

des abgespaltenen HJ, mit der auf die ganze angewandte Menge Natronlauge berechneten $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ versetzt, im Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand im Exsiccator gründlich getrocknet und mit im ganzen etwa 60 ccm absol. Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen krystallisieren 1.1 g des Anhydrids, d. s. 71% d. Th., aus. Aus der Mutterlauge können weitere kleine Anteile gewonnen werden.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa 40 Tln. absol. Alkohol erhält man die Substanz analysenrein, vom Schmp. 210—211°.

2.960 mg Sbst.: 5.076 mg CO_2 , 1.794 mg H_2O . — 0.1527 g Sbst. in 20.00 ccm Wasser: $\Delta = 0.070^\circ$.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$ (206.19). Ber. C 46.60, H 6.84, OH 24.7, Mol.-Gew. 206.2.

Gef. „ 46.8, „ 6.78, „ 24.3, „ 203.

$[\alpha]_D^{25}$: $+1.70^\circ \times 0.9772 / 0.0580 \times 0.5 \times 1.022 = +56.0^\circ$ (in Wasser).

0.1177 g Sbst. entsprechen 8.40 ccm $n/5\text{-NaOH}$ (nach Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin).

Triacetyl-glykol- β -*d*-glucosid-anhydrid.

0.5 g des Anhydrids werden in einem Gemisch von 3 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm Pyridin durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, dann etwa 16 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, im Exsiccator über KHSO_4 und KOH möglichst eingedunstet und der zurückgebliebene Sirup mit einer kleinen Menge Wasser verrieben. Dabei krystallisierte die Substanz nach einiger Zeit völlig und in fast quantitativer Ausbeute. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig absol. Alkohol erhält man sie rein, vom Schmp. 125°.

5.129 mg Sbst.: 9.458 mg CO_2 , 2.790 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_9$ (332.30). Ber. C 50.60, H 6.07. Gef. C 50.32, H 6.09.

$[\alpha]_D^{25}$: $+1.83 \times 3.9057 / 0.0923 \times 1 \times 1.471 = +52.6^\circ$ (in Chloroform).

Die Verbindung zeigt die Löslichkeit der Acetylzucker.

133. Wolfgang Langenbeck und Günther Borth: Über organische Katalysatoren, XXIV. Mitteil.: Aldolkondensation bei Gegenwart sekundärer Aminosäuren*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald u. d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 2. Juli 1942.)

Aus Versuchen von F. G. Fischer und A. Marschall¹⁾ geht hervor, daß die Aldolkondensation durch primäre Aminosäuren in wäßriger Lösung bei etwa neutraler Reaktion deutlich beschleunigt wird. Dabei treten allerdings starke Nebenreaktionen auf, die sich an einer starken Braunfärbung der Lösungen erkennen lassen. Wir haben nun sekundäre Aminosäuren, also Sarkosin und seine Derivate, auf ihre katalytische Wirkung bei der Aldolkondensation untersucht. Dabei zeigte sich, daß die sekundären Aminosäuren in wäßriger Lösung ausgezeichnete Katalysatoren sind, die vor den

* XXIII. Mitteil.: S. Hünig, Biochem. Ztschr. (im Druck).

¹⁾ B. 64, 2825 [1931].

primären Aminosäuren noch den Vorteil besitzen, daß kaum gefärbte Nebenprodukte entstehen. Als Reaktionsprodukte wurden Aldol und Crotonaldehyd isoliert, die höher siedenden Reaktionsprodukte, die nur in kleiner Menge gebildet werden, wurden bisher nicht näher untersucht.

Die Tatsache, das stets Aldol und Crotonaldehyd nebeneinander auftreten; steht in Übereinstimmung mit dem Befund von W. Langenbeck und R. Sauerbier²⁾, wonach zwischen den beiden Stoffen in wäßriger Lösung ein echtes Gleichgewicht besteht. Schon damals ließ sich dieses Gleichgewicht durch eine sekundäre Aminosäure, nämlich Sarkosin, katalytisch einstellen.

Um einen Überblick über Zusammenhänge zwischen Konstitution und katalytischer Wirkung der sekundären Aminosäuren zu gewinnen, haben wir eine Anzahl Sarkosin-Derivate geprüft, nämlich *N*-Äthyl-glycin, *N*-Methylalanin, *N*-Äthyl-alanin, *N*-Benzyl-alanin, α -Methylamino-phenylelessigsäure (Phenylsarkosin) und α -Methylamino-isobuttersäure. Die Spezifität der katalytischen Wirkung ist merkwürdig stark ausgeprägt. Von den genannten Stoffen sind nämlich *N*-Äthyl-alanin, *N*-Benzyl-alanin und α -Methylamino-isobuttersäure völlig unwirksam. Die übrigen Aminosäuren unterscheiden sich nicht allzusehr in ihrer Aktivität vom Sarkosin.

Die Katalysatoren werden während der Reaktion anscheinend nur langsam durch Nebenreaktionen verbraucht, denn die Lösungen lassen sich mehrfach zur Katalyse benutzen und nehmen erst allmählich an Wirkung ab.

Beschreibung der Versuche.

Versuchsordnung: In einer Druckflasche wurden 40 ccm frisch destillierter Acetaldehyd mit 30 bzw. 100 ccm 0.25-*mol.* Phosphatpuffer vom p_H 7.16 bzw. 7.73 versetzt, in welchem der Katalysator zuvor aufgelöst worden war. Die Mischung wurde in einem Wasserbad auf 50° erwärmt. Nach Beendigung der Versuchszeit wurde im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert, der äther. Extrakt über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Hinter die Vorlage wurde noch eine in Eis-Calciumchlorid-Mischung gekühlte Waschflasche geschaltet, um Reste von Crotonaldehyd zu kondensieren. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tafel 1 zusammengefaßt.

Versuche zur wiederholten Benutzung des Katalysators: 100 ccm Acetaldehyd wurden mit 4 g Sarkosin und 75 ccm Phosphatpuffer vom p_H 7.73 versetzt. Nach 4-stdg. Erwärmen auf 50° in einer Druckflasche wurde die abgeschiedene Crotonaldehyd-Schicht abgetrennt und die wäßr. Schicht nochmals mit 100 ccm Acetaldehyd 4 Stdn. auf 50° erwärmt. Die erneut abgeschiedene Schicht vom Crotonaldehyd wurde wieder abgetrennt, ebenso wie die zuerst gewonnene Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und im Vak. fraktioniert destilliert. Die zweite Ausbeute ist größer als die erste, da sich die wäßr. Schicht zunächst mit Crotonaldehyd und Aldol sättigt, die bei dieser Art der Aufarbeitung nicht aus der wäßr. Schicht herausgeholt werden.

Derselbe Versuch wurde noch einmal mit einem Phosphatpuffer vom p_H 7.16 wiederholt. Die Ergebnisse dieser beiden Versuche sind in Tafel 2 verzeichnet. Merkwürdigerweise wurde bei p_H 7.73 auch etwas Paraldehyd gefunden.

²⁾ B. 70. 1540 [1937].

Tafel 1.

Katalytische Wirkungen verschiedener sekundärer Aminosäuren bei der Aldolkondensation.

Katalysator	g	Puffer ccm	PH	Stdn.	Croton- aldehyd % d. Th.	Aldol % d. Th.	Rück- stand %	Be- merkungen
Ohne	---	30	4.7	4	---	---	---	
"	---	30	7.73	4	---	---	---	
Sarkosin	1.5	30	4.7	2	47.6	7.0	6.5	
"	1.5	30	4.7	4	55.0	10.6	7.3	
"	1.5	30	7.16	4	50.4	19.5	8.3	
"	1.5	30	7.73	4	45.6	18.7	8.3	
"	0.89	30	7.16	4	47.0	17.0	8.3	
"	0.45	100	7.16	12	21.3	---	---	
"	0.45	100	7.16	12	46.0	17.1	20.6	Vers. b. 75°
Äthylglycin ...	1.0	30	7.16	4	32.8	17.4	---	
Methylalanin ...	1.0	30	7.16	4	48.3	23.2	9.9	
Phenylsarkosin	0.77	100	7.16	12	12.2	---	3.3	
"	0.77	100	7.16	12	30.4	19.6	15.7	Vers. b. 75°

Tafel 2.

Wiederholte Benutzung des Katalysators.

PH	Erste Ausbeute in g			Zweite Ausbeute in g		
	Croton- aldehyd	Aldol	Par- aldehyd	Croton- aldehyd	Aldol	Par- aldehyd
7.73	13.4	3.8	3.2	45.9	7.0	6.3
7.16	20.6	3.2	-	35.0	4.2	---

134. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, V. Mitteil.: Viscosimetrische und volumetrische Analyse der Anlagerung von Sauerstoff an die Triglyceride.

[Aus d. Laborat. Dr. W. Treibs, Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 27. Juni 1942.)

In 2 Mitteilungen konnte gezeigt werden, daß die Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf die Methyl ester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure in 3 aufeinanderfolgenden, deutlich gegliederten Stufen stattfindet: 1) Übergang in monomolekulare Monoperoxyde, 2) Molekülvervielfältigung¹⁾ und 3) Wasserabspaltung²⁾. Die Autoxydation dieser Ester wurde daher als Autoxykondensation angesprochen. In einer weiteren Mitteilung³⁾ konnte dann wahrscheinlich gemacht werden, daß das Filmbildungsvermögen der Triglyceride keine konstitutive Eigenschaft dieser Ester ist, sondern daß sich die Sauerstoffaufnahmefähigkeiten ihrer sauerstoffaktiven Säureketten lediglich addieren. Die dabei benutzten gravimetrischen

¹⁾ B. 75, 331 [1942].

²⁾ B. 75, 203 [1942].

³⁾ B. 75, 632 [1942].