

Doch zeigt auch der von Einhorn und Lindenberg¹⁾ dargestellte Brenzkatechinmonokohlensäureäthyläther mit Eisenchlorid keine Farbreaction. Demnach kann diese Reaction nicht entscheidend sein. Da im Rohr Wasser nachzuweisen war, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die beiden Hydroxylgruppen des Furanrings ein Molekül Wasser abgespalten haben. Doch konnte weder diese Frage noch die Molekulargrösse aufgeklärt werden, da die Substanz sich nur in geringer Ausbeute gebildet hatte. Es wurde versucht, das Phenylhydrazin durch andere Substanzen zu ersetzen, jedoch ohne Erfolg.

$C_8H_6O_3$. Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 64.51, » 4.68.

Auch an dieser Stelle sei mir gestattet, Hrn. Prof. Wilhelm Königs für die liebenswürdigen Rathschläge, mit denen er mich unterstützte, auf's Wärmste zu danken.

114. Robert Schiff: Ueber die tautomeren Formen des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen.

(Eingegangen am 25. März.)

Vor wenigen Wochen²⁾ theilte ich die Ueberlegungen mit, welche mir den Weg zeigten, um zur Trennung der tautomeren Formen des Acetessigesters zu gelangen.

Ob jene Ueberlegungen und Voraussetzungen sich in der Zukunft als stichhaltige erweisen werden, wage ich nicht zu entscheiden, auf jeden Fall aber haben sie mir gute Dienste geleistet.

In der damals beschriebenen Weise konnte ich durch Einwirkung von Benzalanilin auf, von de Haën in Hannover bezogenen, Acetessigester, welcher sich als ein Gemisch von Keto- und Enol-Formen er-

¹⁾ E. Lindenberg, Ueber die Carbonate der drei Dioxybenzole. Inaug.-Dissert. München 1898. Anmerkung. Es sei hier auf einige Irrthümer und Druckfehler hingewiesen, welche sich in die diese Berichte 30, S. 1438 ff. erschienene Abhandlung eingeschlichen haben. So ist in Folge einer Verwechslung des Ausgangsmaterials der als α -Naphtofuran beschriebene Körper nichts anderes als etwas unreines β -Naphtofuran. Doch bildet sich, wie Versuche ergaben, auch α -Naphtofuran auf dem von mir angegebenen Weg in guter Ausbeute. Den Schmelzpunkt des *p*-Kresoxyalldoxims habe ich zu 98° (nicht 68°) gefunden. Für das *p*-Kresoxyaldehydhydrazon lautet die Analyse N ber. Proc. 11.66, gef. 11.87. Der Grund für die Verschiedenheit der Siedepunkte in den Abhandlungen von Störmer (loc. cit.) und dem Verf. dürfte wohl in dem Unterschied des Luftdrucks in Rostock und München liegen.
D. Verf.

²⁾ Diese Berichte 31, 205.

wiesen hatte, drei isomere Additionsproducte isoliren, denen folgende Formen zuerkannt wurden:

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Ketoform, Schmp. 78° .
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Enolform, » $103-104^\circ$.
 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$
3. Eine Keto-Enol-Mischform, » 95° .

Dass die Verschiedenheit dieser Körper wirklich auf, durch die Ketongruppe bedingte, Tautomerie zurückzuführen ist, werde ich alsbald direct nachweisen.

Ich zeigte in meiner ersten Mittheilung, dass die Mischform 95° einen Gleichgewichtszustand darstellt, welcher sowohl durch theilweise Enolisirung der bei 78° schmelzenden Ketoform, als auch durch theilweise Ketisirung der bei 103° schmelzenden Enolform leicht zu erreichen ist, fügte aber hinzu, dass eine umgekehrte Verwandlung mir nicht geglückt sei.

Seitdem habe ich jedoch zwei Reagentien gefunden, welche, in minimalen Mengen angewandt, durch eine Art von Fermentwirkung es ziemlich allgemein möglich machen, Enolformen in Ketoformen und umgekehrt zu verwandeln oder auch die Mischformen in beliebiger Weise zu transformiren:

Spuren von Piperidin ketisiren die Enolformen.

Spuren von Natriumäthylat enolisiren die Ketoformen.

Setzt man z. B. zu einer kalten Benzollösung von reiner bei 103° schmelzender Enolform, oder auch von bei 95° schmelzender Mischform ein Paar Tropfen Piperidin und fällt nach 24 Stunden mit Ligroïn, so erhält man reine, bei $78-79^\circ$ schmelzende Ketoform.

Oder setzt man einem äquimolekularen Gemische von Keto-Enol-Acetessigester und Benzalanilin, welches sich ohne einen Zusatz zu bei 95° schmelzender Mischform vereinigen würde, eine Spur gepulverten alkoholfreien Natriumäthylats hinzu, so erhält man reine, bei 103° schmelzende Enolform.

Diese fermentartige Wirkung des Piperidins als Ketisator und des Natriumäthylats als Enolisator ist, wie wir sehen werden, eine sehr allgemeine¹⁾.

¹⁾ Beim Studium der tautomeren 1.3-Triketone (diese Berichte 27, 114) und der Mesityloxydoxaläther (Ann. d. Chem. 291, 111—137) macht Claisen gelegentlich die Beobachtung, dass die mit FeCl_3 nicht färbende (Keto)-Verbindung durch alkoholisches Natriumäthylat in das färbende (Enol) Isomere verwandelt wird.

Es wäre interessant, die Wirkung von Spuren trocknen Natriumäthylats und von Piperidin auf die Benzollösungen der beiden bemerkenswerthen, von W. Wislicenus (diese Berichte 28, 767; Ann. d. Chem. 291, 147—216) erhaltenen, tautomeren Formylphenyllessigester zu untersuchen.

Als ich in meiner ersten Mittheilung die Isolirung der Ketoform 78° durch Zusatz einer Spur Piperidin zu einem Gemische von einem Molekül Benzalanilin und zwei Molekülen Acetessigester beschrieb, glaubte ich, dass durch die Gegenwart des Piperidins das Benzalanilin die Ketoform des Keto-Enol-Acetessigesters vorzüglich an sich kette. Es ist dem aber nicht so, vielmehr verwandelt das Piperidin, vielleicht schon den freien Ester, sicher aber das entstehende Anlagerungsproduct, mag es nun Enol- oder Misch-Form sein, in reine Ketoform. Es ist daher auch durchaus unnöthig zur Darstellung der bei 78° schmelzenden Ketoform zwei Moleküle Acetessigester anzuwenden. Man erhält dieselbe einfacher durch Zusatz von Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch der Ingredientien.

Wie gesagt, hatte ich bisher mit einem in grosser Menge von de Haën in Hannover bezogenen Acetessigester gearbeitet, welcher sich als ein Gemisch von Keto- und von Enol-Formen erwiesen hatte.

Nachdem aber das Natriumäthylat als kräftiger Enolisator erkannt worden war, dasselbe aber bei der Fabrication des Acetessigesters, während der Einwirkung des Natriums auf Essigester, sich sicher reichlich bildet, so wollte es mir scheinen, als ob reiner, frisch dargestellter Acetessigester aus reiner Enolform bestehen müsste, welcher letzteren sich allenfalls mit der Zeit oder durch Gegenwart geringer Mengen fremder Körper Ketoformen beigesellen könnten.

Zur Prüfung dieser Ansicht liess ich mir gleichzeitig aus einer Anzahl deutscher Fabriken grössere Proben Acetessigester kommen, vereinigte diese Ester mit gleichmolekularen Mengen Benzalanilin und erzielte so folgende Resultate:

1. Ester von de Haën in Hannover. Additionsproduct Schmp. 95—96°: Keto-Enol-Formen-Gemisch.
2. Ester von Marquardt in Beulen. Additionsproduct Schmp. 95—96°: Keto-Enol-Formen-Gemisch.
3. Ester von Schuchardt in Görlitz. Additionsproduct Schmp. 99—100°: Keto-Enol-Formen-Gemisch, Enolform vorherrschend.
4. Ester von König in Leipzig. Additionsproduct Schmp. 99—100°: Keto-Enol-Formen-Gemisch, Enolform vorherrschend.
5. Ester von Kahlbaum in Berlin. Additionsproduct Schmp. 103—104°: Reine Enolform.

Durch dieses gewiss überraschende Resultat hat meine oben ausgesprochene Vermuthung, dass reiner, weil in Gegenwart von Natrium-

äthylat entstandener Acetessigester Enolester, d. h. Oxycrotonsäureester sein müsse, eine schöne Bestätigung erfahren ¹⁾.

Der reine Kahlbaum'sche Enolacetessigester ist sehr beständig. Durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke bleibt er unverändert und giebt nach wie vor das bei 103—104⁰ schmelzende Benzalanilin-Additionsproduct.

Hingegen scheint die Ketoform des freien Acetessigesters weniger beständig zu sein, und es ist mir in keiner Weise gelungen, dieselbe zu isoliren. Vielleicht bildet sich dieselbe bei der Ketisirung der reinen Enolform durch Piperidin, sie kann aber eine Destillation nicht vertragen und geht in ein Gemisch von Keto- und Enol-Formen über.

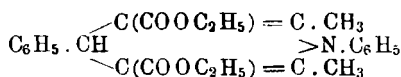
Ueberlässt man nämlich reinen Enolester unter Zusatz von etwas Piperidin einige Zeit sich selbst und destillirt dann den Ester ab (das Piperidin destillirt nicht mit über), so erhält man ein Product, welches mit Benzalanilin die bei 95—96⁰ schmelzende Mischform liefert, also ein Keto-Enol-Gemisch ist.

Diese relative Unbeständigkeit der Ketoform findet sich auch in den Benzalanilin-Additionsproducten wieder. Die Enolform 103⁰ und die Mischform 95⁰ lassen sich ohne Zersetzung aus warmem Alkohol umkrystallisiren, während dies von der Ketoform nicht vertragen wird.

Dieselbe geht hierbei rasch durch theilweise Enolisirung in die Mischform 95⁰ über. Ueberhaupt muss man bei dem Arbeiten mit Tautomeren stets dissociirende Lösungsmittel so viel als möglich vermeiden und mit Vorliebe Benzol und Ligroïn zur Anwendung bringen, denn die Enolisirung der Aldo- und Keto-Formen wird durch ihre in Alkohol, Wasser etc. nachweisbar eintretende Dissociation sehr begünstigt ²⁾.

Ich habe mit den verschiedenen Estern viele vergleichende colorimetrische Versuche gemacht, ähnlich wie dies I. Traube ³⁾ that.

¹⁾ Acetessigesterpyridinsynthesen nach Hantzsch gehen, wie es scheint, nur mit der Enolform vor sich. Roher, mit Kahlbaum'schem Ester bereiteter, bei 103⁰ schmelzender Enol-Benzal-Anilinacetessigester ging mir bei 5—6-monatlichem Aufbewahren (wahrscheinlich unter Benzalanilin-Austritt) von selbst vollständig in den von Lachowicz (Monatshefte für Chemie 17, 350) beschriebenen Biphenylbhydrobicarbolutidinsäureester, Schmp. 156—157⁰



über. Eine gleiche Umwandlung konnte ich weder bei der Keto-, noch bei der Misch-Form des Benzalanilinacetessigesters beobachten. Ich werde hierüber später Weiteres mittheilen.

²⁾ Vergl. L. Knorr, diese Berichte 30, 2388.

³⁾ I. Traube, diese Berichte 29, 1715.

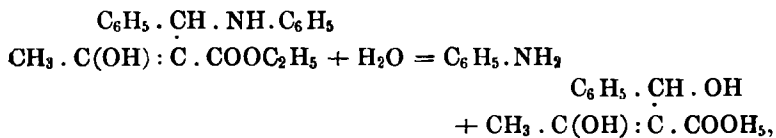
Aus meinen Erfahrungen glaube ich schliessen zu müssen, dass die Färbungen mit Eisenchlorid zwar durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in bestimmter Verkettung ($-\text{C}(\text{OH}) = \text{C}-$) bedingt sind, dass aber die relativen Intensitäten der Färbungen kein Maass für die Concentration dieser Gruppen abgeben. Sicherlich spielt auch hier die durch die Lösungsmittel und besonders durch die etwa anwesende Feuchtigkeit bedingte Dissociation eine wichtige Rolle. So gab z. B. 48 Stunden über Chlorcalcium getrockneter Keto-Enol-Acetessigester (de Haën) in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid nur eine helle gelbrothe Färbung, während dasselbe, aber nicht getrocknete, Handelsproduct unter gleichen Bedingungen eine tiefdunkle roth-violette Färbung zeigte.

Die drei bisher betrachteten isomeren Benzalanilin-Acetessigester sind gegen chemische Eingriffe, besonders gegen Basen und Säuren, sehr unbeständige Körper; dennoch ist es möglich gewesen, mit denselben chemische Umsetzungen unter Beibehaltung ihrer speciellen Form auszuführen.

Spaltung der tautomeren Additionsproducte. Enolform.

Wird reiner, bei $103 - 104^{\circ}$ schmelzender Enol-Benzalanilin-Acetessigester mit gewöhnlichem Alkohol überdeckt und eine Spur gepulverten Natriummethylats zugefügt, so tritt langsam, durch eine fermentartige Wirkung des Aethylats, Lösung ein. Nach 24-stündigem Stehen in der Kälte ist Alles oder fast Alles gelöst; war jedoch der Alkohol in zu geringer Menge vorhanden, so haben sich weisse spiessige Krystalle abgeschieden. Nun giebt man reichlich Eisstückchen und dann etwa 3 Volume Wasser hinzu. Es scheidet sich ein bald erstarrendes Oel aus, während die Flüssigkeit freies Anilin enthält. Die erstarrte, auf Papier getrocknete Masse wird aus einem Gemisch von ca. 1 Theil Benzol und 4 Theilen Ligroin umkrystallisirt: Weisse, seidenglänzende, lange Krystallfäden, welche bei $149.5 - 150^{\circ}$ ohne Zersetzung schmelzen.

Unter Austritt des Anilins und Eintritt von Wasser hat sich ein Körper $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ gebildet:



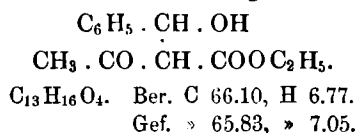
derselbe ist als ein Enol-Phenylcarbinol-Acetessigester aufzufassen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 66.10, H 6.77.
Gef. » 65.98, » 7.04.

Die Substanz giebt mit Eisenchlorid langsam roth-violette Färbung, sie ist in heisser Salzsäure unlöslich, wird aber von Laugen unter Gelbfärbung und Zersetzung gelöst. In reinem Zustande lässt sie sich unverändert aus Alkohol umkrystallisiren.

Ketoform.

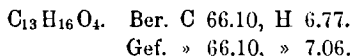
Wird bei 78° schmelzender Keto-Benzalanilin-Acetessigester auf die eben beschriebene Weise behandelt, so treten dieselben Erscheinungen ein. Das sich bildende Product ist dem eben beschriebenen isomer und stellt die Ketoform des Phenylcarbinolacetessigesters dar. Schmp. 133—134° ohne Zersetzung.



Die Eigenschaften sind denen des oben besprochenen Tautomeren analog.

Mischform.

Das aus der bei 95° schmelzenden Mischform auf gleiche Weise entstehende Product gleicher Zusammensetzung schmilzt bei 120° ohne Zersetzung und ist in Allem den beiden anderen Isomeren analog.

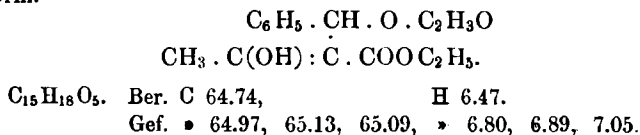


Es sind also in diesen Isomeren die tautomeren Formen der Ausgangsproducte erhalten geblieben, und dass dies wirklich der Fall ist, erhellt aus ihrer leichten Verwandbarkeit.

Lässt man bei ihrer Darstellung die Körper gar zu lange (2—3 Tage) in Berührung mit dem Natriumäthylat-haltigen Alkohol, oder fügt man ohne vorherigen Eiszusatz das Wasser hinzu, wobei eine geringe Erwärmung nicht zu vermeiden wäre, so übt sogleich das Natriumäthylat seine enolisirende Wirkung aus, und man erhält in allen drei Fällen stets dasselbe, reine, bei 149.5—150° schmelzende Enolderivat.

Dieselbe Verwandlung tritt ein, wenn man die drei reinen, bei 150°, bei 134° und 120° schmelzenden Formen des Phenylcarbinolacetessigesters mit Essigsäureanhydrid erwärmt.

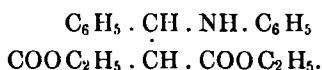
Man erhält so aus den drei Isomeren ein einziges, bei 150—151° schmelzendes Monoacetylderivat. Dasselbe hat wahrscheinlich die Enolform.



Dasselbe wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und scheint sich dabei ein wenig zu zersetzen, was die etwas hoch gefundenen Wasserstoffwerthe erklärt.

Um jeden Zweifel auszuschliessen, dass die beobachteten Isomeren der drei Benzalanilin-Acetessigester wirklich der Ketongruppe, und nicht etwa der asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Benzylanilingroupe $C_6H_5 \cdot \dot{C}H \cdot NH \cdot C_6H_5$ zuzuschreiben sind, war es erwünscht nachzuweisen, dass eine, letztere Gruppe enthaltende, aber nicht ketonartige Substanz keiner Isomerisation fähig ist.

Hierzu eignete sich in erwünschter Weise der Körper



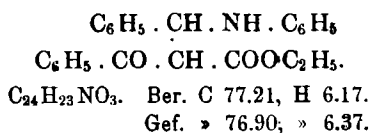
Dieser Anilin-Benzalmalonsäureester wurde von J. Goldstein¹⁾ durch Addition von Anilin an Benzalmalonsäureester erhalten. Der Entdecker giebt den Schmelzpunkt $98-100^\circ$ an. Dieselbe Verbindung musste auch durch directe Anlagerung von Benzalanilin an Malonsäureester darstellbar sein, durfte aber in Abwesenheit der Ketongruppe keiner Tautomerisation zugänglich sein.

Wirklich gelingt es leicht, diese Anlagerung zu erzielen, aber sei es, dass man dem äquimolekularen Gemische von Benzalanilin und Malonsäureester das enolisirende Natriumäthylat oder das ketisirende Piperidin zusetzt oder dass man zwei Moleküle Ester auf ein Molekül Base in Reaction bringt, stets erhält man in quantitativer Ausbeute den von Goldstein beschriebenen, bei 99° schmelzenden Körper, welcher allen Tautomerisations-Versuchen hartnäckig widersteht.

Die tautomeren Formen des Benzoylessigesters.

Aehnlich wie der Acetessigester, verbindet sich auch der Benzoylessigester spontan mit Benzalanilin und gelingt es leicht, die beiden tautomeren Formen des Additionsproductes zu isoliren.

Das äquimolekulare Gemisch der beiden Substanzen verflüssigt sich langsam, um nach einigen Stunden zu einem harten Krystallkuchen zu erstarren. Die Masse wird in wenig Benzol gelöst, und auf Zusatz von Ligroïn erhält man gelblich-weiße Krystalle, welche bei 101° unzersetzt schmelzen.



Es ist dies offenbar die Ketoform. In Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid tritt keine Färbung ein. In alkoholischer Lösung

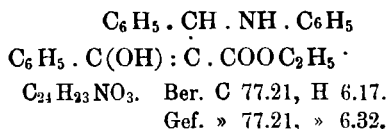
¹⁾ Diese Berichte 28, 1450. Vergl. Blank, *ibid.* 28, 145.

beobachtet man nach längerer Zeit eine schwache Röthung; dieselbe zeigt sich aber augenblicklich und sehr intensiv beim Erwärmen der Lösung. Es scheint hierbei ein theilweiser Umschlag der Keto- in die Enol-Form einzutreten, wie dies häufig der Fall ist.

Ist nun dieser, bei 101° schmelzende Körper wirklich die Ketoform, so musste er sich durch das enolisirende Natriumäthylat in die tautomere Enolform umwandeln lassen.

Es ist das in der That der Fall.

Setzt man dem Gemische von Benzoylessigester und Benzalanilin eine Spur gepulverten Natriumäthylates hinzu, und behandelt wie oben gesagt weiter, so bildet sich eine weisse, krystallinische, beim Zerdücken stark elektrisch werdende, bei 122° unzersetzt schmelzende und der oben beschriebenen isomere Substanz. Dieselbe ist offenbar die gesuchte Enolform.



Während die Ketoform in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid absolut keine Färbung giebt, zeigt die Enolform unter denselben Bedingungen augenblicklich eine tiefrothe Farbe.

Tautomerisirung des Benzaldiacetessigesters.

Der Benzaldiacetessigester wurde zuerst von Hantzsch ¹⁾ erhalten. Er wird durch Condensation von einem Molekül Benzaldehyd mit zwei Molekülen Acetessigester unter Zusatz kleiner Mengen Piperidin (oder Diäthylamin) dargestellt. Der sich unter dem ketisirenden Beisein des Piperidins bildende bekannte Ester besitzt ohne Zweifel die Ketoform, auch giebt er selbst in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

Diese Ketoform wird von Alkalien unter Enolisirung gelöst, jedoch ist die Enolform unbeständig und, wie es scheint, nur im feuchten Zustande existenzfähig.

Giebt man zu dem Ester unter steter Kühlung etwas mehr, als zwei Atome in viel Alkohol gelösten Natriums, so löst sich erst alles auf. Gleich darauf scheidet sich eine voluminöse, feste, weisse Masse aus, welche sich nach kurzer Zeit zu einem farblosen Syrup grösstentheils verflüssigt. Nach etwa einer Viertelstunde vermischt man mit zwei bis drei Volumen eines Gemenges von Wasser und Eisstückchen, wodurch alles gelöst wird. Auf Zusatz einer, dem angewandten Natrium genau entsprechenden Menge stark verdünnter Salzsäure erhält

¹⁾ Diese Berichte 18, 2583. Vergl. Knövenagel, Ann. de Chem. 281, 25.

man augenblicklich eine schneeweisse, voluminöse Krystallmasse, welche abgesaugt und gut ausgewaschen wird. Dieser Körper muss die Enolform des Benzyliden-Diacetessigesters sein. In Alkohol giebt er mit Eisenchlorid sogleich eine tiefe grünlich-violette Färbung, während, wie oben bemerkt, der Ketoester sich durchaus nicht färbt.

Lässt man die Substanz an der Luft trocknen, so wird ihre Fähigkeit, sich mit Eisenchlorid zu färben, immer geringer, und ist sie ganz trocken, so hat sie auch die Eigenschaft, jene violette Färbung zu geben, vollkommen eingebüsst und ist in den gewöhnlichen, reinen, mit Eisenchlorid sich nicht färbenden, bei 150° schmelzenden Ketoester übergegangen.

$C_{19}H_{24}O_6$. Ber. C 65.52, H 6.90.

Gef. » 65.60, » 7.22.

Die Enolform scheint, wie gesagt, in trockenem Zustande kaum fassbar zu sein.

Ich habe Gründe, zu hoffen, dass es mir bei anderen Alkylidendiacetessigestern besser gelingen werde, der beiden tautomeren Formen habhaft zu werden.

Es wird meine Aufgabe sein, eine Anzahl von α - und β -Ketonensäureestern und auch von Acetonen auf ihre Tautomerisirbarkeit zu untersuchen. Von letzteren haben mir einige schon viel versprechende Resultate geliefert.

Bei der Ausführung der hier kurz beschriebenen Versuche hatte ich mich der unermüdlichen Hilfe meines Assistenten, des Hrn. Dr. M. Betti zu erfreuen, welchem ich zu grossem Dank verpflichtet bin.
Pisa, 23. März 1898.

115. Otto Fischer: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *N*-Alkyl-Pyridone und -Chinolone.

[Notiz aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. März.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten ¹⁾ über das Verhalten der Additionsproducte von Jodalkylen und Azinen (wie Phenazin, Naphthophenazin etc.) gegen Alkalien, wobei Indone (wie *N*-methylirtes Aposafraanon, resp. Rosindon) entstehen, haben O. Fischer und E. Hepp auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche zwischen diesen Reactionen und den *N*-alkylirten Pyridinen, Chinolinen und Akridinen besteht, da auch diese, wie durch die schönen Versuche Decker's

¹⁾ O. Fischer und Franck, diese Berichte 26, 179 und 183.

» » Hepp, diese Berichte 30, 391 und 1827.