

## 448. J. W. Brühl: Studien über Tautomerie

[I. Abhandlung.]

(Eingegangen am 8. August.)

Inhalt: I. Einleitung; II. Stellungsisomerie; III. Sättigungsisomerie; IV. Echte Ketone und Diketone; V. Ketonsäuren; VI. Ketoformen des Acetessigesters und seiner Derivate; VII. Pseudoförmn (Enolformen) bei Acetessigester-Derivaten; VIII. Andere Pseudoketo-Derivate (Enolverbindungen) des Essigesters (Oxalessigester); IX. Ester der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Malonsäure; X. Acetylirte Ester der Malonsäure und Aethylmalonsäure; XI. Pseudoketone; XII. Ketoderivate des Acetons; XIII. Pseudoförmn (Enolverbindungen) des Acetons; XIV. Oxymethylenverbindungen, aliphatische; XV. Oxymethylenverbindungen des Camphers; XVI. Campher-Carbonsäurederivate; XVII. Pyrotritorsäure; XVIII. Schlusswort.

**I. Einleitung.** Wenn die Existenz der Tautomerie-Erscheinungen nach allen zuverlässigen Erfahrungen und ungeachtet der von Nef<sup>1)</sup> dagegen erhobenen Einwände immer noch als unbestreitbar gelten darf, so ist das Wesen jener Erscheinungen doch bisher noch wenig erforscht. Dass gerade auf diesem Gebiete, dem Tummelplatz der Atomwanderungen, die synthetischen und analytischen Methoden mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen haben, bedarf keiner besonderen Ausführungen, ebensowenig, dass auch gerade hier die physikalischen Methoden willkommen sein werden, welche es gestatten die Constitution der Körper zu untersuchen, ohne deren Beschaffenheit zu ändern und schwer controllirbare Umlagerungen hervorzurufen. Ich habe es zuerst am Acetessigester versucht, die physikalische Forschung auf diesem Felde nutzbar zu machen<sup>2)</sup> und neuerdings am Benzol gezeigt, in welcher Weise dieselbe zur Behandlung von Tautomerieproblemen zu verwerthen ist<sup>3)</sup>. Inzwischen wurde auch durch die schönen Arbeiten von Perkin<sup>4)</sup> und von Claisen<sup>5)</sup> darauf hingewiesen, welche Vortheile das Zusammenwirken chemischer und physikalischer Untersuchungen in diesem Neulande bietet.

Die in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung gekommene Methode ist die spectrometrische. Dass diese im Allgemeinen zu analogen Resultaten führt wie die Bestimmung der elektromagnetischen Rotation, ist von Perkin nachgewiesen worden.

1) J. U. Nef, Ann. d. Chem. 266, 137 (1891); 276, 239 (1893).

2) J. W. Brühl, diese Berichte 25, 366 (1892).

3) J. W. Brühl, Journ. prakt. Chem. [2] 49, 201; diese Berichte 27, 1065 (1894).

4) W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1892, 800.

5) L. Claisen, Ann. d. Chem. 277, 162 (1893).

Fast sämtliche Verbindungen, deren Constitution hier zu ermitteln sein wird, sind ketonartigen oder pseudoketonartigen Charakters. Festzustellen ist in jedem Falle, ob die Sauerstoffatome und wie viele derselben, sich in Carbonylbindung, O'', oder in Hydroxylbindung, O', bezw. in ätherartiger Bindung, O<, befinden. Bei der Umwandlung des Carbonylsauerstoffs in eine der beiden anderen Formen muss sich bei dem hier in Betracht kommenden Material stets gleichzeitig eine Aethylenbindung, | $\bar{\bar{}}$ , erzeugen. Diesen Aenderungen des Saturationszustandes entsprechen bekanntlich bestimmte Aenderungen des spectrometrischen Vermögens, welche somit einen Einblick in die Molecularstructur eröffnen.

Die Körper, deren Diagnose uns hier beschäftigen wird, enthalten also die Gruppe HC.CO oder C=C(OH). Verbindungen der ersten Art bezeichne ich in der Folge Kürze halber als »ketisirte« oder »Ketoformen«, auch wenn das CO einer Aldehydgruppe angehört. Körper der zweiten Art, welche den Rest des Vinylalkohols (»Aethenol« nach der internationalen Nomenclatur) enthalten, nenne ich »enolisirte« oder »Enolformen«, da die bisherige Bezeichnung »hydroxylirte« oder »Hydroxylformen« vieldeutig ist. Eine gemischte, Ketomethin- und Vinylalkoholreste enthaltende Verbindung wäre also als »Ketenol«, »Ketodienol«, »Diketoenol« u. s. w. zu bezeichnen.

Die Constitution eines labilen Körpers spectrometrisch zu bestimmen, bietet zwar im Allgemeinen keine erheblichen Schwierigkeiten, ebenso wenig festzustellen, ob bei der Bildung von Abkömmlingen Tautomerisation, Ketisirung oder Enolisirung stattgefunden hat. Schwieriger ist es dagegen nachzuweisen, ob ein Körper bei Temperaturänderungen seine Constitution wechselt. Denn die gebräuchlichen Refractionsausdrücke  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$  und  $(n-1)\frac{P}{d}$  sind bekanntlich beide nicht strenge constant. Der erstere liefert in der Regel mit wachsender Temperatur zunehmende, der andere dagegen abfallende Werthe. Wenn daher beispielsweise eine bei gewöhnlicher Lufttemperatur in Enolform bestehende Substanz beim Erwärmen abnehmende Werthe für  $(n-1)\frac{P}{d}$  liefert, so ist damit noch keineswegs bewiesen, dass sie sich ketisirt — falls nämlich zugleich die Zahlenwerthe für  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$  wachsen. Ebensowenig würde natürlich aus dem letzteren Wachsthum auf Enolisirung zu schliessen sein. Eher liesse sich ein Schluss auf Tautomerisation ziehen, wenn beide Refractionsausdrücke gleich gerichtete Aenderungen aufwiesen. Die Anwendung beider Refractionsconstanten, in der Regel überflüssig, wird also in derartigen Fragen der Tautomerie nicht nur nützlich,

sondern sogar unumgänglich. Von entscheidender Bedeutung ist aber in solchen Fällen die Dispersion und zwar der Maassausdruck

$$\left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \frac{P}{d}.$$

Durch frühere Untersuchungen<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, dass derselbe von der Temperatur nur sehr wenig abhängig ist, viel weniger als irgend ein Refractionsausdruck und auch unabhängiger als das Dispersionsmaass  $(n - n_1) \frac{P}{d}$ . Dagegen ist jener Dispersionsausdruck in ausgesprochenster Weise constitutiver Natur. Diese ausserordentliche Structurempfindlichkeit macht ihn ungeeignet zu quantitativen Feststellungen der Saturation, erhöht aber gerade seinen Werth als qualitatives, Zustandsänderungen, Bindungswechsel anzeigendes Hilfsmittel. Wenn dieser Dispersionsausdruck bei wechselnder Temperatur unverändert bleibt, so ist es sicher, dass die Structur der fraglichen Verbindung keine Aenderung erleidet. Eine solche wird sich dagegen durch ein starkes Anwachsen oder Abfallen der Dispersionswerthe in Fällen der Enolisirung resp. Ketisirung documentiren, da die Aethylenbindung ein viel grösseres Dispersionsvermögen besitzt, als die Carbonylbindung. Durch eine solche Verwerthung der Dispersion, unter gleichzeitiger Heranziehung beider Refractionsausdrücke, lässt sich also ein durch Temperaturänderung erfolgender Bindungswechsel nachweisen.

Man erkennt schon aus dem Vorstehenden, dass die physikalische Forschung auch näheren Aufschluss über das eigentliche Wesen, den Begriff der Tautomerie zu geben geeignet ist, also zu entscheiden, ob die bekannte Schwingungshypothese Laar's<sup>2)</sup> der Wirklichkeit entspricht, oder ob in der Tautomerie nur eine besondere Art von isomerischer Umwandlung vorliegt. In der That sind die bisherigen Untersuchungen auch nach dieser Richtung nicht fruchtlos geblieben.

Die hier zu berichtenden Studien hätten nicht entfernt in dem erreichten Maasse durchgeführt werden können, ohne die freundliche Mitwirkung synthetisch auf diesem Gebiete thätiger Fachgenossen. Den Herren L. Claisen, A. Michaël und H. v. Pechmann bin ich daher für das meinen Bestrebungen entgegengebrachte Interesse und die Ueberlassung kostbaren Untersuchungsmaterials zu grossem Danke verpflichtet.

Das umfangreiche Beobachtungsmaterial wird mit allen Einzelheiten an anderer Stelle zur Veröffentlichung kommen, während ich im Folgenden nur die Endergebnisse in thunlichster Kürze mittheile<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chem. 7, 140 (1891).

<sup>2)</sup> Conrad Laar, diese Berichte 18, 648 (1885); 19, 730 (1886).

<sup>3)</sup> Die ausführliche Abhandlung ist inzwischen im Journ. prakt. Chem. [2] 50, 119 (1894) erschienen.

**II. Stellungsisomerie.** Bekanntlich besitzen stellungsisomere Verbindungen in der Regel annähernd gleiche Molecularrefraction. Dieser schon vor langer Zeit aufgestellte<sup>1)</sup>, principiell wichtige Satz ist zunächst einer erweiterten Prüfung unterzogen worden. Er hat sich bei den aliphatischen Körpern jetzt wieder durchgehends bestätigt gefunden, ebenso bei den aromatischen Substanzen mit aliphatischen Seitenketten, wie den drei Xylolen und Aethylbenzol ( $C_8H_{10}$ ), Propylbenzol, Isopropylbenzol und Mesitylen ( $C_9H_{12}$ ), Pseudocumol, Isobutylbenzol und Cymol ( $C_{10}H_{14}$ ). Auch die Moleculardispersion zeigt bei stellungsisomeren Fettkörpern nur geringe Abweichungen, etwas grössere bei den aromatischen Substanzen.

Dagegen wird durch directe Vereinigung stark brechender und namentlich auch zerstreuer Gruppen, wie z. B. durch unmittelbare Verkettung des Phenylrestes mit den Gruppen C : C, CO, CN,  $NH_2$  u. s. w., aber auch in der aliphatischen Reihe durch Kuppelung von C : C mit CO,  $NH_2$  u. s. w., die Molecularrefraction und namentlich die Moleculardispersion so stark erhöht, dass alsdann auch stellungsisomere Verbindungen spectrometrisch merklich verschiedenes Verhalten zeigen können. Einen entgegengesetzten, in der Regel jedoch viel geringeren Einfluss übt die Anhäufung der spectrometrisch schwächenden Halogene. Diese, durch Untersuchungen Gladstone's<sup>2)</sup>, Eykman's<sup>3)</sup> und Anderer und auch durch meine Beobachtungen<sup>4)</sup> festgestellten und jetzt weiter bestätigten Erscheinungen bedürfen zur Auffindung quantitativen Zusammenhanges noch weiterer Verfolgung.

**III. Sättigungsisomerie.** Ausnahmslos bestätigt hat sich durch die jetzige erweiterte Untersuchung der auch schon früher von mir ausgesprochene Satz: Saturationsisomere besitzen niemals, auch nicht in roher Annäherung, ähnliches Refractions- oder Dispersionsvermögen. Immer bewirkt die äthylenische Bindung das grösste spectrometrische Increment, grösser als dasjenige der Carbonylbindung. Ebenso bewirkt aber diese Carbonylbindung des Sauerstoffs stets einen stärkeren optischen Zuwachs als die ätherartige oder alkylenoxydische C.O.C, oder als die hydroxyliche Bindung.

**IV. Echte Ketone und Diketone.** Die gewöhnlichen Monoketone, der Fettreihe wie der aromatischen, verhalten sich in Bezug auf Molecularrefraction normal, wie echte Carbonylverbindungen, ebenso auch die untersuchten 1.2- und 1.4-Diketone: Diacetyl, Acetyl-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte **12**, 2135 (1879); Ann. d. Chem. **200**, 139; 203, 1 (1880).

<sup>2)</sup> J. H. Gladstone, Proceed. Lond. Roy. Soc. 1881, 327.

<sup>3)</sup> J. F. Eykman, diese Berichte **22**, 2736 (1889); **23**, 855 (1890).

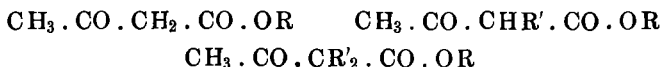
<sup>4)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. **7**, 140 (1891).

propionyl, Acetylaceton. Ganz anders, wie wir sehen werden, die 1.3-Diketone. Aehnliches gilt hinsichtlich der Dispersion, welche indessen bei dem aromatischen Keton  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ , Acetophenon, stark ansteigt (Nachbarschaft von  $C_6H_5$  und CO).

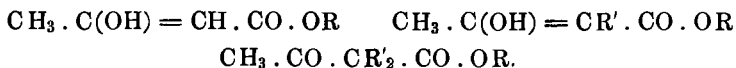
V. Ketonsäuren. Die der Acetessigsäure nächst niederen und höheren Homologen, die 1.2-Ketosäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot OH$  (Acetameisensäure = Pyrotraubensäure) und die 1.4-Ketosäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$  (Acetpropionsäure = Lävulinsäure) haben sich durch Refraction und Dispersion als echte Ketoverbindungen und nicht als Enolformen erwiesen.

VI. Ketoformen des Acetessigesters und seiner Derivate. Dass die 1.2- und die 1.4-Ketosäuren ebenso wenig wie die entsprechenden 1.2- und 1.4-Diketone Merkmale von Enolisirung zeigen, würde noch keineswegs beweisen, dass dies bei dem Acetessigester nicht doch der Fall sein könnte. Denn jenen Körpern fehlt eben die charakteristische 1.3-Stellung der Carbonyle.

Die spectrometrische Untersuchung hat nun ergeben, dass der Methyl- wie der Aethylester der Acetessigsäure ebenfalls Ketoverbindungen sind, nicht Oxycrotonsäureester. Dasselbe ist der Fall bei den Methyl- und Aethylestern der Methylacetessigsäure und der Aethylacetessigsäure und auch bei den entsprechenden Estern der Dimethylacetessigsäure und der Diäthylacetessigsäure. Diese Körper verhalten sich alle ganz gleichartig, sie sind optisch sicher homolog und es kommen ihnen die Formeln



zu, und nicht, wie Nef annimmt, die heterogenen Formeln



Der an sich ganz unwahrscheinliche und durch nichts zu begründende Einwand, dass vielleicht in diesen Körpern die Aethylenbindung und die Carbonylbindung optisch nicht zu unterscheiden wären, wurde experimentell beseitigt, durch Untersuchung des Aethylenacetessigesters, des Allyl- und des Diallylacetessigesters. Der erstere

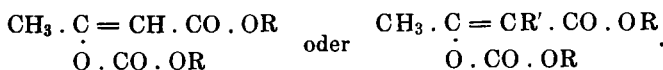
Körper ergab sich hierbei als Acetylcrotonester,  $CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CO \cdot OR$ ,  
 $CH \cdot CH_3$ ,

und ebenso konnte im Allylacetessigester eine und im Diallylacetessigester konnten zwei Aethylenbindungen mit der gewohnten Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Die in üblicher Weise einfach oder zweifach alkylirten Acetessigester sind demnach ebenso wie der Acetessigester selbst sicher Keto- und nicht Enolverbindungen.

### VII. Pseudoformen (Enolformen) bei Acetessigesterderivaten.

Ganz anders verhalten sich der Acetessigester und die Monalkylacetessigester bei der Einführung der Carbäthoxylgruppe  $\text{CO} \cdot \text{OR}$ . Claisen<sup>1)</sup> und Michaël<sup>2)</sup> haben bereits auf chemischem Wege unanfechtbar nachgewiesen, dass hierbei der Substituent nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff gebunden wird, unter Tautomerisation des Acetessigesters in die Enolform, in Oxycrotonsäureester. Man erhält also



Dies ist auf spectrometrischem Wege ebenso zuverlässig feststellbar gewesen und zugleich hat sich gezeigt, dass beim Erwärmen eine Wanderung der Carbäthoxylgruppe nach dem Kohlenstoff, unter Retrotautomerisation in die Ketoform, nicht stattfindet. Die vollkommen constant bleibende Dispersion lässt keinen Zweifel darüber, dass irgend welche Strukturwandlung beim Erwärmen überhaupt nicht erfolgt. Es ist klar, dass diese spectrometrischen Befunde auch die optische Argumentation des vorigen Abschnitts bestätigen, indem sie das Vorkommen von Aethylenbindungen und demnach die Tautomerisation zuverlässig anzeigen.

Nicht gleichartig, aber von gewisser Aehnlichkeit ist die Umwandlung, welche der Acetessigkern bei Einwirkung basischer Reagentien erfährt. Ob der mittels Ammoniak erhältliche sogen. Paramidoacetessigester den Imidobuttersäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$ , oder den Aminocrotonsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$ , darstellt, ist bisher chemisch nicht entscheidend beantwortet. Spectrometrisch ist die letztere Structur agnoscirt worden, und zu demselben Resultate gelangte Perkin, welcher auch noch die magnetische Rotation bestimmte.

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester entsteht in analoger Weise, wie Nef gezeigt hat, nicht das entsprechende

Hydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$   
 $\overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , sondern die Hydrazoverbindung

$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$   
 $\overset{\cdot}{\text{N}}\text{H} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ . Dieser Vorgang bildet

aber keineswegs, wie jetzt auf der Hand liegt, ein Argument für die Oxycrotonsäureform des freien Acetessigesters.

Die Einwirkung von basischen Agentien hat also ebenso wenig die Bildung von kohlenstoffsubstituirtten Acetessigesterderivaten, wie

<sup>1)</sup> L. Claisen, diese Berichte 25, 1760 und 1776 (1892); Ann. d. Chem. 277, 162 (1893).

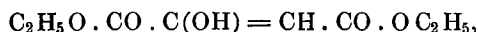
<sup>2)</sup> A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 45, 580 (1892), 46, 189 (1892); Amer. Chem. Journ. 14, 481 (1892).

von sauerstoffsubstituirten Oxycrotonsäureverbindungen zur Folge, sondern es entstehen, im Gegensatz zum Verhalten negativer Radicale, nicht Abkömmlinge der Oxycrotonsäure, sondern der Crotonsäure.

VIII. **Andere Pseudoketoderivate (Enolverbindungen) des Essigesters (Oxalessigesters).** Es fragt sich nun, was aus dem Acetessigesters wird, wenn die Methylgruppe desselben durch Carbäthoxyl ersetzt wird, oder, was dasselbe ist, das Acetyl durch das augenscheinlich stärker negative Aethoxalyl,  $C_2H_5O \cdot CO \cdot CO$ . Die spectrometrische Untersuchung hat ergeben, dass dem Oxalessigesters — denn um diesen Körper handelt es sich — nicht die Constitution eines Ketobernsteinsäureesters



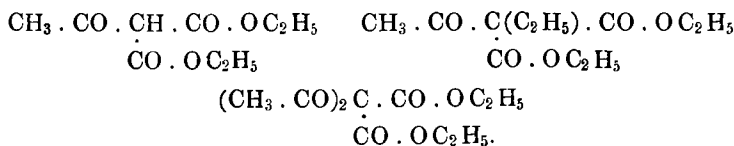
zukommt, sondern dass er enolisirt ist zu



also den Ester der Oxyfumarsäure oder der Oxymaleinsäure darstellt.

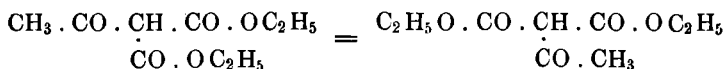
IX. **Ester der Bernsteinsäure, Methylbernssteinsäure und Malonsäure.** Dass die Ester der Bernsteinsäure die Structur  $RO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OR$  und die der Methylbernssteinsäure die Formel  $RO \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OR$  besitzen, ist wohl kaum jemals bezweifelt worden. Dagegen ist für die Ester der nächst niederen homologen Säure, der Malonsäure, mehrfach anstatt der gewöhnlich angenommenen Constitution  $RO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OR$  die tautomere Form  $RO \cdot CO \cdot CH = C \begin{smallmatrix} OH \\ OR \end{smallmatrix}$  in Betracht gezogen worden. Die spectrometrische Bestimmung einer Reihe von neutralen Bernsteinsäureestern und von neutralen und sauren Methylbernssteinsäureestern hat für alle die üblichen Structurformeln durchaus bestätigt, ebenso aber auch für mehrere neutrale Ester der Malonsäure. Keine dieser letzteren zeigt das geringste Anzeichen von Enolisation.

X. **Acetylrte Ester der Malonsäure und Aethylmalonsäure.** Ganz anders und sehr merkwürdig verhalten sich aber die acetylrten Derivate der Malonsäureester und Alkylmalonsäureester. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriummalonsäureester entstehen Acetylmalonester und Diacetylmalonester, durch dieselbe Reaction wird aus Aethylmalonester der Acetyläthylmalonester gewonnen. Man hat diesen Körpern bisher eine gleichartige Structur zugeschrieben, und zwar:



Die spectrometrische Untersuchung hat diese Gleichartigkeit nicht bestätigt, vielmehr ergeben, dass alle drei Körper verschieden constituirt sind. Es hat sich gerade durch diese Verbindungen ein sehr interessanter Einblick in die Tautomerieerscheinungen gewinnen lassen.

Man hat früher angenommen, dass die Verbindungen, welche bei Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester und von Chloracetyl auf Natriummalonester entstehen, identisch seien:

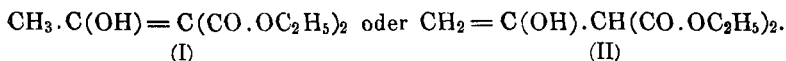


Beide Annahmen haben sich als irrig erwiesen, insofern nämlich weder Identität der beiden Körper besteht, noch einem derselben die vermeintliche Structurformel zukommt.

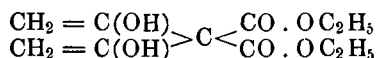
Das durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester erhaltliche Hauptproduct leitet sich vielmehr, wie wir sahen, von der Enolformel des Acetessigesters, dem Oxycrotonsäureester ab und besitzt die Formel

$$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$$

Die aus Chloracetyl und Natriummalonester gebildete Verbindung ist aber, wie die spectrometrische Bestimmung zeigte, nicht sättigungsisomer mit der obigen Substanz, sondern nur stellungsisomer. Sie besitzt ebenfalls eine Aethylenbindung. Im chemischen Verhalten sind dagegen die beiden Körper ganz verschieden. Der erstere ist neutral und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, der andere ist eine starke Säure und liefert mit Eisenchlorid eine intensive Farbreaction. Da der vermeintliche Acetmalonester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , nach dem spectrometrischen Befunde ebenso wie der carbäthoxylirte Acetessigester (recte, Oxycrotonester) enolisirt ist, so kann seine Constitution wohl nur durch eine der folgenden Schemata ausgedrückt werden:

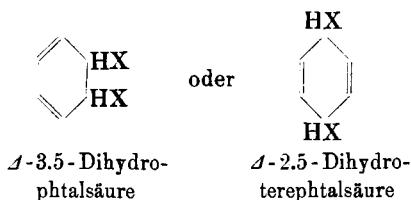


Bei dem Diacetmalonester hat nun die optische Diagnose ebenfalls Tautomerisation ergeben, und zwar ist diese Verbindung sogar dienolisirt, während der Acetmalonester nur enolisirt ist. Für diacetylirten Malonester mit zwei Enolgruppen ist nur eine Constitution möglich, und zwar:



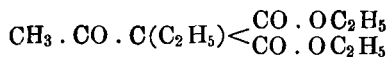
Dieser vielleicht als »Dienolmalonester« oder »Diisacetylmalonester« zu bezeichnende Körper enthält also die Aethylenbindungen in der sonst wenig stabilen  $\beta$ - $\gamma$ -Stellung, wie z. B.:





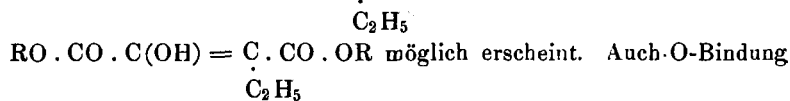
Es ist daher auch m\u00f6glich, dass dem sogenannten Acetylmalonester die analoge, oben unter II angefuhrte, auf den ersten Blick minder wahrscheinliche Structurformel zukommt.

Bei der spectrometrischen Untersuchung des Aethylacetmalonesters hat sich nun das Anfangs h\u00f6chst \u00fcberraschende Resultat er\u00f6ffnet, dass in dieser Substanz eine Aethylenbindung \u00fcberhaupt nicht vorhanden ist, vielmehr die Constitution der bisherigen Annahme:



entspricht<sup>1)</sup>. Allein dieser die Ketoform stabilisirende Einfluss der Alkyle ist, wie wir sehen werden, keineswegs analogielos.<sup>2)</sup>

Es w\u00e4re nun von Werth, zu pr\u00fcfen, ob ein \u00e4thylirter Acetmalonester mit dem acetylrten Aethylmalonester ident oder isomer ist. Ebenso k\u00f6nnte m\u00f6glicher Weise \u00e4thylirter Oxalessigester von \u00e4thoxalirtem Butters\u00e4ureester verschieden sein, da jetzt sowohl eine Verbindung  $\text{RO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$ , als die Enolform



des Aethyls w\u00e4re m\u00f6glich.

**XI. Pseudoketone.** Im Vorstehenden ist mitgetheilt worden, dass weder die einfachen Ketone der Fettreihe, noch die der aromatischen Andeutung von Tautomerie erkennen lassen. Ebenso wenig sind die 1.2 und die 1.4-Diketone, wie Diacetyl und Acetylaceton

<sup>1)</sup> Der Aethylacetmalonester ist also s\u00e4ttigungsisomer mit Carb\u00e4thoxy-Aethyl-oxycrotonester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \text{C}_2\text{H}_5$ , w\u00e4hrend der Acet-  
 $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \text{C}_2\text{H}_5$

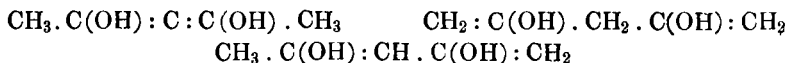
malonester mit Carb\u00e4thoxyloxycrotonester nur stellungsisomer ist.

<sup>2)</sup> Bes\u00e4sse \u00fcbrigens der sog. Acetmalonester die obige Structur I, so w\u00e4re es selbstverst\u00e4ndlich, dass dem acetylrten Aethylmalonester nicht die derivirende Enolform  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \text{C}_2\text{H}_5) = \text{C} < \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  zukommen k\u00f6nnte, da bei der Acetylrung des Natrium\u00e4thylmalonesters das Aethyl unm\u00f6glich vom Kohlenstoff zum Sauerstoff wandern w\u00fcrde. Indessen wird dadurch die Structur II des Acetmalonesters nicht ausgeschlossen, da es ganz gut denkbar ist, dass der Enolisirung von  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$  in  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OH})$  im Aethylacetmalonester durch das positive Aethyl Widerstand geleistet wird.

zur Tautomerisation geneigt und die 1.2 und 1.4-Ketonsäuren und ihre Ester gleichfalls nicht. Die 1.3-Ketonsäureester (z. B. Acetessigester) sind zwar in freien Zustände ebenfalls Ketoverbindungen, durch Eintritt negativer Gruppen werden sie aber zur Enolisation befähigt, und zwar im Ganzen um so leichter, je mehr derartige Gruppen eintreten und je ausgeprägter ihr negativer Charakter ist (Claisen'scher Satz<sup>1</sup>).

Es fragt sich nun, wie sind die 1.3-Diketone constituirt? Das Studium derselben hat ergeben, dass diese Frage nicht allgemein zu beantworten ist, sondern ebenso wie bei den 1.3-Ketonsäureestern von Fall zu Fall untersucht werden muss, wo sich dann zeigt, dass die Structur nicht überall gleich ist.

Das Acetylaceton, welchem bisher die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  beigelegt wurde, wäre Acetessigester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , in welchem die Carbäthoxygruppe durch die Acetylgruppe ersetzt ist. Da nun das Acetyl erfahrungsgemäss stärker negativ ist als Carbäthoxyl, so würde, eine allgemeinere Tragweite der Claisen'schen Regel vorausgesetzt, zu erwarten sein, dass Acetylaceton schon im freien Zustande tautomerisirt ist. Die optische Untersuchung hat dies durchaus bestätigt, und es hat sich dabei gezeigt, dass im Acetylaceton überhaupt kein Keton vorliegt, weder ein Diketon, noch ein Ketenol, sondern dass die Verbindung ein Dienol darstellt. Seine Structur muss demnach durch eine der folgenden Schemata ausgedrückt werden:



unter denen durch weitere Nachforschung die Auswahl zu treffen sein wird.

Eine Ketisation beim Erhitzen dieser Verbindung giebt sich nach meinen Beobachtungen nicht zu erkennen<sup>2</sup>).

Nach Perkins's Untersuchungen besitzt dagegen das Methylacetylaceton nur noch eine Aethylenbindung (Ketenolform) und das Aethylacetylaceton wäre sogar eine Mischung der Ketenol- und der Diketoform. Wir haben hier also die nämliche Erscheinung wie beim

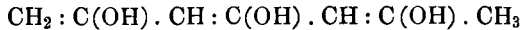
<sup>1</sup>) L. Claisen, diese Berichte 25, 1763 (1892); Ann. d. Chem. 277, 206 (1893). Hiernach erscheint es auch nicht unmöglich, dass die freie Acetessigsäure anders constituirt ist als der Acetessigester, und dass sie, weil die stark saure Carboxylgruppe anstatt Carbäthoxyl enthaltend, mit Oxycrotonsäure identisch wäre. Auch die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -halogenisirten Acetessigester könnten vielleicht die Enolformen darstellen. Der Chlormalonester ist indessen nach meinen Beobachtungen, wie hervorgehoben zu werden verdient, nicht enolisirt.

<sup>2</sup>) Perkin's Messungen scheinen aber dafür zu sprechen. Die Ursache dieser Abweichung ist noch aufzuklären.

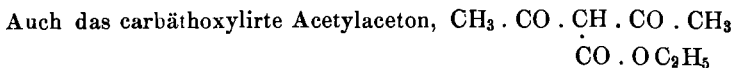
Aethylacetylmalonester: die Gegenwart von an Kohlenstoff geketteten Alkylen begünstigt die Ketoform.

Das Verhalten der alkylirten Acetylacetone beim Erwärmen lässt auf eine continuirlich fortschreitende Ketisirung schliessen.

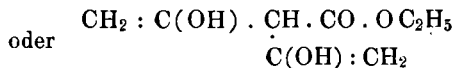
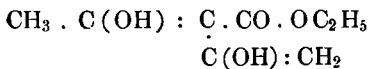
Den bisherigen Erfahrungen zufolge sollte bei der Acetylierung des Acetylacetons die Tendenz zur Enolisation noch weiter zunehmen. In der That ergibt sich aus Perkin's Messungen, dass Diacetylaceton bei niederen Temperaturen ein Trienol darstellt, etwa



oder von stellungsisomerer Form. Beim Erhitzen scheint eine mit der Temperatur wachsende Ketisation Platz zu greifen.



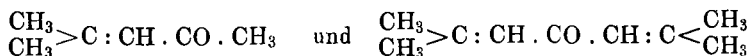
muss nach allem Vorhergehenden enolisirt sein, und zum mindesten, wie die Muttersubstanz, ein Dienol darstellen. Dies wird auch wirklich durch Perkin's Beobachtungen bestätigt. Der Diacetessigester, denn von diesem ist die Rede, hat sich als Dienol ergeben. Das Carbäthoxyl erweist sich also auch hier dem Acetyl gegenüber als schwächer negativ und enolisirend (siehe Diacetylaceton). Denn dem Carbäthoxylacetylaceton (Diacetessigester) käme nach dem spectrometrischen Verhalten die Structur



zu, und nicht die eines Trienols, wie es a priori möglich erscheinen konnte.

Einen ähnlichen Einfluss wie die mit der Methingruppe CH vereinigten Carbonylgruppen dürfte nun möglicher Weise auch die Aethylenbindung auszuüben im Stande sein. Denn auch bei Monoketonen scheint eine Tautomerisation im Bereiche der Möglichkeit zu liegen, falls solche Körper die Gruppierung  $\text{C} : \text{CH} . \text{CO}$  enthalten, die einer Enolisation zu  $\text{C} : \text{C} : \text{C}(\text{OH})$  fähig sein könnte.

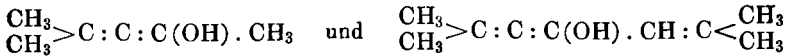
Zu dieser Art von Verbindungen möchte vielleicht das Mesityloxid und das Phoron zählen, welchen nach Claisen<sup>1)</sup> die Atomfolge



zukommt. Die spectrometrische Untersuchung lässt es in der That

<sup>1)</sup> L. Claisen, Ann. d. Chem. 180, 4. (1876).

als zulässig erscheinen, dass diese Körper zwei, respective drei Aethylenbindungen enthalten und zu den tautomeren Formen



enolisirt sind.

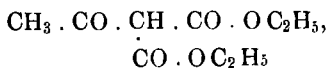
Diese Interpretation der beobachteten spectrometrischen Incremente darf jedoch keineswegs als sicher hingestellt werden, denn nicht zu übersehen ist, dass nach den Claisen'schen Formeln die Gruppe CO im Mesityloxyd mit einer Aethylengruppe direct vereinigt ist und im Phoron sogar mit zwei Aethylengruppen. Nun zeigt aber das Acrolein,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$ , die Crotonsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  und noch andere ähnlich gebaute Körper, dass die unmittelbare Kuppelung der Aethylengruppe und der Carbonylgruppe (namentlich in Aldehyden und in Ketonen) die Refraction und insbesondere die Dispersion zu verstärken im Stand ist. Es lässt sich zur Zeit nicht entscheiden, ob die sehr erheblichen optischen Incremente bei Mesityloxyd und Phoron durch diese Art von Bindung hinreichend zu erklären sind und es muss daher weiterer Nachforschung überlassen bleiben, die wirkliche Constitution der genannten Substanzen sicher festzustellen. Dass vom Mesityloxyd bisher nur ein Bibromid (sehr unbeständig) und vom Phoron ein Tetrabromid bekannt ist, kann erfahrungsgemäss als untrügliches Kriterium des Sättigungszustandes nicht gelten.

**XII. Ketoderivate des Acetons.** Im Vorhergehenden haben wir bereits zwei Acetonabkömmlinge kennen gelernt, welche, obwohl mehrere negative Gruppen enthaltend, doch zweifellos Ketoverbindungen darstellen, nämlich das Acetonylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  und den Aethylacetmalonester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Die Ursachen der Conservirung der Ketoform in diesen Fällen haben wir ebenfalls dargelegt.

Es bot nun ein besonderes Interesse, spectrometrisch zu untersuchen, wie sich der Acetondicarbonester, welchem v. Pechmann die Structur

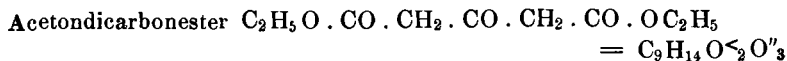
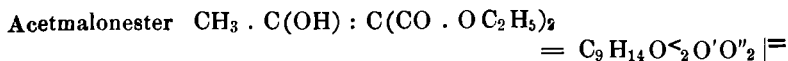
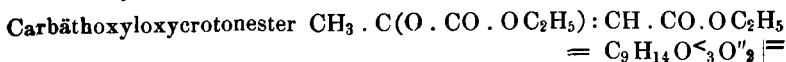


zuschreibt, verhält. Diese Verbindung ist ebenfalls ein 1.3-Ketonester, enthält die charakteristische Gruppierung sogar zwei Mal und stellt carbäthoxylierten Acetessigester dar, ebenso wie der Acetmalonester, welchem aber, wie wir sahen, nicht die Form



sondern eine enolisirte zukommt.

Die spectrometrische Vergleichung der drei isomeren Körper:

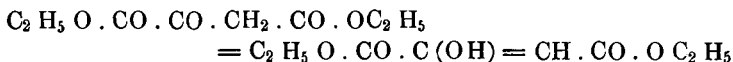


ergab nun, wie es die nebengestellten Structur- und Saturationsformeln ausdrücken, dass die beiden ersten Körper unter einander stellungs-isomer sind und eine Aethylenbindung mehr enthalten, als die dritte Substanz, in welcher also keine Aethylenbindung vorkommt. Damit ist die von v. Pechmann für den Acetondicarbonester angenommene Structur auch spectrometrisch sichergestellt, entgegen den Anschauungen Nef's, welcher auch diesen Körper für eine äthylenische Oxyverbindung hält.

In dem System  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \text{C}_2\text{H}_5$  sind demnach, was nicht bestimmt vorausgesehen werden konnte, die an verschiedene Kohlenstoffatome gekuppelten Carbäthoxylgruppen nicht einflussreich genug, um im Verein mit dem mittleren Carbonyl eine Enolisation zu bewirken. Sind dagegen beide Carbäthoxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet, so summiren sich ihre Einflüsse hinreichend, um Enolisation hervorzurufen, wie es das spectrometrische Verhalten des Acetmalonesters lehrt.

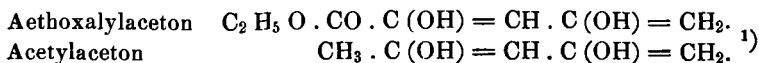
**XIII. Pseudoformen (Enolverbindungen) des Acetons.** Ausser dem oben besprochenen Acetmalonester sind noch das Acetylaceton, das Diacetylaceton und der Diacetmalonester als Acetonderivate aufzufassen, welche in der höchstmöglich enolisirten Form bestehen, wie dies im Vorstehenden erörtert worden ist. Als viertes hierher gehöriges Acetonderivat hat sich der Acetonoxalester herausgestellt.

Dass auch dieser Verbindung nicht die ihr bisher zugeschriebene Ketoform  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  zukommen kann, sondern dass sie, wie die übrigen 1,3-Diketone, tautomerisirt sein muss, unterliegt nach dem bisher Vorgetragenen nicht dem geringsten Zweifel. Haben wir doch bei dem Oxalessigester die Desmotropie



festgestellt. Um so mehr muss der Oxalacetonestester ein enolisirtes Gebilde sein, da er sich ja vom Oxalessigester durch den Austausch einer schwach negativen Carbäthoxylgruppe gegen das stark negative Acetyl ableitet. Ferner haben wir das Acetylaceton als Dienol kennen gelernt; von diesem unterscheidet sich aber das Aethoxalylaceton (Acetonoxalester) durch Ersetzung des Acetyls gegen das noch negativere und daher noch stärker enolisirende Aethoxalyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} -$

stärker, denn Acetylessigester ist eine Ketoverbindung, dagegen Aethoxalylessigester (Oxalessigester) eine Enolverbindung. Es ist hiernach vorauszusehen, dass Aethoxalylaceton (Acetonoxalester) dem Acetylaceton analog constituiert, also ebenfalls ein Dienol, und nicht etwa ein Ketenol sein wird:



Die spectrometrischen Messungen haben dies durchaus bestätigt.

Der Aethylester und auch der Methylester der Acetonoxalsäure sind auch von Perkin untersucht worden. Die magnetische Rotation und das spectrometrische Verhalten ergaben übereinstimmende Resultate.

**XIV. Oxymethylenverbindungen, aliphatische.** Durch die schönen und umfassenden Untersuchungen Claisen's ist nachgewiesen worden, dass die Körper, welche durch Condensation von Ameisensäureester mit Ketonen, Säuren etc. gewonnen werden, keine eigentlichen Formylverbindungen darstellen, sondern dass in allen diesen Substanzen der Formylrest  $\text{HCO}$  eine Umwandlung erfährt, und zwar derart, dass die Gruppierung  $\text{HCO} \cdot \text{CH}$  in  $\text{HC}(\text{OH}) = \text{C}$  übergeht. Das Radical  $\text{HC}(\text{OH}) =$  nennt Claisen »Oxymethylen«. Da die Ameisensäure eine sehr viel stärkere Säure ist als die Essigsäure, demnach das Radical Formyl,  $\text{HCO}$ , viel negativer als das Acetyl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ , so ist die spontane Enolisirung derartiger Formylverbindungen in Uebereinstimmung mit der Gesammtheit der Erfahrungen auf dem Gebiete der Tautomerie und mit dem vorerwähnten Claisen'schen Satze.

Es ist denn auch schon von Claisen und ferner durch v. Pechmann festgestellt worden, dass der Acetessigester und der Formyl-essigester durchaus keine homologen, sondern ganz verschiedenartige Substanzen sind, der erstere eine Ketoverbindung, der andere eine Enolverbindung:



Zur spectrometrischen Bestimmung wurde ein stabiles Derivat dieser letzteren, sehr unbeständigen Substanz benutzt, nämlich der benzoylirte Abkömmling: der Benzoyloxymethylenessigester oder Benzoyloxyacrylsäureester,  $\text{HC}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Die Frage, ob in der That dieser Körper, oder der eventuell mögliche tautomere  $\text{HCO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , also der eigentliche Benzoylformylessigester (dem Benzoylacetessigester entsprechend) vorliegt, wird durch die Gegenwart der höchst dispergenten Benzoylgruppe

1) Oder stellungsisomere Formen.

complicirt und ist daher spectrometrisch nicht unmittelbar mit Sicherheit zu entscheiden. Es wurden zur Beseitigung dieser Schwierigkeit die Experimentaldaten verglichen mit denjenigen einer anderen Benzoylverbindung von näherungsweise gleichem Dispersionsvermögen, nämlich mit denen des Benzoylameisensäureesters,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot OC_2H_5$ . Hierdurch konnte denn auch mit aller Bestimmtheit festgestellt werden, dass die fragliche Substanz kein benzoylirter Formylessigester ist, sondern thatsächlich die enolisirte Verbindung: Benzoyloxyacrylsäureester.

**XV. Oxymethylenverbindungen des Camphers.** Andere Oxymethylenverbindungen leiten sich von dem Campher ab und es sind dies die ersten bekannten Körper dieser Art, von Claisen bei Einwirkung von Ameisenester und Natrium auf Campher gewonnen. Dieser Forscher hat gezeigt, dass der sogenannte Formylcampher

nicht die Formel  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CH \cdot CO \cdot H \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$ , sondern  $C_8H_{14} < \begin{matrix} C = CH \cdot OH \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$

besitzt. Durch Jodalkyl und Natriumalkoholat werden hieraus Aether gebildet, welchen Claisen die Constitution  $C_8H_{14} < \begin{matrix} C = CH \cdot OR \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$  zuschreibt.

Spectrometrisch untersucht wurde der methyliste und der äthylirte Oxymethylencampher, ersterer auch bei verschiedenen Temperaturen, wobei irgend welche Tautomerisation durch Erwärmung nicht constatirt werden konnte.

Es zeigte sich nun weiter, dass sicher keiner der beiden Körper als gesättigte Verbindung von der eventuell möglichen Ketoform

$C_8H_{14} < \begin{matrix} CR \cdot CO \cdot H \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$  aufzufassen ist. Die spectrometrischen Werthe

ergaben sich, wie zu erwarten war, bedeutend grösser, indessen überschreiten sie auch die Beträge, welche die Formel  $C_8H_{14} < \begin{matrix} C = CH \cdot OR \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$

verlangen würde, und sogar um ein sehr Beträchtliches, wenn der

Complex  $C_8H_{14} < \begin{matrix} C \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$  als ein gesättigter angenommen wird. Dieser im Campher selbst bekanntlich sicher gesättigte Complex könnte also eventuell bei der Einführung der Oxymethylengruppe, oder bei der Alkylierung, in einen ungesättigten übergegangen sein. Derartige Umwandlungen kommen in der That im Campherkerne vor, wie ich früher an den Carbäthoxylabkömmlingen chemisch und optisch nachgewiesen habe<sup>1)</sup>.

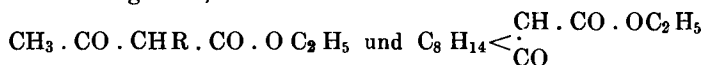
Die beobachteten spectrometrischen Incremente genügen jedoch im vorliegenden Falle nicht, um auf Grund derselben mit Bestimm-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3391, 3709 (1891).

heit einen Bindungswechsel innerhalb des Campherkernelns behaupten zu dürfen. Denn diese Incremente könnten vielleicht auch anders zu erklären sein, nämlich, wie die Formel  $C_8H_{14} < \begin{matrix} C=CH \cdot OR \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$  ergibt,

durch die Kuppelung der Gruppen CO und C=C, wie dies oben bei Mesityloxyd und Phoron ausgeführt worden ist. Es sind daher bereits weitere Nachforschungen eingeleitet worden, die darüber Entscheidung bringen werden, ob im Oxymethylencampher ausser der sicher nachgewiesenen extraradicalen Aethylen-Gruppe noch intraradical Aethylenbindungen vorhanden sind.

**XVI. Campher-Carbonsäurederivate** Dass der Camphocarbonsäureester  $C_{10}H_{15}O$  ( $CO_2C_2H_5$ ) ein dem Acetessigester analoger 1,3-Ketonsäureester ist, wurde bereits früher von Roser vermuthet und von Claisen durch Nachweis der Alkalilöslichkeit und der Farbreaction mit Eisenchlorid bestätigt. Minguin zeigte dann, dass durch Natriumalkoholat und Jodmethyl ein methylirtes Derivat erhalten wird, und gleichzeitig wurde von mir durch Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester ein carbäthoxyilirter Camphocarbonsäureester erhalten. Damit war die Analogie von Camphocarbonsäureester und Acetessigester oder vielmehr Alkylacetessigester vollkommen sichergestellt, wie es die Formeln



ausdrücken. Die letztere Formel wurde überdies von mir auf spectrometrischem Wege geprüft und bestätigt gefunden. Es konnte bestimmt nachgewiesen werden, dass dieser Körper ebenso wenig wie der Campher selbst eine Aethylenbindung enthält und damit war auch die

a priori mögliche tautomere Form  $C_8H_{14} < \begin{matrix} C \cdot CO \cdot OC_2H_5 \\ \cdot \\ C \cdot OH \end{matrix}$  ausge-

schlossen, welche diese Verbindung der tautomeren Form  $CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot CO \cdot OC_2H_5$  des Acetessigesters an die Seite gestellt hätte. Die Analogie zwischen dem Camphocarbonsäureester und dem Acetessigester, welche im freien Zustande beide als Ketoverbindungen bestehen, geht aber noch weiter.

Für den carbäthoxyilirten Camphocarbonsäureester wies ich sowohl auf chemischem wie auf spectrometrischem Wege nach, dass die Atom-

folge  $C_8H_{14} < \begin{matrix} CO \cdot OC_2H_5 \\ \cdot \\ CO \cdot OC_2H_5 \end{matrix}$  ausgeschlossen sei, vielmehr Tautomeri-

sation zu der Verbindung  $C_8H_{14} < \begin{matrix} C \cdot CO \cdot OC_2H_5 \\ \cdot \\ C \cdot O \cdot CO \cdot OC_2H_5 \end{matrix}$  stattgefunden

habe. Ganz das nämliche ist jetzt für den carbäthoxyilirten Acetessigester sicher festgestellt, indem durch die chemischen Untersuchungen Claisen's und Michael's, wie durch meine spectro-



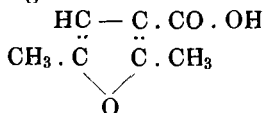
metrischen Beobachtungen die Ketoform  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$   
 $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$   
 ausgeschlossen und die Enolform  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  nach-  
 $\overset{\cdot}{\text{O}} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$   
 gewiesen worden ist.

Betreffs des methylirten Camphocarbonsäureesters hat aber bereits Claisen, entgegen einer von mir geäußerten Vermuthung<sup>1)</sup>, die Ketoform und C-Bindung des Methyls befürwortet, und Haller und Minguin haben diese selbe Annahme und die Structur  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  durch den Nachweis, dass durch Salzsäure das Methyl nicht abspaltbar ist, gestützt. Es blieb hiernach nur übrig, auch im vorliegenden Falle die Beweisführung auf spectrometrischem Wege zu prüfen und zu vervollständigen<sup>2)</sup>.

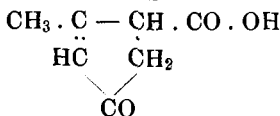
Es wurde, wegen des flüssigen Aggregatzustandes, die entsprechende Aethylverbindung optisch untersucht, und in der That liess sich bestimmt nachweisen, dass die Enolform  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$   
 $\overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$   
 unzulässig sei und dem Körper die Ketoform  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$   
 $\text{CO}$   
 zukomme. Dem entsprechend kann der Aethylcampher, Methylcampher u. s. w. nur die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \overset{\cdot}{\text{C}}\text{HR}$   
 $\text{CO}$  besitzen.

Zwischen dem Camphocarbonsäureester und dem Acetessigester besteht sonach die weitgehendste Analogie. Im freien Zustande, wie in den auf gewöhnlichem Wege alkylirten Derivaten existiren diese Körper nur als Ketoverbindungen. In den carbäthoxylirten Abkömmlingen liegen dagegen die O-substituirten Enolformen vor.

XVII. Pyrotritarsäure. Für diese Verbindung ist bekanntlich von Paal und gleichzeitig von Knorr die Formel



aufgestellt worden, während Fittig den Körper als Derivat des Pentamethylens auffasste und ihm die Structur



zuschrieb.

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3393 (1891). Zu jener Zeit waren die Tautomerieerscheinungen noch wenig klargestellt.

<sup>2)</sup> a. a. O. war dies bereits in Aussicht genommen worden.

Um diese Frage (die allerdings mit Tautomerie nichts zu thun hat) auf spectrometrischem Wege zu prüfen, habe ich den Aethylester der Pyrotritisäure untersucht. Hierbei hat sich ergeben, dass der Verbindung die Saturationsformel,  $C_9 H_{12} O < O'' | \overline{=}_2$  und nicht  $C_9 H_{12} O < O''_2 | \overline{=}$  zukommt. Sie enthält zwei Aethylenbindungen und nur einen Carbonylsauerstoff und erweist sich damit in der That, entsprechend der Structurformel von P a a l und K n o r r, als Furfuranderivat.

XVIII. Schlusswort. In den vorstehenden Studien und in den Untersuchungen von Perkin ist das Problem der Tautomerie zum ersten Male in allgemeinerer Weise, und auf physikalisch-chemische Methoden gegründet, behandelt worden. Hierdurch ist auch, wie ich glaube, eine entscheidende Beantwortung der Frage nach dem eigentlichen Wesen dieser Erscheinung erreicht worden.

Die Hypothese Laar's in ihrer ursprünglichen Gestalt, wonach die Tautomerie in einem principiellen Gegensatze zur Isomerie stände, insofern bei den labilen Gebilden eine feste Structurform durch zwei Oscillationsphasen zu ersetzen wäre, hat durch die Thatsachen keine Bestätigung gefunden. Wenn man auch in vereinzeltten Fällen auf Grund der Messungen zweifelhaft sein könnte, welche der Formen vorliegt, so ist im Grossen und Ganzen doch feststellbar, dass eine bestimmte Constitutionsformel und welche der möglichen dem betreffenden Körper zukommt.

Dass ferner bei Aenderung der Temperatur Zustandsänderungen nach einer bestimmten Richtung erfolgen, die sich bisher als beim Erwärmen sich vollziehende Ketisirungen physikalisch nachweisen liessen<sup>1)</sup>, zeigt meines Erachtens ebenfalls, dass die Tautomeriehypothese in ihrer ursprünglichen Gestalt nicht der Wirklichkeit entspricht. Denn falls ein Körper überhaupt keine bestimmte Constitution besitzt, kann er sich selbstverständlich weder ketisiren noch enolisiren und durch Temperaturänderung würde nur Beschleunigung oder Verzögerung der Schwingungen erfolgen, aber nicht eine mit dem Temperaturwechsel vorübergehende Constitutionsänderung, wie sie sich in gewissen Fällen feststellen lässt.

<sup>1)</sup> Enolisirungen durch Temperatursteigerungen sind bisher noch nicht beobachtet worden. Hiernach scheinen die Ketoformen bei höheren Wärmegraden beständiger zu sein als die Enolformen. Sollte sich dies allgemeiner bestätigen, so würde der Acetessigester auch beim Erhitzen nicht in Oxy-crotonester überführbar sein, was bis jetzt noch nicht geprüft worden ist. Künftige Untersuchungen werden überhaupt mehr als seither auf das Verhalten der verschiedenen Körper bei Temperaturänderung Rücksicht zu nehmen haben, wobei in spectrometrischer Beziehung der Gang der Dispersion von entscheidender Bedeutung sein wird.

Die Erscheinung der Tautomerie besteht vielmehr in einer gegenseitigen Umwandlungsfähigkeit isomerer, labiler Formen, für sich oder in den Derivaten und unterscheidet sich von der gewöhnlichen Isomerie eben dadurch. So geht der Acetessigester in Aminocrotonester und in Carbäthoxyloxycrotonester über, aus beiden lässt sich aber wieder Acetessigester zurückbilden. In manchen Fällen scheinen im freien Zustande beide tautomere Formen existenzfähig zu sein, wie aus Claisens's Untersuchungen<sup>1)</sup> und auch aus dem Verhalten einiger Körper beim Erwärmen hervorgeht, in der Regel ist jedoch nur die eine im freien Zustande und in Derivaten, die andere nur in Derivaten beständig, so eben bei Acetessigester.

Wenn die Auffassung Laar's bei den labilen Verbindungen nicht der Wirklichkeit entspricht, so scheint sie dagegen gerade auf die stabilsten Gebilde übertragbar zu sein. Sie deckt sich mit den Anschauungen, welche Kekulé in seiner Oscillationsformel des Benzols ausgedrückt hat. Die beiden Phtalsäurebilder stellen nicht verschiedene isomere Verbindungen dar, sondern *beständig in einander übergehende* Schwingungszustände. Dieser beständige Erscheinungswechsel ist aber grundsätzlich verschieden von der Tautomerie und würde besser mit einem eigenen Namen, etwa als Phasenwechsel, »Phasotropie« zu bezeichnen sein. Phasotrop wäre nur der intacte Benzolkern und analoge Ringgebilde. Durch Hydrirung oder entsprechende Aenderung des Systems hört dieser continuirliche Gestaltungswandel auf und nur noch gewöhnliche Isomerie oder auch Tautomerie könnte Platz greifen<sup>2)</sup>.

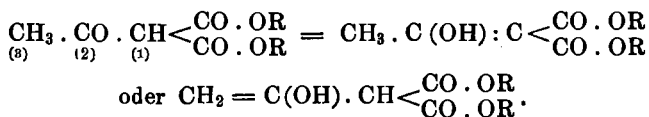
Nef hat auf Grund der Thatsache, dass gewisse Abkömmlinge des Acetessigesters und anderer Ketoverbindungen die Hydroxylform besitzen — enolisirt sind — die Behauptung aufgestellt, dass alle Diketone, Ketonsäuren u. s. w. Hydroxylverbindungen (Enole) darstellen und dass daher die Tautomerie und labile Formen überhaupt nicht existiren. Nicht allein hat dies mit aller Bestimmtheit als unrichtig nachgewiesen werden können, sondern man hat auch einen Standpunkt gewonnen, von welchem aus eine allgemeinere Uebersicht über das Gebiet zu erreichen ist und die Erscheinungen der Tautomerie sich bis zu einem gewissen Grade voraussagen lassen.

<sup>1)</sup> L. Claisen, Ann. d. Chem. 277, 186 (1893); diese Berichte 27, 114 (1894).

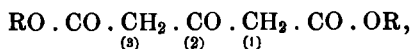
<sup>2)</sup> L. Knorr (Ann. d. Chem. 279, 195 ff. [1894]) hat kürzlich für das Benzol eine Erklärung dieses specifischen Schwingungszustandes und der Ursachen seines Aufhörens bei der Hydrirung zu geben versucht.

Dass, wie Knorr (S. 256) hervorhebt, Sachse's Modell mit Kekulé's Oscillationsformel nicht identisch ist, trifft allerdings zu. Das Sachse'sche Modell bildet eine Erweiterung dieser Formel und des starren Valenzstandpunktes.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass die paraffinischen und die aromatischen Monoketone, soweit solche bisher zur Untersuchung kamen, niemals enolisirt sind. Dagegen scheinen ungesättigte Ketone, welche die Gruppierung  $C = CH \cdot CO$  enthalten, möglicher Weise enolisirbar zu sein, unter Bildung der Gruppe  $C = C = C(OH)$ . Die 1, 2- und 1, 4-Diketone und Ketonsäuren haben sich überall als nicht enolisirbar erwiesen. Tautomerisationsfähig sind aber die 1, 3-Di- und Triketone und Ketonsäuren, welche alle die Gruppe  $CO \cdot CH_2 \cdot CO$  oder  $CO \cdot CHR \cdot CO$  enthalten. Jedoch sind solche Körper nicht in allen Fällen thatsächlich enolisirt, vielmehr sind hier noch weitere Bedingungen nothwendig. Der Malonester,  $RO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OR$  und der Acetessigester,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OR$ , sind z. B. im freien Zustande sicher echte Ketoverbindungen, ebenso in den auf gewöhnliche Weise alkylirten Derivaten. Aber sie liefern enolisirte Abkömmlinge. Die Bedingungen, unter welchen dies geschehen kann, werden im Allgemeinen durch den Claisen'schen Satz<sup>1)</sup> festgestellt, nach welchem die Enolisation um so leichter stattfindet, je negativeren Charakter der eingeführte Substituent besitzt, wobei die Radicale Carbäthoxyl, Acetyl, Formyl eine ansteigend wirksame Reihe bilden<sup>2)</sup> und auch die wachsende Anzahl der Acyle die Enolisation begünstigt<sup>3)</sup>. Dieser Satz hat sich in den vorstehenden Untersuchungen ausnahmslos bestätigt und er wird bei allen künftigen tautomerischen Forschungen als Leitfaden dienen. Im Besonderen hat sich dann noch gezeigt, dass nicht nur die Art und Zahl, sondern dass auch die Stellung der Substituenten auf die Enolisation von Einfluss ist. Accumuliren sich mehrere schwach negative Gruppen an einem Kohlenstoffatom so unterstützen sie sich gegenseitig und befördern die Enolisation, wie bei dem 1, 1-Dicarbonester des Acetons:



Sind sie dagegen von einander entfernt, wie im 1, 3-Dicarbonester des Acetons:

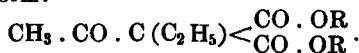


<sup>1)</sup> L. Claisen, diese Berichte 25, 1763 (1892); Ann. d. Chem. 277, 206 (1893).

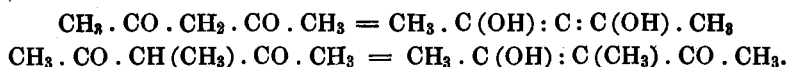
<sup>2)</sup> Benzoyl scheint schwächer negativ zu sein, als Acetyl (Claisen), dagegen ist Aethoxalyl,  $RO \cdot CO \cdot CO$ , stärker negativ (Brühl).

<sup>3)</sup> Auch die Einwirkung basischer Agentien kann unter gewissen Umständen zu entfernteren Abkömmlingen der tautomerer Form führen, wie die Bildung von Aminocrotonester und von Phenylhydrazocrotonester aus Acetessigester lehrt.

so kann die Ketoform bestehen bleiben. Ferner hat sich ergeben, dass die Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff die Ketoform begünstigt und stabilisirt. Der obige 1, 1-Dicarbonester besitzt, wenn äthylirt, die Ketoform:



Ebenso ist das Acetylaceton ein Dienol, das Methylacetylaceton dagegen ein Ketenol:



In dem Gebiete der Tautomerie bleibt chemisch wie physikalisch noch sehr viel Arbeit zu leisten übrig, doch werden schon die bisherigen Anfänge nach manchen Richtungen bei weiteren Forschungen nützlich sein und anregend wirken.

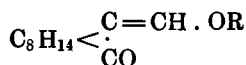
Heidelberg, im Juli 1894.

#### 449. Ossian Aschan und J. W. Brühl: Tautomerisation von Oxymethylenverbindungen.

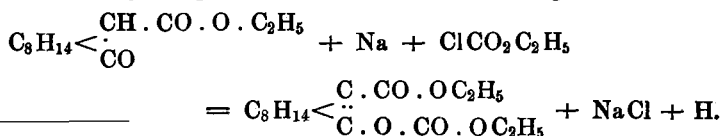
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 8. August.)

Anlässlich von Studien über Tautomerie (man vergleiche die vorhergehende Abhandlung) wurde die Beobachtung gemacht, dass der methyirte und der äthylirte Oxymethylenecampher spectrometrische Constanten besitzen, welche bedeutend grösser sind als die von der Theorie für die Structurformel



verlangten, wenn man annimmt, dass der Campherkern  $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{CO} \end{array}$ , wie im Campher selbst, ein von Aethylenbindungen freies, ein alicyclisches Gebilde darstellt. Die optischen Incremente würden sich erklären lassen unter der Voraussetzung, dass in den erwähnten Körpern der Campherkern eine Aethylenbindung acquirirt habe. Umwandlungen dieser Art sind in der That von dem Einen von uns<sup>1)</sup> bei der Carbäthoxylierung der Camphocarbonsäure nachgewiesen worden:



<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3391, 3709 (1891).