methylalkohol);}$$

$$[\alpha]_D^{16} = (-1.93^0 \times 2): (0.5 \times 0.899) = -85.9^0 \text{ (in Wasser).}$$

Für Trimethyl-chinasäure-amid aus Trimethyl-chinid wurde gefunden –42.7° in Methylalkohol und –85.4° in Wasser<sup>6)</sup>.

## 204. Hermann O. L. Fischer und Erich Baer: 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure, II. Mittel.: Calciumsalz.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Mai 1932.)

Vor einigen Monaten beschrieben wir die Darstellung der 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure<sup>1)</sup> aus phosphoryliertem Glycerinaldehyd-benzylcycloacetal durch reduktive Spaltung. Die freie Säure konnten wir nicht krystallinisch erhalten, wohl aber ihr 2.4-Dinitrophenyl-hydrason. Vor kurzem ist uns nun das Calciumsalz der 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure krystallisiert, und wir geben nachstehend die Vorschrift seiner Bereitung und seine analytischen Daten an. Es liegt nahe, die Kondensationsfähigkeit der neuen Phosphorsäure-Verbindung mit sich selbst oder anderen Oxy-carbonyl-Verbindungen näher zu untersuchen. Wir sind mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt.

### Dihydrat des 3-glycerinaldehyd-phosphorsauren Calciums.

145.4 mg 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure (Monohydrat) wurden in 2 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 150 mg (ca. 1.2 Mol.) Calciumacetat in 2 ccm Wasser langsam versetzt und zur Vervollständigung der Fällung unter Reiben tropfenweise 2.2 ccm absol. Alkohol zugegeben. Die so erhaltene krystalline Fällung wurde mehrfach mit absol. Alkohol, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Um Spuren anhaftender Waschflüssigkeit zu entfernen, wird die Substanz über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Exsiccator, welcher für 1/4 Stde. evakuiert wird, über Nacht unter Atmosphärendruck aufbewahrt. Es wurden 140 mg Dihydrat des 3-glycerinaldehyd-phosphorsauren Calciums, d. s. 74 % d. Th. (ber. auf ein Monohydrat der 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure) erhalten. In einigen seltenen Fällen, in denen die Glycerinaldehyd-phosphorsäure Spuren freier Phosphorsäure enthielt, wurden die ersten Anteile der Calciumsalz-Fällung schnell abfiltriert oder abzentrifugiert und verworfen.

4.786, 5.277 mg Ca-Salz: 2.655, 2.900 mg CO<sub>2</sub>, 1.600, 1.910 mg H<sub>2</sub>O.

<sup>6)</sup> vergl. S. 1030.

<sup>1)</sup> B. 65, 337 [1932].

7.856 mg Sbst.: 66.075 mg Molybdat (nach Pregl). — Zur Bestimmung des Calciums wurde die Substanz in wenig  $H_2O$  unter Zugabe von Essigsäure gelöst, bei Anwesenheit von Natriumacetat das Calcium als Oxalat gefällt und durch Titration mit  $n_{10}$ - $KMnO_4$  bestimmt<sup>2)</sup>. 40.6, 27.6 mg Ca-Salz verbrauchen 3.3, 2.2 ccm  $n_{10}$ - $KMnO_4$ -Lösung.

$C_9H_5O_6PCa + 2H_2O$  (244.1). Ber. C 14.7, H 3.68, P 12.7, Ca 16.4.

Gef. „ 15.14, 14.99, „ 3.74, 4.05, „ 12.21, „ 16.3, 15.99.

Ferner wurde die Substanz nach Willstätter und Schudel titriert<sup>3)</sup>: 25.6 mg Ca-Salz wurden in 100 ccm  $H_2O$  unter Zugabe von 6 ccm  $n_{10}$ -HCl gelöst, mit 6 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung versetzt und im Verlauf von 5 Min. 13 ccm  $n_{10}$ -NaOH zugetropft. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde angesäuert und titriert; verbraucht wurden 2.02 ccm  $n_{10}$ -Jodlsg. = 96.3 % d. Th.

2.4-Dinitrophenyl-hydrason der 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure: 22 mg Ca-Salz wurden in sehr wenig 2-n. HCl gelöst und mit einer kalten Lösung von 16 mg 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 1 ccm 2-n. HCl versetzt. Das sofort ausfallende, schön krystallisierte Hydrazon wurde 1-mal mit wenig 2-n. HCl gewaschen, abzentrifugiert und im Zentrifugenglas über  $P_2O_5$  und KOH im Hochvakuum (0.05 mm Hg) bei Zimmer-Temperatur getrocknet.

3.029 mg Sbst.: 0.422 ccm N (25°, 756 mm).

$C_9H_{11}O_6N_4P$  (350.17). Ber. N 16.00. Gef. N 15.89.

## 205. Sankichi Takei, Shikiro Miyajima und Minoru Ōno: Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, IX. Mitteil.<sup>1)</sup>: Nachtrag zur Konstitution der Tetrahydro-tubasäure und des Rotenons. Synthese einiger Abbauprodukte des Rotenons.

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]

(Eingegangen am 21. Mai 1932.)

### Nachtrag zur Konstitution der Tetrahydro-tubasäure.

Wie wir in unserer letzten Abhandlung<sup>1)</sup> mitgeteilt haben, liefert Tetrahydro-tubasäure,  $C_{12}H_{16}O_4$ , bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine nach Iso-valeriansäure riechende Säure  $C_6H_{12}O_2$ , die wir als  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dimethyl-buttersäure auffaßten; die neue Säure gab einen bei 85° schmelzenden  $p$ -Jodphenacyl-ester. Später haben wir gefunden, daß unser Ester mit dem  $p$ -Jodphenacyl-ester (Schmp. 85°) der Iso-capronsäure (Isobutyl-essigsäure) identisch ist. Auf Grund dieses Ergebnisses muß die Alkyl-Seitenkette der Tetrahydro-tubasäure nicht eine 1.2-Dimethylpropyl-, sondern eine Isoamyl-Gruppe sein. Die Tetrahydro-tubasäure läßt sich durch Erhitzen decarboxylieren und gibt ein entsprechendes Phenol  $C_{11}H_{16}O_2$  vom Schmp. 85°. Angesichts dessen wollen wir unsere früheren Konstitutions-

<sup>2)</sup> Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. Analyt. Chem. (5. Auflage, 1911) II, S. 514.

<sup>3)</sup> B. 51, 780 [1918]. Angewandt in der Abänderung des Verfahrens nach Goebel, Journ. biol. Chem. 72, 801 [1927].

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: B. 65, 279 [1932].