

Das 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol unterscheidet sich also in seinem Verhalten gegen salpetrige Säure nicht vom Hämopyrrol.

In der folgenden tabellarischen Übersicht stellen wir die Konstanten der beiden synthetisch gewonnenen Dimethyl-äthyl-pyrrole nochmals mit denen von Hämopyrrol und Phonopyrrol zusammen.

	2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol	Hämopyrrol	Phonopyrrol
Schmelzpunkt	Öl	Öl	39°	Öl
Siedepunkt	93--94° b. 21 mm 185.5--186.5° bei 760 mm	96° bei 16 mm 107° bei 27 mm 118° bei 37 mm	114--115° bei 35 mm	96--98° bei 19 mm
Schmelzpunkt des Pikrats	—	131--132°	108.5°	kein kryst. Pikrat erhalten
Produkte der Einwirkung von HNO ₂	—	Methyläthylmaleinsäureimid, bezw. dess. Monoxim	Methyläthylmaleinsäureimid, bezw. dess. Monoxim	kein kristallisiertes Produkt erhalten

361. Ludwig Knorr: Studien über Tautomerie. V. Über die Enolformen des Benzoyl-essigsäure-methylesters¹⁾ und Acetyl-acetons.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Wie Knorr, Rothe und Averbek kürzlich²⁾ gezeigt haben, läßt sich der Keto-Acetessigester durch Abkühlen von Acetessigesterslösungen in Äther-Kohlensäure-Mischung leicht in kristallisierter Form abscheiden.

Die in der angegebenen Weise isolierten Krystalle zeigen bei -78° mit ätherischem Eisenchlorid keine Färbung und vermögen, wie inzwischen festgestellt worden ist, alkoholische Bromlösung nicht zu entfärben, sind also ganz frei von dem isomeren Enol-Ester.

¹⁾ Da Hr. K. H. Meyer den α -Benzoyl-essigsäure-methylester ebenfalls isoliert hat, so sind wir übereingekommen, unsere Beobachtungen über diese Verbindung gleichzeitig zu veröffentlichen. Knorr.

(Man vergleiche S. 2729 dieses Heftes der »Berichte«).

²⁾ B. 44, 1138 [1911].

Durch zahlreiche Vorversuche konnte ich inzwischen nachweisen, daß die Methode auch in einigen anderen Fällen die bequeme Isolierung reiner Substanzen aus alleotropen Gemischen gestattet.

Nicht immer ist es, wie beim Acetessigester, die Ketoform, sondern häufig auch die Enolform, welche beim Abkühlen der Lösungen zur Abscheidung kommt.

Als Beispiel eines solchen Falles werde ich im Folgenden die Isolierung des α -Benzoyl-essigsäure-methylesters kurz beschreiben.

Andere Beispiele für die Trennung von Desmotropisomeren hoffe ich, bald folgen lassen zu können, und bitte die Fachgenossen, mir und meinen Schülern die Anwendung der Methode auf tautomere Substanzen noch einige Zeit zu überlassen.

α -Benzoyl-essigsäure-methylester.

β -Oxy-zimtsäure-methylester.

Benzoyl-essigsäure-methylester, in wenig Äther-Petroläther-Mischung gelöst, scheidet bei -78° Krystallnadeln in reichlicher Menge aus. Die Krystalle werden zweckmäßig in dem von Knorr, Rothe und A verbeck beschriebenen Apparat abgesaugt, mit niedrigsiedendem Petroläther (Sdp. 20°) gut ausgewaschen und dann zwischen Hartpapier bei 250—300 Atm. Druck trocken gepreßt.

Der zerriebene Preßkuchen erweist sich nach kurzem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd analysenrein:

0.2171 g Sbst.: 0.5350 g CO_2 , 0.1072 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 67.4, H 5.6.

Gef. » 67.2, » 5.5.

Die frisch bereitete Substanz schmilzt im vorgewärmten Bade unscharf gegen 40° ; sie zeigt, mit alkoholischer Eisenchloridlösung übergossen, intensive rotviolette Färbung. Eine Probe wurde auf dem Platinspatel vorsichtig durch Annäherung an eine Glühlampe geschmolzen und im überschmolzenen Zustande in das Abbesche Refraktometer eingebracht. Sie zeigte $n_D^{12.5} = 1.5620$, während der ursprüngliche Gleichgewichts-Ester bei 12.5° den Brechungsindex $n_D^{12.5} = 1.5418$ besitzt.

Dieser hohe Refraktionswert und die intensive Eisenreaktion beweisen, daß es beim Benzoyl-essigsäure-methylester die Enolform ist, die sich aus der abgekühlten Lösung ausscheidet.

In Bestätigung dieser Annahme konnte die gleiche Substanz, allerdings nicht ganz so rein, auch aus dem Natriumsalz des Esters abgeschieden werden.

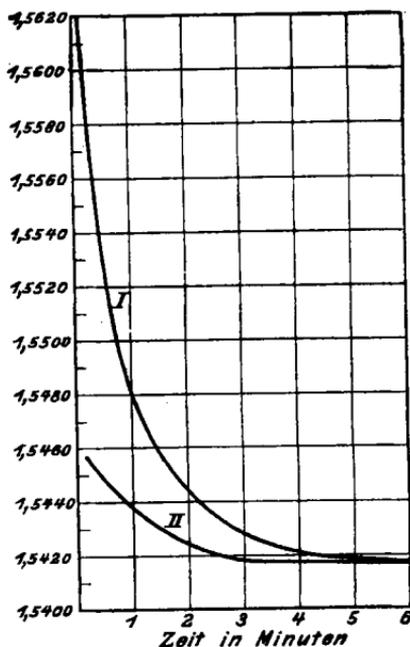
6 g des weiter unten beschriebenen analysenreinen Natriumsalzes wurden in der 10-fachen Menge Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der be-

rechneten Menge Normalschwefelsäure versetzt. Es schied sich der α -Ester sofort als krystallinischer Niederschlag ab, der nach raschem Auswaschen und Abpressen bei 250 Atm. Druck bei etwa 33–36°, also etwas niedriger als das auskrystallisierte Präparat, schmolz.

Im Abbeschen Refraktometer zeigte das aus dem Salz abgeschiedene frische Präparat nur $n_D^{12.5} = 1.5462$, enthielt also offenbar bereits etwas Ketoester beigemischt.

Die Ketisierung des α -Benzoyl-essigsäure-methylesters erfolgt bei Zimmertemperatur ziemlich rasch, ähnlich wie die des α -Acetessigesters. Die Krystalle zerfließen auch im Exsiccator allmählich zu einem Öl, dessen Refraktion beständig abnimmt und je nach dem Einfluß des Gefäßes, in dem die Substanz sich befindet, nach einigen Stunden oder Tagen den Wert des Gleichgewichtsesters $n_D^{12.5} = 1.5418$ erreicht.

Durch katalytische Einflüsse kann in gleicher Weise wie beim α -Acetessigeste die Umwandlung sehr beschleunigt werden. So z. B. stellt sich in der zwischen den Glasprismen des Abbeschen Refraktometers in dünner Schicht ausgebreiteten Substanz infolge der relativ großen Berührungsfläche das Endgleichgewicht bereits im Laufe weniger Minuten ein, wie aus den beifolgenden Tabellen und Kurven ersichtlich ist.



Kurve I zeigt die Umwandlung des reineren, durch Krystallisation gewonnenen, II diejenige des aus dem Natriumsalz abgeschiedenen Präparates.

I		II	
Zeit in Sekunden	$n_D^{12.5}$	Zeit in Sekunden	$n_D^{12.5}$
5	1.5620	10	1.5462
20	1.5560	40	1.5445
40	1.5510	60	1.5437
60	1.5480	75	1.5429
100	1.5450	150	1.5419
160	1.5430	180	1.5418
260	1.5420	300	1.5418
360	1.5418		
480	1.5418		

Salze des α -Benzoyl-essigsäure-methylesters.

Natriumsalz. Versetzt man unter Eiskühlung die Lösung von 1 Mol. Natrium in der 15-fachen Menge Methylalkohol mit der Lösung von 1 Mol. Ester in der doppelten Menge Äther, so scheidet sich alsbald das Natriumsalz des Esters in guter Ausbeute in Krystallblättchen ab. Es wird nach sorgfältigem Auswaschen mit Methylalkohol und Äther sofort analysenrein erhalten.

0.2521 g Sbst.: 0.0891 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 11.5. Gef. Na 11.4.

In gleicher Weise wurde auch das Natriumsalz des Benzoyl-essigsäure-äthylesters dargestellt.

0.2147 g Sbst.: 0.0704 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 10.7. Gef. Na 10.6.

Ferrisalz, $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_3$. Eine Lösung von 2.6 g Natrium in 70 ccm absolutem Methylalkohol wurde mit 20 g Ester in 150 ccm Methylalkohol und darauf unter Eiskühlung mit 6 g sublimiertem Eisenchlorid in 50 ccm Äther versetzt. Das abgeschiedene Eisensalz wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde die heiß gesättigte Benzol-lösung mit Petroläther bis zur beginnenden Krystallisation versetzt. Das Salz schied sich in feinen roten Nadeln ab, die unter vorhergehendem Sintern bei 188° schmolzen.

0.2482 g Sbst.: 0.5522 g CO_2 , 0.1005 g H_2O . — 0.2352 g Sbst.: 0.0320 g Fe_2O_3 .

$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_3$. Ber. C 61.3, H 4.6, Fe 9.5.

Gef. » 60.7, » 4.5, » 9.5.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester mit braunroter Farbe, die sich auf Zusatz von wenig Säure oder Eisenchlorid zu Violett vertieft.

Ein chlorhaltiges Eisensalz, $(\text{Fe}_{\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3}^{\text{Cl}_2} + 3 \text{H}_2\text{O}?)$ wurde in verdünnter ätherischer Lösung durch Umsetzung molekularer Mengen von sublimiertem Eisenchlorid und Ester erhalten.

Das Salz scheidet sich allmählich in derben, gelben Krystallen aus der Lösung ab.

Es ist sehr hygroskopisch und löst sich spielend leicht in Wasser oder Alkohol mit der für die Eisenreaktion charakteristischen, tief violettroten Farbe.

In gelinder Wärme schon verliert das Salz Krystallwasser und färbt sich dabei grünlichschwarz. An der Luft wird das entwässerte Salz zunächst unter Aufnahme von Wasser wieder gelb, um dann sofort zu einer dunkelgefärbten Lösung zu zerfließen.

Die Eigenschaften des Salzes erschweren seine Isolierung in reinem Zustande und seine Analyse so sehr, daß die obige Formel¹⁾ nur mit Vorbehalt gegeben werden kann.

0.6032 g Sbst.: 0.0925 g Gewichtsverlust bei 56°. — 0.4780 g Sbst.: 0.5827 g CO₂, 0.1698 g H₂O.

FeCl₂C₁₀H₉O₃ + 3 H₂O. Ber. H₂O 15.7, C 33.5, H 4.2.
Gef. > 15.3, > 33.2, * 4.0.

0.0935 g entwässerte Sbst.: 0.0282 g Fe₂O₃.

FeCl₂C₁₀H₉O₃. Ber. Fe 18.5. Gef. Fe 19.0.

Ich bin mit der Untersuchung dieser interessanten Verbindung, auf deren Bildung offenbar die Eisenreaktion des Esters beruht, noch beschäftigt und hoffe, bald weitere Mitteilung darüber machen zu können.

Meinem früheren Assistenten, Hrn. Dr. H. Averbek, sage ich für seine Unterstützung bei den vorstehenden Versuchen besten Dank.

Hr. stud. Hermann Fischer, der in meinem Laboratorium mit der Untersuchung der desmotropen Formen des Acetyl-acetons beschäftigt ist, hat das α -Isomere, ähnlich wie beim Benzoyl-essigsäuremethylester, durch Krystallisation aus den stark abgekühlten Lösungen in Alkohol, Äther oder Petroläther abscheiden können.

Die in einem besonders konstruierten Apparat kalt ausgewaschenen und bei starkem Druck abgepreßten Krystalle zeigen den Schmp. —9° und den Brechungsexponenten $n_D^{15} = 1.4609$.

0.1788 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.1302 g H₂O.

C₅H₈O₂. Ber. C 60.0, H 8.0.
Gef. > 60.2, * 8.15.

Das α -Acetyl-aceton erleidet ähnlich dem α -Acetessigester bei Zimmertemperatur ziemlich rasche Ketisierung und verwandelt sich allmählich in das ursprüngliche allelotrope Gemisch von Diketon und Enolketon mit dem Brechungsexponenten $n_D^{15} = 1.4550$ zurück.

Im Abbeschen Refraktometer wird dieser Endwert bei 15° bereits nach etwa 20 Minuten erreicht.

Die Darstellung des reinen β -Acetyl-acetons stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, doch hat Hr. Fischer durch Entfernung des α -Isomeren aus dem Gleichgewicht, z. B. mit Hilfe von Kupferhydroxyd, sehr ketonreiche Präparate herstellen können, welche einen viel nie-

¹⁾ Die Analysen des Salzes sind von meinem Assistenten Hrn. Dr. Felix Rabe ausgeführt worden. Für Chlor haben sich aus noch unaufgeklärter Ursache stets zu hohe Werte ergeben.

drigeren Brechungsexponenten zeigen als das gewöhnliche Acetylaceton und sich in dieses allmählich zurückverwandeln.

Diese kurze vorläufige Mitteilung ist durch den Wunsch veranlaßt worden, Hrn. Fischer eine ungestörte Bearbeitung seines Themas zu sichern.

362. Ludwig Knorr: Studien über Tautomerie.

VI. L. Knorr und H. Schubert: Über eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allotropen Gemischen.

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die Eisenreaktion der Enole

hat bekanntlich beim Studium der Keto-Enol-Tautomerie und bei der Auffindung von Desmotropiefällen eine außerordentlich wichtige Rolle gespielt. Sie gestattet in der einfachsten Weise die Unterscheidung der desmotropisomeren Enol- und Ketoformen, läßt den Eintritt der Enolisierung von Ketoformen beim Schmelzen oder Auflösen leicht erkennen und ermöglicht bei vielen tautomeren Substanzen die Feststellung der Konstitution.

So z. B. gaben sich das Benzoylaceton, Dibenzoylmethan, Triacetylmethan, Diacetylbenzoylmethan, der Isocarbopyrotritar Säureester und andere tautomere Substanzen, welche bisher nur in einer Form erhalten werden konnten, durch die Eisenchlorid-Reaktion als Enolformen zu erkennen.

W. Wislicenus war der Erste, der die Intensität der Eisenreaktion im Colorimeter messend verfolgt hat¹⁾.

Er benutzte keine Vergleichslösungen von bestimmtem Enolgehalt. Deshalb erlaubte seine Methode keine quantitative Bestimmung der in den Lösungen vorhandenen Enolmengen, ließ aber immerhin die Entstehung von Gleichgewichten und den spezifischen Einfluß der Lösungsmittel auf die desmotropen Umwandlungen deutlich erkennen.

Die colorimetrische Untersuchung der Formylphenylessigester führte Wislicenus zu der wichtigen Feststellung, daß die größere dissoziierende Kraft die β -Form zu begünstigen scheint und umgekehrt, so daß in Alkohol die β -Form vorherrscht, in

¹⁾ Wislicenus, A. 291, 177 [1896]. B. 32, 2857 [1899]. Vergl. auch Federlin, A. 356, 251.