

fernung eines kleinen in Äther unlöslichen Teiles wird der Äther verjagt und die resultierende zähe Flüssigkeit in einem Exsikkator im Vakuum aufbewahrt. Im Verlauf mehrerer Tage schieden sich Krystalle ab, die isoliert wurden. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von wenig Tierkohle werden weisse Nadelchen erhalten. Der Schmelzpunkt dieses reinen Produktes beträgt 158° entsprechend dem Schmelzpunkt des Muconsäure-dimethylesters, für den *A. v. Bayer* und *H. Rupe*¹⁾ 154° , *O. Doebner*²⁾ 158° und *A. Meyer*³⁾ 157° angeben.

4,053 mg Subst. gaben 8,360 mg CO₂ und 2,190 mg H₂O
C₁₀H₁₀O₃ Ber. C 56,47 H 5,88%
Gef. „ 56,26 „ 6,04%

Aus der von den Krystallen befreiten zähen Flüssigkeit lässt sich noch in kleinen Mengen eine Verbindung isolieren, die, gereinigt, durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 143° sich als Fumarsäure-monomethylester charakterisieren lässt.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

129. Über die Synthese eines Glycerin-*d*₁ aus optisch-aktivem Aceton-*d*-glyceraldehyd⁴⁾

von *H. Erlenmeyer*, *Hermann O. L. Fischer* und *Erich Baer*.

(12. VIII. 37.)

Das Problem, ob Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, dessen Asymmetrie nur durch den Unterschied von Wasserstoff und Deuterium gegeben ist, in optisch-aktiven Formen zu erhalten sind, hat schon verschiedene Bearbeitungen erfahren⁵⁾.

Die Synthese des optisch-aktiven Aceton-*d*-glyceraldehyds durch *H. O. L. Fischer* und *E. Baer*⁶⁾ bot eine interessante Möglichkeit, an einem weiteren Modell dieses Problem zu untersuchen. Durch Deuterierung und nachfolgende Abspaltung des Acetonrestes

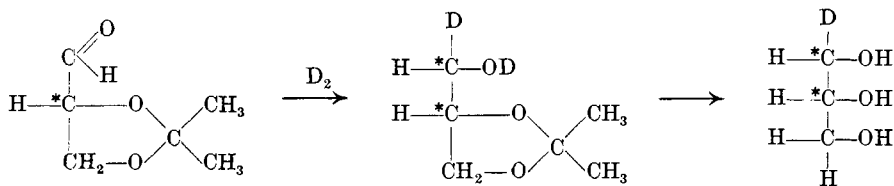
¹⁾ *A.* **256**, 25 (1889). ²⁾ *B.* **35**, 1147 (1902). ³⁾ *M.* **22**, 801 (1901).

⁴⁾ Um Missverständnisse zu vermeiden, bemerken wir, dass *d* mit Indices Deuterium-Gehalt bedeuten, *d* ohne Indices die optische Zugehörigkeit.

⁵⁾ *H. Erlenmeyer*, *H. Gärtner*, *Helv.* **19**, 145, 331 (1936); *E. Büllmann*, *K. A. Jensen*, *E. Knuth*, *B.* **69**, 1947 (1936); *G. R. Clemons*, *A. McQuillen*, *Chem. and Ind.* **55**, 441 (1936); *Soc.* **1936**, 808; *J. B. M. Coppock*, *S. M. Portridge*, *Nature* **137**, 907 (1936); *H. Erlenmeyer*, *H. Schenkel*, *Helv.* **19**, 1169 (1936); *R. L. Burwell jr.*, *F. Hummel*, *E. S. Wallis*, *J. org. Chem.* **1**, 332 (1936).

⁶⁾ *H. O. L. Fischer*, *E. Baer*, *Helv.* **17**, 622 (1934).

lässt sich ein Glycerin- d_1 gewinnen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom $CHDR'R''$ und einem zweiten $RDHC \cdot C \cdot CH_2R \cdot (R') \cdot (R'')$



Da die Synthese dieses Glycerin- d_1 von einer optisch-aktiven Verbindung ausgeht, war es möglich, dass die verschiedenen stereoisomeren Formen sich in ungleichen Mengen bilden und so ein optisch-aktives Glycerin- d_1 resultiert. Bei einem Versuch wurde die Deuterierung des in Essigester gelösten Aceton- d -glycerinaldehyds in Gegenwart eines frisch bereiteten, mit Deuterium gewaschenen Nickelkatalysators bei 12 Atmosphären Deuterium-Druck durchgeführt. Das entstandene Aceton-glycerin hat die Isotopenformel¹⁾ $C_5H_9O_2 \cdot CH_{1,62}D_{1,38}O$ und das hieraus gewonnene Glycerin die Formel $C_2H_5O_2 \cdot CH_{2,1}D_{0,9}O$. Die Verbindung erwies sich bei der optischen Untersuchung innerhalb der Messgenauigkeit ($\alpha = \pm 0,01^0$) als optisch inaktiv.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Aceton- d -glycerinaldehyd:

Die Darstellung erfolgte aus 1,2-5, 6-Diaceton-mannit genau nach der Vorschrift von *H. O. L. Fischer* und *E. Baer* mit dem einzigen Unterschied, dass die benzolische Lösung des Aceton- d -glycerinaldehyds ohne vorherige Behandlung mit Diazomethan aufgearbeitet wurde. 10,4 g Diaceton-mannit lieferten 7,8 g Aceton- d -glycerinaldehyd.

2. Deuterierung des Aceton- d -glycerinaldehyds²⁾.

Deuterium gewannen wir durch vorsichtiges Destillieren von Deuteriumoxyd auf metallisches Natrium³⁾. Das Gas wurde über Wasser in einem Gasometer aufgefangen und durch einen Kompressor in die Reaktionsbombe unter Verdichtung auf 12 Atm. übergeführt. Die Bombe enthielt eine Lösung von 7,8 g frisch destilliertem Aceton- d -glycerinaldehyd mit 1 g D_2O in 80 cm³ Essigester sowie 10 g

¹⁾ Wir verdanken Herrn Dr. *A. Epprecht* bestens die Ausführung der Isotopenanalysen.

²⁾ Die Reduktion des Aceton- d -glycerinaldehyds zum $d(+)$ Aceton-glycerin mit gewöhnlichem Wasserstoff wird ausführlich beschrieben in einer demnächst erscheinenden Arbeit: „Synthese optisch aktiver Glyceride“ von *Hermann O. L. Fischer* und *Erich Baer*.

³⁾ *G. Schwarzenbach, A. Epprecht, H. Erlenmeyer, Helv. 19, 1295 (1936).*

Nickelkatalysator nach *H. Rupe, A. Ackermann* und *Takagi*¹⁾. Der Ansatz wurde unter einem Druck von 12 Atm. zwei Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt.

3. *d*-Aceton-glycerin-*d*₂.

Die vom Katalysator befreite Essigesterlösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und unter Verwendung einer Glasperlenkolonne eingengt. Der Rückstand im Vakuum destilliert lieferte 6,0 g Aceton-glycerin (= 76% der Theorie). Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 11 mm zwischen 78,5 und 79,5°.

Aceton-Bestimmung: Das Destillat einer schwefelsauren Lösung von 74,2 mg Subst. verbrauchte 33,1 cm³ 0,1-n. Jodlösung.

$C_5H_9O_2 \cdot CH_3O$	Ber. 44,0%	Aceton
$C_5H_9O_2 \cdot CHD_2O$	„ 43,3%	Aceton
	Gef. 43,25%	Aceton

Isotopen-Analyse:

0,2099 g Subst. gaben 0,02171 g D₂O; $x = 1,38$
entsprechend der Isotopenformel: $C_5H_9O_2 \cdot CH_{1,62}D_{1,38}O$.

Optische Messungen:

Brechungszahl: $n_D^{19} = 1,4342$; Optische Drehung in Substanz im 1 dm-Rohr.:
 $d_4^{21,5} = 1,070$; $\alpha_D = +12,6^\circ$; $[\alpha]_D = +11,8^\circ$.

4. Glycerin-*d*₁.

4,05 g *d*-Aceton-glycerin wurden in 4 cm³ 10-proz. Essigsäure 30 Minuten auf schwach siedendem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde im Vakuum von 12 mm bei 40—50° eingengt und das zurückbleibende dickflüssige Öl im Vakuum eine Stunde auf 160° gehalten. Der nahezu wasserfreie Rückstand lieferte bei der Destillation unter einem Druck von 12 mm 2,55 g Glycerin (91% der Theorie), Sdp. 165—166°.

Isotopenanalyse:

0,1748 g Subst. ergaben 0,01688 g D₂O: $x = 0,9$ und die Formel $C_2H_5O_2 \cdot CH_{2,1}D_{0,9}O$.

Optische Messungen:

Brechungszahl: $n_D^{22,5} = 1,4714$; Optische Drehung in Substanz im 0,5 dm Halbmikrorohr. Gemessen wurde im Lichte der folgenden Wellenlängen in Å 5460,7; 5893,2; 6162; 6563. Alle Ablesungen ergaben $\alpha = 0,00^\circ \pm 0,01$.

Basel, Anstalt für anorganische und organische Chemie.

¹⁾ *H. Rupe, A. Ackermann* und *H. Takagi*, *Helv.* **1**, 453 (1918).