

## Mitteilungen.

### 367. Kurt H. Meyer: Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Gleichgewicht bei keto-enol-desmotropen Verbindungen. (Über Keto-Enol-Tautomerie. VI.)<sup>1)</sup>

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingegangen am 14. August 1912.)

In keto-enol-tautomeren Verbindungen kann man das Mengenverhältnis von Enol zu Keton durch Titration mit alkoholischer Bromlösung bestimmen. Mit Hilfe dieser Methode habe ich nachgewiesen, daß der Acetessigester ein Gemenge von zwei desmotropen Verbindungen ist, der Enol- und der Ketonform<sup>2)</sup>. Wie ich schon früher gezeigt habe, läßt sich diese Titrationsmethode auch auf andere keto-enol-desmotrope Verbindungen übertragen. Mit der folgenden Arbeit beabsichtigte ich, durch eine systematische Untersuchung verschiedenartiger tautomerer Verbindungen Beziehungen zwischen ihrer Konstitution und ihrem Enolgehalt beim Gleichgewicht aufzufinden.

Für die Untersuchung keto-enol-desmotroper Verbindungen kommen neben der Titrationsmethode folgende chemische Methoden in Betracht: Die von Wislicenus<sup>3)</sup> eingeführte colorimetrische Untersuchung der Eisenchlorid-Reaktion, mit deren Hilfe kürzlich Knorr und Schubert<sup>4)</sup> das Gleichgewicht des Mesityloxyd-oxalesters in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt haben. Diese Methode ist jedoch nur auf Verbindungen beschränkt, die sich sehr langsam umlagern, da Eisenchlorid sowohl das Gleichgewicht verschiebt, wie auch die Umlagerungsgeschwindigkeit katalytisch erhöht<sup>5)</sup>. Auch die Methode

<sup>1)</sup> I. und II. A. 380, 212; III.—V. B. 44, 2718 ff. [1911].

<sup>2)</sup> Die Ausführungen von Auwers (B. 44, 3529 [1911]) zwingen mich zu folgender Feststellung: Der Nachweis, daß Acetessigester, wie man schon lange vermutete, ein Gemenge von Keton- und Enolform darstellt, und daß beide desmotrope Formen sich getrennt erhalten und chemisch (durch die Brom- und die Eisenchlorid-Reaktion) und physikalisch (durch die Löslichkeit) einzeln charakterisieren lassen, ist zuerst von mir erbracht worden (vergl. A. 380, 229, Kap. IV: Die desmotropen Formen des Acetessigesters). Damit ist »das Acetessigester-Problem endlich der Hauptsache nach in unanfechtbarer Weise gelöst worden«. Die Arbeit von Knorr, Rothe und Averbek (B. 44, 1138 [1911]), auf die sich diese Worte von Auwers beziehen, und die auf anderem Wege zu den gleichen Resultaten führte, erschien etwa 1 Monat nach meiner Annalenarbeit, 5 Monate nach meinem Vortrag vor der »Münchener Chemischen Gesellschaft«.

<sup>3)</sup> A. 291, 178 [1986]. <sup>4)</sup> B. 44, 2776 [1911]. <sup>5)</sup> B. 44, 2725 [1911].

von Claisen, das Enol mit verdünnter Sodalösung herauszulösen, ist in ihrer Anwendung sehr beschränkt, da sie bei Lösungen, sowie bei flüssigen Verbindungen versagt. Qualitativ und annähernd stimmen übrigens die Ergebnisse dieser beiden Methoden stets mit der Titration überein.

Dagegen ist die von Michael und Smith<sup>1)</sup> vorgeschlagene Reaktion mit tertiären Basen ganz unbrauchbar zur Erkennung von Enolen und Ketonen. Nach Michael sollen z. B. Benzoylacetone, Diacetessigester, Oxalessigester reine, stabile Ketone sein, ein Resultat, daß durch alle anderen Ergebnisse widerlegt wird.

An physikalischen Methoden stehen zur Verfügung das Verhalten gegen elektrische Wellen, die nur von Hydroxylverbindungen, in diesem Falle also Enolen, absorbiert werden; es ergibt jedoch ganz unzuverlässige Werte<sup>2)</sup>. Ferner die Molekularrotation<sup>3)</sup> und -refraktion<sup>4)</sup>. Man kann aus Analogie mit verwandten Verbindungen die Werte der Mol-rotation und -refraktion für Enol und Keton einzeln berechnen und durch Vergleich mit dem beobachteten Wert den Enolgehalt der untersuchten Substanz ermitteln. Die Ergebnisse dieser Methoden sind im speziellen Teil bei den einzelnen Verbindungen zitiert. Auwers<sup>5)</sup> hat kürzlich mit Hilfe der Molekularrefraktion im Gegensatz zu den bekannten Berechnungen von Brühl den Enolgehalt des Acetessigesters zu ca. 8% berechnet und damit meinen Wert von 7.4% bestätigt.

In etwas anderer Weise wird die Refraktion von Knorr verwendet<sup>6)</sup>: er bestimmt den Brechungsindex von isoliertem, reinem Keton und reinem Enol und kann dann durch Vergleich künstlicher Mischungen von beiden mit dem Gleichgewichtsester den Enolgehalt des letzteren bestimmen. Der auf diese Weise gefundene Wert von 2% Enol weicht jedoch sehr von den übereinstimmenden Werten von Auwers und mir ab und ist daher sicher zu niedrig. Wie besonders Auwers hervorgehoben hat, müssen weitere Versuche die Aufklärung für diese Differenz bringen.

Zur Untersuchung des Gleichgewichts in Lösungen dampft Knorr das Lösungsmittel im absoluten Vakuum ab und bestimmt den Brechungsindex des zurückbleibenden Gemisches von Enol und Keton. Dabei sind Fehler durch Rückisomerisation nicht zu vermeiden, so daß die von Knorr erhaltenen Werte viel niedriger sind als die durch Titration und durch die Bestimmung der Lichtabsorption (Hantzsch) ermittelten Zahlen, die mit einander gut übereinstimmen.

1) A. 363, 20 [1908].

2) Drude, B. 30, 947 [1897].

3) Perkin, Soc. 61, 808 [1892].

4) Brühl, J. pr. [2] 50, 177 [1892].

5) B. 44, 3530 [1911].

6) B. 44, 1145 [1911].

Zuletzt ist hier noch zu erwähnen die von Hantzsch benutzte Bestimmung<sup>1)</sup> des Absorptionsspektrums. Wenn auch diese Methode bei flüssigen Verbindungen versagt, so ist sie doch sehr gut brauchbar zur Bestimmung des Gleichgewichts in Lösungen. Die von Hantzsch erhaltenen Werte stimmen sehr gut zu den durch Titration gefundenen. Die Methode dürfte vor allen Dingen bei all den Verbindungen, die sich sehr rasch umlagern und dadurch die chemischen Bestimmungen vereiteln, wertvoll sein; leider ist sie auf Lösungsmittel beschränkt, welche im Ultraviolett keine Lichtabsorption zeigen.

Allen diesen Methoden gegenüber hat die Brom-Titration jedenfalls den Vorzug grosser Einfachheit und Bequemlichkeit. Daß sie, und zwar besonders in ihrer verbesserten Form (Zufügen überschüssiger Bromlösung, Entfärben mit  $\beta$ -Naphthol und Zurücktitrieren) auch sehr genaue Werte liefert, geht aus den früheren Bestimmungen am Acetessigester und aus folgenden Analysen von künstlichen Gemengen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetyl-dibenzoyl-methan hervor:

Das Gemenge enthält Enol in %:	0	30.6	47.8	66.7	100
gefunden: » » »:	2.0	30.7	48.6	67.6	101.5.

Da die Titration somit allen anderen Methoden weit überlegen ist, habe ich mich bei der Untersuchung der verschiedenartigen tautomeren Verbindungen auf sie beschränkt und nur festgestellt, daß die Eisenchlorid-Reaktion stets qualitativ gleiche Resultate ergibt.

### I. Aggregatzustand und Gleichgewicht.

Bei der Titration einer großen Zahl desmotroper Verbindungen ergab sich, daß einheitlich krystallisierte Verbindungen stets einheitlich sind. Gleichgewichte in krystallisiertem Zustande kommen bei Keto-Enol-Desmotropen nicht vor<sup>2)</sup>. Diese Feststellung ist von Wichtigkeit, da in letzter Zeit vielfach in krystallisierten, aromatischen Verbindungen Gleichgewichte zwischen zwei Formen angenommen werden, z. B. im Chinon (zwischen Superoxyd- und Keto-Chinon), in den Nitrophenolen<sup>3)</sup> usw.

Gleichgewichte zwischen Keton- und Enolform existieren nur in flüssigem, gelöstem und gasförmigem Zustand. Man kann jedoch aus der Formel der festen, stabilen Verbindung absolut nicht auf das Gleichgewicht in Lösung schließen; z. B. ist das in festem Zustande als Keton beständige Acetyl-dibenzoyl-methan in Alkohol zu 90%, in Benzol sogar zu 98% enolisiert, während umgekehrt der als Enol in krystallisiertem Zustande beständige Oxalessigsäure-methylester in Lösung weitgehend ketisiert ist.

<sup>1)</sup> B. 43, 3049 [1910]; 44, 1771 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. Knorr, A. 306, 345 [1899]. <sup>3)</sup> Hantzsch, B. 39, 1086 [1906].

## Titration kristallisierter Verbindungen.

[Die Abweichungen von 100 bzw. 0% liegen innerhalb der Fehlergrenzen.]

	Gef. Enol %	Gleichgewicht in abs. Alkohol	Eisenchlorid- reaktion
Benzoyl-aceton . . . . .	98	94	sofort intensiv
Dibenzoyl-methan . . . . .	96	90—100	»
$\beta$ -Acetyl-dibenzoyl-methan . . . . .	2	90	langsam
Oxalessigsäure . . . . .	100	60	sofort intensiv
Benzoyl-essigsäure . . . . .	98	40	»
Oxalessigsäure-methylester . . . . .	100	23	»
Acetessigsäure-anilid . . . . .	1	18	langsam
Methyl-cyclohexanolon-dicarbonsäureester . . . . .	0	—	sehr langsam

## II. Einfluß des Lösungsmittels.

Will man desmotrope Verbindungen nach ihrer Tendenz, die Enolform zu bilden, mit einander vergleichen, um so ein Maß für den Einfluß einzelner Gruppen und Substituenten zu erhalten und Beziehungen zwischen Konstitution und Gleichgewicht aufzufinden, so genügt es nicht, die Formel der in festem Zustande stabilen Verbindung zu kennen; vielmehr müßte man den Gleichgewichtszustand sowohl im Schmelzfluß wie auch in allen möglichen Lösungsmitteln bestimmen. Da dies kaum auszuführen ist, habe ich zunächst an einigen wenigen Verbindungen den Einfluß des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht untersucht, um mich bei den übrigen Verbindungen auf die Feststellung des Gleichgewichts in einem Mittel beschränken zu können. In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen den Enolgehalt beim Gleichgewicht in Prozenten in etwa 3—5-prozentigen Lösungen<sup>1)</sup>.

Lösungsmittel	Temp.	Acetessigester	Benzoyl-essigsäure- methylester	Acetyl- aceton
Wasser . . . . .	0°	0.4	0.8	19
Ameisensäure . . . . .	20°	1.1	2.8	48
Eisessig . . . . .	20°	5.7	14	74
Methylalkohol . . . . .	0°	6.9	13.4	72
Schmelzfluß . . . . .	20°	7.4	16.7	76
Chloroform . . . . .	20°	8.2	15.3	79
Äthylalkohol . . . . .	0°	12.7	26	84
Benzol . . . . .	20°	18.0	31	85
Hexan . . . . .	20°	48	69	92

Bei allen drei Körpern kehrt die gleiche Reihenfolge der Lösungsmittel wieder; sie findet sich auch beim Acetyl-dibenzoyl-methan,

<sup>1)</sup> Die Werte für Acetessigester sind früheren Mitteilungen (A. 380, 225 und B. 44, 2718 [1911]) entnommen.

beim Formyl-phenyl-essigester, ja bei allen Verbindungen, über die überhaupt Material vorliegt. Nur das Gleichgewicht im Schmelzfluß fügt sich oft nicht in diese Gesetzmäßigkeit ein (z. B. bei Oxalessigester).

Für einen quantitativen Vergleich ist es richtiger, wenn man nicht das Enol in Prozenten, sondern das Verhältnis von Enol zu Keton vergleicht, die »Gleichgewichtskonstante«.

Gleichgewichtskonstante  $\frac{C_{\text{Enol}}}{C_{\text{Keton}}}$  von

in	Acetessigester	Benzoyl-essigsäure-methylester	Acetyl-aceton
Wasser . . . . .	0.004	0.008	0.24
Ameisensäure . . . . .	0.011	0.028	0.9
Eisessig . . . . .	0.061	0.16	2.8
Methylalkohol . . . . .	0.074	0.16	2.6
Schmelzfluß . . . . .	0.079	0.20	3.2
Chloroform . . . . .	0.089	0.19	3.8
Athylalkohol . . . . .	0.15	0.35	5.3
Benzol . . . . .	0.22	0.45	5.7
Hexan . . . . .	0.9	2.2	12

Wie man sieht, sind die Gleichgewichtskonstanten der Größenordnung nach proportional; die Werte für Benzoyl-essigsäure-methylester sind etwa 2.2-mal, die für Acetyl-aceton 30—50-mal so groß wie die für Acetessigester. Man kann also dadurch, daß man die Gleichgewichtskonstante des Acetessigesters in einem beliebigen Lösungsmittel mit 2.2 multipliziert, die Konstante des Benzoyl-essigesters im gleichen Lösungsmittel annähernd berechnen. Das Gleiche gilt sicherlich auch für die übrigen desmotropen Verbindungen von verwandter Konstitution und ähnlichen Löslichkeiten; kennt man das Gleichgewicht in einem Lösungsmittel, so kann man seine Lage in anderen Lösungsmitteln schätzungsweise voraussagen.

Bei der folgenden vergleichenden Untersuchung habe ich mich daher darauf beschränkt, das Gleichgewicht im Schmelzfluß und in absolut-alkoholischer Lösung zu bestimmen.

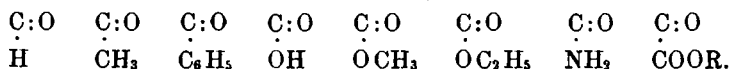
### III. Verbindungen mit einer Gruppe $\begin{array}{l} \text{C}=\text{O} \\ \text{R} \end{array}$ .

Es wurde zunächst untersucht, ob Verbindungen vom Typus  $\text{CH}_2\text{CO.R}$  imstande sind, sei es in freiem Zustande, sei es als Alkalisalze, sich zu der isomeren Enolform  $\text{CH}_2\text{:C(OH).R}$  umzulagern. Weder Acetaldehyd, noch Aceton, Acetophenon und Brenztraubensäure enthalten nachweisbare Mengen Enol, auch nicht in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat; trotzdem

muß man wohl aus anderen Gründen annehmen, daß Spuren von Natriumenolaten existieren.

IV. Verbindungen mit zwei Gruppen  $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ .

Die tautomeren Verbindungen von diesem Typus kann man sich aufgebaut denken aus einer Methylengruppe, die mit zwei Gruppen C:O.R verbunden ist. Acetessigester enthält z. B. die Methylengruppe verbunden mit den Gruppen C(:O).CH<sub>3</sub> und C(:O).OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Als Gruppen C(:O).R kommen die folgenden in Betracht:



Ich habe nun viele Verbindungen dieser Art titriert, um zu erkennen, wie groß die Tendenz zur Enolisierung ist, welche die einzelnen Gruppen den Verbindungen erteilen. Dabei zeigte sich, daß man stets die gleiche Reihe erhält, wenn man irgend eine Gruppe mit der Methylengruppe und der Reihe nach mit den Gruppen C(:O).R kombiniert und die entstandenen Verbindungen nach ihrem Enolgehalt ordnet.

Gruppe .CH<sub>2</sub>.CO.OCH<sub>3</sub>.

Kombiniert mit:	Enolgehalt in %	
	flüssig	in abs. Alkohol
COOCH <sub>3</sub> , malonsaures Methyl . . . . .	0	0
COCH <sub>3</sub> , acetessigsäures Methyl . . . . .	4.8	12.6
COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , benzoylessigsäures Methyl . . . . .	16.7	26
COCOOCH <sub>3</sub> , oxallessigsäures Methyl . . . . .	100 (fest)	23 (?)

Gruppe .CH<sub>2</sub>.CO.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Kombiniert mit:	Enolgehalt in %	
	flüssig	in abs. Alkohol
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , malonsaures Äthyl . . . . .	0	0
COCH <sub>3</sub> , acetessigsäures Äthyl . . . . .	7.4	13
COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , benzoylessigsäures Äthyl . . . . .	29.2	27
COCOOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , oxallessigsäures Äthyl . . . . .	88	50

Gruppe .CH<sub>2</sub>.CO.OH.

Kombiniert mit:	Enolgehalt in %	
	flüssig	in abs. Alkohol
COOH, Malonsäure . . . . .	0	0
COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Benzoylessigsäure . . . . .	100 (fest)	40
COCOOH, Oxallessigsäure . . . . .	100 ( » )	60

Gruppe .CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>.

Kombiniert mit:	Enolgehalt in %	
	flüssig	in abs. Alkohol
COOCH <sub>3</sub> , acetessigsäures Methyl . . . . .	4.8	12.6
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , acetessigsäures Äthyl . . . . .	7.4	13
CO.NH.C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Acetessigsäure-anilid . . . . .	0 (fest)	18
COCH <sub>3</sub> , Acetylaceton . . . . .	76	84
COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Benzoylaceton . . . . .	100 (fest)	94

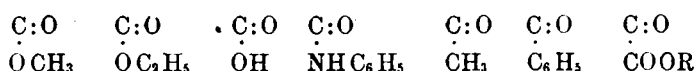
Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Kombiniert mit:	Enolgehalt in %	
	flüssig	in abs. Alkohol
$\text{COOCH}_3$ , benzoylessigsäures Methyl . . . . .	16.7	26
$\text{COOC}_2\text{H}_5$ , benzoylessigsäures Äthyl . . . . .	29.2	27
$\text{COOH}$ , Benzoylessigsäure . . . . .	100 (fest)	40
$\text{COCH}_3$ , Benzoylacetone . . . . .	100 ( > )	94
$\text{COC}_6\text{H}_5$ , Dibenzoylmethan . . . . .	100 ( > )	90—100

Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{COOR}$ .

Kombiniert mit:		
$\text{COOCH}_3$ , oxallessigsäures Methyl . . . . .	100 (fest)	23
$\text{COOC}_2\text{H}_5$ , oxallessigsäures Äthyl . . . . .	88	50
$\text{COOH}$ , Oxallessigsäure . . . . .	100 (fest)	60

Die verschiedenen Gruppen  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$  bilden also nach ihrer Enolisierungstendenz folgende feststehende Reihe:



Wie aus dieser Reihe hervorgeht, ruft die Benzoylgruppe eine höhere Tendenz zur Enolisierung hervor als die Acetylgruppe. Dies steht mit den bisherigen Anschauungen, die sich besonders auf Claisen stützen<sup>1)</sup>, nicht im Einklang.

Für die Enolisierungstendenz der Gruppe  $\text{COH}$  liegt nur die Bestimmung des Gleichgewichts des Formyl-phenyl-essigesters vor (ca. 76 % Enol im Schmelzfluß, 20—25 % in absolutem Alkohol). Da eine Alkylgruppe als Substituent den Enolgehalt herabdrückt (cf. Abschnitt V), so dürfte Formyl-essigeste eher noch höher enolisiert sein. Jedenfalls hat die Gruppe  $\text{COH}$  eine sehr hohe Enolisierungstendenz, ähnlich wie die Gruppe  $\text{COCOOR}$ .

Es liegt nun sehr nahe, zu prüfen, ob — wie es Claisen annimmt<sup>2)</sup> — die Enolisierungstendenz der einzelnen Gruppen parallel zu ihrer Acidität läuft. Ein gewisser Zusammenhang ist wohl vorhanden, wie die Dissoziationskonstanten der folgenden Säuren zeigen, welche aus der Kombination der obigen Gruppen mit der Hydroxylgruppe entstehen. Der Vergleich der Dissoziation ist ein Maß für die Acidität, welche sie der Hydroxylgruppe erteilen.

<sup>1)</sup> A. 291, 37 [1896].

<sup>2)</sup> A. 277, 206 [1893].

Gruppe	Säure	Dissoziationskonst. K = 100 k <sup>1)</sup>
COOCH <sub>3</sub>	OH.CO OCH <sub>3</sub> , Kohlensäuremonomethylester .	—
COOH	OH.CO OH, Kohlensäure . . . . .	0.00001
COCH <sub>3</sub>	OH.CO CH <sub>3</sub> , Essigsäure . . . . .	0.0018
CO C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH.CO C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , Benzoesäure . . . . .	0.007
COH	OH.CO H, Ameisensäure . . . . .	0.021
CO COOH	OH.CO COOH, Oxalsäure . . . . .	ca. 10 <sup>2)</sup>

Wie man sieht, ordnen sich die Gruppen COR in der gleichen Reihenfolge wie nach ihrer Enolisierungstendenz.

### V. Verbindungen mit drei Substituenten.

Während so bei den Verbindungen mit zwei Substituenten eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Konstitution und Enolgehalt herrscht, scheint dies bei den Verbindungen mit drei Substituenten nicht der Fall zu sein.

Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Methylengruppe durch Alkyl wird der Enolgehalt herabgesetzt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Nicht substituierte Verbindung	Enol in % im Schmelzfl.	Alkylierte Verbindung	Enol in % im Schmelzfl.
Acetessigsäure-methylester, CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>2</sub> .CO OCH <sub>3</sub>	4.8	Methyl-acetessigsäure-methylester, CH <sub>3</sub> .CO.CH(CH <sub>3</sub> ).COO CH <sub>3</sub>	3.0
Acetessigsäure-äthylester, CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>2</sub> .COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7.4	Äthyl-acetessigsäure-äthylester, CH <sub>3</sub> .CO.CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ).COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3.1
		Benzyl-acetessigester, CH <sub>3</sub> .CO.CH(CH <sub>2</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ).COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.0
		Acetyl-bernsteinsäureester, CH <sub>3</sub> .CO.CH(CH <sub>2</sub> .COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	3.7
		Benzoyl-bernsteinsäureester, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO.CH(CH <sub>2</sub> .COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) .COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	4.1
Benzoyl-essigester, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO.CH <sub>2</sub> .COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	29.2	Methyl-acetylaceton, CH <sub>3</sub> .CO.CH(CH <sub>3</sub> ).CO.CH <sub>3</sub>	3.0
Acetyl-aceton, CH <sub>3</sub> .CO.CH <sub>2</sub> .CO.CH <sub>3</sub>	76		

Ist dagegen der dritte Substituent eine Gruppe CO.R, so wird im allgemeinen die Enolisierung verstärkt, wenigstens bei den Verbindungen, die verhältnismäßig wenig Enol enthalten. So ist z. B. der Methan-tricarbonsäureester, der durch Eintritt einer weiteren Gruppe COO C<sub>2</sub> H<sub>5</sub> in das Molekül des Malonesters entsteht<sup>3)</sup>, bereits schwach

<sup>1)</sup> Nach Lunden, Ahrens Sammlung Bd. 14, Heft 1—3.

<sup>2)</sup> Ostwald, Ph. Ch. 3, 281.

<sup>3)</sup> Siehe folgende Mitteilung.



enolisiert, der Acetyl-malonester noch viel stärker. Ebenso wird Acetessigester durch Eintritt einer Acetyl- oder Benzoylgruppe in die hoch enolisierten Diacetyl- und Benzoyl-acetyl-essigester verwandelt.

Nicht subst. Ester	Enolgehalt in %		Substituierte Ester	Enolgehalt in %	
	flüssig	in abs. Alkohol		flüssig	in abs. Alkohol
Malonester, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	0	0	Methan-tricarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{HC} < \begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	0.2	—
			Acetmalonester, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} < \begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	64	71
Acetessigester, $\text{H}_2\text{C} < \begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$	7.4	13	Diacetessigester, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} < \begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$	sehr hoch (90—100)	sehr hoch
			Benzoyl-acetessigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{HC} < \begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$	ca. 60	—

Dagegen erleiden die sehr hoch enolisierten Körper, wie Benzoyl-aceton und Dibenzoylmethan, durch Eintritt einer weiteren Gruppe CO.R eine Einbuße am Enolgehalt:

	Feste bzw. flüssige Substanz	Gleichgewicht in absolutem Alkohol
Benzoyl-aceton, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	[Enolform stabil]	ca. 94% Enol
Benzoyl-acetessigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COO C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	60% Enol im Schmelzfluß	—
Acetyl-dibenzoyl-methan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	[Ketonform stabil]	90% »

Es verdient weiter noch hervorgehoben zu werden, daß das Benzoylaceton in kristallisiertem Zustande ein Enol ist, während beim Acetyl-dibenzoyl-methan, das aus ihm durch Eintritt der Gruppe CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> entsteht, die Ketonform im festen Zustande stabil ist.

Wie man sieht, lassen sich bei dieser Gruppe von Verbindungen gesetzmäßige Beziehungen zwischen Konstitution und Gleichgewicht nicht auffinden.

Zum Schluß möchte ich der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München meinen ehrerbietigen Dank dafür abstaten, daß sie mir für diese Untersuchung Mittel aus der Wilhelm-Königs-Stiftung zur Verfügung stellte.

### Spezieller Teil.

Die Art der Titration wird in jedem einzelnen Falle genau angegeben, da sie verschiedentlich modifiziert werden mußte.

#### I. Acetaldehyd, Aceton, Acetophenon und Brenztraubensäure.

Die alkoholischen Lösungen dieser Körper nehmen kein Brom momentan auf. Sie zeigen auch keine Eisenchloridreaktion.

Die Angabe, daß Brenztraubensäure Eisenchloridreaktion zeigt, ist falsch: im Vakuum destillierte Brenztraubensäure reagiert nicht mit Eisenchlorid, erst ganz allmählich tritt infolge von Nebenreaktionen eine schwache braune Farbe auf.

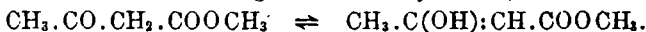
Auch in alkoholischer Lösung mit Natriumalkylat werden keine nachweisbaren Mengen der Enole gebildet.

Je 2 g Acetaldehyd, Aceton und Acetophenon wurden in 50 ccm Methylalkohol + 0.2 g Natriummethylat gelöst, und diese Lösung in mit Salzsäure angesäuerte methylalkoholische Bromlösung gegossen; dann wurde sofort mit  $\beta$ -Naphthol entfärbt und mit Kaliumjodid und  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert. Der dabei erhaltene Wert von 0.3 ccm liegt innerhalb der hier gültigen Fehlergrenzen.

#### II. Acetessigester und seine Derivate.

Der Ester oder die Lösung des Esters, deren Enolgehalt bestimmt werden soll, wird rasch mit etwa 50—100 ccm auf  $-7^{\circ}$  gekühlten 96-prozentigen Alkohols übergossen; es wird umgeschwenkt, sofort kalte, frische, alkoholische Bromlösung im Überschuß hinzugefügt und nach dem Umschwenken mit alkoholischer  $\beta$ -Naphthollösung entfärbt. Dann werden 5 ccm 10-prozentige Jodkaliumlösung hinzugegeben, auf dem — an einer dunklen Stelle stehenden — Wasserbade erwärmt und mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung bis zur bleibenden Entfärbung zurücktitriert. Die Titration soll nach 5 Minuten beendet sein. Eine später auftretende schwache Gelbfärbung wird nicht berücksichtigt.

Acetessigsäure-methylester,



Gleichgewicht des flüssigen Esters:

Ester in g:	1.7805	ccm $\frac{1}{10}$ -Th.:	14.8	% Enol:	4.82
»	1.6310	»	»	»	4.87

Da zur Korrektur etwa 0.1% abzuziehen sind, enthält der Ester 4.7—4.8% Enol.

Gleichgewicht in 1-prozentiger Lösung in absolutem Alkohol bei 0°  
(nach dreistündigem Stehen):

0.9280	20.4	12.8
1.0780	23.0	12.4
	Mittel	12.6

#### Acetessigsäure-äthylester.

Zur Ergänzung der früheren Titrationen wurde noch das Gleichgewicht in Ameisensäure und in Pyridin bestimmt.

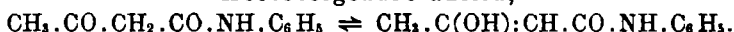
in Ameisensäure bei 20° 10-proz. Lösung 1.649 g 2.8 ccm 1.1% Enol  
in Pyridin (Kahlbaum)

bei 20° . . . . .	4.5- »	»	0.4500 »	34.2 »	50 »	»
	2.8- »	»	0.2855 »	25.0 »	56 »	»

Endlich wurde auch noch das Gleichgewicht in Wasser durch Rücktitration bestimmt: die alte wäßrige Lösung wurde bei 0° mit Bromwasser versetzt und sofort mit einer Lösung von salzsaurem Anilin entfärbt. Nach Zusatz von Kaliumjodid wurde erwärmt und zurücktitriert.

1.720 g	1.25 ccm	0.47% Enol.
---------	----------	-------------

#### Acetessigsäure-anilid,



Die krystallisierte Verbindung ist das Keton.

Der Körper wurde in wenig Chloroform rasch gelöst, mit viel gekühltem Alkohol übergossen und wie Acetessigester titriert.

0.1925 g	0.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Th.	1.4% Enol
----------	-----------------------------	-----------

Löst man die Verbindung rasch in wenig Chloroform, verdünnt mit gekühltem Alkohol und mit dem gleichen Volum Wasser, so zeigt diese Lösung nur eine minimale, allmählich infolge der Enolisation zunehmende Eisenchlorid-Reaktion. Die Lösung in absolutem Alkohol dagegen reagiert sofort mit Eisenchlorid. Dies beruht darauf, daß in absolutem Alkohol die Umlagerungsgeschwindigkeit durch Eisenchlorid so sehr gesteigert wird, daß sich ein großer Teil des Ketons sofort enolisiert. In Übereinstimmung mit dieser Ansicht wird in der alkoholischen Lösung des Anilids durch Eisenchlorid der Titerumschlag beim Zufügen von Bromlösung ganz unscharf, weil das Enol zu rasch nachgebildet wird; in verdünntem Alkohol dagegen bleibt der Titerumschlag deutlich. Vergl. die analogen Verhältnisse beim Acetessigester<sup>1)</sup>. Wasserfreies Eisenchlorid ist also katalytisch viel wirksamer als das Hydrat  $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ .

<sup>1)</sup> B. 44, 2725 [1911].

Gießt man die verdünnte, alkalisch gemachte, wäßrige Lösung des Anilids in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure, so fällt das Enol ölig aus; es gibt starke Eisenchlorid-Reaktion und nimmt begierig Brom auf. Nach kurzer Zeit verwandelt es sich in das krystallisierte Keton.

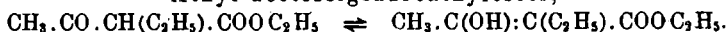
Gleichgewicht in absolutem Alkohol bei 0°:

Substanz:	0.1910	ccm Th.:	3.8	% Enol:	17.4
»	0.1540	»	»	»	18.6

#### Alkylsubstituierte Acetessigester.

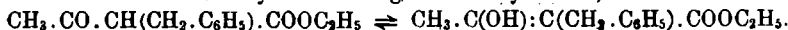
Da die bromierten Ester nur langsam durch Jodkalium reduziert werden, titriert man zweckmäßig mit alkoholischer Bromlösung, deren Gehalt vor und nach der Titration bestimmt wird. Es wurde nur das Gleichgewicht der flüssigen Substanzen bestimmt. Die Ester gehen in Alkohol sofort die Eisenchloridreaktion.

Äthyl-acetessigsäureäthylester,



1.290 g	5.0 ccm	3.06 % Enol
1.101 »	4.3 »	3.05 »
Mittel		3.0 % Enol

Benzyl-acetessigsäureäthylester,



1.0810 g	4.7 ccm	4.79 % <sup>34</sup> Enol
0.7195 »	3.4 »	5.20 »
Mittel		4.9 % Enol

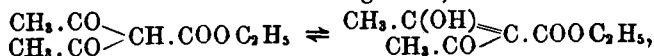
Acetyl-bernsteinsäureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5$   
 $\rightleftharpoons \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COO C}_2\text{H}_5.$

0.7255 g	2.4 ccm	3.5 % Enol
1.2080 »	4.4 »	3.9 »
Mittel		3.7 % Enol

Methyl-cyclohexanolon-dicarbonensäureester<sup>1)</sup> nimmt in frischer Lösung kein Brom auf, alte Lösungen in Alkohol entfärben Brom.

#### Acylsubstituierte Acetessigester.

Diacet-essigester,



ist nach Perkin<sup>2)</sup> ein Gemenge von  $\frac{2}{3}$  Dienol und  $\frac{1}{3}$  Monoenol. Er gibt sofort intensive Eisenchlorid-Reaktion.

<sup>1)</sup> Rabe, A. 332, 12 [1904].

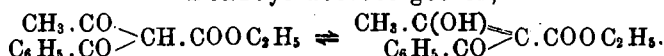
<sup>2)</sup> Soc. 61, 823 [1892].

Beim Titrieren zeigt Diacetessigester einen sehr unscharfen Umschlag bei etwa 90% Enol; erst wenn 100% der berechneten Menge Brom hinzugefügt sind, bleibt die Bromfarbe einige Sekunden bestehen.

0.1160 g	12.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Brom	89 %	} unscharfer Umschlag
0.2942 »	30.4 »	89 »	
0.2162 »	24.6 »	98 »	} bleibender Umschlag

Demnach ist der Ester sehr weitgehend enolisiert; doch sagen hier die Titrationsergebnisse nichts quantitatives, sondern nur soviel aus, daß die Dienolform im Schmelzfluß nicht vorhanden ist. Die alkoholische Lösung des Esters ist gleichfalls sehr hoch enolisiert.

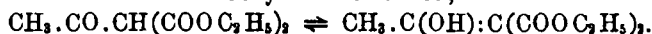
Benzoyl-acetessigester,



Titerumschlag — mit titrierter Bromlösung — sehr unscharf. Der Ester zeigt starke Eisenchlorid-Reaktion.

0.2135 g	13.5 ccm	74 % Enol
0.2241 »	13.0 »	68 » »
0.4195 »	20.5 »	57 » »

Acetyl-malonester,



Der Ester ist nach Brühl<sup>1)</sup> das Monoenol. Er gibt intensive Eisenchlorid-Reaktion. Titration wie beim Acetessigester.

	Substanz	ccm $\frac{1}{10}$ -Th.	% Enol
Flüssiger Ester . . . . .	0.2350	14.7	63.2
	0.1095	7.3	67.3
	0.2135	13.4	63.4
		Mittel	64
Gleichgewicht in absolutem Alkohol	0.2034	14.3	71.0
	0.1835	13.2	71.9
		Mittel	71

### III. Benzoyl-essigester und Benzoyl-essigsäure.

Benzoyl-essigsäure-methylester,



Das krystallisierte Enol des Esters habe ich schon früher beschrieben. Der Schmelzfluß enthält 16.7% Enol<sup>2)</sup>.

Der Ester wird genau wie Acetessigester titriert. Um den Einfluß des Lösungsmittels zu untersuchen, habe ich das Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 182 [1892].      <sup>2)</sup> B. 44, 2729 [1911].

Die Lösung in Wasser ist — wegen der sehr geringen Löslichkeit des Esters — etwa 0.1-proz.; die in Alkoholen sind 1-, die in anderen Mitteln 3–5-proz.; sie wurden nach 48-stündigem Stehen titriert.

Lösungsmittel	Temp.	Subst. in g	ccm $\frac{1}{10}$ Th.	% Enol
Wasser . . . . .	0°	0.2270	0.2	0.8
Ameisensäure . . .	20°	0.4455	1.4	2.8
Eisessig . . . . .	20°	0.6328	10.0	14
Methylalkohol . . .	0°	0.6945	10.6	13.6
Chloroform . . . . .	20°	0.7000	12.0	15.3
Äthylalkohol . . . .	0°	0.9135	26.6	25.9
• . . . .	0°	0.3280	9.7	26.3
Benzol . . . . .	20°	0.2413	8.3	30.6
Hexan . . . . .	20°	0.1615	12.5	69

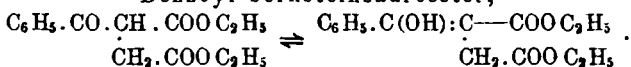
#### Benzoyl-essigsäure-äthylester

enthält — zufolge der Titration<sup>1)</sup> — 29.2% Enol. Nach dem Ergebnis der Molekularrotation ist er ein Gemenge von Keton- und Enolform<sup>2)</sup>.

Gleichgewicht in absolutem Alkohol bei 0°:

1-proz. Lösung . . .	0.3785	11.0	27.9
2-proz. „ . . .	0.6400	18.0	26.6

#### Benzoyl-bernsteinsäureester,



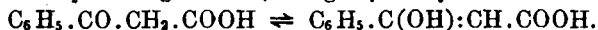
Gleichgewicht des flüssigen Esters, mit titrierter Bromlösung bestimmt.

0.9155	2.6	3.9
1.8223	5.5	4.2

Mittel 4.0

Die alkoholische Lösung gibt Eisenchlorid-Reaktion, die auf Bromzusatz verschwindet und bald wiederkehrt.

#### Benzoyl-essigsäure (richtiger $\beta$ -Oxy-zimtsäure),



Die Säure wird am besten dargestellt durch 24-stündiges Stehenlassen einer Lösung von Benzoylessigester in 3-proz. Natronlauge. Beim Ansäuern fällt die Säure krystallinisch aus; sie wird nach dem Trocknen in lauwarmem Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Auch bei vorsichtigem Arbeiten sind erhebliche Verluste nicht zu vermeiden.

Zur Titration wird sie sehr fein gepulvert, in Alkohol von 0° gelöst und mit alkoholischer Bromlösung von bekanntem Gehalt rasch titriert, indem man die etwa  $\frac{1}{10}$ -n. Bromlösung in Portionen von je  $\frac{1}{2}$  ccm hinzufügt und abliest, wenn die Bromfarbe einige Sekunden bestehen bleibt.

0.1115 g	13.3 ccm	98% Enol.
----------	----------	-----------

<sup>1)</sup> B. 44, 2729 [1911].

<sup>2)</sup> Perkin, Soc. 61, 831 [1892].

Die krystallisierte Säure ist also das Enol; übereinstimmend hiermit gibt sie mit Eisenchlorid in Alkohol sofort intensive Rotfärbung. Gleichgewicht in absolutem Alkohol bei 0° (nach 2-stündigem Stehen titriert).

0.1100 g                      5.3 ccm                      40%.

#### Basizität der Benzoyl-essigsäure.

Die Säure besitzt in der Enol- und der Carboxylgruppe zwei salzbildende Gruppen; trotzdem verhält sie sich bei der Titration mit Phenolphthalein wie eine einbasische Säure.

Die Säure wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge titriert.

0.1305 g	8.0 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH,	entsprechend 1.01 Äquivalent NaOH
0 1018 »	6.2 »	»                      »                      1.00 »                      »

#### Zustand der Salze der Benzoyl-essigsäure.

Die mit Natronlauge genau neutralisierten Lösungen von Benzoyl-essigsäure in verdünntem Alkohol wurden stark gekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und sofort titriert.

0.1305 g	4.0 ccm	25% Enol
0.1018 »	3.6 »	29 » »

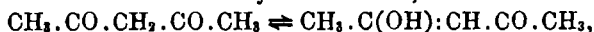
Die Werte sind recht ungenau; sie sprechen dafür, daß im benzoyl-essigsäuren Natrium auch die Enolform zu ca. 25% vorhanden ist, daß also vermutlich ein Gleichgewichtszustand sich einstellt zwischen



Keinesfalls ist das benzoyl-essigsäure Natrium völlig enolisiert.

#### IV. Diketone.

##### Acetyl-aceton,



ist nach Brühl<sup>1)</sup> ein Dienol, nach Perkin<sup>2)</sup> das Monoenol mit Beimengung von etwas Dienol. Es absorbiert elektrische Wellen sehr wenig, was nach Drude<sup>3)</sup> für die Ketonform spricht.

Ich habe schon früher<sup>4)</sup> gezeigt, daß Acetylaceton etwa 80% Enol enthält. Die genauere Art der Titration ergibt den etwas niedrigeren Wert von 76—77%. Berücksichtigt man, daß sich während der Titration noch eine kleine Menge Keton enolisiert haben kann, so wird man als richtigen Wert 76% Enol annehmen müssen. Auch

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 189 [1892].

<sup>2)</sup> Soc. 61, 816 [1892].

<sup>3)</sup> B. 30, 958 [1897].

<sup>4)</sup> A. 380, 242 [1911].

die Lösungen enthalten alle beträchtliche Mengen Enol; übereinstimmend damit geben alkoholische und selbst wäßrige Lösungen sofort intensive Eisenchlorid-Reaktion.

Acetylaceton, das vorher zum Sieden erhitzt, dann abgewogen und titriert wird, enthält etwas weniger Enol.

Acetylaceton wird sehr gut genau wie Acetessigester titriert; doch kühlt man zweckmäßig den Alkohol noch stärker. Die wäßrige Lösung wurde mit Bromwasser bis zum Umschlag titriert.

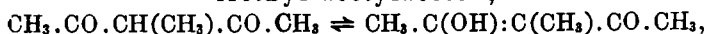
Die Lösungen wurden zur Einstellung des Gleichgewichts 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur, nur die in Alkoholen und Wasser bei 0°, stehen gelassen. Die Lösungen in Alkoholen und Wasser sind 0.5–1-proz., die übrigen 2–3-proz.

	Subst. in g	ccm $\frac{1}{10}$ Th.	% Enol
Acetylaceton flüssig . . .	0.1575	24.0	76.2
	0.2203	33.9	76.9
			<u>Mittel 76.5</u>
Acetylaceton, vorher zum Sieden erhitzt {	0.2130	32.0	75.1
	0.1215	18.3	75.3
Gleichgewicht in Lösungsmitteln:			
Wasser . . . . .	0.1995	7.8	19.5
	0.1975	7.9	20.0
			<u>Mittel (korr.) 19</u>
Ameisensäure . . . . .	0.1960	18.6	47
Eisessig . . . . .	0.1695	25.0	73.7
Methylalkohol . . . . .	0.2285	32.8	71.8
Chloroform . . . . .	0.1468	23.3	79.3
Äthylalkohol . . . . .	0.1887	31.6	83.8
	0.2567	43.2	84.1
Benzol . . . . .	0.1460	24.6	84.2
	0.0908	15.5	85.3
			<u>Mittel 85</u>
Hexan . . . . .	0.1541	28.4	92.1
	0.1641	30.4	92.8
			<u>Mittel 92.4</u>
Pyridin . . . . .	0.1595	57.2	179
	0.0775	31.2	202

Zur Gleichgewichtsbestimmung in Pyridin wurde die Lösung in 5 ccm Pyridin mit 100 ccm Alkohol übergossen, dann 5 ccm Eisessig, hierauf überschüssige Bromlösung und  $\beta$ -Naphthol hinzugefügt. Es scheint, daß in der Pyridinlösung das Dienol  $\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{:CH.C}(\text{OH})\text{:CH}_2$  vorhanden ist.



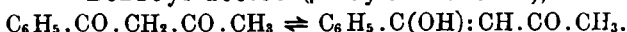
## Methyl-acetylaceton,



ist nach Brühl<sup>1)</sup> das Ketoenol, nach Perkin<sup>2)</sup> besteht es aus gleichen Teilen Keton und Ketoenol. Nach beiden Autoren ist es weniger enolisiert als Acetylaceton.

Es wurde mit titrierter Bromlösung in stark gekühltem Alkohol bestimmt; Umschlag ziemlich unscharf.

Substanz: 0.3245	Titer: 17.5	% Enol: 30.7
» 0.2346	» 13.1	» 31.8

Benzoyl-aceton ( $\beta$ -Oxy-benzal-aceton),

Die Molekularrefraktion ist etwas höher als die für die Enolform berechnete<sup>3)</sup>; geschmolzenes Benzoylaceton soll daher nach Perkin 30% der Dienolform enthalten. Elektrische Wellen werden sehr wenig absorbiert<sup>4)</sup>.

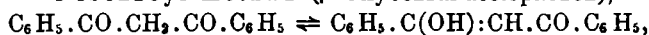
In Alkohol gibt es sofort starke Eisenchlorid-Reaktion.

Zur Titration wird Benzoylaceton sehr fein gepulvert, in absolutem Alkohol von 0° gelöst, mit alkoholischer Bromlösung im Überschuß versetzt, nach 5 Sekunden mit  $\beta$ -Naphthol entfärbt und dann zurücktitriert. Arbeitet man mit sehr stark gekühltem Alkohol und entfärbt sofort, so erhält man zu niedrige Werte, da anscheinend die Enolform das Brom nicht momentan addiert. Auch ist es nicht ratsam, den Körper erst in Chloroform zu lösen.

	Subst.	ccm $\frac{1}{10}$ Th.	% Enol
Benzoylaceton, fest . . .	0.1528	18.6	98.4
	0.2285	27.8	98.5
Gleichgewicht in absolutem Alkohol bei 0°	0.1976	22.8	93.5
	0.1698	19.8	94.5
	0.1635	18.8	93.3

Mittel 94

Benzoylaceton ist also reines Enol; die Lösung in absolutem Alkohol enthält etwa 4–6% Keton.

Dibenzoyl-methan ( $\beta$ -Oxybenzal-acetophenon),

absorbiert elektrische Wellen sehr stark<sup>5)</sup>. Die Lösung in Alkohol gibt sofort intensive Eisenchlorid-Reaktion. Mit der Brom-Methode habe ich schon früher nachgewiesen, daß der krystallisierte Körper das Enol ist<sup>6)</sup>. Die Titration wird ebenso wie beim Benzoylaceton ausgeführt.

0.1040 g	8.9 ccm	96 % Enol.
----------	---------	------------

<sup>1)</sup> l. c. S. 193. <sup>2)</sup> l. c. S. 816. <sup>3)</sup> l. c. S. 832. <sup>4)</sup> Drude, l. c. S. 954.  
<sup>5)</sup> Drude, B. 30, 958 [1897]. <sup>6)</sup> A. 380, 242 [1911].

In alter absolut-alkoholischer Lösung wurde ein ähnlicher Wert erhalten; der Körper ist also beim Gleichgewicht sehr weitgehend enolisiert, doch ist hier die Methode zu ungenau für eine quantitative Bestimmung.

#### V. Oxalessigester und Oxalessigsäure.

Oxalessigester (Oxyfumar-(malein)-säureester),  
 $\text{CH}_2\text{OOC.CO.CH}_2\text{COOCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OOC.C(OH):CH.COOCCH}_3$ .

Oxalessigsäure-methylester vom Schmp.  $77^\circ$  ist ein Enol. Er zeigt sofort starke Eisenchlorid-Reaktion.

Zur Titration muß man, da die bromierten Produkte zu langsam reduziert werden, mit titrierter Bromlösung titrieren, wobei man diese zweckmäßig in Portionen von je 1 ccm zu der auf  $-10^\circ$  gekühlten Lösung des Esters zufügt. Als Umschlag nimmt man den Punkt, wo die Bromfarbe 1–2 Sekunden bestehen bleibt. Die Bestimmungen sind nur innerhalb etwa 10% genau.

Flüssiger Oxalessigsäure-äthylester enthält etwas Keton. Er absorbiert sehr stark elektrische Wellen. Nach Brühl<sup>1)</sup> ist die Molrefraktion:

Ber. für Keton 42.85. } Gef. 43.63.  
 » » Enol 43.79. }

Daraus berechnet sich, daß der Ester zu etwa 80% enolisiert ist, was mit dem Ergebnis der Titration auffällig gut übereinstimmt.

	Substanz	ccm $\frac{1}{10}$ -Br	% Enol
Oxalessigsäure-methylester (fest) . . . . .	0.0850	10	94
	0.1280	16	100
Gleichgewicht in abs. Alkohol (nach 3-stündigem Stehen bei $0^\circ$ ) . . . . .	0.1505	4.3	23
	0.1565	4.2	22
Oxalessigsäure-äthylester (flüssig) . . . . .	0.3993	34	80
	0.2576	24	88
	0.3070	26	84
Gleichgewicht in abs. Alkohol . . . . .	0.7580	43	53
	0.3000	18	56

Oxalessigsäure (Oxy-fumar- und Oxy-maleinsäure),  
 $\text{COOH.CO.CH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{COOH.C(OH):CH.COOH}$ .

Die nach Wohl<sup>2)</sup> dargestellten Säuren vom Schmp.  $152^\circ$  und  $182^\circ$  verhielten sich gegen Brom gleich: beide nehmen die berechnete Menge auf, sind also Enole. Sie geben momentan die Eisenchlorid-Reaktion. Titrationmethode wie bei Oxalessigester.

<sup>1)</sup> l. c. S. 177.

<sup>2)</sup> B. 40, 2282 [1907].

	Substanz	ccm $\frac{1}{10}$ -Br	% Enol
$\alpha$ -Säure, Schmp. 153° (als fein gepulverte Substanz in Alkohol gelöst und titriert)	0.176	24	90
	0.145	23	103
	0.139	22	102
$\beta$ -Säure, Schmp. 178° . . . . .	0.1840	28	102
	0.1537	23	98
Gleichgewicht in abs. Alkohol: $\alpha$ -Säure . .	0.1000	9	60
	0.1100	10	60
$\beta$ -Säure . . . . .	0.1518	13	57
	0.1951	16	55
Gleichgewicht in Wasser bei 0° (nach 1-stünd. Stehen mit titr. Bromwasser): $\alpha$ -Säure .	0.1105	2.7	16
	0.1275	3.8	19
	0.1915	5.5	19
$\beta$ -Säure . . . . .	0.1970	6.0	20

Beide Säuren sind also in krystallisiertem Zustande Enole; die alkoholischen Lösungen enthalten etwa 60 %, die wäßrigen 20 % Enol; in wäßriger Lösung ist also die echte Oxalessigsäure,  $\text{COOH.CO.CH}_2\text{.COOH}$ , zu ca. 80 % enthalten.

Basizität der Oxalessigsäure. Gegen Phenolphthalein erweisen sich die Säuren als zweibasisch.

$\alpha$ -Säure . . . . . 0.2545 g verbr. 37.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH entspr. 1.96 Äqu.  
 $\beta$ -Säure . . . . . 0.0720 » » 10.2 » » » 1.90 »

#### Zustand der Salze der Oxalessigsäure.

Die genau mit Natronlauge neutralisierte wäßrige Lösung wurde mit überschüssiger Salzsäure angesäuert und sofort mit Bromwasser titriert.

$\alpha$ -Säure . . . 0.2545 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Br 26 % Enol  
 $\beta$ -Säure . . . 0.0720 2.5 » » 23 » »

Wahrscheinlich ist dies so zu deuten, daß in den Salzen ein Gleichgewichtszustand von

$\text{COONa.CH}_2\text{.CO.COONa}$  und  $\text{COONa.CH:C(O Na).COOH}$  vorliegt. Vergl. die ganz analogen Verhältnisse bei der Benzoylessigsäure.

#### VI. Acetyl-dibenzoyl-methan,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.CH(CO.CH}_3\text{).CO.C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{.C(OH):C(CO.CH}_3\text{).CO.C}_6\text{H}_5$ .

Viel genauer als nach der früher angewandten Methode<sup>1)</sup> läßt sich Acetyl-dibenzoyl-methan bestimmen, indem man es in wenig Chloroform löst, mit 100 ccm Alkohol von 10° Wärme verdünnt, mit

<sup>1)</sup> A. 880, 218 [1911].

überschüssiger Bromlösung rasch versetzt und nach 3—4 Sekunden mit  $\beta$ -Naphthol entfärbt. Auf Jodkalium-Zusatz läßt es sich auch ohne Erwärmen ganz scharf zurücktitrieren. Auf diese Weise vermeidet man völlig den subjektiven Fehler bei der Titration mit Bromlösung bis zur Gelbfärbung, der mehrere Prozente betragen kann und z. B. bei der früheren Bestimmung des Gleichgewichts in Alkohol einen zu niederen Wert geliefert hat.

Titration von 100-proz. Enol: Das Enol wurde in Alkohol gelöst, etwas Natriumäthylatlösung hinzugefügt, nach kurzer Zeit mit alkoholischer Salzsäure angesäuert und sofort wie oben titriert.

0.2135 g                      16.3 ccm                      101.5 % Enol

Ein nach Claisen dargestelltes und über Nacht im Vakuum getrocknetes Enolpräparat erwies sich als 95—96-prozentig.

0.1955 g                      14.0 ccm                      95.1 %  
0.2770 »                      20.1 »                      96.4 »

Es wurden nun Gemenge von diesen 96-prozentigen Enol mit Keton abgewogen und titriert.

Angewandt		Gefunden		Angew.	Gef.	
Keton	Enol (96 %)	Enol (rein)	ccm $\frac{1}{10}$ -Th	Enol in g	Enol in %	
0.2630	0	0	0.4	0.005	0	2.0
0.2805	0.1315	0.1263	9.55	0.127	30.6	30.7
0.2650	0.2725	0.2616	20.0	0.266	47.8	48.6
0.1080	0.2460	0.2361	18.0	0.239	66.7	67.6

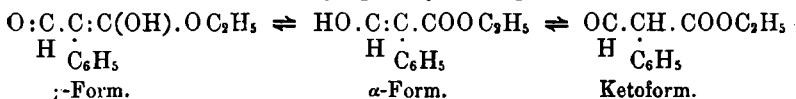
#### Gleichgewicht des Acetyl-dibenzoyl-methans.

Zur Bestimmung des Gleichgewichts wurden Lösungen von Enol und Keton bis zu 4 Wochen lang stehen gelassen. In Chloroform hatte sich auch dann noch nicht das Gleichgewicht eingestellt.

Lösungsmittel	Substanz	Titer	% Enol
Ameisensäure (Enol) . . . . .	0.2115	13.0	82
Eisessig (Enol) . . . . .	0.2260	14.1	83
Methylalkohol (Ket) . . . . .	0.2003	12.7	84.4
» (Enol) . . . . .	0.3235	20.4	83.8
			Mittel 84
Abs. Äthylalkohol (Ket.) . . . . .	0.1855	12.4	88.9
» (Enol) . . . . .	0.2562	17.4	90.3
			Mittel 90
Benzol (Ket.) . . . . .	0.2045	15.0	97.6
» (Enol) . . . . .	0.1435	10.6	98.5
			Mittel 98
Chloroform (Ket.) . . . . .	0.1827	5.8	42
» (Enol) . . . . .	0.2220	16.0	95

Festes Enol-Acetyl-dibenzoyl-methan lagert sich allmählich in das Keton um, wie durch Titrationsen ermittelt wurde. Nach vier Wochen enthielt ein Enolpräparat nur noch 18 % Enol. Die Umlagerung wird durch das Licht nicht beschleunigt, auch nicht durch das Licht der Quecksilberlampe. Auch das Keton wird durch Licht nicht verändert.

VII. Formyl-phenyl-essigester,



Im Anschluß an das Acetyl-dibenzoyl-methan wurde auch dieser älteste Fall von Desmotropie untersucht. In einer vor kurzem publizierten Arbeit kommt Wislicenus<sup>1)</sup> zu dem Resultat, daß der feste  $\gamma$ -Ester die Aldoenolform, der flüssige  $\alpha$ -Ester die Oxymethylen-Form darstelle. Die Keton-Form, für deren Existenz einwandfreie Beweise bis jetzt fehlen, soll in verdünnter alkoholischer Lösung vorhanden sein.  $\beta$ -Ester ist nach Wislicenus ein Gemenge von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Ester.

Die Titration bestätigt im großen und ganzen die Ergebnisse von Wislicenus. Der aus der alkalischen Lösung abgeschiedene  $\gamma$ -Ester vom Schmp. 80—108° erweist sich als reines Enol, ebenso der aus dem  $\alpha$ -Ester auskristallisierte  $\beta$ -Ester. Nach Wislicenus sollen die alkalischen Lösungen den  $\alpha$ -Ester enthalten, der sich beim Ansäuern sehr rasch in  $\gamma$ -Ester umlagert. Nach allen Erfahrungen ist eine derartige momentane Isomerisation sehr unwahrscheinlich; vielmehr enthalten die alkalischen Lösungen nach meiner Ansicht den  $\gamma$ -Ester.

Der  $\alpha$ -Ester, welcher durch seine intensive, blauviolette Eisenchlorid-Reaktion ausgezeichnet ist, läßt sich ebenfalls titrieren; die Farbe des Eisenenolates in alkoholischer Lösung wird durch Bromlösung vernichtet. Er ist jedenfalls zu einem großen Prozentsatz in dem durch Schmelzen von  $\gamma$ - oder  $\beta$ -Ester erhaltenen Öl (Wislicenus'  $\alpha$ -Ester) vorhanden, doch enthält dieses Öl nur 76 % titrierbares Enol. Der Rest von 24 % nimmt kein Brom auf, besteht also aus dem Keton, dem echten Formylphenylessigester, dessen Existenz damit bewiesen ist.

Der von Wislicenus als einheitlicher  $\alpha$ -Ester angesprochene Körper, der Schmelzfluß, ist somit gerade wie der Schmelzfluß anderer desmotroper Verbindungen ein allelotropes Gemenge von Enol (Enolen) und Keton.

<sup>1)</sup> A. 389, 265 [1912].

Auch in Lösung bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Enol (vermutlich beiden Enolformen) und Keton heraus; ebenso wie bei den anderen Desmotropen ist in Benzol viel, in Methylalkohol wenig Enol vorhanden.

Man titriert am besten mit eingestellter Bromlösung in Alkohol von  $-10^{\circ}$ .

	Substanz	ccm $n_{10}^{\circ}$ -Br	% Enol
$\gamma$ -Ester, nicht umkrystallisiert, Schmp. $108^{\circ}$	0.1620	16.3	96.6
$\gamma$ -Ester, aus Benzin umkryst., Schmp. $92^{\circ}$	0.1835	18.8	98.4
$\beta$ -Ester, Schmp. $50^{\circ}$ , aus $\alpha$ -Ester auskryst.	0.1610	14.9	88.9
	0.2545	23.1	87
$\alpha$ -Ester, aus $\gamma$ -Ester durch 3-stünd. Schmelzen bei $98^{\circ}$ , 3 verschiedene Präparate . . .	0.1730	13.6	75.5
	0.1975	15.6	75.9
	0.2442	19.8	77.8
<b>Mittel 76</b>			

Die Gleichgewichtslösungen wurden nach 8 Tage langem Stehen titriert.

Lösungen in: 50-proz. Methylalkohol . . .	0.2225	2.2	9
Abs. Methylalkohol . . .	0.1415	2.3	16
Abs. Alkohol . . .	0.2592	5.9	22
Benzol . . .	0.2006	11	53
	0.1919	8.5	43

Alle Lösungen enthalten also beträchtliche Mengen des echten Formyl-phenyl-essigesters,  $C_6H_5 \cdot CH(HCO) \cdot COO C_6H_5$ , der bis jetzt noch nicht isoliert wurde.

### 368. Kurt H. Meyer: Desmotropie beim Malonester und Methan-tricarbonsäureester. (Über Keto-Enol-Tautomerie. VII).

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Malonsäureester bildet ebenso wie Acetessigester ein Natriumsalz, welches bei der Alkylierung am Kohlenstoff alkyliert wird. Andererseits zeigt Malonester im Gegensatz zu Acetessigester keine Eisenchlorid-Reaktion und löst sich nicht in wäßriger Natronlauge auf. Durch diese Unterschiede wird es verständlich, daß man zwar den Natriumsalzen des Acetessigesters seit langem die Enolform zuschreibt, daß sich aber über die Formel des Natriummalonesters die Lehrbücher verschieden äußern, ihn sogar meistens als Kohlenstoffnatriumverbindung formulieren <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> cf. Richter-Anschütz-Schröter, org. Chem., 537 [1909] und Holleman, org. Chem., 10. Aufl., 170 [1912].