

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

Succinylderivat: 0.3788 g Sbst.: 0.90 ccm η'_{10} -Thiosulfat entsprechend 1.89 % Enol.

Phthalylderivat: 0.3768 g Sbst.: 1.02 ccm η'_{10} -Thiosulfat entsprechend 2.77 % Enol.

Hippuryderivat: 0.3834 g Sbst.: 2.91 ccm η'_{10} -Thiosulfat entsprechend 6.79 % Enol.

Der Succinyl-glycyl-Rest bewirkt also die schwächste, Benzoyl-glycyl die stärkste Enolisation. 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 kristallisierter, 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 ($k = 0.0060$).

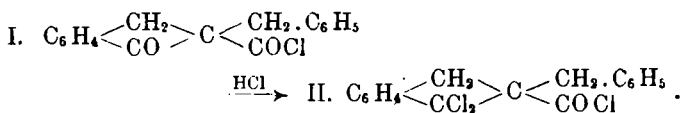
⁵⁾ B. 45, 194 [1912].

demnach mit dem vor kurzem¹⁾ beschriebenen β -Benzyl- α -chlorinden identisch.

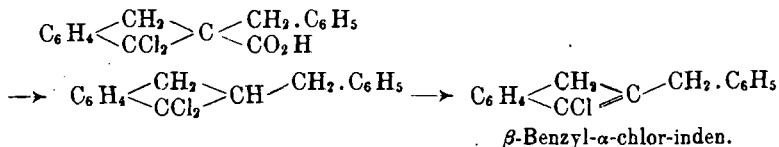
Das andre ist ein gelbes Öl, das als solches nicht ganz rein erhalten, aber durch sein krystallisiertes Phenylhydrazon als das β -Benzyl-hydrindon²⁾ erwiesen werden konnte.

Die Menge des Körpers $C_{16}H_{13}Cl$ betrug 19 % der Theorie, die fehlenden 50 % scheinen zum großen Teil auf die Bildung des Ketons zu kommen, von dem jedoch nur etwa 10 % als solches isoliert werden konnten, weil es offenbar leicht, besonders unter den Bedingungen der Umsetzung in harzige Kondensationsprodukte verwandelt wird.

Wahrscheinlich erfolgt die Bildung der beiden Stoffe derart, daß das einfache Salzsäureabspaltungs-Produkt des Dibenzyl-malonylchlorids bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und bei der hohen Temperatur mit Salzsäure reagiert und ein Ketochlorid liefert:



Das dabei entstehende Wasser wird die Gruppe $\cdot\text{COCl}$ des Ketochlorids verseifen, die dann sofort als Kohlendioxyd abgespalten wird, worauf Chlorwasserstoffabgabe folgt:



Das Wasser kann natürlich auch das Keton I verseifen, wobei in ähnlicher Weise Benzylhydrindon entstehen muß, oder dies mit Dibenzyl-malonylchlorid tun und es so in Dibenzylessigsäurechlorid überführen, das gleichfalls Benzyl-hydrindon liefert.

Es ist schon in einer früheren Mitteilung²⁾ darauf hingewiesen worden, daß die Katalyse des Dibenzyl-malonylchlorids auch durch die bei Verwendung einer zur Chlorierung der Dibenzyl-malonsäure ungenügenden Menge Phosphorpentachlorid entstehenden phosphorhaltigen Substanzen bewirkt werden kann, die vielleicht Metaphosphorsäure oder gemischte Anhydride aus dieser und Dibenzyl-malonsäure sind.

Sie sind auch vielleicht die Ursache, daß man in jedem Falle bei der Darstellung und Destillation des Säurechlorids etwas Spiran

¹⁾ B. 46, 2211, 2212 [1913].

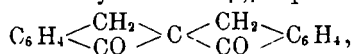
²⁾ B. 46, 2203 [1913].

erhält, während das ganz reine Chlorid bei der gleich hohen Temperatur offenbar ganz beständig ist.

Diese zweite Darstellung, die etwas bessere Ausbeuten liefert als die erste, eignet sich jedoch nicht, da die Umsetzung überaus heftig ist.

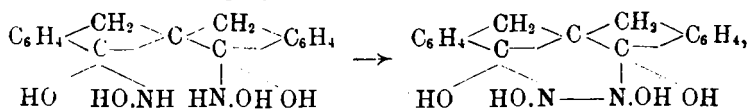
Eine wichtige Verbesserung erzielten wir aber durch die Verwendung des Eisenchlorids statt des Aluminiumchlorids als Katalysator. Die Ausbeute an Spiran wurde dadurch auf 48—55 % der Theorie gesteigert.

Die Formel des Bis-hydrindon- β,β -spirans,



geht ziemlich eindeutig aus der Synthese hervor. Sie ist außerdem durch die verschiedensten Umsetzungen gestützt worden.

Das Spiran ist nach ihr ein β -Diketon: mit Phenylhydrazin wurde aus ihm ein Di-phenylhydrazon erhalten. Mit Hydroxylamin entstand hingegen ein Monoxim. Es wurde nun gefunden, daß unter den gleichen Bedingungen auch zwei Moleküle Hydroxylamin zur Reaktion gelangen. Das reichlich entstehende Produkt hat jedoch nicht die normale Zusammensetzung; denn es scheint ein Dioxim-dihydrat zu sein, aus dem überschüssiges Hydroxylamin zwei Wasserstoffatome weg oxydiert¹⁾ hat, vielleicht in folgender Weise:



die gut erklären würde, daß keine Wasserabspaltung erfolgt.

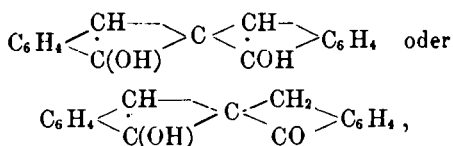
Dioxime von β -Diketonen sind nur wenige bekannt, da im allgemeinen das Monoxim unter Isoxazolbildung mit der zweiten Ketongruppe reagiert, falls dieser Wasserstoff benachbart ist. Ein β -Dioxim ist beim Tetramethyl-cyclobutandion-1.3²⁾ beschrieben, dessen genaue Formel allerdings nicht sichergestellt scheint, da nur sein Stickstoffgehalt bestimmt worden ist.

Das Monoxim (Schmp. 215°) ist übrigens entgegen einer früher geäußerten Vermutung wirklich ein solches und nicht das damit isomere Amid, das daraus durch Beckmannsche Umlagerung entstehen kann. Denn es gelang, das Monoxim mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in ätherischer Suspension in ein solches Amid umzuwandeln, das ein α -Hydrindon-dihydro-carbostyryl- β,γ -spiran oder -isocarbostyryl-spiran sein kann.

¹⁾ Vergl. H. Leuchs und G. Theodorescu, B. 43, 1247 [1910].

²⁾ E. Wedekind und W. Weißwange, B. 39, 1641 [1906].

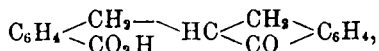
Eine Tautomerie des Bis-hydrindon-spirans im Sinne folgender Formel:



erscheint ausgeschlossen, da das Spiran zwar ein unbeständiges Dibromid bildet, dieses jedoch auch bei höherer Temperatur nicht Bromwasserstoff abspaltet. Ebenso wenig findet sich ferner bei dem Monoxim eine Neigung zur Isoxazolbildung, die nach Formel II zu erwarten wäre. Übrigens kennt man eine derartige Brückentautomerie nur bei der 1.4-Stellung von Sechsringen wie Anthracen, nicht bei der 1.3 = 1.4-Stellung von Fünfringen.

Die β -Stellung der Carbonylgruppen des Spirans mit dazwischen befindlichem quartärem Kohlenstoff gibt Anlaß dazu, daß an dieser Stelle, ähnlich wie bei anderen ringförmigen Diketonen, z. B. dem Tetrabenzyl-cyclobutandion-1.3 und analogen Stoffen, durch die berechnete Menge Alkali leicht und glatt eine Aufspaltung bewirkt wird, die zu dem Salz einer Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ führt.

Diese muß folgende Konstitution besitzen:



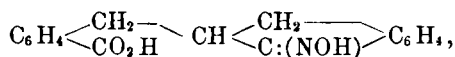
während die zweite weniger wahrscheinliche Art der Ringöffnung eine β -Ketosäure $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO}_2\text{C} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, liefern müßte. Die erhaltene Substanz zeigt tatsächlich nicht das Verhalten einer solchen, da sie beim Erhitzen nicht Kohlendioxyd verliert, vielmehr unter Wasserabspaltung Spiran zurückbildet¹⁾.

Diese ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit des Carboxyls bekundet sich auch bei der Behandlung der Säure mit essigsauerm Semicarbazid in kalter alkoholischer Lösung, wobei sich statt des Semicarbazons ziemlich schnell quantitativ das in Alkali unlösliche gemischte Hydrazid der Carbaminsäure und der Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ von folgender Formel bildet: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CON}_2\text{H}_2 \quad \text{CO} \quad \text{NH}_2 \quad \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$.

Durch Erhitzen mit Eisessig und Semicarbazid wird daraus die freie Säure zurückgewonnen, so daß das Carbonyl auch dann nicht reagiert.

¹⁾ B. 45, 191 [1912].

Der Nachweis der Ketogruppe gelingt hingegen mit Hydroxylamin, das leicht eine Oximsäure,

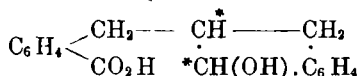


liefert.

Die isomere Hydroxamsäure liegt nach der Art der Darstellung wie nach dem Verhalten der Substanz gegen Eisenchlorid nicht vor.

Die Entstehung dieser Oximsäure ist ein weiterer Grund gegen die Formel der β -Ketosäure, da diese mit Hydroxylamin ein isoxazol-artiges Anhydrid geben müßte.

Die Ketosäure kann ferner als Salz leicht mit Natriumamalgam reduziert werden. Es werden dabei zwei Wasserstoffatome aufgenommen und es bildet sich ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom, so daß die erhaltene Oxysäure,



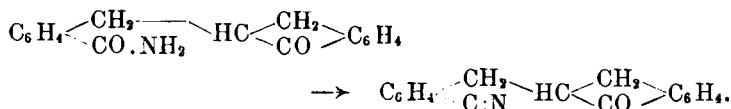
ein Gemisch zweier Racemformen darstellt. Die Oxysäure zeigt keine Neigung zur Bildung eines Anhydrids, das ein α -Lacton sein würde.

Die Ketosäure kann mit Phosphorpentachlorid leicht in das Säurechlorid verwandelt werden. Dieses spaltet schon gegen 60° Salzsäure ab und gibt mit guter Ausbeute das Bishydrindonspiran zurück, ein Übergang, der bei der Säure erst bei viel höherer Temperatur (170°) stattfindet.

Das Säurechlorid wurde zunächst zur Entscheidung der Frage benützt, in welcher Weise alkoholisches Ammoniak auf das Spiran einwirkt.

Dieses hatte bei 105—130° zwei Stoffe als Haupt- und Nebenprodukt geliefert, den einen von der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$, den andren $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, welch letzterer durch kalte konzentrierte Salzsäure in den ersteren übergeführt werden kann.

Wenn die Wirkung des Ammoniaks analog der des Alkalis war, so mußte der Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ das Amid der Ketosäure sein und für den genetisch damit verknüpften Stoff $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$ wurde die Formel des zugehörigen Nitrils wahrscheinlich:



In der Tat entsteht nun aus dem Chlorid der Ketosäure mit trockenem Ammoniak ein mit dem Körper $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ identisches Amid, so daß die Formel jenes Körpers bewiesen erscheint.

Es ist allerdings auffallend, daß das Amid durch konzentrierte Salzsäure in der Kälte nicht verseift wird, sondern in ein Anhydrid verwandelt wird, das kaum etwas anderes sein kann als das Nitril. Dieses kann übrigens mit 70-prozentiger Schwefelsäure bei 170° verseift werden; es wird dabei allerdings nicht die Säure selbst, sondern ihr spiranartiges Anhydrid erhalten.

Der leichte Übergang des Ketosäurechlorids in das Bishydrindonspiran eröffnete die Möglichkeit, diese molekülasymmetrische Verbindung in optisch-aktiver Form darzustellen.

Denn die Säure enthält im Gegensatz zum Spiran ein wirkliches asymmetrisches Kohlenstoffatom, und es war deshalb ohne weiteres zu erwarten, daß sie in optisch-aktiver Form zu gewinnen sein müßte. Dies gelingt durch die Krystallisation ihres Brucinsalzes aus Aceton. Es zeigte sich dabei jedoch die auffällige Erscheinung, daß sich sofort gegen 90% der ganzen Salzmenge einheitlich abschieden, und daß die darin gebundene Säure ebenso wie die aus dem Rest des Salzes die gleiche starke Rechtsdrehung aufwies. Unter den äußerst milden Bedingungen der Spaltung — Acetonlösung und Temperatur von 0—20° — wurden also die 100% *d,l*-Säure in 100% *d*-Säure verwandelt.

Ähnliche Fälle sind schon einige Male beobachtet worden; so von Pope und Peachey¹⁾ beim Methyl-äthyl-propyl-zinn-*d*-campher-sulfonat und -bromcamphersulfonat, von W. H. Mills und A. M. Bain²⁾ beim Oxim der 4-Cyclohexanon-carbonsäure, von A. Werner³⁾ beim Trioxalo-chromiat $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3$.

Als Erklärung wurde gewöhnlich angeführt eine besonders leicht erfolgende Autoracemisation der Alkaloid- (oder Säuresalze) der betreffenden Stoffe in der wäßrigen Lösung, vor allem unter der Wirkung der Hitze, die bei der Isolierung zur Anwendung kam.

Wir möchten uns im vorliegenden Fall nicht mit dieser Deutung begnügen, da sich bestimmtere Vorstellungen machen lassen.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom der Ketosäure trägt nämlich Wasserstoff und ist mit der Ketogruppe verbunden; es ist also die Möglichkeit zur Enolisierung gegeben; auf diesem Wege würde sich eine Autoracemisation leicht erklären lassen. Aber eine solche kann aus theoretischen Gründen nicht eintreten.

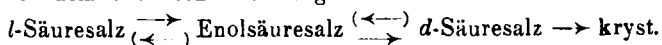
Da das Salz der *d*-Säure auskrystallisiert, kann nur das in Lösung bleibende Salz der *l*-Säure enolisiert werden:

kryst. \leftarrow *d*-Säuresalz und *l*-Säuresalz \rightarrow Enolsäuresalz.

¹⁾ P. Ch. S. 16, 42 [1900]. ²⁾ Soc. 97, 1866 [1910].

³⁾ B. 45, 3061 [1912].

Das Enol wird aber weiter nur zu *d*-Säuresalz ketisiert werden, denn in dem chemischen Gleichgewicht:



wird dieses stets durch das Auskrystallisieren des *d*-Salzes zugunsten seiner Entstehung verschoben. Das *d*-Salz kann nie bis zum Gleichgewicht mit dem Enol angereichert werden, denn in diesem Fall würde ein Übergang der *l*-Säure in die *d*-Säure unmöglich sein. Es kann also zu keiner Zeit nach Beginn der Krystallisation ein Gemenge gleicher Teile *d*- und *l*-Salz in der Lösung vorhanden sein.

Es handelt sich also hier nicht um eine Autoracemisation, sondern um eine asymmetrische Umlagerung, da aus der Enolsäure als einer Verbindung ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom ausschließlich die eine optisch-aktive Säure entsteht.

Man könnte diesen Vorgang wohl auch als eine asymmetrische Synthese bezeichnen, die nur im Gegensatz zu den bisher bekannten eine vollständige wäre.

Eine Folgerung dieser Anschauungen ist, daß die optisch-aktive Säure auf dem Weg über das Enol allmählich ihre Aktivität verlieren muß, wie dies auch H. D. Dakin¹⁾ zur Erklärung der leichten Racemisierung von aktiven Hydantoinen angenommen hat. Dies ist in der Tat der Fall.

Die *d*-Ketosäure verliert in Chloroformlösung ihre Aktivität in mehreren Wochen vollständig und sehr viel schneller in neutraler oder alkalischer wäßriger Lösung.

Diese geringe Beständigkeit der aktiven Säure erwies sich als sehr störend für die Versuche, die den eigentlichen Zweck der Arbeit bildeten. Denn es gelang nicht, auf dem Weg über das Säurechlorid zum aktiven Bishydrindonspiran zu gelangen, obwohl die Salzsäureabspaltung unter milden Bedingungen: bei 60° oder mit Hilfe von Chinolin bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde.

Die Ursache des Mißerfolges mag die erwähnte sein; es ist aber natürlich auch möglich, daß die Abspaltung von Salzsäure selbst unter Racemisation verläuft, oder daß die theoretischen Voraussetzungen für die Aktivität des Spiranes nicht zutreffen.

Nebenprodukte der Bis-hydrindon-spiran-Darstellung mit Aluminiumchlorid.

375 g Dibenzyl-malonsäure wurden in der früher²⁾ angegebenen Weise in das Chlorid verwandelt. Dieses verarbeitete man in drei Portionen auf Spiran, das durch Abkühlen und Einengen der Benzollösung des Rohpro-

¹⁾ C. 1910, II, 553; Am. 44, 48; vergl. Soc. 97, 1756 [1910].

²⁾ B. 45, 194 [1912].

duktes gewonnen wurde. Ein kleiner Rest fiel auf Zusatz von Petroläther zur letzten Mutterlauge aus. Das Filtrat dampfte man im Wasserbad ein und destillierte das bleibende dunkle Öl (130 g) im Vakuum. Unter 22 mm Druck gingen 100 g um 220° über. Im Kolben blieben 25 g einer pechartig erstarrenden Masse, die in Benzol aufgenommen, nicht krystallisierte.

Das Destillat stellte ein gelbes Öl dar, das mit 100 ccm absolutem Alkohol, bei -15° behandelt, reichlich Krystalle abschied. Sie wurden abgesaugt und mit 50 ccm Alkohol nachgewaschen.

Man erhielt 53 g eines gegen 60° schmelzenden Stoffes, der für die Analyse aus heißem, absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde.

$C_{16}H_{13}Cl$ (240.5). Ber. C 79.83, H 5.41, Cl 14.76.

Gef. » 80.07, » 5.49, » 14.73.

Nach der Analyse wie nach den Eigenschaften, besonders dem Siede- und Schmelzpunkt (65°), ist der Körper identisch mit dem in einer vorhergehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen β -Benzyl- α -chlor-inden, $C_{16}H_{13}Cl$. Weitere Mengen des gleichen Stoffes wurden aus dem ersten alkoholischen Filtrat nach dem völligen Verdampfen des Mittels so isoliert, daß man den Rückstand einige Male mit wenig Petroläther ausschüttelte und das darin Gelöste in wenig Methylalkohol aufnahm, den man auf -15° abkühlte. Man erhielt so noch eine Krystallisation des Benzyl-chlor-indens und einige weitere (im ganzen 6 g) durch wiederholte ähnliche Behandlung der Rückstand des Methylalkohols und des vom Petroläther nicht gelösten Anteils.

Die Ausbeute betrug demnach 59 g oder 19% der Theorie, während die an Spiran 30% betragen hatte.

Das vom Chlorkörper möglichst befreite Reaktionsprodukt stellte ein gelbes Öl dar, das unter 15 mm Druck fast völlig von 212–217° übergang, jedoch so nicht weiter gereinigt werden konnte. Nach seinen Eigenschaften und dem Siedepunkt stellte es das B. 46, 2211 [1913] beschriebene β -Benzyl-hydrindon dar. Dies konnte durch die Darstellung des sich davon ableitenden Phenylhydrazons vom Schmp. 102° bewiesen werden.

Katalyse des Dibenzyl-malonylchlorids durch Metaphosphorsäure.

11.36 g reine Dibenzyl-malonsäure ($\frac{4}{100}$ Mol.) wurden in 20 ccm trockenem Äther eine Stunde lang zuerst bei 0°, dann bei gewöhnlicher Temperatur mit 12.6 g Phosphorpentachlorid ($\frac{6}{100}$ Mol.) geschüttelt, wobei solches noch ungelöst blieb. Dann wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und der Äther schließlich im Vakuum abdestilliert. Bei Steigerung der Temperatur sublimierte unverändertes

¹⁾ B. 46, 2212' [1913].

Pentachlorid ab. Nachdem nun eine halbe Stunde auf 100—130° erhitzt worden war, trat plötzlich eine so heftige Reaktion ein, daß der Apparat sofort geöffnet werden mußte. Die vorher schwach gelbliche Flüssigkeit nahm dabei die Farbe von Kaliumpermanganat an und wurde dann braun. Nach Beendigung der Salzsäureabspaltung wurde wieder im Vakuum destilliert, wobei das Metallbad schließlich bis auf 320° erhitzt wurde. Das Übergegangene wurde aus heißem Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es wurden durch Abkühlen und Einengen im ganzen 2.5 g farblose Krystalle erhalten, die nach den Eigenschaften, besonders dem Schmelzpunkt, reines Bis-hydrindonspiran darstellten.

Die Ausbeute entspricht 25% der berechneten. Bei einem zweiten Versuch wurde schneller erhitzt; die heftige Reaktion erfolgte dann erst bei 160°. Die Ausbeute an reinem Spiran war 34% der Theorie.

Verbesserte Bis-hydrindon-spiran-Gewinnung mit Eisenchlorid. Durch Verwendung von wasserfreiem Eisenchlorid statt Aluminiumchlorid ließ sich die Ausbeute an Spiran beträchtlich erhöhen.

Wenn man dem Dibenzyl-malonylchlorid bei 90° $\frac{3}{4}$ —1% Ferrichlorid zusetzt, so beginnt eine lebhafte Abspaltung von Salzsäure, die man schließlich durch Steigerung der Temperatur weiterführt, wobei man erst später von der Pumpe Gebrauch macht. Man destilliert schließlich das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck völlig über und isoliert das Spiran in der alten Weise.

Die Ausbeute daran betrug bei verschiedenen Versuchen 48—55% der Theorie. Daneben bildeten sich auch das β -Benzyl- α -chlorinden und das β -Benzyl-hydrindon, deren Mengen jedoch nicht bestimmt wurden.

Verhalten des Bis-hydrindon-spirans gegen Brom.

Bei Zugabe von 0.8 g Brom zu 1.25 g Spiran in 10 Raumteilen Chloroform fiel, ohne daß Bromwasserstoff auftrat, augenblicklich ein Niederschlag schöner Prismen. Ihre Menge war 1.6 statt 2.05 g.

Das Bromid hatte die Farbe des Broms und roch danach. Beim Erhitzen im Capillarrohr gab es nach und nach Brom ab und zeigte ungefähr den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials.

Verhalten des Spirans gegen Hydroxylamin.

Die Reaktion wurde in der früher angegebenen Weise¹⁾ ausgeführt.

Der beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser entstandene Niederschlag hatte das bei 215° schmelzende Monoxim des

¹⁾ B. 45, 197 [1912].

Spirans geliefert. Ein weiteres Produkt haben wir nun aus dem Filtrat isolieren können.

Dieses wurde mit wenig Salzsäure versetzt und einige Male mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mit Natriumsulfat einigermaßen getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbade eingeeengt, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser. Schließlich nochmals klar filtriert. Es schieden sich dann alsbald farblose, sehr feine Nadelchen ab, die nach mehrstündigem Stehen ohne Saugen auf ein gehärtetes Filter gebracht und einige Male mit Chloroform, endlich mit Äther ausgewaschen wurden.

Aus 2 g Spiran wurden 0.7 g erhalten. Die Mutterlauge lieferte nur noch unbedeutende Mengen; hingegen gab der Rückstand in Äther aufgenommen 0.2 g massive Prismen, die nach Schmelzpunkt und Sodalöslichkeit das unten beschriebene Oxim der Säure $C_{17}H_{14}O_3$ zu sein schienen.

Für die Analyse wurden die Nadeln, die kein Chlor enthielten, an der Luft getrocknet. Ihr Gewicht blieb im Vakuum über Schwefelsäure ganz unverändert.

$C_{17}H_{16}O_4N_2$ (312). Ber. C 65.38, H 5.13, N 8.98.
Gef. » 65.86, 65.07, » 5.07, 5.27, » 8.92.

$C_{17}H_{16}O_4N_2$ (314). Ber. C 64.97, H 5.73, N 8.92.
Dioxim-dihydrat.

Eine Wasserbestimmung ließ sich nicht ausführen. Zwar trat bei 105° und besonders bei 130° im Vakuum über Phosphorpentoxid ein beträchtlicher Gewichtsverlust ein (mehr als 22% ohne erreichte Konstanz, während 11.47% für $2H_2O$ berechnet sind); aber Aussehen und Verhalten der getrockneten Substanz deuteten auf tiefer gehende Zersetzung.

Die Substanz $C_{17}H_{16}O_4N_2$ schmilzt im Capillarrohr bei 175° unter Zersetzung.

Sie ist in Äther, Chloroform, heißem Benzol sehr schwer löslich; in Aceton, Essigester etwas leichter, in Alkohol, Eisessig leicht löslich. Sie krystallisiert aus keinem dieser 4 Mittel gut aus.

Sie wird von 5-n. Salzsäure und Kalilauge leicht aufgenommen.

Mit alkoholischem Eisenchlorid gibt sie eine sehr schöne violette Lösung.

Beckmannsche Umlagerung des Monoxims.

1.3 g Oxim wurden mit 30 ccm trockenem Äther übergossen und nach Zugabe von 2.1 g Phosphorpentachlorid (2 Mol.) zwei Tage unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt.

Der krystallinische Niederschlag von Oxim und Chlorid ging dabei allmählich in einen grünlichen, schmierigen über. Schließlich versetzte man mit

Wasser, mischte durch und trennte die ätherische Schicht ab. Den bleibenden Niederschlag schüttelte man mit Chloroform aus.

Die Abdampfrückstände beider Lösungen nahm man in wenig Alkohol auf, aus dem sich langsam gegen 0.2 g krystallinisches Produkt ausschied. Es wurde aus wenig heißem Eisessig umkrystallisiert und in Form langer, farbloser Nadeln erhalten, die chlorfrei waren.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 78° im Vakuum nichts an Gewicht. 0.05845 g Sbst.: 0.1654 g CO₂, 0.0277 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₂N (263). Ber. C 77.56, H 4.94.

Gef. » 77.19, » 5.27.

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Substanz schmilzt gegen 255° unter Zersetzung. Sie ist in Chloroform schwer, in heißem Alkohol und Äther sehr schwer löslich. Mit alkoholischem Eisenchlorid gibt sie keine Farbreaktion.

Symmetrisches Hydrazid der Carbaminsäure und des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindons.

Während das Natriumsalz der Säure C₁₇H₁₄O₃ mit freiem Semicarbazid in wäßriger Lösung bei 100° sich nicht umsetzte, lieferte die in Alkohol gelöste Säure mit essigsaurer Base schon bei 10° ein Derivat.

Die verwendeten Mengen waren: 1.33 g Säure, 1.2 g salzsaures Salz (2 Mol.), 1.4 g Natriumacetat (2 Mol.), 2 g Wasser und 26 ccm absoluter Alkohol. Das abgeschiedene Kochsalz wurde sofort abfiltriert. Nach einigen Stunden hatte sich schon eine reichliche Menge der neuen Substanz abgeschieden, nach 24 Stunden wurde sie abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute war 1.5 g (ber. 1.6 g).

Für die Analyse wurde der Stoff unmittelbar verwendet oder aus 20 Tln. heißem Eisessig umkrystallisiert. Die ausgefallenen Polyeder schmolzen gegen 245° unter Zersetzung. Sie wurden über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

C₁₈H₁₇O₃N (323). Ber. C 66.87, H 5.26, N 13.00.

Gef. » 66.75, » 5.26, » 12.75.

Das Hydrazid ist in den meisten Mitteln so gut wie unlöslich. Sehr wenig wird es von heißem Alkohol und Aceton aufgenommen, etwas mehr von kochendem Wasser, woraus sich kurze Nadeln abscheiden. Es ist in Alkalilauge und verdünnten Säuren nicht löslich.

Beim Erhitzen des Hydrazids mit je 2 Molekülen salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in 30 Tln. 90-prozentiger Essigsäure während zweier Stunden im Wasserbade wurde die ursprüngliche Säure fast völlig wieder zurückgebildet. (Nachweis durch Krystallform, Schmelzpunkt, Misch- und Stickstoffprobe.)

Oxim des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)- α -hydrindons.

Eine Mischung von 1.05 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.), 2 g Natriumacetat (3 Mol.) in 2 g Wasser und 1.33 g Säure in 26 ccm absolutem

Alkohol blieb zwei Tage bei 10° stehen. Dann wurde vom Kochsalz abgesaugt und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Es fiel ein Öl aus, das bald fest wurde. Seine Menge war 1.35 g; die Mutterlauge gab auf Zusatz von wenig Säure noch 0.05 g. Die Substanz wurde aus 15 Tln. 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert; die erhaltenen domatischen Prismen wurden über Schwefelsäure getrocknet:

$C_{17}H_{15}O_3N$ (281). Ber. C 72.59, H 5.34, N 4.98.

Gef. » 72.48, » 5.25, » 4.77.

Das Oxim schmilzt gegen 188° unter Zersetzung. Es ist in Eisessig, Aceton leicht löslich, in Äther ziemlich, Chloroform und Benzol schwer löslich. Von Soda und Alkalilauge wird es leicht aufgenommen; mit Eisenchlorid gibt es keine Farbreaktion.

In ganz gleicher Weise wurde das Oxim erhalten, als die Umsetzung durch dreistündiges Kochen bewirkt wurde.

Reduktion der Ketosäure $C_{17}H_{14}O_3$.

3 g Natriumsalz der Ketosäure wurden in 40 ccm Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit 25 g 2 $\frac{1}{2}$ -prozentigem Natriumamalgam (ber. 19 g) versetzt. Die Mischung wurde stark geschüttelt und von Zeit zu Zeit mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt, bis sich schließlich freier Wasserstoff entwickelte. Man trennte vom Quecksilber und erhielt durch Übersäuern das Reaktionsprodukt als fast farblose amorphe Masse: 2.7 g (ber. 2.8 g).

Es gelang nicht die Substanz zu krystallisieren; sie wurde deshalb mit Wasser sorgfältig halogenfrei gewaschen, dann bei 78° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet:

0.1828 g Sbst.: 0.5095 g CO_2 , 0.0950 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O_2$ (268). Ber. C 76.12, H 5.97.

Gef. » 76.01, » 5.83.

Die Säure ist in organischen Mitteln leicht löslich, nur in Ligroin und Petroläther, wie auch in Wasser ist sie nicht löslich. Sie sintert schon von 80° an, schäumt bei 120° und ist gegen 140° klar geschmolzen. Es liegt in ihr offenbar ein Gemisch der beiden stereoisomeren Racemformen vor. Die Substanz bleibt selbst auf 210° erhitzt im wesentlichen in Soda löslich; so daß keine Lacton- oder Spiranbildung erfolgt.

Chlorid und Amid des β -(Benzyl-*o*-carbonsäure)-hydrindons.

1.33 g Säure ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurde in 5 ccm trockenem Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur mit 1.2 g Phosphorpentachlorid (ber. 1.0 g) geschüttelt, bis dieses in Lösung gegangen war. Dann dampfte man Chloroform und Oxychlorid im Vakuum möglichst ab, wobei das Bad schließlich kurze Zeit auf 35° erhitzt wurde. Den bleibenden schwach grünlichen Sirup nahm man in 30 ccm Äther auf, in den man bei 0° einen starken Strom von Ammoniak einleitete. Es schied sich sofort Salmiak und das entstandene Amid aus.

Man verdampfte den Äther und laugte die feste Masse mit kaltem Wasser aus. Das Ungelöste krystallisierte man aus verdünntem Alkohol um.

Es wurden so 1.1 g massive Prismen erhalten. Die Substanz schmolz bei 124—128° unter Entwicklung von Wasserdampf und etwas Ammoniak. Sie war in Alkohol, Eisessig leicht löslich, ziemlich leicht in Chloroform, Aceton und Benzol. Beim Kochen mit Kali und Alkohol entwickelte sie nur wenig Ammoniak. Mit Natrium geschmolzen und in Alkohol aufgenommen, gab sie eine rubinrote Lösung. In konzentrierter Salzsäure löste sie sich leicht, und nach einigen Minuten schied sich ein Produkt aus, das aus Eisessig in glänzenden Würfeln oder Tafeln vom Schmp. 246—248° krystallisierte, aus verdünnter Eisessiglösung jedoch in Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

Für die Analyse wurde jener Körper aus 10 Raumteilen absolutem Alkohol umgelöst. Es wurden massive vierseitige Tafeln erhalten, die bei 138—140° schmolzen. Die lufttrockne Substanz verlor im Vakuum bei 78° nur $\frac{3}{4}$ % an Gewicht.

0.1073 g Sbst.: 0.3026 g CO₂, 0.0548 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₂N. Ber. C 76.98, H 5.67.

Gef. • 76.91, • 5.67.

Die Substanz ist nach allen Eigenschaften identisch mit dem früher aus Bis-hydrindonspiran und alkoholischem Ammoniak gewonnenen Nebenprodukt der gleichen Formel. Der für dieses angegebene Schmp. 124—128° ist der der krystallwasserhaltigen Form, in die auch die wasserfreie beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol übergeht. Sie scheidet sich in prismatischen Säulen aus.

Die beiläufig gemachte Angabe, daß beim Schmelzpunkt ein Übergang in das Anhydrid C₁₇H₁₃O₂N stattfindet, trifft nicht zu; das Amid bleibt bis 160° im wesentlichen unverändert, und auch bei 200° findet kein glatter Zerfall nach dieser Richtung statt, da etwas Ammoniak entweicht und viel Substanz zurückgewonnen wird.

Verseifung des Nitrils C₁₇H₁₃ON.

0.1 g der Substanz wurde in 2 ccm 70-prozentiger Schwefeläure aufgenommen und die gelbe Lösung zehn Minuten auf 160° erhitzt. Auf Reiben schieden sich dann Krystalle ab, die nach dem Verdünnen mit Wasser abgesaugt und mit Sodalösung ausgewaschen wurden. Ihre Menge war 0.07 g.

Nach der Behandlung mit Tierkohle in kochendem Benzol und Fällen mit Petroläther wurden farblose Krystalle vom Aussehen und Schmp. 174° des Bis-hydrindon-spirans erhalten (Mischprobe). Das saure Filtrat enthielt Ammoniumsulfat. Die Sodalösung war ganz frei von der zum Nitril gehörigen Säure C₁₇H₁₄O₂.

Das Spiran bleibt, mit 10 Raumteilen konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten auf 150—170° erhitzt, unverändert. Diese Beständigkeit gibt die Möglichkeit der Isolierung bei der erwähnten Verseifung.

Übergang des Chlorids der Säure $C_{17}H_{14}O_2$
in Bis-hydrindon-spiran.

In der angegebenen Weise bereitetes Chlorid wurde im Vakuum auf 60° erhitzt, wobei Salzsäure-Entwicklung stattfand. Nach deren Beendigung wurde noch auf 100° erhitzt. Das inzwischen festgewordene Produkt wurde in Benzol aufgenommen und mit Sodalösung ausgeschüttelt, die jedoch so gut wie nichts aufnahm. Die Benzolschicht wurde getrocknet und mit Tierkohle gekocht.

Beim Abkühlen und Einengen wurden $\frac{3}{4}$ des Ausgangsmaterials in farblosen Krystallen erhalten, die nach Aussehen und Schmelzpunkt (Mischprobe) Bis-hydrindon-spiran vorstellten.

Gewinnung der Säure $C_{17}H_{14}O_2$ in optisch-aktiver Form.

60 g nicht umkrystallisierte Säure wurden in 750 ccm nicht besonders getrocknetem Aceton unter Erwärmen gelöst und dann 90 g wasserfreies Brucin hinzugefügt. Aus der klaren Lösung schieden sich alsbald glashelle massive Krystalle ab, die sich sehr fest an die Wand des Kolbens setzten. Ihre Menge schien sich schon nach kurzer Zeit nicht mehr zu vermehren. Sie wurden am nächsten Tag abgesaugt und an der Luft getrocknet. Fraktion I: 136 g. Der Schmelzbereich war 180—183°.

Die Mutterlauge wurde bei 25° unter 12 mm Druck auf 20 ccm eingeengt und gab dabei eine zweite Fraktion farbloser Krystalle von 8.1 g, die ebenfalls bei 180° schmolzen.

Es waren also 144.1 statt 153.1 g oder 94% des vorhandenen Brucinsalzes krystallisiert erhalten worden. Der Rest ist wohl nur Verlusten bei der notwendigen Zertrümmerung des Kolbens auf die Rechnung zu setzen. Es war also zu erwarten, daß die zugrunde liegende Säure inaktiv gewesen wäre. Dies war jedoch nicht der Fall.

Für die Analyse wurden 3 g der ersten Fraktion aus 15 ccm heißem Methylalkohol (oder warmem Aceton) umkrystallisiert; die abgeschiedenen glänzenden Oktaeder wurden an der Luft getrocknet.

Bei 132° im Vakuum über Phosphorpentoxyd verloren sie Wasser.

0.1201 g Sbst.: 0.0034 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_7N_2 + H_2O$ (678). Ber. H_2O 2.65. Gef. H_2O 2.83.

Daß das Salz wirklich Krystallwasser und nicht Methylalkohol enthielt, was die Verbrennung kaum entscheiden läßt, wurde durch eine Bestimmung nach Zeisel sichergestellt.

$C_{21}H_{20}O_2N_2(OCH_3)_2$, $C_{17}H_{14}O_2 + H_2O$. Ber. $(OCH_3)_2$ 9.14.
Brucin. Säure. Gef. • 9.22.

Das getrocknete etwas hygroskopische Salz wurde verbrannt.

0.2018 g Subst.: 0.5355 g CO_2 , 0.1174 g H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_7\text{N}_2$ (660). Ber. C 72.72, H 6.06.

Gef. » 72.35, » 6.46.

Das Salz ist in Chloroform und heißem Alkohol leicht löslich, in kochendem Benzol ziemlich leicht, in warmem Aceton und Essigester schwer, in Äther und heißem Wasser sehr wenig, in kochendem Ligroin nicht löslich.

Zur Prüfung auf Aktivität wurden 2 g Brucinsalz der Fraktion I, die 0.8 g Säure enthalten, in 200 g Chloroform gelöst und öfters mit $2\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis die Brucin-Reaktion mit Salpetersäure von ihr nicht mehr gezeigt wurde. Dann wurde gefunden:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + \frac{0.38^\circ \cdot 100}{0.4 \cdot 1.48} = + 64^\circ.$$

Die Lösung wurde im Vakuum bei 20° bis zu einer 3-prozentigen eingengt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + \frac{2.83^\circ \cdot 100}{3 \cdot 1.47} = + 64^\circ.$$

Auch Säure aus der Fraktion II drehte fast ebenso stark nach rechts.

Die angegebenen Werte sind nicht sehr genau, weil die Konzentration nur annähernd richtig sein kann, und weil weiter die Art der Isolierung, besonders die verstrichene Zeit von Einfluß ist. Die erwähnte 3-prozentige Lösung drehte z. B. nach 24 Stunden nur noch $+1.83^\circ$, nach 48 Stunden $+0.80^\circ$, nach einem Monat $+0.08^\circ$.

Noch schneller wird die Säure in neutraler wäßriger oder gar alkalischer Lösung inaktiv. Die an sich viel geringere Drehung ging in 5 Stunden auf ein Drittel zurück, nach 20 Stunden war sie verschwunden.

Die Isolierung der reinen aktiven Säure in fester Form gelingt nicht.

Eine wie oben aus 10 g Salz bereitete und sorgfältig getrocknete Lösung wurde bei 20° eingengt und schließlich mit soviel Petroläther versetzt, daß 2 g (statt 4 g) der Säure krystallisiert ausfielen. Der Schmelzbereich war $128-141^\circ$. Die Dauer der Isolierung war 2 Stdn.

Eine Chloroformlösung der Säure wurde $\frac{3}{4}$ Stunden nach Herstellung optisch untersucht:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + \frac{3.96^\circ \cdot 100}{4.826 \cdot 1.46} = + 56.2^\circ.$$

Das Ausschütteln der Benzolsuspension des Brucinsalzes mit Schwefelsäure führt schneller zum Ziel; jedoch kann man so nur wenig mehr als 1-prozentige Lösungen herstellen, die schon fast gesättigt sind; sich auch schneller zu racemisieren scheinen.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = + \frac{0.79^\circ \cdot 100}{1.14 \cdot 0.88} = + 79^\circ.$$

Nach einem Versuch mit fester Säure scheint $[\alpha]$ in Benzol etwa 10% höher zu sein als in Chloroform.

Versuch, durch Salzsäure-Abspaltung aus dem Chlorid der aktiven Säure zum aktiven Bis-hydrindon-spiran zu gelangen.

In der angegebenen Weise wurde eine etwa 1-prozentige Chloroform-Lösung der Säure bereitet, die sorgfältig mit Natriumsulfat getrocknet wurde und ungefähr folgende Drehung zeigte:

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{1.00^\circ \cdot 100}{1.0 \cdot 1.48} = + 67^\circ.$$

Ein bestimmter Teil, der etwa 1.5 g Säure enthielt, wurde mit einem mäßigen Überschuß von Phosphorpentachlorid versetzt und in der Kälte in das Chlorid verwandelt, das nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuum, als in trockenem Äther leicht, in Petroläther kaum löslicher Sirup zurückblieb, der noch Aktivität zeigte.

Die Salzsäure-Abspaltung wurde sofort und in derselben Weise vorgenommen wie beim Chlorid der *d,l*-Säure.

Aus der mit Sodalösung und Tierkohle behandelten Benzollösung des Rohproduktes wurde direkt 1 g reines Spiran vom Schmp. 173° erhalten, das in Benzol wie Chloroform gänzlich inaktiv war. Das Filtrat enthielt noch Chlor offenbar als Ketochlorid. Es wurde deshalb eingedampft und mit gewöhnlichem Alkohol gekocht. Danach wurden noch 0.3 g gleichfalls inaktives Spiran isoliert. Ebensovienig drehte die letzte Mutterlauge polarisiertes Licht.

Das gleiche Ergebnis hatte ein Versuch, bei dem die Salzsäure-Abspaltung mit Chinolin in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde.

314. Hermann Leuchs: Die stereochemische Behandlung der Keto-Enol-Frage. (Über Spirane IV.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juli 1913.)

Die Ketone zeichnen sich bekanntlich dadurch aus, daß sie sehr leicht und glatt mit Brom oder Chlor reagieren, wenn dem Carbonyl benachbarter Kohlenstoff Wasserstoffatome trägt.

Über den Mechanismus dieser Umsetzung, die zu α -halogenierten Ketonen führt, sind unter andern von A. Lapworth¹⁾ auf Grund einer physikalisch-chemischen Arbeit Vorstellungen entwickelt worden, nach denen zunächst ein Übergang der Ketone in Enole, dann eine

¹⁾ Soc. 85, 30 [1904].