

Kondensation des Glycin-anhydrids mit *p*-Nitro-benzaldehyd zu 3,6-Bis-[*p*-nitro-benzal]-2,5-diketo-piperazin.

5.7 g Glycin-anhydrid, 17 g *p*-Nitro-benzaldehyd, 30 g Essigsäure-anhydrid und 15 g Natriumacetat (wasser-frei) wurden genau wie oben bei der *o*- und *m*-Verbindung kondensiert. Die Ausbeute an schwach braunem Krystallpulver betrug 10.3 g = 54% d. Th. Die Substanz ist unlöslich in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln.

0.1472 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3065 g CO₂, 0.0459 g H₂O. — 0.0865 g Sbst.: 11.1 ccm N (23°, 764 mm).

C₁₈H₁₂O₆N₄ (380.13). Ber. C 56.82, H 3.18, N 14.74. Gef. C 56.79, H 3.46, N 14.72.

Die mit wenig verd. Alkohol befeuchtete Substanz zeigt beim Zutropfen von Kalilauge eine schöne violettrote Färbung.

Reduktion und Aufspaltung des Kondensationsproduktes zu *d, l*-*p*-Aminophenyl- α -alanin.

5 g Kondensationsprodukt wurden mit 50 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* = 1.7) und 2.5 g rotem Phosphor 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse nach Zusatz von Wasser abfiltriert. Nach dem Einengen unter vermindertem Druck wurde das Filtrat mit einem Überschuß an Ammoniakwasser versetzt und stehen gelassen. Nach und nach schieden sich dann farblose Krystallnadeln aus; der Zusatz von wenig Alkohol beschleunigte die Abscheidung der Krystalle. Die Ausbeute betrug 3.9 g = 75% der Theorie.

Die Substanz enthält 1 Mol. Wasser und schmilzt bei 256° unt. Zers. Das Kupfersalz ist schwach violett gefärbt.

Nach der Analyse, sowie ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften ist die Verbindung völlig identisch mit der Substanz, die Erlensmeyer und Lipp (l. c.) durch Nitrierung und Reduktion des Phenyl-alanins gewonnen haben.

Aus 1 g Substanz und 1.5 g Phenylisocyanat wurden bei der üblichen Arbeitsweise 1.5 g farblose, schuppenförmige Krystalle gewonnen, die bei 236° unt. Zers. schmolzen.

Zur Analyse wurde die Phenylisocyanat-Verbindung aus verd. Alkohol umkrystallisiert und dann bei 100° getrocknet. 0.0856 g Sbst.: 0.2072 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.1022 g Sbst.: 11.7 ccm N (15.8°, 764 mm).

C₂₃H₂₂O₄N₄ (419.21). Ber. C 66.03, H 5.26, N 13.39. Gef. C 66.02, H 5.53, N 13.55.

Tokio, Sasaki-Laboratorium, November 1927.

22. H. Remy und Th. Wagner: Bemerkungen zu der Arbeit von H. Gall und G. Lehmann: Über zweiwertiges Ruthenium¹⁾.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1927.)

Der allgemeine Teil der Arbeit von Gall und Lehmann: Über zweiwertiges Ruthenium¹⁾ schließt mit dem Satz: „Da die Mitteilung von H. Remy und Th. Wagner vollkommen in Widerspruch zu unseren Ergeb-

¹⁾ B. 60, 2491 [1927].

nissen steht, haben wir die Angaben der beiden Autoren unter Anwendung der von ihnen mitgeteilten Methode wiederholt und können ihre Beobachtungen nicht bestätigen“. Aus dem Versuchsteil der Arbeit von Gall und Lehmann ist ersichtlich, daß die Verfasser zwar bei ihren Amalgam-Titrationen im wesentlichen unserer Arbeitsweise gefolgt sind, bei der Herstellung des den Titrationen zu unterwerfenden Stoffes dagegen einen anderen Weg als wir eingeschlagen haben. Ganz unabhängig von der Frage, ob die von ihnen befolgte Darstellungsmethode den Vorzug verdient, genügt diese Feststellung, um der in dem zitierten Satze enthaltenen Kritik an unseren Versuchsergebnissen den Boden zu entziehen: Der Unterschied zwischen unseren und den von Gall und Lehmann erhaltenen Versuchsergebnissen ist begründet in der verschiedenen Natur der der Untersuchung unterzogenen Ruthenverbindungen.

Experimenteller Tatbestand: Remy und Wagner²⁾ haben die Verbindung, die sich bei der Umsetzung von Ruthentetroxyd mit konz. Salzsäure bildet, mittels Natrium-amalgams titriert und festgestellt, daß bei Titration bis zu der in stark salzsaurer Lösung auftretenden reinen Grünfärbung 1 Äquivalent, bei weiterem Amalgam-Zusatz, wobei die Lösung blau wird, maximal 2 Äquivalente Wasserstoff pro Grammatom in der Lösung verbleibenden Ruthens verbraucht werden. Gall und Lehmann haben die Verbindung, die sich beim Abrauchen eines nach Krauss und Kükenthal³⁾ hergestellten Ruthenhydroxyds mit Salzsäure bildet, mit Natrium-amalgam titriert; dabei war das Auftreten der Grünfärbung schon, wenn nur ein Bruchteil eines Äquivalents Wasserstoff zur Wirkung gelangt war, zu beobachten, und für den Wasserstoff-Verbrauch wurde, wenn mehr Amalgam zugesetzt war, als zur Erzielung der reinen Blaufärbung erforderlich war, 1 Äquivalent pro Grammatom Ruthen gefunden. Der sehr naheliegende Schluß aus diesen Versuchsergebnissen ist der, daß die von Remy und Wagner für ihre Titrationen benutzte Verbindung das Ruthen in einer um eine Einheit höheren Oxydationsstufe enthalten hat als die von Gall und Lehmann benutzte.

Gall und Lehmann können leicht nachprüfen, daß die in der von uns angegebenen Weise hergestellte Verbindung sich immer genau so verhält, wie wir es beschrieben haben. Ob man beim Arbeiten nach der von ihnen benutzten Vorschrift³⁾ auch immer eine Verbindung definierter Oxydationsstufe bekommt, läßt sich nach der knappen Angabe, die sie über die Herstellung ihres Ausgangsprodukts machen, nicht beurteilen. Jedenfalls ist zu beachten, daß Zintl und Zaimis⁴⁾, die nach der gleichen Vorschrift³⁾ gearbeitet zu haben angeben, ein Produkt erhielten, in welchem das Ruthen in der Ladungsstufe mit dem unsrigen und nicht mit dem von Gall und Lehmann untersuchten übereinstimmte.

Für die Zuverlässigkeit unserer Amalgam-Titrationmethode spricht folgende weitere Beobachtung⁵⁾: Howes „Aquo-pentachloro-rutheniate“ enthalten nach ihr das Ruthen in einer um eine Einheit niedrigeren Oxydations-

²⁾ B. 60, 493 [1927].

³⁾ Krauss und Kükenthal, Ztschr. anorgan. Chem. 132, 316 [1924].

⁴⁾ B. 60, 842 [1927].

⁵⁾ Ich habe Hrn. Howe bereits am 8. Oktober 1927 von diesem Befunde brieflich Mitteilung gemacht. Howe war auf Grund von Titrationen mit Zinnchlorür schon vor mir zu dem gleichen Ergebnis gelangt.

stufe als es in den „braunen Pentachloro-rutheniaten“ vorliegt, die nach Charonnat⁶⁾ und Howe⁷⁾ in Wirklichkeit als Hydroxo-pentachloro-rutheneate aufzufassen sind.

Gegenüber den Bemerkungen von Gall und Lehmann im einzelnen über unsere Methode genügt die Feststellung, daß die von ihnen beobachteten Abweichungen sich ausnahmslos aus der Verschiedenheit ihres Präparates von dem unsrigen erklären. Bezüglich der Genauigkeit unserer Resultate verweisen wir auf die früher mitgeteilten experimentellen Daten. Sie können durch jeden beliebigen Beobachter reproduziert werden und hängen keineswegs „sehr von der subjektiven Anschauung des Beobachters“ ab.

Fraglich ist allein, ob das Ruthen in der von uns⁸⁾ der Reduktion unterworfenen Verbindung dreiwertig oder vierwertig vorliegt. Wir hatten, gestützt auf die Untersuchungen anderer Forscher und in Übereinstimmung mit der damals herrschenden Anschauung, die Dreiwertigkeit angenommen. Inzwischen haben Untersuchungen von Howe⁹⁾ in uns Zweifel erweckt. Deshalb schrieben wir am Schlusse des allgemeinen Teiles einer an anderer Stelle veröffentlichten Arbeit¹⁰⁾: „Sollte sich... ergeben, daß das Ruthen in den „Pentachloro-rutheniaten“ und im „wasserlöslichen Ruthentrichlorid“ vierwertig ist, so würde natürlich aus unseren Titrationsversuchen für die beim Verbrauch von 1 Äquivalent Amalgam entstehende hellbräunlichgelbe bzw. bei Gegenwart von viel Salzsäure dunkelgrüne Lösung folgen, daß das Ruthen darin dreiwertig, und daß es in der bei weiterem Amalgam-Zusatz entstehenden tiefdunkelblauen Lösung zweiwertig ist.“

23. Alex. Mc Kenzie und Mary Stephen Lesslie: Über Carbomethoxy-Derivate von Oxy-säuren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]
(Eingegangen am 25. November 1927.)

Die optisch aktiven Benzoine sind durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *l*- bzw. *d*-Mandelsäure-amid gewonnen worden¹⁾. Inzwischen hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Reaktion keineswegs allgemein für die Darstellung optisch aktiver Ketole verwendbar ist. Außer den Benzoinen hat sich nur ein einziges optisch aktives Ketol auf analogem Wege gewinnen lassen, nämlich das *d*-Benzoyl-benzyl-carbinol²⁾ aus *d*- α -Oxy- β -phenyl-propionamid und Phenylmagnesiumbromid. Die vorliegende Untersuchung ging nunmehr von dem Gedanken aus, optisch aktive Carbomethoxy-Derivate von Oxy-säuren zur Darstellung von Ketolen heranzuziehen und so zu einem Verfahren zu kommen, das für die Darstellung solcher Stoffe vielleicht allgemein brauchbar sein würde.

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1271 [1925], **181**, 866 [1925].

⁷⁾ Science **65**, 503 [1927]; Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2381 [1927].

⁸⁾ Remy und Wagner, B. **60**, 493 [1927].

⁹⁾ a. a. O. — Hr. Prof. Howe hat mir dankenswerterweise das Ergebnis seiner wichtigen Arbeit schon vor der Publikation mitgeteilt.

¹⁰⁾ Remy und Wagner, Ztschr. anorg. Chem. **168**, 1 [1927].

¹⁾ Mc Kenzie und Wren, Journ. chem. Soc. London **93**, 309 [1908]; Wren, ibid. **95**, 1583 [1909]. ²⁾ Mc Kenzie, Martin und Rule, ibid. **105**, 1583 [1914].