

chrome Wirkung der  $\text{NR}_2$ -Gruppe gegenüber der OR-Gruppe deutlich ist. Berücksichtigung der bei beiden Salzen vorhandenen Einwirkung des Lösungsmittels kann diesen Schluß nur in positivem Sinne beeinflussen. Es ist natürlich unrichtig, wenn Burawoy schreibt, wir hätten den hypsochromen Einfluß von Wasser auf die Methoxy-Verbindung geleugnet<sup>3)</sup>; geschrieben war, er sei vermeidbar, nämlich wenn man die Hydrolyse ausschließt, die übrigens sogar in Acetanhydrid vorhanden ist und durch Säure-Zusatz beschränkt werden muß.

Es wäre sehr zu wünschen, wenn von physikalischer Seite eine eindeutige Normierung der Lichtabsorption geschaffen würde, die die Entscheidung bathochrom-hypsochrom der Befriedigung subjektiver Wünsche entzieht.

Auch jetzt wieder muß einem Verschleierungs-Versuch Burawoys entgegengetreten werden:

Wir schrieben: „Kein Farbstoff-Chemiker wird die Feststellung Burawoys, daß in Kationen eine OR-Gruppe stärker bathochrom wirkt als eine  $\text{NR}_2$ -Gruppe als richtig hinnehmen<sup>4)</sup>.“ Demgegenüber Burawoy: „Erscheinungen, die der Folgerung widersprechen, daß eine positiv geladene, d. h. im fünfwertigen Zustand befindliche Aminogruppe schwächer bathochrom wirkt als eine entsprechende positiv geladene Hydroxylgruppe, sind in der Literatur nicht bekannt.“

Hier wird das, was durch spektroskopische Messung nach dem Anspruch Burawoys erst bewiesen werden soll, als erwiesene Voraussetzung hingestellt! In Wirklichkeit existieren bis heute weder chemische, noch physikalische Beweise für die Fünfwertigkeit des Stickstoffs und die Vierwertigkeit des Sauerstoffs in solchen Salzen. Unser Satz bezog sich, wie übrigens ausdrücklich gesagt, auf frei zur Geltung kommende Auxochrome, in denen N und O natürlich drei- und zweiwertig sind.

In der Erkenntnis, daß diese Polemik nicht mehr zeitgemäß ist, sei sie hiermit abgeschlossen

## 172. F. Adickes, G. v. Heßling und S. v. Müllenheim: Zum Verlauf der Alkylierung von Enolaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Mai 1933.)

A. Hantzsch<sup>1)</sup> vertritt die Meinung, daß Enolate mit Alkylhalogeniden über die Zwischenstufe instabiler Molekülverbindungen zunächst stets *O*-Alkyl-Äther liefern, aus denen sekundär durch Umlagerung mehr oder weniger schnell die *C*-alkylierten Verbindungen entstehen können (allenfalls<sup>2)</sup> sollen die *C*-Alkyl-Verbindungen auch vielleicht direkt aus den Molekülverbindungen entstehen können). W. Hücker<sup>3)</sup> glaubt dagegen, daß auch die Alkali-enolate mit *C*-Metallverbindungen (bzw. die Anionen beider

<sup>1)</sup> vergl. B. **62**, 1834, 2078, 2738 [1929], sowie Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 50 [1933].

<sup>4)</sup> Diesen Satz bezeichnet Burawoy als unrichtig und irreführend, bestätigt seine Richtigkeit jedoch durchaus in der Anmerkung 14 seines Aufsatzes.

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 215, 224 [1932].

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 216.

<sup>3)</sup> Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie Bd. I, 1931.

Verbindungen) im Gleichgewicht stehen können und aus den letzteren dann als den reaktions-fähigeren, trotz vielleicht verschwindend kleiner Konzentration, direkt die *C*-Alkylierungen hervorgehen.

Es mußte möglich sein, auf folgendem Wege einen Beitrag zu dieser Frage zu liefern: „Natrium-Malonester“ ist nach K. H. Meyer<sup>4)</sup> als Enolat  $\text{RO.OC.CH:C(ONa).OR}$  aufzufassen. Alkyliert man nun das Diäthylester-Enolat mit Methyljodid, das Dimethylester-Enolat mit Äthyljodid, so muß nach Hantzsch<sup>1)</sup> beide Male das Ketten-acetal  $\text{ROOC.CH:C(OCH}_3\text{).OC}_2\text{H}_5$  entstehen, wobei Methyl und Äthyl zwar nicht die gleiche, aber eine bestimmte, in beiden Fällen gleiche Chance haben müssen, an das mittlere C-Atom zu wandern. Verseift man die Reaktionsprodukte und destilliert die Alkohole ab, so müßte beim Alkylieren mit Methyljodid Methylalkohol, beim Alkylieren mit Äthyljodid Äthylalkohol nachzuweisen sein. Auch eine außerordentliche Begünstigung eines der beiden Alkyle bei der Wanderung könnte nicht irreführen, da das in einem der beiden Fälle erleichterten Nachweis bedeuten würde. Es gelang aber in keinem Fall, nach der Verseifung das eingeführte Alkyl als Alkohol nachzuweisen. Dasselbe gilt für die Methylierung des Methan-tricarbonsäure-triäthylesters.

Es kann also die Reaktion nicht über den Zustand eines normalen *O*-Äther-Moleküls führen, in dem die Wanderung von Methyl- und Äthylgruppe vom Sauerstoff zum Kohlenstoff unabhängig von der Entstehungsweise sein müßte.

Ein Beweis für ein Gleichgewicht zwischen Enolat und *C*-Metallverbindung (oder deren Anionen) ist aber ebenso wenig in diesem Befund zu erblicken. Denn die Reaktion kann ja ganz andere Wege gehen als den des direkten Ersatzes des Metalls (bzw. der negativen Ladung des Anions) durch Alkyl z. B. den nach Hantzsch<sup>2)</sup> allenfalls möglichen: Molekülverbindung  $\rightarrow$  (*C*-Alkyl-Verbindung. Eine andere befriedigende Vorstellung entwickelt F. Arndt<sup>5)</sup> in seiner außerordentlich interessanten Untersuchung „Über die Beziehungen zwischen Acidität und Enolisierung“, die für diese Streitfragen einen großen Fortschritt bedeutet.

### Beschreibung der Versuche.

Malonester: 20 g der nach der früher<sup>6)</sup> gegebenen Vorschrift hergestellten Natriumverbindung des Malonsäure-diäthylesters (bzw. -dimethylesters) wurden mit einem Überschuß (10 %) Methyljodid (bzw. Äthyljodid) in 100 ccm Petroläther (Sdp. 80°) auf dem Wasserbade am Rückfluß 6 Stdn. erhitzt. Dann wurde mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und destilliert. 2 g der erhaltenen Ester wurden mit 15 g 50-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade am Rückfluß verseift und aus langhalsigem Kolben mit eingesetzter Glasbandspirale 5 ccm abdestilliert. Auf Äthylalkohol wurde mit der Jodo-

<sup>1)</sup> B. 45, 2865 [1912].

<sup>2)</sup> A. 499, 262 [1932] Anm. 1. Die direkte *C*-Alkylierung mit Diazo-methan wird in dieser 6 Monate nach der 1. Durchführung vorliegender Untersuchung erschienenen Arbeit auch einmal (S. 249) nach ähnlichem Gedankengang bewiesen, und damit die Möglichkeit der Acidität auch des am Kohlenstoff haftenden Wasserstoffs der Ketoform in Keto-Enol-Gleichgewichten.

<sup>6)</sup> B. 59, 2527 [1926]. Beim Dimethylester ist Zusatz von Methylalkohol notwendig.

form-Probe, auf Methylalkohol nach Denigès<sup>7)</sup> nach der Oxydation mit Permanganat mit Fuchsin-schwefligersäure geprüft. Während der Nachweis bei einer Verdünnung von 1:1000 (Äthylalkohol) und 1:800 (Methylalkohol) so noch ohne weiteres gelang, war es hier, wo auch im Falle, daß nur 5% der alkylierten Malonester das eingeführte Alkyl in der Carboxylgruppe behalten, die Verdünnungen 1:170 (Äthylalkohol) und 1:280 (Methylalkohol) betragen müßten, vollkommen negativ.

Methan-tricarbonsäure-triäthylester: Hier wurde die Methylierung nach Scholl und Egerer<sup>8)</sup> durch Erhitzen der Ester-Natriumverbindung (7 g) mit Methyljodid (20 g, weniger als angegeben) durch Erhitzen im Bombenrohr auf 140° ausgeführt. Vom Reaktionsprodukt wurden nach der Destillation (Sdp.<sub>13</sub> 125–132°) 5 g verseift und wie beschrieben auf Methylalkohol geprüft.

### 173. Richard Kuhn und Hans Brockmann: Über Rhodo-xanthin, den Arillus-Farbstoff der Eibe (*Taxus baccata*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.  
(Eingegangen am 3. April 1933.)

Unter den natürlichen Farbstoffen der Carotin-Gruppe ist am tiefsten gefärbt das Rhodo-xanthin, das in Schwefelkohlenstoff-Lösung bläulich rot erscheint. Dieser Farbstoff findet sich im fleischigen Becher (Arillus), der die reifen Samen der Eibe umgibt. Seine 1. Absorptionsbande in Benzin liegt bei 524 m $\mu$ , 18 m $\mu$  langwelliger als die des Lycopins, das von allen näher bekannten Carotinoiden die größte Zahl von Doppelbindungen (13) und damit auch die langwelligsten Absorptionsbanden besitzt. Es interessierte uns, ob die Natur befähigt ist, Polyen-Farbstoffe mit einer noch größeren Zahl konjugierter Doppelbindungen hervorzubringen.

Rhodo-xanthin ist zuerst von N. A. Monteverde<sup>1)</sup> in den rotbraunen Blättern von Potamogeton natans beobachtet worden<sup>2)</sup>. M. Tswett<sup>3)</sup> wies denselben Farbstoff spektroskopisch und chromatographisch nach in den Blättern des Lebensbaumes (*Thuja orientalis*), die bei starkem Frost gelegentlich rot werden, ferner in *Cupressus Naitnocki*, *Retinospora plumosa*, *Juniperus virginica* und in *Taxus baccata*. M. Tswett beschreibt die Absorptionsbanden, das Adsorptionsverhalten und Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure. N. A. Monteverde und N. W. Lubimenko<sup>4)</sup> beobachteten zuerst Krystalle des Farbstoffs, dem sie den von uns übernommenen Namen gaben. Sie fanden das Rhodo-xanthin in Blatt-Auszügen von *Selaginella* und *Gnetum* sowie im Arillus der Eibe. In die Literatur<sup>5)</sup> ist der Farbstoff auch als rotes Xanthophyll eingegangen. Th. Lipmaa<sup>6)</sup> gibt an, schwarze

<sup>7)</sup> C. 1910, I 1992.

<sup>8)</sup> A. 397, 358 [1913].

<sup>1)</sup> Acta horti Petropolitani 13, 121–178 [1893].

<sup>2)</sup> vergl. auch S. Prát, Biochem. Ztschr. 152, 495 [1925].

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 152, 788 [1911].

<sup>4)</sup> Bull. Acad. Sciences Petrograd [6] 7, 1105 [1913]; C. 1914, I 1093.

<sup>5)</sup> L. S. Palmer, Carotinoids and related pigments. New York 1922, S. 216f.

<sup>6)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 182, 867 [1926].