

after a 15-fold enrichment and with an 8% yield in relation to the original  $\alpha + \beta$ -amylase activity.

The purified enzyme reveals only one component in electrophoresis. It is free from sugars and polysaccharides and has, as all the other amylases, a maximum of absorption at 280 m $\mu$ , with an inflection point at 290 m $\mu$ .

The enzyme is without action upon maltose, salicine, phloridzin and cellobiose (lack of maltase and  $\beta$ -glucosidases) and upon a  $\beta$ -dextrin (complete absence of  $\alpha$ -amylase).

$\beta$ -amylase is extremely soluble in water. Its suspension in aqueous ammonium sulphate can be kept at least 6 months in the cold without loss of activity.

The crystallized product has a specific activity of 1,450 mg maltose/mg nitrogen at the optimal pH of 5.2; neither Ca<sup>++</sup> nor Cl<sup>-</sup> are necessary for its activity. Wheat  $\beta$ -amylase is rapidly and irreversibly destroyed by heavy metal ions (Cu<sup>++</sup> and Hg<sup>++</sup>).

The activation energy of the enzyme presents a break at 20°. Values of 13,000 cal/mole between 0 and 20° and 9,300 cal/mole between 20 and 50° have been found.

The properties of crystalline wheat  $\beta$ -amylase are compared with those of malt  $\beta$ -amylase.

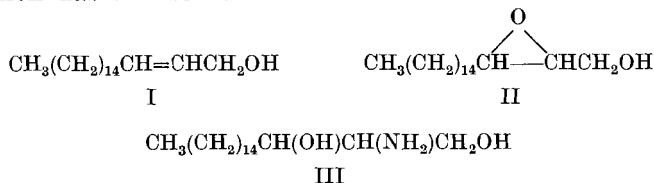
Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.

## 238. Die Synthese von *erythro*-Dihydro-sphingosin aus *trans*-2-Octadecen-1-säure

von E. F. Jenny<sup>1)</sup> und C. A. Grob.

(13. X. 53.)

In einer vorangegangenen Mitteilung<sup>2)</sup> wurde die Herstellung der *cis*- und *trans*-Formen des 2-Octadecen-1-ols (I) beschrieben. Beide Isomeren lieferten die entsprechenden 2,3-Epoxy-octadecan-1-ole (II), von welchen das *cis*-Isomere

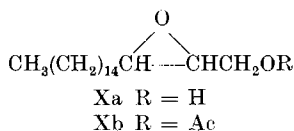
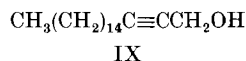
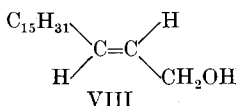
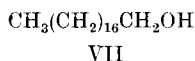
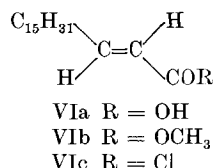
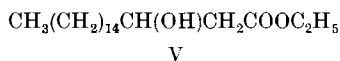
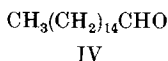


<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation E. F. Jenny, Basel 1953.

<sup>2)</sup> E. F. Jenny & C. A. Grob, Helv. **36**, 1454 (1953).

mit Ammoniak in *threo*-1,3-Dioxy-2-amino-octadecan (III) übergeführt wurde. Wir beschreiben im Folgenden eine weitere Synthese der *trans*-Form des 2-Octadecen-1-ols (I) bzw. (VIII), ausgehend von *trans*-2-Octadecensäure (VIa), sowie die stereochemisch eindeutige Überführung des ungesättigten Alkohols VIII in racem. *erythro*-Dihydro-sphingosin.

Die als Ausgangsmaterial dienende 2-Octadecensäure (VIa) vom Smp. 58° wurde zuerst von *Le Sueur*<sup>1)</sup> beschrieben und ist kürzlich von *Myers*<sup>2)</sup> neu bearbeitet worden. Da die von diesen Autoren angegebenen Herstellungsmethoden, welche auf der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus der entsprechenden  $\alpha$ -Halostearinsäure beruhen, nicht ganz befriedigten, wurde nach einer weiteren Synthese gesucht.



Die Abspaltung von Wasser aus Äthyl- $\beta$ -oxystearat (V), welches wir in guter Ausbeute durch *Reformatsky*-Kondensation aus Palmitinaldehyd (IV) und Äthyl- $\alpha$ -Bromacetat erstmals herstellten, lieferte nach Verseifung ebenfalls relativ geringe Mengen der reinen  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Säure vom Smp. 58°. Schliesslich konnte die gesuchte Säure VIa in hoher Reinheit und in guter Ausbeute durch *Doebner*-Kondensation von Palmitinaldehyd (IV) und Malonsäure erhalten werden. Wie aus der weiteren Umsetzung hervorgeht, besitzt diese 2-Octadecen-1-säure die *trans*-Konfiguration VIa, was bereits von den früheren Bearbeitern aus den physikalischen Eigenschaften geschlossen wurde<sup>3)</sup>. Es ist dies eine weitere Bestätigung des Hinweises von *Auwers*<sup>4)</sup>, dass die *Doebner*-Modifikation der *Knoevenagel*-Kondensation zur *trans*-Form  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Säuren führt.

<sup>1)</sup> *H. R. Le Sueur*, Soc. **85**, 1708 (1904).

<sup>2)</sup> *G. S. Myers*, Am. Soc. **73**, 2100 (1951).

<sup>3)</sup> *G. S. Myers*, Am. Soc. **73**, 2100 (1951), daselbst weitere Literatur.

<sup>4)</sup> *K. v. Auwers*, A. **432**, 46 (1923).

Zur Überführung der *trans*-2-Octadecen-1-säure (VIa) in *trans*-2-Octadecen-1-ol (VIII) schien uns die selektive Reduktion der Carboxylfunktion in VIa mittels  $\text{LiAlH}_4$  geeignet. Diese Methode lieferte aber nur das vollständig hydrierte 1-Octadecanol (VII) neben Ausgangssäure VIa. Die Reduktion des Methylesters VIb der Säure mit der ungefähr berechneten Menge  $\text{LiAlH}_4$  in Äther bei  $-18^\circ$  ergab ein kaum besseres Resultat, indem durch Chromatographie neben dem Ausgangsester VIb und gesättigtem Alkohol VII nur ca. 6% des gesuchten *trans*-2-Octadecen-1-ols (VIII) isoliert werden konnten.

Diese Befunde stehen im Gegensatz zur heute üblichen Auffassung, wonach Lithiumaluminiumhydrid allgemein zur selektiven Reduktion der Carboxylfunktion  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren und Ester geeignet sei. Eine ähnliche Beobachtung machten kürzlich *Freedman & Becker*<sup>1)</sup>, welche bei der Reduktion von 2-Hexensäure mit  $\text{LiAlH}_4$  ca. 28% Hexanol erhielten. Um den Sachverhalt weiter abzuklären, wurde auch Äthyl-crotonat mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert. Aus dem Reaktionsprodukt konnte nach Umsatz mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid einzig der Ester des gesättigten n-Butanols isoliert werden. Somit scheint die Reduktion der olefinischen Doppelbindung in  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Estern und Säuren die selektive Reduktion der Carbonylfunktion ernstlich zu konkurrenzieren. 1,4-Addition von  $\text{LiAlH}_4$ , um welche es sich hier wahrscheinlich handelt, ist von *Lutz & Hinkley*<sup>2)</sup> bei einem gehinderten  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton beobachtet worden.

Da es sich hier um eine Konkurrenzreaktion zur normalen Carbonyladdition handelt, wurde das reaktionsfähigere Säurechlorid VIc der Reduktion mit etwas mehr als der berechneten Menge  $\text{LiAlH}_4$  bei  $-20^\circ$  unterworfen. Unter diesen Bedingungen konnte tatsächlich ein ungesättigter Alkohol vom Smp.  $48^\circ$  in ca. 80-proz. Ausbeute erhalten werden. Diese Verbindung war identisch mit dem durch metallische Reduktion von 2-Octadecen-1-ol (IX) hergestellten *trans*-2-Octadecen-1-ol (VIII)<sup>3)</sup>. Acetylierung und nachfolgende Epoxylierung mittels Monoperphthalsäure lieferten daraus *trans*-1-Acetoxy-2,3-epoxyoctadecan (Xb).

Die Herstellung des freien *trans*-Epoxyalkohols Xa ist in der vorangegangenen Mitteilung beschrieben worden<sup>3)</sup>. Dort wurde ferner begründet, weshalb bei der Öffnung des Oxydrings im *trans*-Epoxyd XI mit Ammoniak nur die beiden isomeren *erythro*-Aminodiole XII und XIII gemäss nachfolgendem Schema entstehen können.

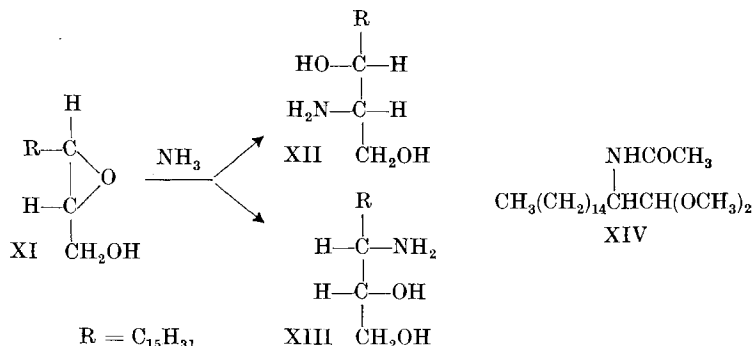
Umsatz des *trans*-Epoxyalkohols XI mit methanolischem Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumperchlorat führte zu einem Gemisch isomerer Aminodiole, welches durch Kristallisation nicht aufgetrennt werden konnte. Es wurde deshalb acetyliert, und die er-

<sup>1)</sup> R. W. Freedman & E. I. Becker, Am. Soc. **73**, 2366 (1951).

<sup>2)</sup> R. E. Lutz & D. F. Hinkley, Am. Soc. **72**, 4091 (1950).

<sup>3)</sup> E. F. Jenny & C. A. Grob, Helv. **36**, 1454 (1953).

haltenen Triacetylderivate wurden partiell zu den N-Acetyl-diolen verseift. Letztere wurden mit methanolischer Perjodsäure behandelt, wobei das *erythro*-N-Acetyl-1,3-dioxy-2-amino-octadecan (XII, —NHAc statt —NH<sub>2</sub>) vom Smp. 124° unangegriffen blieb und in reiner Form abgetrennt werden konnte. Die Reacetylierung dieses N-Acetylderivates lieferte ein Triacetylderivat vom Smp. 91—92°.



Bei der Glykospaltung entstand ferner eine neutrale, nicht acetylierbare Verbindung der Zusammensetzung C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>O<sub>3</sub>N, in welcher vermutlich das Acetal XIV des α-Acetamino-heptadecanals vorliegt. Dieser Aldehyd ist beim Abbau des N-Acetyl-1,2-dioxy-3-amino-octadecans (XIII, —NHAc statt —NH<sub>2</sub>) zu erwarten und dürfte durch die methanolische Säure acetalisiert worden sein.

Die Smp. der obigen N-Acetyl- und Triacetylderivate von XII stimmen gut mit den von Carter et al.<sup>1)</sup> in einer kürzlich erschienenen Notiz gemachten Angaben überein. Diese Autoren erhielten analoge Derivate eines auf anderem Wege hergestellten 1,3-Dioxy-2-amino-octadecans (III) vom Smp. 120—121° bzw. 90—92°. Diesen Verbindungen konnte auf Grund von Vergleichen physikalischer Eigenschaften mit einiger Gewissheit die *erythro*-Konfiguration zugewiesen werden, was mit unseren auf chemischer Basis gewonnenen Resultaten im Einklang steht.

Da jetzt ausser dem racem. *threo*-Triacetyl-dihydro-sphingosin, Smp. 67—68°<sup>2)</sup>, auch die racem. *erythro*-Form, Smp. 91—92°, in reiner Form vorlag, konnten ihre IR.-Spektren aufgenommen und mit dem Spektrum eines von Seydel<sup>3)</sup> beschriebenen, optisch aktiven Triacetyl-dihydro-sphingosins verglichen werden. Letztere Substanz wurde durch Hydrierung und Acetylierung von natürlichem Sphingosin erhalten und schmolz nach chromatographischer Reinigung bei 98°, [α]<sub>D</sub> = +17,4° in Chloroform<sup>2)</sup>. Figur 1 zeigt die IR.-Spektren dieser drei Substanzen in Schwefelkohlenstoff<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> H. E. Carter, D. Shapiro & J. B. Harrison, Am. Soc. **75**, 1007 (1953).

<sup>2)</sup> C. A. Grob & E. F. Jenny, Helv. **35**, 2106 (1952).

<sup>3)</sup> P. V. Seydel, Diss. ETH., Zürich 1941.

<sup>4)</sup> Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Labhart, CIBA AG., Basel, bestens für die Aufnahme der IR.-Spektren.

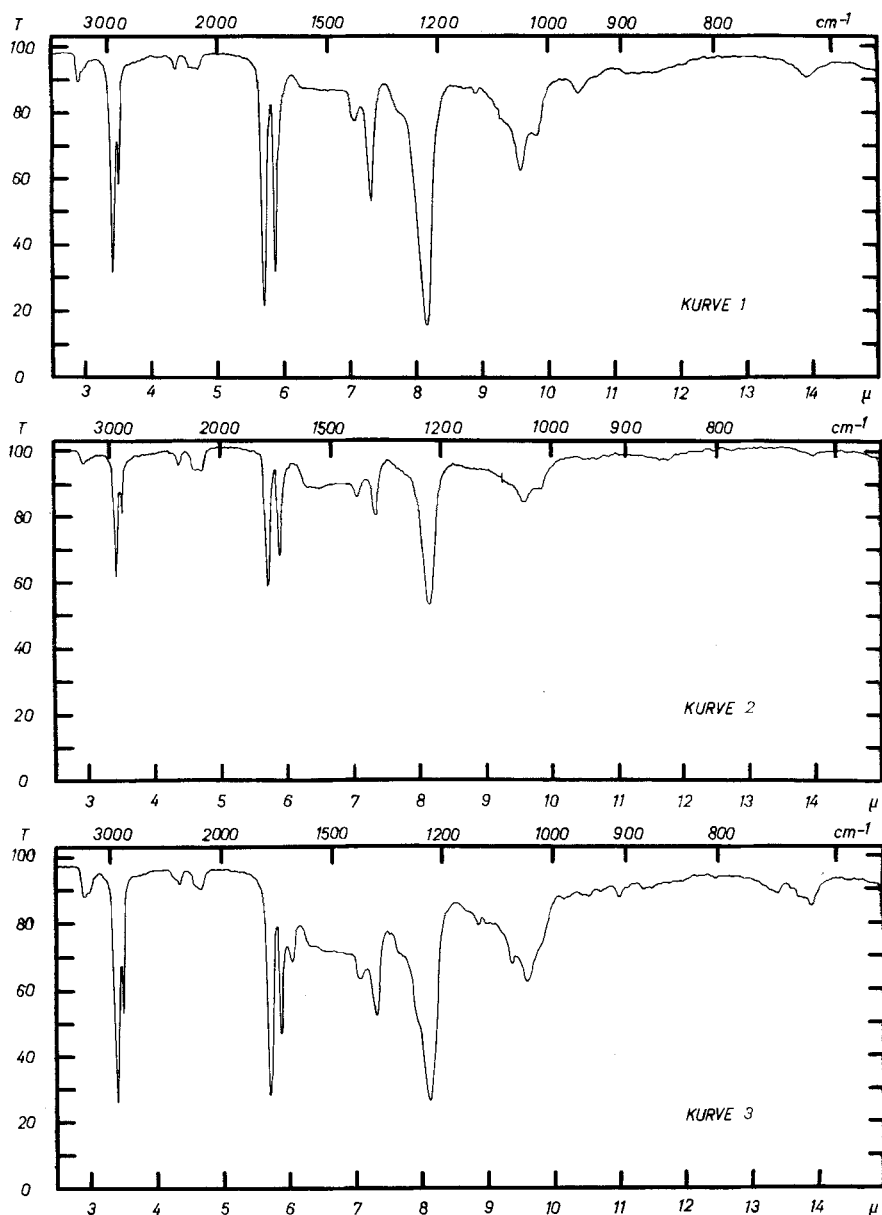


Fig. 1.

Kurve 1: racem. *threo*-Triacetyl-dihydro-sphingosin, Smp. 67—68°.

Kurve 2: optisch aktives Triacetyl-dihydro-sphingosin von Seydel, Smp. 97—98°.

Kurve 3: racem. *erythro*-Triacetyl-dihydro-sphingosin, Smp. 91—92°.

Wie ersichtlich, weisen alle drei Verbindungen die ihrer Konstitution entsprechenden Banden auf. Immerhin sind charakteristische

Unterschiede zwischen den Spektren der racem. *erythro*-Form (Kurve 3) und der racem. *threo*-Form (Kurve 1) feststellbar. Andererseits stimmt das optisch aktive Triacetylderivat (Kurve 2) mit der racem. *threo*-Form in allen wesentlichen Banden sehr gut überein. Wir sind deshalb geneigt, dem zweiten von *Seydel* beschriebenen Dihydro-sphingosin, Smp. 102–104°, ebenfalls *threo*-Konfiguration zuzuweisen. Ob es sich hier um das Derivat eines genuinen Naturproduktes handelt, bleibt aber angesichts der früher diskutierten Umlagerungsmöglichkeiten<sup>1)</sup> bei der Isolierung einstweilen noch ungewiss.

### Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze bis 200° ca.  $\pm$  2°.

$\beta$ -Oxy-stearinsäure-äthylester (V). Zu 1,5 g mit 2-proz. HCl vorbehandelter Zinkwolle<sup>2)</sup> wurde unter Rühren ein Gemisch von 2,9 g Palmitinaldehyd<sup>3)</sup> und 1,5 cm<sup>3</sup> Bromessigsäure-äthylester in 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther und 20 cm<sup>3</sup> abs. Benzol langsam zuge tropft. Die Reaktion wurde durch ein Körnchen Jod und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad in Gang gesetzt. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 3 Std. weitererhitzt und nach 1 bzw. 2 Std. nochmal mit je 1,1 g Zinkwolle und 0,5 cm<sup>3</sup> Bromessigsäure-äthylester versetzt. Dann wurde mit eiskalter 10-proz. Schwefelsäure zersetzt und die ätherische Benzollösung je zweimal mit 5-proz. Schwefelsäure und 2-n. Sodalösung, einmal mit 5-proz. Schwefelsäure und dreimal mit Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Benzollösung hinterliess beim Eindampfen den Oxyester (Smp. 40–46°) in praktisch quantitativer Ausbeute. Aus Essigester bei –2° zu Drusen vereinigte Blättchen, Smp. 45–46°.

C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (328,52) Ber. C 73,12 H 12,27% Gef. C 73,37 H 12,11%

Zur Charakterisierung wurde der  $\beta$ -Oxyester mit 2-proz. methanolischer KOH verseift. Die erhaltene  $\beta$ -Oxysäure wurde aus Methanol umkristallisiert, Smp. 89,5–90,5° (Lit. Smp. 90°<sup>4)</sup>):

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> (300,47) Ber. C 71,95 H 12,08% Gef. C 72,18 H 11,94%

*trans*-2-Octadecen-1-säure (VIa). 1. Durch Wasserabspaltung aus  $\beta$ -Oxy-stearinsäure-äthylester. Eine Lösung von 100 mg V in 30 cm<sup>3</sup> abs. Benzol wurde mit 2 mg p-Toluolsulfosäure 10 Std. unter Rückfluss erhitzt. Der nach dem Eindampfen verbliebene Rückstand wurde mit 2-proz. methanol. KOH-Lösung verseift. Übliches Aufarbeiten lieferte 15 mg ungesättigte Säure VIa, farblose Blättchen vom Smp. 57–58°.

2. Aus  $\alpha$ -Jod-stearinsäure. Stearinsäure wurde nach *Myers*<sup>5)</sup> in  $\alpha$ -Jodstearinsäure übergeführt und letztere mit KOH in Äthanol behandelt, wobei jedoch die angegebene Ausbeute an ungesättigter Säure VIa, Smp. 58°, nicht erreicht werden konnte.

3. Aus Palmitinaldehyd. 3,0 g reiner Palmitinaldehyd<sup>3)</sup> und 1,3 g Malonsäure in je 5 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin gelöst wurden unter Eiskühlung vereinigt und nach Zugabe von 4 Tropfen Piperidin unter Feuchtigkeitsausschluss 36 Std. bei 50° im Dunkeln stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde bei 0° mit einem eiskalten Gemisch von 10 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 10 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und die ausgeschiedene Säure VIa ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit 2-n. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die hinterbliebene kristalline Säure,

<sup>1)</sup> *E. F. Jenny & C. A. Grob*, Helv. **36**, 1454 (1953).

<sup>2)</sup> *Organic Reactions* **1**, 16 (1942).

<sup>3)</sup> *M. J. Egerton, G. I. Gregory & T. Malkin*, Soc. **1952**, 2272; *C. A. Grob, E. F. Jenny & H. Utzinger*, Helv. **34**, 2249 (1951).

<sup>4)</sup> *P. A. Levene & H. L. Haller*, J. Biol. Chem. **63**, 669 (1925).

<sup>5)</sup> *G. S. Myers*, Am. Soc. **73**, 2100 (1951).

Smp. 30—57°, 3,1 g (89%), schmolz nach einmaliger Kristallisation aus Petroläther bei 57—58° und gab mit der nach obigen Verfahren hergestellten Säure VIa keine Depression. UV.-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  210 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,27$ , in Äthanol.

*Methylester VIb.* 700 mg ungesättigte Säure VIa in 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurden mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 20 Min. Stehen wurde im Vakuum eingedampft, wobei der Methylester, Smp. 28—29°, in praktisch quantitativer Ausbeute hinterblieb. Nach Kristallisation aus Essigester Smp. 28—29°.

C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (296,47) Ber. C 76,97 H 12,24% Gef. C 77,19 H 12,53%

*Säurechlorid VIc.* Eine Lösung von 2,1 g der ungesättigten Säure VIa in 25 cm<sup>3</sup> abs. Petroläther (Sdp. 40—60°) wurde mit 0,7 cm<sup>3</sup> reinstem Thionylchlorid versetzt und 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand zweimal bei 0,01 mm Hg destilliert, Sdp. 115—118° (Badtemp. 150—158°), wobei 1,54 g (70%) reines VIc erhalten wurden. Zur Analyse wurde eine Mittelfraktion abgetrennt.

C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>OCl (300,91) Ber. Cl 11,56% Gef. Cl 11,78%

*Reduktion der Säure VIa mit LiAlH<sub>4</sub>.* Zu einer Lösung von 200 mg LiAlH<sub>4</sub> (185% Überschuss) in 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 700 mg VIa in 10 cm<sup>3</sup> abs. Äther zugetropft und anschliessend 45 Min. weitergerührt. Der gebildete Niederschlag wurde mit Eiswasser und dann mit eiskalter 1-n. Schwefelsäure bis zur klaren Lösung versetzt. Der Ätherextrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand, Smp. 43—53°, wurde an 30 g alkalifreiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Mit Benzol wurden 280 mg (41%) n-Octadecanol, Smp. 57—58°, welches aus Petroläther in Blättchen kristallisierte, eluiert. Misch-Smp. mit authentischem n-Octadecanol ohne Depression. In einem sonst analogen Versuch wurde die unumgesetzte Säure VIa vor der Chromatographie als Bariumsalz abgetrennt.

*Reduktion des Esters VIb mit LiAlH<sub>4</sub>.* Zu einer auf -18° gekühlten Lösung von 1,51 g Ester VIb in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde unter Rühren die Lösung von 110 mg (14% Überschuss) LiAlH<sub>4</sub> in 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther während 30 Min. zugetropft. Nach 1-stündigem Stehen bei -12° wurde mit 1 cm<sup>3</sup> Äthylacetat und dann mit Eis versetzt, und die Lösung mit eiskalter 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Die Ätherlösung wurde mit 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der wachsartige Rückstand wurde an 30 g alkalifreiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Petroläther eluierte 325 mg (ca. 22%) Ester VIb, Petroläther-Benzol (9:1) eluierte ein teilweise kristallisierendes Öl, welches hauptsächlich aus n-Octadecanol bestand. Mit Petroläther-Benzol (1:1) wurden nach einer weiteren Menge n-Octadecanol, insgesamt 253 mg (ca. 18%), 80 mg (ca. 6%) des ungesättigten Alkoholes VIII eluiert, welcher aus Petroläther in Blättchen kristallisierte, Smp. 47—48°. Misch-Smp. mit dem früher hergestellten *trans*-2-Octadecen-1-ol<sup>1)</sup> (Smp. 47—48°) ebenso.

*Reduktion von Äthylcrotonat mit LiAlH<sub>4</sub>.* Zu 1,2 g LiAlH<sub>4</sub> (92% Überschuss) in 50 cm<sup>3</sup> abs. Äther und 20 cm<sup>3</sup> abs. Petroläther (Sdp. 40—60°) wurde unter Rühren bei 25° eine Lösung von 2,5 g Äthylcrotonat in 20 cm<sup>3</sup> abs. Petroläther im Laufe von 30 Min. zugetropft. Nach weiterem Rühren während 1½ Std. wurde kurz aufgeköcht und das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit 2-n. Schwefelsäure versetzt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und die wässrige Phase in einem *Kutscher-Steudel*-Apparat mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und hinterliessen nach vorsichtigem Eindampfen 1,25 g (80%) leicht gelb gefärbte Flüssigkeit. Eine Probe dieses Rückstandes lieferte mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin ausschliesslich den 3,5-Dinitrobenzoesäure-n-butylester vom Smp. 61—62°; Misch-Smp. mit einem authentischen Präparat (Smp. 61—62°) ebenso.

*Reduktion des Säurechlorides VIc.* Zu einer auf -20° gekühlten Lösung von 1,43 g Säurechlorid VIc in 30 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurde eine Lösung von 102 mg (12% Überschuss) LiAlH<sub>4</sub> in 12 cm<sup>3</sup> abs. Äther unter Rühren zugetropft. Anschliessend wurde 1 Std.

1) E. F. Jenny & C. A. Grob, Helv. **36**, 1454 (1953).

bei  $-16^{\circ}$  und 30 Min. bei  $20^{\circ}$  weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Essigester versetzt und anschliessend mit kalter 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Nach üblichem Aufarbeiten wurde 1,0 g (80%) des fast reinen ungesättigten Alkoholes VIII, Smp. 43–48°, erhalten. Aus Petroläther Blättchen vom Smp. 47–48°, Misch-Smp. mit authentischem *trans*-2-Octadecen-1-ol<sup>1)</sup> ebenso.

1-Acetoxy-2,3-epoxy-octadecan (Xa). Eine Lösung von 740 mg des ungesättigten Alkoholes VIII in 7 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid wurde 16 Std. bei  $34^{\circ}$  stehengelassen. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde in Äther aufgenommen, mit 2-n. Salzsäure, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, bei 0,01 mm Hg destilliert (Sdp. 100–105°; Badtemp. 150–160°), lieferte 718 mg (84%) farbloses Acetylderivat. Diese wurden in 25 cm<sup>3</sup> abs. Chloroform gelöst und bei  $-10^{\circ}$  mit 9 cm<sup>3</sup> einer 7-proz. ätherischen Monoperphthalsäurelösung (enthaltend 6,15 mg akt. Sauerstoff pro 1 cm<sup>3</sup>) versetzt. Nach 24-stündigem Stehen bei  $-10^{\circ}$  und 48-stündigem Stehen bei  $19^{\circ}$  wurde die Reaktionslösung mit Äther verdünnt, mit 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Petroläther kristallisiert und lieferte 732 mg (97%) Epoxyd Xb, Smp. 55–57°. Zur Analyse wurde aus säurefreiem Methanol umkristallisiert; zu Drusen vereinigte Prismen, Smp. 56–57°.

C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> (326,50) Ber. C 73,57 H 11,73% Gef. C 73,50 H 11,63%

Gemisch von Aminodiolen aus *trans*-2,3-Epoxy-octadecanol-(1) (XII und XIII). 0,25 cm<sup>3</sup> 20-proz. wässrige Perchlorsäure wurden mit 106 cm<sup>3</sup> abs. Methanol versetzt. 56 cm<sup>3</sup> dieser Lösung wurden bei  $0^{\circ}$  mit trockenem Ammoniak gesättigt, mit 750 mg *trans*-2,3-Epoxy-octadecanol (Xa)<sup>1)</sup> vom Smp. 75–75,5° versetzt und im Bombenrohr 3 Std. auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit heissem Benzol herausgelöst und im Vakuum bei  $70^{\circ}$  eingedampft. Der Rückstand wurde in viel heissem Acetonitril gelöst und von unlöslichen Verunreinigungen abdekantiert. Nach dem Erkalten fiel ein gummiartiges Produkt vom Smp. 55–80° aus.

C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>N (301,50) Ber. N 4,65% Gef. N 4,35%

Racem. *erythro*-N-Acetyl-1,3-dioxy-2-amino-octadecan. *Triacetyl*derivate des *erythro*-Aminodiolgemisches. 360 mg des obigen Aminodiolgemisches wurden mit 12 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin und 1,2 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid versetzt und 16 Std. bei  $35^{\circ}$  stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei  $40^{\circ}$  eingedampft, wobei der Rückstand kristallisierte. Dieser wurde in einem Gemisch von Chloroform und Äther gelöst, die Lösung mit 2-n. Salzsäure, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei 310 mg (61%) Kristalle vom Smp. 96–102° hinterblieben. Aus Benzol-Petroläther farblose kugelige Drusen vom Smp. 96–102°. In Äther und Petroläther ist das Produkt praktisch unlöslich.

C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>O<sub>5</sub>N Ber. C 67,41 H 10,61 N 3,28%  
(427,61) Gef. ,, 67,29 ,, 10,59 ,, 3,37%

N-Acetyl-Derivate des *erythro*-Aminodiolgemisches. 280 mg der auf obige Weise erhaltenen Triacetyl-Derivate wurden in 5,35 cm<sup>3</sup> einer 1,5-proz. methanolischen KOH-Lösung (10-proz. Überschuss an KOH berechnet auf 2 Acetylgruppen) während 16 Std. bei  $37^{\circ}$  stehengelassen. Die Reaktionslösung wurde auf  $0^{\circ}$  gekühlt, wobei das Gemisch der N-Acetyl-Derivate in farblosen, zu Drusen vereinigten Blättchen auskristallisierte. Dieses wurde abfiltriert und mit viel kaltem Methanol gewaschen, Smp. 105–115°. Das Filtrat wurde in Chloroform-Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei eine weitere Menge der N-Acetyl-Derivate gewonnen wurde. Totalausbeute an Gemisch 218 mg (96%). Diese 218 mg wurden in 12 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 8,8 cm<sup>3</sup> einer 4-proz. methanolischen Perjodsäurelösung versetzt. Nach 24-stündigem Stehen bei  $32^{\circ}$  wurde im Vakuum bei  $30^{\circ}$  auf ca. 6 cm<sup>3</sup> eingengt, in Benzol-Chloroform-Äther aufgenommen und mit Wasser, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem

<sup>1)</sup> E. F. Jenny & C. A. Grob, Helv. **36**, 1454 (1953).



Trocknen über Natriumsulfat wurde eingedampft, wobei ein teilweise kristalliner Rückstand hinterblieb. Dieser wurde zweimal mit je 50 cm<sup>3</sup> siedendem Petroläther (Sdp. 40–60°) extrahiert. Der unlösliche Rückstand (52 mg; 24%) schmolz zwischen 120–124°. Dieser wurde in wenig Benzol aufgenommen, filtriert und mit Petroläther versetzt, wobei reines *erythro*-N-Acetyl-Derivat, Smp. 122–124°, ausfiel.

C <sub>20</sub> H <sub>41</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 69,92	H 12,03	N 4,08%
(343,54)	Gef. ,, 69,55	,, 11,83	,, 4,34%

Beim Einengen des Petrolätherextrakts kristallisierten 132 mg farbloses Produkt vom Smp. 65–66°, welches zuerst aus Petroläther und dann aus Acetonitril umkristallisiert Kugeldrusen vom Smp. 67–68° lieferte.

C <sub>21</sub> H <sub>43</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 70,53	H 12,12	N 3,92%
(357,56)	Gef. ,, 70,61; 70,48	,, 11,88; 12,02	,, 4,04; 3,91%

Die Substanz wurde durch Behandlung mit Acetanhydrid und Pyridin nicht verändert und stellt vermutlich das Dimethylacetal des  $\alpha$ -Acetamino-heptadecanals (XIV) dar.

Racem. *erythro*-Triacetyl-dihydro-sphingosin. 40 mg reine *erythro*-N-Acetylverbindung (Smp. 122–124°) wurden in 1,4 cm<sup>3</sup> abs. Pyridin gelöst, mit 0,14 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid versetzt und 16 Std. bei 37° unter Feuchtigkeitsausschluss stehengelassen. Dann wurde im Vakuum bei 40° eingedampft, in viel Äther aufgenommen und die Lösung mit 2-n. Salzsäure, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand gab aus Petroläther 32 mg rohes Triacetyl-Derivat vom Smp. 80–90°. Zur Analyse und zur Aufnahme des IR.-Spektrums wurde aus Petroläther umkristallisiert: kleine, feine Nadeln vom Smp. 91–92°.

C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> O <sub>5</sub> N	Ber. C 67,41	H 10,61	N 3,28%
(427,61)	Gef. ,, 67,42	,, 10,38	,, 3,35%

Die Mikroanalysen wurden im Mikrolaboratorium der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel (Leitung Herr E. Thommen) ausgeführt.

#### SUMMARY.

A stereospecific synthesis of *erythro*-1,3-dihydroxy-2-amino-octadecane (XII) from *trans*-2-octadecenoic acid (VIa) and a new procedure for the preparation of the latter acid are described.

Reduction of the acid chloride of *trans*-2-octadecenoic acid (VIc) with lithium aluminium hydride afforded *trans*-2-octadecen-1-ol (VIII) in good yield. Reduction of the free acid VIa, however, gave only the saturated alcohol octadecan-1-ol (VII). Likewise, with the corresponding methyl ester and with ethyl crotonate essentially complete reduction to fully saturated alcohols took place. Lithium aluminium hydride is thus not a generally suitable reagent for selective reduction of aliphatic  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated acids and esters.

The IR.-spectra of rac. *erythro*- and *threo*-triacetyl-dihydro-sphingosine are reported and compared with the spectrum of an optically active triacetyl-dihydro-sphingosine derived from a natural source.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.