

157. **Wilhelm Wislicenus: Ueber die Isomerie der Formylphenylessigester.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Vor einigen Jahren machte ich die Beobachtung¹⁾, dass der Formylphenylessigester



in zwei isomeren Formen auftritt, die sich scharf von einander unterscheiden, bei chemischen Reactionen aber, z. B. bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, identische Producte geben. Die eine Form ist flüssig, siedet unter 15 mm Druck bei 144—145° und liefert mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensive blauviolette Färbung. Die andere Form ist fest, schmilzt bei 69—70° und ermangelt der Eisenchloridreaction. Bei gewöhnlicher Temperatur geht sie langsam, beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt sofort in die flüssige Form mit der Eisenchloridreaction über. Aus beiden Isomeren konnte das 1. 4-Diphenyl-5-Pyrazolon (Schmp. 195—196°) erhalten werden.

Es ist dies wohl der erste beobachtete Fall einer merkwürdigen Art von Isomerie gewesen, für die seither noch einige weitere Beispiele bekannt geworden sind. Es sind dies gewisse von Claisen²⁾ dargestellte Oxymethylen-(Formyl)-Verbindungen und 1. 3-Triketone³⁾. Ich stimme mit Claisen vollkommen darin überein, dass es sich in allen diesen Fällen um die gleiche Art von Isomerie handelt, für die besonders das Auftreten der Eisenchloridreaction bei der einen, das Fehlen bei der anderen Form charakteristisch ist. Dadurch wird es auch wahrscheinlich, dass die von M. Guthzeit⁴⁾ mitgetheilte Isomerie der »Aethoxy-oxyppyridindicarbonestersäure« hierher gehört.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass eine vollkommene Uebereinstimmung in den Beziehungen dieser Isomeren zu einander nicht besteht. Bei der Fortsetzung meiner Versuche über die Formylphenylessigester ist mir namentlich ein Unterschied zwischen diesen Estern und den Claisen'schen Dibenzoylacetonen aufgefallen. Von den letzteren ist es nämlich nach den Angaben ihres Entdeckers die saure, d. i. die leichter in Soda und Alkalien lösliche Form, welche die (in jenem Falle dunkelrothe) Eisenchloridreaction zeigt. Bei den Formylphenylessigestern ist es gerade umgekehrt: Der feste Ester,

¹⁾ Diese Berichte 20, 2933.

²⁾ Diese Berichte 25, 1785; 27, 114; Ann. d. Chem. 277, 184.

³⁾ Auch der von Kerstiens (Inaug.-Diss. München 1890) im Claisen'schen Laboratorium dargestellte Mesityloxydoxalester zeigt eine offenbar ähnliche Isomerie (vergl. Ann. d. Chem. 277, 187).

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2795.

dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, besitzt entschieden stärker saure Eigenschaften als der flüssige, der sich in Soda nur langsam, unvollständig und nicht unverändert löst. Man wird sich also daran gewöhnen müssen, die Eisenchloridreaction als unabhängig von den sauren Eigenschaften solcher Isomeren zu betrachten¹⁾. Ich habe dieses Verhalten erst nach meiner ersten Veröffentlichung beobachtet und deshalb seinerzeit nichts darüber angegeben. So war Claisen's Vermuthung, dass der feste Formylphenylessigester sich durch Natriumäthylat leicht werde in den flüssigen umwandeln lassen²⁾, allerdings naheliegend, da er die völlige Analogie voraussetzte und auf diesem Wege das von Eisenchlorid nicht gefärbte Dibenzoylacetone in sein die Färbung zeigendes Isomere umgewandelt hat. Bei den Formylphenylessigestern liegt auch hier die Sache umgekehrt. Es findet zwar eine Umwandlung durch Alkali (in wässriger Lösung besonders leicht) statt, aber der flüssige Ester geht dabei in den festen über, wie dies bei den sauren Eigenschaften des letzteren nicht anders zu erwarten ist. Auch in anderen Fällen zeigte sich, dass die Ester nicht genau den Dibenzoylacetonen entsprechen. Beide geben nämlich mit Kupferacetat sofort eine grüne krystallisirende Kupferverbindung³⁾, während das Isodibenzoylacetone erst nach Stunden reagirt. (Ann. d. Chem. 277, 194.)

Ueber die Natur der Isomerie ist eine Entscheidung wohl erst nach ausführlicheren Untersuchungen zu treffen, wenn es mir auch am wahrscheinlichsten zu sein scheint, dass hier die bei den Aldehyden, Ketonen und β -Ketonsäureestern vermissten tautomeren Formen vorliegen. Auch Claisen neigt sich für den Fall der Dibenzoylacetone und der Tribenzoylmethane dieser Erklärung zu. Ich hatte seinerzeit auch die freilich nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit einer Polymerie ins Auge gefasst, die nicht ganz von der Hand gewiesen werden konnte, da die Verbindungen als Aldehyde aufgefasst werden mussten. Nachdem nun Auwers⁴⁾ nachgewiesen hat, dass die β -Formylverbindungen ein normales kryoskopisches Verhalten zeigen, konnte diese Frage durch eine Moleculargewichtsbestimmung gelöst werden. Die Bestimmung des Gefrierpunktes der Benzollösungen im Beckmann'schen Apparat hat für beide Isomere dasselbe Moleculargewicht ergeben.

¹⁾ Vielleicht besteht in dieser Hinsicht überhaupt ein Unterschied zwischen den Formyl- und den Keto-Verbindungen.

²⁾ Diese Berichte 27, 115.

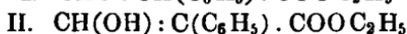
³⁾ Es scheint eine und dieselbe Kupferverbindung zu entstehen. Da aber Schmelzpunktsdifferenzen von 10^0 ($164-174^0$) beobachtet wurden, bedarf der Gegenstand einer genaueren Untersuchung.

⁴⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 689; 15, 38.

Für den festen Ester ¹⁾ werden die Zahlen 209 und 203, für den flüssigen 183 und 195 gefunden. Für die Formel $C_{11}H_{13}O_3$ berechnet sich das Moleculargewicht 192.

Für die Annahme der Tautomerie sprechen auch die physikalisch-chemischen Untersuchungen von W. H. Perkin sen. ²⁾ und Brühl ³⁾, insofern, als die Bestimmung der magnetischen Drehung und der Molecularrefraction die wirkliche Existenz von im Sinne der Tautomerie verschiedenen β -Diketonen und β -Ketonsäureestern höchst wahrscheinlich macht. Nur sind dabei die verschiedenen Formen bisher auch immer nur an verschiedenen Verbindungen beobachtet worden ⁴⁾.

Wenn nun die beiden Formylphenylessigester tautomer sind, somit folgende Formeln besitzen:



so wird man dem festen Ester wegen seiner sauren Eigenschaften die Formel II (Enol-Form) zuschreiben. Im Einklang damit steht das Verhalten des Esters beim Erhitzen. Perkin's Beobachtungen deuten darauf hin, dass beim Erhitzen immer Umlagerung in die Ketoform erfolgt, nie umgekehrt ⁵⁾. Nun verwandelt sich fester Formylphenylessigester dabei in die flüssige Form, die dann durch Formel I dargestellt würde. Diese Form würde damit auch das der Eisenchloridreaction fähige Gebilde sein. Man könnte einwenden, dass die Eisenchloridreaction bekanntlich auch eine Eigenschaft der Phenole sei und damit eher der Gruppe C(OH):C zukomme. Da wir indessen über die Natur dieser Reaction noch keine völlige Klarheit besitzen, so wird diesem Umstand kein grosses Gewicht beizulegen sein. Ohne mich auf eine nähere Erörterung in dieser Sache einzulassen, möchte ich nur auf einen Unterschied zwischen den Phenolen und den β -Ketonestern etc. aufmerksam machen. Während letztere die Reaction in alkoholischer Lösung am schönsten zeigen, färben sich bei den einfachsten Phenolen (Phenol, Kresol, Resorcin, Phloroglucin) nur die wässrigen Lösungen und die Färbung verschwindet auf Zusatz von Alkohol ⁶⁾.

¹⁾ Vom festen Ester konnten seiner Schwerlöslichkeit wegen nur sehr verdünnte Lösungen angewendet werden.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1892, 800; 1894, 815.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 50, 119. ⁴⁾ Gleiche Temperatur vorausgesetzt.

⁵⁾ vergl. auch Brühl, Journ. f. prakt. Chem. 50, 219.

⁶⁾ Andere Phenole, wie Thymol, β -Naphthol, färben sich gar nicht; wieder andere endlich, wie Brenzcatechin, Orsellinsäure, Salicylsäure geben sowohl in wässriger, wie in alkoholischer Lösung intensive Färbungen, und gleichen darin den β -Ketonestern (vergl. auch Schiff, Ann. d. Chem. 156, 164).

Die Annahme der Tautomerie ist nun aber nicht die letzte Möglichkeit zur Erklärung der in Rede stehenden Isomerieverhältnisse. Denn zieht man überhaupt die Oxymethylenformel



in Betracht, so wird man auch die Möglichkeit einer geometrischen Isomerie im Sinne folgender Formeln zugeben müssen;



auf diese Möglichkeit hat zuerst Claisen¹⁾ aufmerksam gemacht; er giebt aber bei den Dibenzoylacetonen der Tautomerie den Vorzug, da sich nach seiner Ansicht die erheblichen chemischen Verschiedenheiten durch die Raumformeln nicht genügend erklären lassen.

Man hätte dann eigentlich drei Formen des Formylphenyllessigesters zu erwarten. Die Frage wird sich entscheiden lassen, wenn es gelingt, die beiden Formen in isomere Derivate überzuführen, deren Constitution leichter zu bestimmen ist. Bisher ist dies aber nicht der Fall gewesen. Auch die physikalische Untersuchung könnte hier Aufklärung bringen. Gegen die Auffassung der beiden Formylphenyllessigester als geometrische Isomere lassen sich, wie zugegeben sein soll, im Augenblick gewichtige Gründe nicht anführen. Doch sollte man annehmen, dass von den beiden Configurationen die eine begünstigter ist als die andere und dass bei den auffallend leicht verlaufenden Umlagerungen die weniger begünstigte Form nicht oder nur in sehr untergeordnetem Maasse sich bilden könnte; mit andern Worten, dass es einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, dass von den beiden Configurationen nur eine isolirbar wäre.

Es ist früher angegeben worden, dass der feste Formylphenyllessigester bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in den flüssigen übergeht. Diese Umwandlung ist schon nach einigen Stunden daran bemerkbar, dass die Eisenchloridreaction auftritt. Die feste Masse wird dann klebrig, halbflüssig und kann endlich ganz flüssig werden, was aber lange Zeit — Wochen und Monate — in Anspruch nimmt. Diese Umwandlung ist von einer Gelbfärbung der Masse begleitet und häufig lässt sich auch ein stechender Geruch wahrnehmen. Ganz ohne Nebenreactionen scheint sie also nicht zu verlaufen. Beim Schmelzen erfolgt die Umwandlung ohne diese Erscheinungen. Umgekehrt konnte auch eine Umwandlung des flüssigen in den festen Ester beobachtet werden, welcher letztere in feinen Kryställchen sich ausscheidet. Dass dies nicht hlos ein Auskrystallisiren bereits vorhandenen, aber in der Flüssigkeit gelösten Esters ist, zeigt sich

¹⁾ Diese Berichte 25, 1785: 27, 114.

daran, dass bis zum Beginn der Krystallbildung umso längere Zeiträume (bis zu mehreren Wochen) verfließen, je öfter der flüssige Ester destillirt worden ist oder je länger er auf höhere Temperaturen erhitzt war, das heisst also, je vollständiger er aus der flüssigen Form bestand, sowie daran, dass die Krystalle sich lange Zeit — durch Wochen hindurch — stetig vermehren. Bei dieser Umwandlung, die nur in der Kälte eintritt, ist weder eine Färbung noch ein Geruch beobachtet worden.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist also keine der beiden Formen des Formylphenylessigesters beständig. Es scheint also, dass ein gewisser Gleichgewichtszustand erstrebt wird, bei welchem das Mengenverhältniss der beiden Isomeren von der Temperatur abhängig ist, so zwar, dass höhere Temperatur die flüssige Form begünstigt. Dies Gleichgewicht kann freilich in Folge des Auskrystallisirens der festen Form und der oben erwähnten Nebenreactionen wieder gestört werden. Die Umwandlungen erfolgen mit einer bemerkenswerthen Langsamkeit, die es ermöglicht, die beiden Formen einige Zeit in isolirtem Zustande zu bewahren und zu Reactionen zu verwenden. Es tritt hier deutlich in die Erscheinung, was Ostwald¹⁾ gelegentlich der Referate über die Arbeiten Perkin's als thermische Nachwirkung bezeichnet.

Die Darstellung des Formylphenylessigesters ist bereits früher beschrieben worden. Sie geschieht am einfachsten, indem man zu Natriumdraht, der sich unter Aether befindet, ein Gemenge von Phenylessigester (1 Mol. auf 1 At. Na) mit einem kleinen Ueberschuss von Ameisensäureester auf einmal hinzufügt und unter Kühlung bis zum Verschwinden des Natriums stehen lässt.

Der flüssige Formylphenylessigester entsteht beim Erhitzen der festen Modification und wird durch Destillation im Vacuum gereinigt. In der intensiv blauvioletten Eisenreaction hat man ein bequemes Mittel, seine Anwesenheit zu erkennen. Dagegen hat man kein Kriterium zu entscheiden, ob er völlig frei von festem Ester ist. Präparate, die nur einmal destillirt sind, oder die lange in der Kälte aufbewahrt worden sind, müssen als Lösungen von mehr oder weniger festem Ester in flüssigem betrachtet werden. Sie lassen bei gewöhnlicher Temperatur und leichter noch bei Winterkälte die feste Form auskrystallisiren, wie bereits erwähnt wurde. Sind sie mehrmals destillirt oder längere Zeit erhitzt, so vergehen oft mehrere Wochen bis zum Beginn der Krystallisation. Als möglichst reines Präparat habe ich daher immer frisch destillirten Ester angewendet. In Sodälösung löst sich der flüssige Ester nur sehr langsam und unvollständig, etwas rascher, aber gleichfalls nicht sehr leicht in verdünnter Natronlauge. Filtrirt man die alkalischen Lösungen durch nasse Filter, so

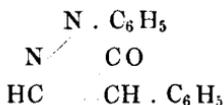
¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 15, 702; 16, 169.

scheidet sich beim Ansäuern die feste Form als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus. Der flüssige Ester ist also an und für sich nicht alkalilöslich, sondern wandelt sich dabei in die andere Modification um¹⁾. Auch durch Natriumäthylat wird die Umlagerung bewirkt. Die alkoholische Lösung des flüssigen Esters giebt mit fuchsinschwefliger Säure nach kurzer Zeit eine rothviolette Färbung, mit Kupferacetat eine aus Alkohol umkrystallisirbare Kupferverbindung.

Der feste Formylphenylestergester wird immer neben flüssigem erhalten, wenn die ätherischen Ausschüttelungen, die man bei der Einwirkung von Ameisensäureester auf Phenylestergester nach dem Aufnehmen in Wasser und Ansäuern erhält, verdunstet werden. Alkalisch-wässrige, ätherfreie Lösungen liefern beim Ansäuern den Ester direct in krystallinischer Form, wie oben erwähnt. Durch Absaugen, Zerreiben mit Aether, oder noch besser mit dem weniger lösenden Benzol und abermaligem Absaugen kann er so rein erhalten werden, dass die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr oder höchstens schwach bräunlich-grün gefärbt wird. Aus warmem Benzol kann er umkrystallisirt werden und wird dann in Form kleiner glänzender Blättchen gewonnen. Das Schmelzen erfolgt nicht scharf, beginnt zwischen 60 und 70° und erfolgt vollständig bei 69—71°. Dabei entsteht der flüssige Ester, denn die Schmelze erstarrt beim Abkühlen nicht wieder und zeigt aufs Intensivste die Eisenreaction. Gegen fuchsinschweflige Säure und Kupferacetat verhält er sich wie der flüssige Ester. In Soda löst er sich spielend leicht und wird durch Schwefelsäure, nicht durch Kohlensäure, unverändert wieder ausgeschieden. Dass er sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Auftreten der Eisenchloridreaction verflüssigt, ist bereits erwähnt worden.

Verhalten der beiden Formylphenylestergester gegen Phenylhydrazin.

Es ist früher erwähnt worden, dass man beim Erhitzen molecularer Mengen Ester und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade ein und dasselbe Diphenylpyrazolon:



¹⁾ Es geht daraus hervor, dass alle Reactionen, die man bei Gegenwart von Alkali ausführt, sich auf den festen Ester beziehen. Dies gilt z. B. von dem v. Pechmann'schen Oxydationsversuch (diese Berichte 25, 1054). Ich habe beobachtet, dass auch der flüssige Ester sich in saurer Lösung durch Permanganat leicht oxydirt und dabei ungefähr 1 Atom Sauerstoff einnimmt. Mit der Untersuchung der Producte bin ich noch beschäftigt.

vom Schmelzpunkt 195 — 196° erhält. Die Beobachtung, dass der feste Ester langsamer reagirt als der flüssige, ist vielleicht durch seinen Aggregatzustand zu erklären. In dem Bestreben, das Verhalten beider Isomeren genauer kennen zu lernen und womöglich Verschiedenheiten aufzufinden, wurde die Reaction mit Phenylhydrazin in kalter ätherischer und alkoholischer Lösung studirt. Wesentliche und constante Unterschiede wurden dabei nicht gefunden. Wenn man die ätherischen Lösungen in der Kälte verdunsten lässt, erhält man nach längerer Zeit bald das Pyrazolon, bald das unten beschriebene Hydrazon¹⁾. Letzteres ist in alkoholischer Lösung leicht darstellbar. Die folgenden Versuche wurden mit beiden Isomeren in ganz gleicher Weise angestellt. Der Ester wurde in der 5 bis 6-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Die Lösung färbt sich allmählich gelb und scheidet nach 24 Stunden das Phenylhydrazon in derben Krystallen ab.

Das Phenylhydrazon des Formylphenylesterges lässt sich aus wenig heissem Alkohol umkrystallisiren, wird dabei in grossen, fast farblosen Krystallen erhalten und schmilzt bei 63—64°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 72.34, H 6.38, N 9.93.

Gef. » » 72.31, » 6.45, » 9.83.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit dunkelkirschrother Farbe, durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelbraun. Beim Erhitzen des Hydrazons auf 180° wird Alkohol abgespalten und es entsteht das oben erwähnte 1.4-Diphenylpyrazolon (Schmp. 195 — 196°), für welches auch das Verhalten seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure gegen Oxydationsmittel charakteristisch ist. Durch Eisenchlorid wird dieselbe nicht, durch eine Spur festen Kaliumbichromats dagegen intensiv dunkelgrün gefärbt²⁾. Der Uebergang des Hydrazons in das Pyrazolon erfolgt auch beim Behandeln der kalten alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoffgas.

Der einzige Unterschied, der bei der Bildung des Hydrazons zwischen den beiden isomeren Estern beobachtet werden konnte, war der, dass aus der Lösung des festen Esters etwa 2 bis 3 Mal soviel Hydrazon auskrystallisirte, als aus der des flüssigen. Dafür lieferte

¹⁾ Von welchen Umständen die Gewinnung des einen oder des andern Productes abhängt, ist nicht anzugeben. Meine anfängliche Vermuthung, dass die beiden Isomeren sich darin verschieden verhalten, hat sich bei der öftern Wiederholung der Versuche nicht bestätigt.

²⁾ Das von Knorr aus Benzoyl-ester dargestellte stellungs-isomere 1.3-Diphenyl-5-Pyrazolon zeigt, auf gleiche Weise behandelt, eine tief purpurrothe, bald in braunroth umschlagende Färbung.

der letztere etwas mehr von den unten beschriebenen Nebenproducten. Ob diese Unterschiede wirklich constant sind, erscheint mir noch zweifelhaft.

Wenn aus den alkoholischen Lösungen das Hydrazon auskrystallisirt ist, so beginnt die Ausscheidung der Nebenproducte in Form langer, gelber Prismen und hierauf feiner, gelber Nadelchen¹⁾. Die Prismen krystallisiren aus Alkohol in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 91—93°. Die gelbrothe Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid tief dunkelgrün gefärbt. Nach der Analyse liegt ein Phenylhydrazid des Formylphenylesterges, $\text{CHO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vor.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$

Procente: C 70.87, H 5.51, N 11.02.

Gef. » » 70.54, » 6.02, » 10.94.

Ich beabsichtige, die beschriebenen Isomerieverhältnisse des Formylphenylesterges einer ausführlicheren Untersuchung zu unterwerfen und werde mich bemühen, dieselben auch bei den analogen Formylestern aufzusuchen.

Herrn J. Urbahn, der mich bei den Versuchen unterstützt hat, sage ich bei dieser Gelegenheit besten Dank für seine werthvolle Hilfe.

158. E. Winterstein: Ueber zwei aus Polyporusarten darstellbare Kohlenhydrate.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Im Band 26, Seite 3098, dieser Berichte habe ich über das Paradoxan, ein aus *Boletus edulis* gewonnenes Kohlenhydrat, Mittheilung gemacht. Jetzt möchte ich über zwei ähnliche Kohlenhydrate, welche sich aus *Polyporus betulinus* und *Pachyma-Cocos*, einer unterirdischen, knollenförmigen Pilzbildung, darstellen lassen, in aller Kürze berichten.

Zunächst beschreibe ich das aus *Polyporus betulinus* dargestellte Kohlenhydrat. Behufs Darstellung des Kohlenhydrats aus dem genannten Pilz wurde derselbe von der äusseren gelblichen Rinde befreit, so fein wie möglich gemahlen, dann, um die Proteinstoffe zu entfernen, mit sehr verdünntem Ammoniak in der Kälte behandelt.

¹⁾ Die Menge dieses ebenfalls stickstoffhaltigen Körpers reichte nicht zu näherer Untersuchung hin. Er schmilzt bei 155—156°. Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Kaliumbichromat gefärbt.