

Bei einem zweiten Versuch trat in geringer Menge noch eine dritte Form auf, die anders aussah und bei 200° schmolz. Beim Umkrystallisieren verschwand sie; eine Untersuchung war nicht möglich, da sie nur dieses eine Mal beobachtet wurde.

Die freie Base krystallisiert aus Petroläther vom Sdp. 60—70° in hellgelben, zu Rosetten verwachsenen Nadelchen vom Schmp. 72.5—73.5°. In Äther, Alkohol und Benzol ist sie leichter löslich als das *para*-Derivat.

0.0731 g Subst.: 10.6 ccm N (18°, 751 mm). — C₁₄H₁₁O₂N₃. Ber. N 16.6. Gef. N 16.5.

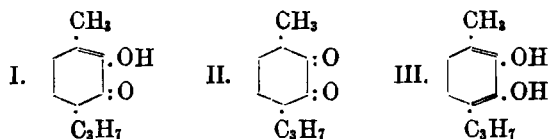
Einen besonderen Beweis für die Struktur der Verbindung zu erbringen, schien überflüssig.

Marburg, Chemisches Institut.

218. K. v. Auwers: Zur Konstitution des Diosphenols.

(Eingegangen am 21. Mai 1924.)

In einer gründlichen Arbeit hat soeben Wallach¹⁾ die Bildungsweisen und Umwandlungen der sogen. Diosphenole aufgeklärt und im besonderen für den am längsten bekannten Vertreter dieser Körpergruppe, den Bucco-campher, die bereits von Semmler²⁾ aufgestellte Formel I bestätigt. Bei diesen Untersuchungen ergab sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die Di-keto- und die Di-enol-Form des Diosphenols (II und III) zwar als Zwischenprodukte bei gewissen Umsetzungen angenommen werden müssen, allem Anschein nach aber beide nicht dauernd existenzfähig sind.



Es schien von Interesse, dieses auf chemischem Wege gewonnene Ergebnis mit Hilfe der Spektrochemie nachzuprüfen, d. h. zu untersuchen, ob das Diosphenol im Schmelzfluß seinen optischen Eigenschaften nach als das Mono-enol I aufzufassen ist, oder die Konstanten auf das Vorhandensein einer der beiden anderen Formen hindeuten.

Zu diesem Zweck wurden zunächst einige Abkömmlinge des Diosphenols, nämlich der Methyl- und der Äthyläther, sowie der Essigsäure-ester optisch untersucht.

Folgende spez. Exaltationen ergaben sich:

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha})$	$E(\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha})$
Methyläther . . .	+ 0.42	+ 0.47	+ 38 %	+ 40 %
Äthyläther . . .	+ 0.41	+ 0.46	+ 40 %	+ 41 %
Acetat . . .	+ 0.50	+ 0.54	+ 26 %	+ 27 % ³⁾

Leiten sich diese Substanzen vom Mono-enol I ab, so liegen in ihnen ungesättigte Ketone vom Typus —C=C(R')—C(R)=O vor, für die früher eine mittlere Exaltation des Brechungsvermögens von +0.5 gefunden wurde⁴⁾. Hiermit stimmen die Beobachtungen überein. Normalwerte für das Zerstreungsvermögen jener Ketone konnten seinerzeit noch nicht abgeleitet werden; auch im vorliegenden Fall schwanken die $E\Sigma$ -Werte der

¹⁾ A. 437, 148 [1924]. ²⁾ B. 39, 1162 [1906]. ³⁾ Mittel von 2 Bestimmungsreihen.

⁴⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 29 [1911]

Dispersion in ähnlicher Weise wie bei den früher untersuchten Ketonen. Im ganzen läßt sich also sagen, daß sich diese Äther und Ester trotz ihrer eigenartigen Struktur in ihrem optischen Verhalten den Ketonen mit einer durch ein Alkyl gestörten Konjugation anschließen.

Die Untersuchung des Bucco-camphers selber mußte wegen des bei 83° liegenden Schmelzpunktes der Substanz bei etwa 100° vorgenommen werden; für Vergleichszwecke müssen daher an den aus den Beobachtungen berechneten $E\Sigma$ -Werten die bekannten Korrekturen angebracht werden, d. h. es sind von den Refraktionswerten 0.25—0.3, von den Dispersionswerten einige Prozente abzuziehen. Im Folgenden sind die so korrigierten Werte, die sich für die einzelnen Formeln berechnen, zusammengestellt.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
Ber. für $C_{10}H_{16}O'O''$ (I) . . .	+ 0.6	+ 0.6	+ 58 %
» » $C_{10}H_{16}O_2''$ (II) . . .	+ 1.2	+ 1.3	+ 73 %
» » $C_{10}H_{16}O_2''/\sqrt{2}$ (III) . . .	± 0.0	± 0.0	+ 40 %

Diese Zahlen lassen keinen Zweifel an der Konstitution des Diosphenols. Wäre es ein gesättigtes Diketon, so müßte es optisch normal sein, während sich aus den Beobachtungen für diese Formel verhältnismäßig hohe Exaltationen berechnen. Weniger sicher läßt sich das spektrochemische Verhalten eines Dienols von der Formel III voraussagen, indessen zeigt ein Vergleich mit den Konstanten des α -Terpinens und dessen Homologen⁵⁾, daß die für Formel III sich ergebenden $E\Sigma$ -Werte mit ihr nicht vereinbar sind. Dagegen stimmen die Beobachtungen vortrefflich zum Schema I, denn daß die Exaltationen des Diosphenols ein wenig höher sind als die seiner oben besprochenen Derivate, ist eine Folge der oft beobachteten Tatsache, daß OH als störender Substituent den exaltierenden Einfluß einer Konjugation weniger herabdrückt als OR und OAc.

Somit ist im Einklang mit der chemischen Forschung auch nach dem spektrochemischen Befund das Diosphenol ein Mono-enol; ob diesem im Schmelzfluß kleine Mengen von Dienol oder Diketon beigemischt sind, läßt sich spektrochemisch vorläufig nicht entscheiden.

Beobachtungsmaterial

Der Methyl- und der Äthyläther des Diosphenols wurden mit Natronlauge und Dialkylsulfat gewonnen, wobei man bei der Äthylierung zum Schluß gelinde erwärmte. Nach 2- bzw. 3-maliger Rektifikation wurden folgende Siedepunkte beobachtet: Methyläther: Sdp.₇₅₀ 240—242°, Sdp.₁₀ 118—119°; Äthyläther: Sdp.₇₅₀ 242—246°, Sdp.₁₀ 123—125°. Shimoyama⁶⁾, der die beiden Äther mit Jodalkyl darstellte, fand die Siedepunkte 232—235° und 270—272°, hat also zum mindesten den Äthyläther nicht in reinem Zustand erhalten. Das Acetat wurde nach der Vorschrift von Semmler und McKenzie⁷⁾ dargestellt; es siedete unter 12 mm Druck bei 140—142°; Semmler und McKenzie beobachteten Sdp.₁₃ 136—143°.

Diosphenol: $d_4^{99.2} = 0.9524$; daraus $d_4^{99.8} = 0.9519$. — $n_\alpha = 1.46079$, $n_{H\beta} = 1.46473$, $n_\beta = 1.47513$ bei 99.8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O'O''$ (168.13) . . .	47.00	47.25	0.82
Gef.	48.45	48.80	1.29
EM	+ 1.45	+ 1.55	+ 0.47
$E\Sigma$	+ 0.86	+ 0.92	+ 57 %

⁵⁾ Auwers, A. 415, 125 [1918].

⁶⁾ Ar. 326, 406 [1888].

⁷⁾ B. 39, 1167 [1906].

Methyläther: $d_4^{14.2} = 0.9930$. — $d_4^{20} = 0.988$. — $n_\alpha = 1.48405$, $n_{\text{He}} = 1.48783$, $n_\beta = 1.49744$, $n_\gamma = 1.50601$ bei 19.2° . — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4852$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}^{\text{C}}\text{O}''$ (182.14)	51.72	51.98	0.89	1.44
Gef.	52.48	52.83	1.23	2.02
EM	+ 0.76	+ 0.85	+ 0.34	+ 0.58
EΣ	+ 0.42	+ 0.47	+ 38 %	+ 40 %

Äthyläther: $d_4^{14.0} = 0.9825$. — $d_4^{20} = 0.977$. — $n_\alpha = 1.48405$, $n_{\text{He}} = 1.48788$, $n_\beta = 1.49743$, $n_\gamma = 1.50601$ bei 19.0° . — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4852$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}^{\text{C}}\text{O}''$ (196.16)	56.32	56.60	0.96	1.55
Gef.	57.13	57.51	1.84	2.19
EM	+ 0.81	+ 0.91	+ 0.38	+ 0.64
EΣ	+ 0.41	+ 0.46	+ 40 %	+ 41 %

Acetat: Da die EΣ-Werte von denen der Äther etwas abwichen, wurde das Präparat nach der ersten Beobachtungsreihe frisch destilliert und nochmals untersucht.

I. $d_4^{15.3} = 1.0400$. — $d_4^{20} = 1.036$. — $n_\alpha = 1.48019$, $n_{\text{He}} = 1.48358$, $n_\beta = 1.49222$, $n_\gamma = 1.49986$ bei 15.3° . — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4815$.

II. $d_4^{14.6} = 1.0415$. — $d_4^{20} = 1.036$. — $n_\alpha = 1.48027$, $n_{\text{He}} = 1.48378$, $n_\beta = 1.49233$, $n_\gamma = 1.49996$ bei 14.6° . — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4814$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}^{\text{C}}\text{O}_2''$ (210.14)	56.32	56.61	0.97	1.57
Gef. { I	57.42	57.77	1.22	2.00
II	57.34	57.70	1.23	2.00
EM (Mittel)	+ 1.06	+ 1.13	+ 0.26	+ 0.43
EΣ	+ 0.50	+ 0.54	+ 26 %	+ 27 %

Hrn. Dr. O. Jordan danke ich bestens für die Ausführung der vorstehenden Bestimmungen.

Marburg, Chemisches Institut.

219. C. Mannich und M. Bauroth¹⁾: Über eine Synthese von Amino-ketosäuren.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. Mai 1924.)

In den letzten Jahren hat C. Mannich mit einigen Mitarbeitern eine Reaktion ausgebildet, welche durch Kondensation von Ketonen, Formaldehyd und Aminalsalzen zu Ketobasen führt²⁾. Wenn es gelang, die Methode auf Keto-carbonsäuren zu übertragen, so waren Amino-ketosäuren als Reaktionsprodukte zu erwarten. Die Synthese solcher Verbindungen bot insofern ein gewisses Interesse, als Vertreter dieser Körperklasse bisher sehr wenig bekannt geworden sind.

Die Verhältnisse sind sowohl an α -, als an β - und γ -Keto-säuren (Brenztraubensäure, α -Äthyl-acetessigsäure, Lävulinsäure) untersucht worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß in jedem Falle der Re-

¹⁾ Aus der Dissertation von M. Bauroth, Frankfurt a. M. 1922.

²⁾ Ar. 255, 261 [1917]; B. 53, 1874 [1920], 55, 365 [1922].