

Mittheilungen.

425. Ludwig Knorr: Ueber isomere Diacetbernsteinsäureester.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena, mitgeteilt in der Sitzung vom 11. October durch Hrn. P. Jacobson.]

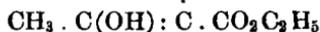
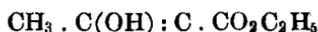
(Eingegangen am 1. October.)

Im Folgenden erlaube ich mir auszugsweise die wichtigsten Ergebnisse¹⁾ einer umfangreichen Arbeit darzulegen, deren ausführliche Publication in den »Annalen der Chemie« ich soeben vorbereite.

Das Studium des Diacetbernsteinsäureesters hat vor Kurzem zu der Wahrnehmung geführt, dass dieser Ester sowohl als *Ketoform*

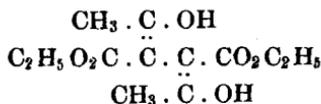
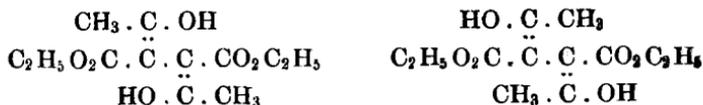


als auch als *Enolform*



aufzutreten vermag.

Bis jetzt konnten drei *Enolformen* (α_1 , α_2 und α_3), welche vermuthlich den Configurationen



entsprechen und die zwei optisch inactiven *Ketoformen* (β und γ) isolirt werden.

Die Spaltung einer dieser Formen in optisch active Componenten ist bis jetzt nicht geglückt, sodass es vorläufig unentschieden bleiben muss, ob die racemische Verbindung im β - oder γ -Ester vorliegt.

Ich gebe in der folgenden Tabelle einige unterscheidende Merkmale dieser 5 Isomeren. Die genaueren Angaben über Darstellung und Eigenschaften möchte ich der ausführlichen Publication vorbehalten.

¹⁾ Vorgetragen auf der Naturforscherversammlung zu Braunschweig am 21. September.

		Schmelzpunkt	n_D^{20}	Eisenchloridreaction	Löslichkeit in Ligroin (Sdp. 50—60°) bei 20°
Ketoformen	β	89°	—	—	1 : 122.5
	γ	68°	—	—	1 : 15.3
Enolformen	α_1	flüssig	1.5900	braun	1 : 9.7
	α_2	21—22°	1.4530	violet	in jedem Verhältniss mischbar
	α_3	31—32°	1.4392	—	1 : 2.9

Die Enolformen unterscheiden sich von den Ketoformen durch ihren schwach sauren Charakter. Sie werden von Sodalösung aufgenommen, erleiden aber in dieser Lösung rasch Ketisirung.

α_1 und α_2 zeigen charakteristische Eisenchloridreactionen, α_3 , β und γ dagegen nicht.

Bei den bis jetzt studirten chemischen Umsetzungen lieferten alle 5 Isomere die gleichen Producte, ein Beweis dafür, dass die Constitution derartiger labiler Substanzen nicht mit Hilfe chemischer Umsetzungen sichergestellt werden kann.

Die Untersuchung der Umwandlungen, welche die isomeren Diacetbernsteinsäureester im Schmelzfluss und in Lösungen erfahren, brachte Ergebnisse, die mir für das Tautomerieproblem bedeutungsvoll scheinen. Es ergab sich, dass alle 5 Diacetbernsteinsäureester im flüssigen Zustande ebenso wie in Lösungen unbeständig sind¹⁾. Dabei erleiden die Enolformen Ketisirung, die Ketoformen Enolisirung und es entstehen je nach der Versuchstemperatur langsamer oder rascher Gemische der isomeren Formen, welche schliesslich einen Gleichgewichtszustand erreichen, ähnlich wie ihn Küster²⁾ bei den Hexachlorketopenten beobachtet hat.

Das Mengenverhältniss der Bestandtheile dieser Gemische ist naturgemäss abhängig von den Umwandlungsgeschwindigkeiten der einzelnen Isomeren und konnte, wie ich in der ausführlichen Publication zeigen werde, auf experimentellem Wege mit einiger Genauigkeit bestimmt werden.

Ich erblicke in der Dissociation³⁾ (Loslösung des beweglichen Wasserstoffatoms) die Ursache dieser merkwürdigen reciproken Umwandlungen der isomeren Ester. Die auffällige Langsamkeit der Umwandlungen, welche die Isolirung der isomeren Formen ermöglicht hat, ist offenbar durch den geringen Grad der Dissociation bedingt, wie wir ihn bei diesen Verbindungen anzunehmen haben.

¹⁾ Ihre »Stabilitätsgrenzen« (Annalen 293, 88, 98, 99) fallen mit den Schmelzpunkten zusammen.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 161.

³⁾ Man vergl. Ann. d. Chem. 293, 34 und 100.

Die Bedeutung dieser bei den Diacetbernsteinsäureestern ermittelten Verhältnisse für das Tautomerieproblem ist leicht verständlich.

Man wird annehmen dürfen, dass sich die *flüssigen* tautomeren Verbindungen, wie z. B. der Acetessigester, die Blausäure, das 3(5)-Methylpyrazol u. s. w. in den meisten Fällen in dem gleichen Zustande befinden, wie er experimentell für die geschmolzenen Diacetbernsteinsäureester nachgewiesen werden konnte, dass diese flüssigen tautomeren Substanzen also *Gemische der desmotropen Formen* darstellen.

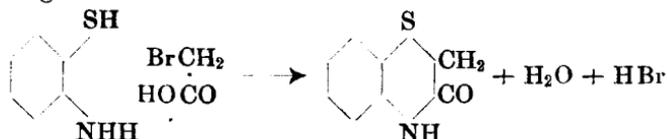
Die Trennung der Bestandtheile dieser Gemische dürfte schwierig sein und könnte höchstens bei niedrigen Temperaturen gelingen.

Den *festen* tautomeren Substanzen wird man nach den in den letzten Jahren gewonnenen Erfahrungen stets eine bestimmte Constitution zuerkennen müssen, und es ergibt sich die Forderung, die *Structur* der bekannten Formen festzustellen und die noch fehlenden isomeren (desmotropen) Formen zu fassen. Letzteres dürfte nur in den Fällen gelingen, in denen die Umwandlungsgeschwindigkeiten der unbekanntenen Formen im Schmelzfluss und in Lösungen nicht allzu gross sind.

426. Oskar Unger und G. Graff: Ueber die Einwirkung α -bromirter Säuren und Ketone auf *o*-Aminothiophenol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingeg. am 1. Octbr.; mitgeth. in d. Sitzung v. 11. Octbr. durch Hrn. O. Piloty.)

In dieser Zeitschrift (30, 607) wurde bereits kurz über Versuche zur Darstellung von Benzo-*p*-thiazinen berichtet. Es waren hierzu drei Wege beschritten worden. Die Condensation von *o*-Aminothiophenol mit Bromessigsäure zunächst lieferte eine Verbindung von der Zusammensetzung C_8H_7NOS , für welche gemäss folgender Reaktionsgleichung:



die Formel eines β -Ketodihydrobenzo-*p*-thiazins angenommen wurde.

Es konnte sodann am Beispiel des ω -Bromacetophenons gezeigt werden, dass auch bromirte Ketone mit *o*-Aminothiophenol unter Sechsringbildung in Reaction treten:

