

	Gelbe Reihe	Braune Reihe	Grüne Reihe
lösungsmittelfrei	homogenes Salz	homogenes Salz	homogenes Salz
Hydrate . . . .	Salz (+ $n$ H <sub>2</sub> O?)	Salz + 1 H <sub>2</sub> O	Salz + 3 H <sub>2</sub> O
Alkoholate . . . .	—	S. + 1 u. 2 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	S. + 1 u. 1½ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Chloroform-Verbin- dungen . . . .	—	Salz + 1 CHCl <sub>3</sub>	Salz + 1 CHCl <sub>3</sub>
Pentachloräthan- Verbindungen . . . .	S. + 1 C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>	(S. + $n$ C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub> ?)	S. + 1 u. 2 C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>

Zu den drei homogenen (lösungsmittelfreien) Chromoisomeren kommen also sicher noch zwei chromoisomere Chloroform-Verbindungen (braun und grün), sowie fast sicher zwei chromoisomere Alkoholate (gleichfalls braun und grün) und zwei chromoisomere Pentachloräthan-Verbindungen (gelb und grün).

Hrn. Kehrmanns Deutungen des Farbenwechsels dieser Salze und seine Angriffe gegen deren »sogenannte« Chromoisomerie sind also in allen Punkten als unrichtig bzw. unberechtigt erwiesen. An dieses Ergebnis einer leider nicht zu umgehenden Richtigstellung nach Art von Hr. Kehrman abfällige Bemerkungen über die Arbeitsweise eines wissenschaftlichen Gegners zu knüpfen, halte ich nicht für angemessen.

Meinem Assistenten Hr. Willy Köhler statue ich für die Ausführung der oben mitgeteilten Versuche meinen besten Dank ab.

### 165. A. Hantzsch: Über die angebliche Keto-Enol-Isomerie beim Succinylobernsteinester und Dioxy-terephthalsäure-ester.

(Eingegangen am 12. Juli 1917.)

Ogleich der Succinylobernsteinester von mir durch seinen glatten Übergang in ein Tetrabromid nach Kurt H. Meyers Brommethode als ein Dienol erwiesen worden ist<sup>1)</sup>, das sogar wegen seiner nur sehr geringen optischen Veränderlichkeit in allen Lösungsmitteln — im scharfen Unterschiede zum Acetessigester — überhaupt keine Keto-Enol-Gleichgewichte, geschweige denn die reine Ketoform erzeugt, soll dieser Ester doch nach der etwa gleichzeitig veröffentlichten Arbeit von H. D. Gibbs und H. C. Brill<sup>2)</sup> in seiner bisher allein bekannten Modifikation vom Schmp. 127° aus 90 % Enolform und 10 % Ketoform bestehen, und außerdem noch in einer zweiten, rein gelben Modi-

<sup>1)</sup> B. 48, 772 [1915].

<sup>2)</sup> The Philippine Journ. of Science 10(A), 51 und C. 1915, II, 392.

tifikation vom Schmp. 123° existieren, die sich in den Mutterlaugen der ersteren finden und die reine Ketoform sein soll. Diese meinen Versuchsergebnissen zuwiderlaufenden Resultate sind ebenfalls durch K. H. Meyers Brommethode gewonnen worden. Daß sie nicht richtig sein können, ist für jeden, der sich mit derartigen Isomerieproblemen beschäftigt, so offenkundig, daß ich sie deshalb auch bisher mit Stillschweigen übergangen hatte. Da sie jedoch, wie ich kürzlich bemerkt habe, leider im »Jahrbuch der Chemie« für 1915 (auf S. 56), direkt nach meinen Arbeiten angeführt worden sind, so muß doch die Unrichtigkeit der Angaben der zwei englischen Autoren und damit die Richtigkeit meiner Angaben noch besonders nachgewiesen werden, zumal da ich nach dem Wortlaute des Referats im »Jahrbuch« nur »bewiesen zu haben glaube«, daß der Succinylobernsteinester ein starres Dienol ist. Dabei kann auch zugleich die in der zweiten, inzwischen erschienenen Arbeit von H. C. Brill<sup>1)</sup> enthaltene Behauptung als irrtümlich erwiesen werden, daß der Dioxy-terephthalsäureester ebenfalls keine homogene Substanz sein, sondern aus 90% Keton und 10% Enolform bestehen soll.

Daß zwei so gut definierte, einheitliche, konstant schmelzende Stoffe wie diese beiden Ester gar nicht einheitliche Verbindungen, sondern Gemische oder feste Lösungen von Keto- und Enolformen sein sollen, und daß die homogenen, reinen Stoffe aus diesen Gemischen nicht isoliert werden konnten, dürfte wohl allseitig von vornherein als äußerst merkwürdig und deshalb kaum glaublich erscheinen; ist es mir doch z. B. gelungen, selbst viel weniger gut definierte Gemische oder feste Lösungen von Chromoisomeren, z. B. sogen. Mischsalze, entweder zu trennen oder doch in ihre reinen Komponenten umzuwandeln.

Die Angabe von Gibbs und Brill, daß der Succinylobernsteinester vom Schmp. 127° nur zu 90% aus der Brom addierenden Enolform und zu 10% aus der mit Brom unter den Versuchsbedingungen nicht reagierenden Ketoform bestehen soll, ist bestimmt unrichtig; denn nach derselben Brommethode ist schon früher von zweien meiner Mitarbeiter unabhängig von einander durch zahlreiche Titrationsen gefunden und neuerdings zum dritten Mal bestätigt worden, daß eine Alkohollösung von Succinyloester als Dienol fast genau 4 Bromatome zu einem Tetrabromid bindet — selbstverständlich bei genauer Befolgung von Kurt H. Meyers Angaben. Wenn also Gibbs und Brill hierbei 10% weniger addiertes Brom gefunden haben wollen, als ich im Verein mit drei Mitarbeitern, so ist diese Differenz nur auf einen analytischen

<sup>1)</sup> The Philippine Journ. of Science **11** (A), 59 und C. 1917, 1, 168.

oder methodischen Fehler dieser Autoren, sicher aber nicht auf die Anwesenheit von 10 % des isomeren Ketons im Dienol zurückzuführen. Die bekannte schwach grünliche Farbe des reinen Succinyloesters ist also auch nicht, wie diese Autoren glauben, durch dessen angeblichen Gehalt an gelbem Keto-Ester bedingt, sondern kommt selbstverständlich dem reinen Dienol-Ester als solchem zu.

Aber auch für diesen sogen. Keto-Succinylobernsteinester vom Schmp. 123°, der als gelbe, leichter lösliche Verbindung in den Mutterlaugen des gewöhnlichen, bei 127° schmelzenden Esters vorhanden sein und sich durch seine Indifferenz gegen Brom als Ketoform erwiesen haben soll, gilt folgendes: Weder bei meinen früheren noch bei erneuten Untersuchungen dieser Mutterlaugen habe ich eine einheitliche Verbindung von den aufgeführten Eigenschaften erhalten können, sondern stets folgendes beobachtet: Aus dem Reaktionsprodukt von Natrium auf Bernsteinester werden gelbe Nebenprodukte in den Mutterlaugen nur dann erhalten, wenn die Luft während der Reaktion nicht sorgfältig abgeschlossen bzw. das rohe Natriumsalz nicht sofort in Säure eingetragen worden war; nur bei Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaßregeln wird das Salz des Succinyloesters teilweise zu dem des Dioxyterephthalsäureesters oxydiert. Aber auch dann zeigte sich in den Mutterlaugen vom Succinyloester niemals eine konstant bei 123° schmelzende gelbe Substanz; diese Rückstände schmolzen unregelmäßig und gelegentlich allerdings auch gegen 123°, erhöhten aber durch Umkrystallisieren ihre Schmelzpunkte meist bis auf den des Succinyloesters oder des Dioxyterephthalsäureesters und zeigten auch sonst ganz das typische Verhalten von Gemischen dieser beiden Ester. Der angebliche Keto-Succinylobernsteinester dürfte wahrscheinlich nur unreiner Dioxyterephthalsäureester gewesen sein. Denn die nach Brill dieser Ketoform zukommenden Eigenschaften: intensiv gelbe Farbe, Unempfindlichkeit gegen Brom in alkoholischer Lösung und Vorhandensein eines »mehr beständigen«, d. i. viel tieferen Absorptionsbandes kommen sämtlich auch dem Dioxy-terephthalsäureester zu.

Außerdem müßte gerade der echte Keto-Succinylobernsteinester nicht stärker, sondern schwächer absorbieren, da nach meiner optischen Analyse das unzweifelhafte, nicht enolisierbare Homologe dieser Ketoform, der C-Dimethyl-succinylobernsteinester, ein viel weiter ins Ultraviolett verschobenes Absorptionsband aufweist. Es würde aber auch ebenso der Erfahrung wie der Theorie widersprechen, daß zwei isomere und isomerisierbare Keto-Enole, nämlich 1) reiner Diketo-Succinyloester und 2) Dienol-Succinyloester + 10 % Diketo-Ester unverändert neben einander bestehen könnten, ohne durch Erhitzen oder

Umkrystallisieren in einander überzugehen. Denn die eine von den beiden isomeren Formen müßte bei derartigen Änderungen der Bedingungen als *meta*-stabile sich in die stabile Form umlagern — was nach den Angaben von Gibbs und Brill aber nicht der Fall ist; die Existenz eines Keto-Succinyloesters von den angeführten Eigenschaften ist danach also mindestens ganz unwahrscheinlich und jedenfalls nicht erwiesen.

Sicher unrichtig sind aber die ähnlichen Angaben Brills über den Dioxy-terephthalsäureester, der zu 90 % aus der gegen Brom indifferenten Ketoform (dem dihydrierten Chinon-dicarbonsäureester) und nur zu 10 % aus der Brom absorbierenden Enolform (dem wahren Dioxy-terephthalester oder Hydrochinon-dicarbonsäureester) bestehen soll.

Tatsächlich bildet nämlich der reine Ester, wie man sich leicht überzeugen kann, unter den Reaktionsbedingungen überhaupt kein Di- oder Tetrabromid; solche lassen sich nur, wie ich gezeigt habe, indirekt aus Succinylobernsteinester erhalten<sup>1)</sup>. Der Dioxy-terephthalester ist aber dennoch deshalb nicht ein Ketoester, wie Brill glaubt, sondern, wie ich auch bereits nachgewiesen habe<sup>2)</sup>, ein wahrer Dioxyester, der nur als Hydrochinon-dicarbonsäureester (wie alle echten Benzolderivate), aber auch in seiner gelben chinoiden Enolform (wie alle Chinonderivate) durch Brom in alkoholischer Lösung kein durch Jodkalium zersetzliches Brom-Additionsprodukt bildet.

Die Annahme Brills von der Inhomogenität des Dioxyterephthalsäureesters beruht also wie die von der Inhomogenität des Succinylobernsteinesters auf einem analytischen Fehler, und seine weitere Annahme, daß der Ester, obgleich ein Benzolderivat, sich wie ein einfaches Enol verhalten müsse, auf einer unberechtigten Verallgemeinerung.

Die meinen Untersuchungen dieser beiden Ester widersprechenden Resultate der englischen Autoren sind also unrichtig und wären wohl von ihnen selbst gar nicht publiziert oder nachträglich berichtigt worden, wenn sie von meinen Arbeiten Kenntnis genommen hätten.

<sup>1)</sup> B. 48, 782 [1915].

<sup>2)</sup> B. 48, 797 [1915].