

erstarre. Diese feste Substanz gab $[\alpha]_D^{19}$: +58.9° (in Äthylalkohol, c = 5.414), während die durch Eindampfen des Filtrats erhaltene feste Masse $[\alpha]_D^{19}$: +45.3° (c = 1.104) in Äthylalkohol zeigte. Es war somit eine teilweise Trennung eingetreten.

Eine Mischung von I und III gab eine feste Substanz vom Schmp. 38° bis 56°, $[\alpha]_D^{17}$: +30.9° (in Äthylalkohol, c = 6.691) (Ber. +31.2°). Nach 4-maligem Umkristallisieren aus wässr. Äthylalkohol wurde die optisch reine Verb. I erhalten.

Eine Mischung von II und IV gab eine feste Substanz vom Schmp. 39° bis 56°, $[\alpha]_D^{17}$: -30.9° (in Äthylalkohol, c = 6.691).

Wurden alkohol. Lösungen der Mischungen von I und III einerseits und von II und IV andererseits im Polarimeter übereinander geschichtet, so wurde keine optische Aktivität beobachtet.

Wir haben auch *racem.* Mandelsäure mit (-)-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff verestert. Das Produkt war identisch mit dem aus der Mischung von II und IV erhaltenen und besaß den Schmp. 38—56° und $[\alpha]_D^{18}$: -30.4° (in Äthylalkohol, c = 6.841). Der letztgenannte Wert entspricht etwa dem Mittel der für die Diastereoisomeren II und IV festgestellten Werte und stimmt mit dem schon von McKenzie und Thompson²⁾ angegebenen überein.

372. Charley Gustafsson: Bemerkungen zu F. Kröhnkes und W. Heffes Kritik¹⁾ an meiner Arbeit²⁾: „Über einige Abkömmlinge des 3,5-Diketo-piperidins. Ein Beitrag zur Kenntnis der Enol-Betaine.“

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors, Finnland.]

(Eingegangen am 6. September 1937.)

Es ist mir längst bekannt, daß E. Benary³⁾ vor 30 Jahren zwei Verbindungen erhalten hat, die höchstwahrscheinlich Enol-Betain-Struktur haben. Die Angaben Benarys über diese Verbindungen beschränken sich indes nur auf die üblichen, auf ihr Aussehen, Schmelzpunkt, Löslichkeit und die neutrale Reaktion der wässr. Lösungen. Die einzige chemische Reaktion, die Benary mit seinen Verbindungen auszuführen versucht hat, die Darstellung des Hydrochlorids, ist mißlungen. So kurze Angaben genügen nicht, um einen neuen Verbindungstypus zu charakterisieren. Benary hat daher aus seinen Versuchsergebnissen keinerlei Schlußfolgerungen über die Enolbetaine gezogen; seine Aufgabe war übrigens nicht die Erforschung dieser Verbindungen. Auch Kröhnke muß sich dessen bewußt sein, denn er fängt seine erste Abhandlung über die Enolbetaine mit folgenden Worten an: „Von den Phenol-Betainen sind zahlreiche Vertreter beschrieben, während Enol-Betaine bisher so gut wie unbekannt sind“.⁴⁾ Erst nach dem Erscheinen meiner Arbeit hat Kröhnke behauptet, daß schon Benary den „normalen“ Enolbetain-Typus genügend charakterisiert habe.

Nachdem Kröhnke die Darstellung, Struktur und Eigenschaften vieler neuer Enol-Betaine diskutiert und an die Farbe der wohl einzigen, früher bekannten vergleichbaren Verbindung von Benary erinnert hat, sagt er weiter: „Während der chemische Charakter der Enolbetaine meist wesentlich durch ihre Basen-Natur bestimmt wird,

¹⁾ B. 70, 1723, 1724 [1937].

²⁾ B. 70, 1591 [1937].

³⁾ B. 41, 2400, 2410 [1908].

⁴⁾ B. 68, 1177 [1935].

zeigen die neutral reagierenden Benzoyl-enolbetaine wahre Betain-Natur^{5).}" Mit dieser Charakteristik der Enol-Betaine, die keine Spur von den vermeintlichen Ergebnissen von Benary enthält, gibt Kröhnke den Lesern ein einseitiges Bild von diesen früher so gut wie unbekannten Verbindungen. Es ist weiter wohl undenkbar, daß Kröhnke bei der Aufstellung oben genannter Schlußfolgerung die Arbeit von Benary so völlig übersehen hätte, falls er von ihrer angeblichen Beweiskraft überzeugt gewesen wäre.

Nachdem ich die von mir dargestellten Enol-Betaine eingehend und in vielen Richtungen untersucht hatte, hielt ich mich für berechtigt, folgendes zu behaupten: Die Enol-Betaine sind sowohl in physikalischer wie auch in chemischer Hinsicht typische Betaine, sie reagieren mit Alkyljodiden, Halogenen und Ferrichlorid wie andere enolisierte Verbindungen, und die Betain-Eigenschaften der Verbindungen Kröhnkes sind durch ihre konstitutiven Eigentümlichkeiten gestört. Da Kröhnke nunmehr derselben Ansicht zu sein scheint, halte ich diese Frage für geklärt.

⁵⁾ B. 68, 1181 [1935].

373. Fritz Kröhnke: Schlußwort an Hrn. Ch. Gustafsson.

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

(Eingegangen am 15. September 1937.)

Die Bemerkungen von Gustafsson bringen gegenüber den in den „Berichten“ festgelegten Tatsachen nichts Neues. Ich gehe daher nicht weiter darauf ein, betone nur nochmals, daß der Ausdruck „Enolbetaine“ in unseren Arbeiten sich auf die von uns charakterisierten Methin-enolbetaine der Pyridiniumreihe bezieht, wie der Zusammenhang klar zeigt. Der von G. behauptete Widerspruch besteht daher nicht. Man kennt 3 Typen von Enolbetainen: 1) die farblosen, hochschmelzenden und neutralen Verbindungen von Benary, denen sich die von Gustafsson zugesellen; sie haben uns bisher nicht interessiert; 2) die farbigen, niedrigschmelzenden, basischen Methin-enolbetaine der Pyridiniumreihe; die Ursache ihrer Andersartigkeit zu erforschen, bildet seit 1935 einen wesentlichen Gegenstand unserer Arbeiten „Über Enolbetaine“; 3) die eine Art Mittelstellung einnehmenden Benzoyl-enolbetaine der Pyridiniumreihe^{1).}

¹⁾ F. Kröhnke, B. 68, 1181 [1935] und spätere Arbeiten.
