

trat des Zwischenproduktes nur noch Glucose nachweisen können, nämlich annähernd ebensoviel Glucose nach dem Reduktionsvermögen ermitteln wie nach dem Drehungsvermögen.

Beispiele. 1. 12 g Baumwolle wurden mit Salzsäure 1.204 zu 500 ccm gelöst und nach 3 Stunden Zwischenprodukt gefällt. Von diesem lösten wir 2.3726 g mit Salzsäure 1.204 zu 100 ccm. Nach 15 Minuten war (mit 2 dm bei 16.7°) $\alpha = 0.67^\circ$. Daraus berechnen sich 0.334 g Glucose. Die Bestimmung nach Bertrand ergab in Doppelproben von 10 ccm 0.141 g Glucose.

2. 24 g Baumwolle wurden mit Säure 1.204 zu 1 l gelöst und nach $7\frac{1}{2}$ Stunden Zwischenprodukt gefällt. Von diesem lösten wir 1.5620 g zu 100 ccm und beobachteten nach 20 Minuten (2 dm, 16.7°) $\alpha = 0.55^\circ$, entsprechend $c = 0.278$ g Glucose. Die Bestimmung nach Bertrand mit doppelten Proben von 10 ccm ergab 0.182 g Glucose.

Von demselben Zwischenprodukt wurden 2.2824 g zu 100 ccm gelöst und nach 110 Minuten untersucht; 1 dm, 16.7°, $\alpha = 0.74$, entsprechend 0.738 g Glucose. Für die Bestimmung nach Bertrand dienten je 5 ccm; gefunden 0.696 g Glucose, das ist 94% der polarimetrisch ermittelten Menge.

Während bei diesen Lösungen aus Zwischenprodukten die beiden Bestimmungsweisen anfangs große Differenzen ergeben, findet man schon nach zwei Stunden Aktivität und reduzierende Wirkung fast übereinstimmend, also annähernd reiner Glucose entsprechend.

Daraus folgt, daß höherer Zucker, wahrscheinlich Cellobiose, auch bei fortgeschrittener Hydrolyse der Baumwolle, mit Salzsäure auftritt.

312. Johannes Scheiber und Hans Reckleben: Über Umsetzungen mit Succinyl-glycylchlorid und Hippurylchlorid.
[Mitteil. a. d. Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juli 1913.)

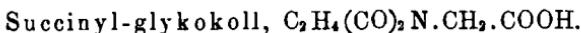
Im Anschluß an früher¹⁾ mitgeteilte Versuche mit Phthalyl-glycylchlorid sei heute über ähnliche Umsetzungen mit Succinyl-glycylchlorid und Hippurylchlorid berichtet, bei deren Bearbeitung Hr. cand. Schnabel Anteil gehabt hat.

A. Versuche mit Succinyl-glycylchlorid.

1. Darstellung des Chlorids. Zwecks Gewinnung des zur Chloridbereitung notwendigen Succinyl-glykokolls wurden fein gepulverte molekulare Mengen trocknen Bernsteinsäure-anhydrids und Glykokolls in einem evakuierten Kolben etwa 2 Stunden lang

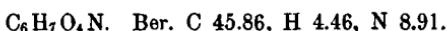
¹⁾ J. Scheiber, B. 42, 1441 [1909]; 46, 1100 [1913].

auf 170—180° erhitzt. Unter diesen Bedingungen erfolgte glatte Kondensation, während beim Arbeiten unter gewöhnlichem Druck weitgehende Zersetzung stattfand. Die beim Erkalten erstarrende Reaktionsmasse wurde mit heißem Äthylenbromid extrahiert. Beim Abkühlen der filtrierten Auszüge resultierten weiße Krystallisationen, die zwecks Entfernung von Krystall-Äthylenbromid geschmolzen und bei 140° längere Zeit im Vakuum belassen wurden. Die weitere Reinigung erfolgte aus Essigester und lieferte zu etwa 70% der Theorie weißes, bei 113° schmelzendes

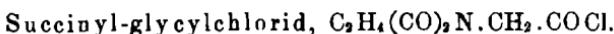


Dieses löste sich in fast allen Lösungsmitteln, ausgenommen Äther, leicht auf:

0.1967 g Sbst. neutralisierten 12.5 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, ber. 12.53 ccm¹⁾. — 0.1550 g Sbst.: 0.2604 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 743 mm).



Gef. » 45.82, » 4.70, » 9.00.

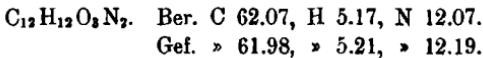


Succinyl-glykokoll und Phosphorpentachlorid wurden in molekularen Mengen unter Eiskühlung gemischt. Die Reaktion wurde auf dem Wasserbad beendet, dann das POCl₅ abdestilliert und der erstarrende Rückstand aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Weiße Nadeln, Schmp. 76°.

0.2129 g Sbst. benötigten zur Bindung des Cl: 12.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.
C₆H₆O₃N Cl. Ber. Cl 20.23. Gef. Cl 20.01.

Mit Anilin setzte sich das Chlorid glatt um zu Succinyl-glycylanilid, C₂H₄(CO)₂N.CH₂.CO.NH.C₆H₅; weiße Nadeln aus Alkohol, Schmp. 151°.

0.1712 g Sbst.: 0.3891 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1692 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 762 mm).



Mit Benzol und Al₂Cl₆ entstand Succinylamino-acetophenon, C₂H₄(CO)₂N.CH₂.CO.C₆H₅, das beim Zersetzen der Reaktionsmasse mit Wasser und Abblasen des Benzols als bald erstarrendes Öl resultierte. Aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle weiße Nadeln, Schmp. 143—144°.

0.1891 g Sbst.: 0.4608 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 9.7 ccm N (15°, 746 mm).

¹⁾ Dieser Verbrauch blieb auch beim mehrtägigen Stehen mit überschüssiger alkoholischer Lauge unverändert.

$C_{12}H_{11}O_3N$. Ber. C 66.36, H 5.06, N 6.45.

Gef. » 66.46, » 5.23, » 6.52.

Mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung wurde ein bei 201° schmelzendes Phenylhydrazon erhalten, das aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisierte.

0.1694 g Sbst.: 20.5 ccm N (18° , 756 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 13.68. Gef. N 13.83.

2. Succinyl-glycylchlorid und Natrium-Malonester.

Die Kondensation wurde in siedendem Äther vorgenommen und lieferte vorwiegend Bis-[succinyl-glycyl]-malonester; der *C*-Succinyl-glycylmalonester wurde nur in geringer Menge erhalten. Ein *O*-Derivat war nicht entstanden.

a) Bis-[succinyl-glycyl]-malonester,
 $[C_8H_4(CO)_2N.CH_2.CO]_2C(COO C_2H_5)_2$,

stand sich nur zum geringen Teil im ätherischen Filtrat der Reaktionsmasse; die Hauptmenge ließ sich aus dem ätherunlöslichen Anteil durch Essigester extrahieren. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und durch Petroläther in weißen Blättchen vom Schmp. 107° abgeschieden. Die Substanz gab mit Eisenchlorid keine Rotfärbung und löste sich nur unter Zersetzung in Alkalien.

0.1609 g Sbst.: 0.3056 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.2258 g Sbst.: 12.7 ccm N (13° , 748 mm).

$C_{19}H_{22}O_{16}N_2$. Ber. C 52.05, H 5.02, N 6.39.
Gef. » 51.80, » 5.11, » 6.51.

Durch Phenylhydrazin wurde der eine Succinyl-glycyl-Rest in Form von Succinylglycyl-phenylhydrazid (s. u.) abgespalten. Gleichzeitig entstand

Succinyl-glycyl-malonester-pyrazolon,
 $C_2H_4(CO)_2N.CH_2.C—CH(COO C_2H_5).CO$
N——————— N.C₆H₅.

Die Umsetzung erfolgte in 50-prozentiger Essigsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin in der Kälte. Nach 24 Stunden hatte sich ein Gemisch der beiden genannten Stoffe abgeschieden, dem nach dem Absaugen das Pyrazolon durch verdünnte Natronlauge entzogen wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel es wieder aus und erschien aus Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmp. 157° . Mit Eisenchlorid gab es blutrote Färbung.

0.1534 g Sbst.: 0.3337 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 17.3 ccm N (17° , 754 mm).

$C_{17}H_{17}O_5N_3$. Ber. C 59.47, H 4.95, N 12.24.
Gef. » 59.33, » 5.15, » 12.32.

Das bei der Behandlung mit Natronlauge zurückbleibende Succinyl-glycyl-phenylhydrazid, $C_2H_4(CO)_2N.CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5$, krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 213° . Es gab die

Bülow'sche Reaktion und war mit einem aus Succinylglycylchlorid und Phenylhydrazin gewonnenen Präparat identisch.

0.1279 g Sbst.: 18.8 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 17.00. Gef. N 17.16.

β) *C*-[Succinyl-glycyl]-malonester,
 $C_2H_4(CO)_2N.CH_2.CO.CH(COO C_2H_5)_2$.

Die *C*-Verbindung fand sich in sehr geringer Menge als Natriumsalz im äther-unlöslichen Teil und wurde nach Extraktion der Di-Verbindung (s. o.) durch Lösen des Salzes in Wasser und Zusatz von Säure als gelbes Öl erhalten, das erst nach 14 Tagen erstarnte. Die weitere Reinigung geschah durch Verreiben mit Äther und Lösen in heißem Alkohol. Auf diese Weise wurden weiße, bei 55° schmelzende Nadeln erhalten. Eisenchloridreaktion positiv. Mit Phenylhydrazin entstand das oben erwähnte Pyrazolon.

0.1472 g Sbst.: 6.1 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{13}H_{17}O_7N$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.74.

3. Succinyl-glycylchlorid und Natrium-Aacetessigester.

Die Komponenten reagierten in absolutem Äther bei Zimmertemperatur sehr schnell mit einander. Das Reaktionsprodukt erwies sich als wasserlöslich. Beim Ansäuern fiel ein Öl, das nach dem Trocknen allmählich erstarnte und als *C*-[Succinyl-glycyl]-acetessigester, $C_2H_4(CO)_2N.CH_2.CO.CH(CO.CH_3).COOC_2H_5$, erkannt wurde. Aus Chlorform-Petroläther wurde die Substanz in weißen, bei 102° schmelzenden Nadelchen erhalten. Unzersetzt löslich in Natronlauge; Eisenchloridreaktion positiv. Die Ausbeute ließ sehr zu wünschen.

0.1796 g Sbst.: 0.3524 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 8.2 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{13}H_{15}O_6N$. Ber. C 53.53, H 5.57, N 5.20.

Gef. » 53.51, » 5.84, » 5.42.

Mit Phenylhydrazin entstand in Eisessiglösung in schlechter Ausbeute eine bei ca. 90° schmelzende Verbindung, die anscheinend ein Phenylhydrazon darstellt. Bülow'sche und Eisenchlorid-Probe negativ.

4. Succinyl-glycylchlorid und Natrium-Acetylaceton.

Die Kondensation in absolutem Äther führte zu zwei Produkten: *C*-Derivat und Di-Derivat. Ersteres entstand in der Wärme, letzteres in der Kälte.

α) *C*-[Succinyl-glycyl]-acetylaceton, $C_2H_4(CO)_2N.CH_2.CO.CH(COCH_3)_2$, fand sich als Natriumsalz vor und wurde aus dem wässrigen Auszug der Reaktionsmasse durch Salzsäure als bald erstarrendes Öl gefällt. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, Nadeln,

Schmp. 122°. Eisenchloridreaktion positiv; in Alkalien unzersetzt löslich. Mit Phenylhydrazin konnte ein greifbares Produkt nicht erhalten werden.

0.1556 g Sbst.; 0.3130 g CO₂. 0.0772 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 8.1 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₁H₁₃O₅N. Ber. C 55.23, H 5.43, N 5.85.

Gef. » 54.86, » 5.51, » 6.03.

β) Bis-[succinyl-glycyl]-acetylacetone,
C₉H₁₄(CO)₂N.CH₂.CO.C(O.CH₂):C[O.CO.CH₂.N(CO)₂C₂H₄].CH₃, befand sich zum Teil im ätherischen Auszug, zum Teil als wasserunlöslicher Rückstand. Wurde aus Chloroform und Petroläther umkristallisiert und in Nadeln vom Schmp. 150° erhalten. Natronlauge löste unter Zersetzung. Keine Eisenchloridreaktion.

0.1708 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.0935 g Sbst.: 6.3 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₇H₁₈O₈N₂. Ber. C 53.97, H 4.76, N 7.41.

Gef. » 53.86, » 4.88, » 7.65.

5. Succinyl-glycylchlorid und Natrium-cyanessigester.

Hierbei resultierte ausschließlich das C-Derivat. Die Reaktion mußte unter Eiskühlung vorgenommen werden und war nach 3 Stunden beendet. Die Reaktionsmasse wurde mit wenig Wasser durchgeschüttelt, die ätherische Schicht abgetrennt und der wäßrige Anteil mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel [Succinyl-glycyl]-cyanessigsäureester, C₉H₁₄(CO)₂N.CH₂.CO.CH(CN).COOC₂H₅, aus. Eine weitere Menge wurde beim freiwilligen Eindunsten des wäßrigen Filtrats erhalten. Aus dem Ätherauszug wurde kein weiteres Produkt gewonnen. Die neue Substanz wurde aus Alkohol-Ligroin-Gemisch in Form weißer, bei 73° schmelzender Nadeln erhalten. Löslich in Wasser; Eisenchloridreaktion positiv; ziemlich stark sauer.

0.2078 g Sbst.: 0.3977 g CO₂, 0.0944 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 13.9 ccm N (23°, 756 mm).

C₁₁H₁₃O₅N₂. Ber. C 52.38, H 4.76, N 11.11.

Gef. » 52.19, » 5.04, » 11.30.

Mit Phenylhydrazin entstand ein salzartiges Produkt.

B. Versuche mit Hippurylchlorid.

1. Hippurylchlorid und Natrium-Malonester.

Das nach E. Fischer¹⁾ dargestellte Chlorid wurde in fester Form zur Suspension des Natrium-Malonesters in Äther gegeben. Es trat

¹⁾ B. 38, 612 [1905].

fast momentane Reaktion ein. Nach 24 Stunden wurde mit Wasser durchgeschüttelt, die wäßrige Lösung abgetrennt und angesäuert. Hierbei schied sich ein Gemisch zweier Verbindungen ab, das durch fraktionierte Krystallisation getrennt wurde. Zu diesem Zweck wurde in heißem Alkohol gelöst und langsam erkalten gelassen. Das ausfallende Produkt wurde noch zweimal so behandelt und schmolz dann scharf bei 116°. Es erwies sich als ein Derivat des *N*-Dibenzoyl-diketo-piperazins (s. u.). Die alkoholischen Mutterlaugen wurden vereinigt, mit Wasser gefällt und dabei die ersten Anteile verworfen. Mehrfache Wiederholung des Verfahrens lieferte schließlich ein konstant bei 85° schmelzendes Produkt. Dieses repräsentierte *C*-Hippuryl-malonester, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.CH(COOC_2H_5)_2$ ¹⁾; Ausbeute relativ gut, Eisenchloridreaktion positiv, löslich in Alkalien.

0.1681 g Sbst.: 0.3672 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 0.3205 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1228 g Sbst.: 5.3 ccm N (27°, 754 mm).

$C_{16}H_{19}O_6N$. Ber. C 59.81, H 5.92, N 4.36.
Gef. » 59.58, 59.87, » 5.82, 5.92, » 4.70.

Mit Phenylhydrazin entstand in glatter Reaktion Hippuryl-malonsäureester-pyrazolon, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.C.CH(COOC_2H_5).CO$, das



sich in Alkalicarbonat löste und aus verdünntem Alkohol in Form bei 122—123° schmelzender Krystalle erhalten wurde. Eisenchloridreaktion positiv.

0.1678 g Sbst.: 0.4038 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{20}H_{19}O_4N_3$. Ber. C 65.75, H 5.21, N 11.50.
Gef. » 65.63, » 5.24, » 11.65.

Während sich das Produkt in verdünnter Natronlauge löste, schied es mit konzentrierter Lauge ein prächtig krystallisierendes Natriumsalz ab, aus dem Säuren das Pyrazolon regenerierten.

0.1377 g Sbst.: 0.3130 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 0.0916 g Na₂SO₄.

$C_{20}H_{18}O_4N_3Na$. Ber. C 62.01, H 4.65, Na 5.94.
Gef. » 61.99, » 4.72, » 5.96.

¹⁾ Durch eine Bemerkung des Hrn. S. Gabriel, B. 46, 1323 Anm. 1 [1913], wurden wir darauf aufmerksam gemacht, daß Reginald Platts (Diss. Bonn 1910) im Anschütz'schen Laboratorium den gleichen Stoff dargestellt hat. Platts erhielt ihn als eine unscharf schmelzende Verbindung, die bereits bei 72° zu sintern begann, bei 74° flüssig wurde, aber erst bei 86° einen klaren Schmelzfluß lieferte. Offenbar hat Platts ein Gemisch des bei 85° schmelzenden Hippuryl-malonesters mit dem Produkt vom Schmp. 116° in Händen gehabt. Das letztere erwähnt er in seiner Beschreibung nicht.

N-Dibenzoyl-diketopiperazin.

Die vorerwähnte Substanz vom Schmp. 116° stellte kein Kondensationsprodukt des Hippurylchlorids mit Natrium-malonester dar. Sie verdankte ihre Entstehung vielmehr einer Selbstkondensation des Chlorids. Mit Eisenchlorid gab die Verbindung blauviolette Färbung und löste sich in Natriumcarbonat auf. Beim Ansäuern fiel eine bei 137° schmelzende Substanz aus, die ebenfalls blauviolette Eisenchloridreaktion gab, sich in Alkalien löste und aus Benzol umkristallisiert werden konnte. Aus Alkohol hingegen erschien sie nicht wieder, dagegen die Verbindung vom Schmp. 116°. Diese endlich konnte, außer durch Lösen in Soda und Fällen dieser Lösung mit Säure, auch durch längeres Erhitzen auf 100° in das bei 137° schmelzende Produkt übergeführt werden.

Die Analysen zeigten, daß sich beide Stoffe um $\frac{1}{2}$ H₂O unterscheiden:

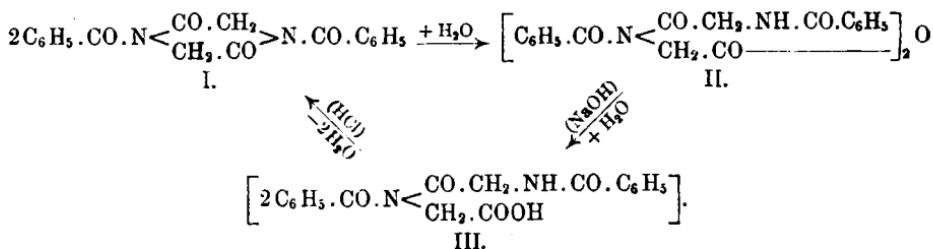
Substanz, Schmp. 137°: 0.1327 g Sbst.: 0.3262 g CO₂, 0.0533 g H₂O. — 0.1934 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1228 g Sbst.: 9.6 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 67.08, H 4.35, N 8.69.
Gef. » 67.04, 66.84, » 4.46, 4.52, » 8.78.

Substanz, Schmp. 116°: 0.2691 g Sbst.: 0.6432 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.4844 g Sbst.: Wasserverlust bei 100° 0.0138 g.

C₁₈H₁₄O₄N₂ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 65.25, H 4.53, H₂O 2.72.
Gef. » 65.19, » 4.53, » 2.84.

Die nächstliegende Annahme, das Wasser sei Krystallwasser, ist nicht zulässig, da sonst beim Ansäuern der wäßrigen Alkalicarbonat-Lösung des bei 116° schmelzenden Stoffs dieser selbst und nicht die bei 137° schmelzende wasserfreie Substanz erscheinen sollte. Wahrscheinlicher ist die durch das folgende Schema wiederzugebende Deutung, derzu folge 2 Mol. Piperazin (I) vom Schmp. 137° durch Aufnahme von 1 H₂O zu einer Substanz II verbunden werden, die das bei 116° schmelzende Produkt repräsentieren würde. Beim Lösen in Alkalien geht dann II in die nur in Salzform beständige Substanz III über, aus der beim Ansäuern ihrer Salzlösungen sofort I infolge Wasserabspaltung gebildet wird:



2. Hippurylchlorid und Natrium-Acetylaceton.

Die Reaktion verlief nur zum geringsten Teil unter Kondensation der Komponenten, indem bei weitem die größte Menge des Chlorids in das eben beschriebene Piperazin bezw. dessen Derivat überging. Aus der Reaktionsmasse ließ sich außer diesen Produkten nur wenig *O*-Hippuryl-acetylaceton, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.O.C(CH_3):CH.CO.CH_3$, isolieren. Aus Chloroform Blättchen vom Schmp. 109°. Keine Eisenchloridreaktion. In Natronlauge nur unter Zersetzung löslich.

0.1270 g Sbst.: 6.1 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{14}H_{15}O_4N$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.46.

3. Hippurylchlorid und Natrium-Cyan-essigester.

Die Reaktion ging bei Zimmertemperatur leicht vonstatten und war nach etwa einer Stunde beendet. Man saugte ab, löste in Wasser und fällte mit Salzsäure. Das sich abscheidende Produkt war Hippuryl-cyan-essigester, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.CH(CN).COOC_2H_5$. Beim Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther wurde er in weißen Nadeln vom Schmp. 139° erhalten. Starke Eisenchloridfärbung. Unzersetzt löslich in Natronlauge.

0.1249 g Sbst.: 0.2795 g CO_2 , 0.0581 g H_2O . — 0.1412 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{14}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.
Gef. » 61.03, » 5.16, » 10.46.

Mit Phenylhydrazin in kalter Eisessig-Lösung bildete sich ein bei ca. 107° schmelzendes Additionsprodukt, das Fehlingsche Lösung sofort reduzierte und mit Alkalien wie Säuren den Ester regenerierte. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt trat Wiedererstarren ein. Der neue Schmelzpunkt lag dann bei ca. 170°. Ursache dieser Erscheinung war Entstehung von Hippuryl-phenylhydrazid, das auch beim Umsetzen des Esters mit Phenylhydrazin in der Wärme erhalten wurde. Es schmolz rein bei 184°¹⁾ und war mit einem nach E. Fischer und Passmore²⁾ aus Hippursäure und Phenylhydrazin dargestellten Präparat identisch.

Im Phthalyl-glycyl-³⁾, Succinyl-glycyl- und Hippuryl-cyanessigester lag eine Reihe von Produkten vor, an denen man die Enolisierungstendenz der vom Phthalyl-, Succinyl- und Benzoylglykokoll sich ableitenden Amino-acyle bestimmten konnte.

Die Untersuchung wurde so ausgeführt, daß ungefähr äquimolekulare Mengen der genannten Cyanessigester-Derivate unter genau gleichen Bedin-

¹⁾ Curtius, J. pr. [2] 52, 248 [1893] gab als Schmp. 182.5° an.

²⁾ B. 22, 2734 [1889].

³⁾ J. Scheiber, B. 46, 1104 [1913]; E. Pfaehler, B. 46, 1704 [1913].

gungen nach der Methode von K. H. Meyer¹⁾ auf ihren Enolgehalt untersucht wurden. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Succinyllderivat: 0.3788 g Sbst.: 0.90 ccm $\text{Na}_{10}\text{-Thiosulfat}$ entsprechend 1.89 % Enol.

Phthalyllderivat: 0.3768 g Sbst.: 1.02 ccm $\text{Na}_{10}\text{-Thiosulfat}$ entsprechend 2.77 % Euol.

Hippurylderivat: 0.3834 g Sbst.: 2.91 ccm $\text{Na}_{10}\text{-Thiosulfat}$ entsprechend 6.79 % Enol.

Der Succinyl-glycyl-Rest bewirkt also die schwächste, Benzoyl-glycyl die stärkste Enolisierung. Die Stärke der zugehörigen Säuren wurde durch deren Verhalten gegen Jodid-Jodat-Gemisch²⁾ bestimmt. Dabei zeigte sich, daß Benzoyl-glykokoll die schwächste, Succinyl-glykokoll die stärkste der drei Säuren darstellte³⁾. Die für die Enolisationstendenz der substituierten Aminoacyle aufzustellende Regel scheint also der für andre Acyle geltenden⁴⁾ analog zu sein: das Acyl der schwächeren Säure bedingt die größere Enolisation.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

— — — — —

**313 Hermann Leuchs und Johannes Wutke:
Über Versuche zur Darstellung optisch-aktiver Spirane und
über asymmetrische Umlagerung. (Über Spirane. III.)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juli 1913.)

Die Darstellung des Bis- α -hydrindon- β,β -spirans, das zu unseren Versuchen als Ausgangsmaterial diente, wurde zuerst wie früher⁵⁾ durch Salzsäureabspaltung aus Dibenzylmalonylchlorid mit Aluminiumchlorid als Katalysator ausgeführt. Die größte Ausbeute erhält man dabei, wenn man 1—2 % des letzteren zusetzt; jedoch übersteigt sie kaum 30 % der Theorie.

Wir haben deshalb auch die Nebenprodukte der Umsetzung untersucht und zwei davon, die in reichlicher Menge entstehen, näher gekennzeichnet.

Das eine ist ein krystallisierter, bei 65° schmelzender Körper, der Chlor enthält und dem die Formel $C_{16}H_{13}Cl$ zukommt. Er ist

¹⁾ B. 44, 2718 [1911]. ²⁾ Vergl. J. Scheiber, B. 45, 2401 [1912].

³⁾ Die Versuchsdetails finden sich in der demnächst erscheinenden Dissertation Schnabel.

⁴⁾ Acetyl wirkt stärker als Benzoyl, dabei ist Essigsäure ($k = 0.0018$) schwächer als Benzoesäure ($k = 0.0060$).

⁵⁾ B. 45, 194 [1912].