

187. W. Dieckmann: Über die isomeren Formyl-phenyl-essigester.

(III. Mitteilung über Keto-Enol-Isomerie.)

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. August 1917.)

Die besonders nach A. Michaels¹⁾ Arbeiten sehr kompliziert erscheinenden Isomerieverhältnisse des Formylphenylessigäthylesters haben sich, wie früher dargelegt wurde²⁾, dahin geklärt, daß neben dem flüssigen α -Ester nur der γ -Ester vom Schmp. 110° als selbständige Form aufzufassen ist, während die von W. Wislicenus beobachteten Ester von niedrigerem Schmelzpunkt und auch der von Michael als besonderes Isomeres betrachtete β -Ester vom Schmp. 45° sich als γ -Ester erwiesen haben, dessen Schmelzpunkt durch einen Gehalt an Alkali mehr oder weniger herabgesetzt ist. Eine ganz analoge Beeinflussung des Schmelzpunktes durch Spuren alkalischer Agenzien findet sich bei dem kürzlich von W. Wislicenus³⁾ eingehend untersuchten γ -Formylphenylessigsäuremethylester wieder. Der früher von Börner⁴⁾ zu 70° angegebene Schmelzpunkt dieses Esters, den W. Wislicenus bei 90—93° fand, erhöht sich bei Ausschluß von Alkali in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas auf etwa 105°, erfährt in Schmelzröhrchen aus gewöhnlichem Glas eine Erniedrigung bis auf ca. 70° und wird durch Spuren alkalischer Agenzien, z. B. Natriumacetat, weiter bis auf ca. 40° herabgesetzt. Bei dem von Wislicenus⁵⁾ ebenfalls krystallisiert erhaltenen α -Formylphenylessigsäuremethylester tritt eine Beeinflussung des Schmelzpunktes durch alkalische Agenzien nur in geringem Grade ein.

Der krystallisierte α -Methylester nimmt ebenso wie der γ -Methylester in frisch bereiteter alkoholischer Lösung 2 Atome Brom auf und erweist sich dadurch ebenso wie dieser als reine Enolform. Geschmolzener und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig gebliebener α -Methylester ergibt dagegen bei der Titration mit Brom einen Enolgehalt von nur 87%, ähnlich dem des flüssigen α -Äthylesters, dessen Enolgehalt bei wiederholten Bestimmungen zu etwa 90%, also nicht unwesentlich höher, als nach K. H. Meyers⁶⁾ Befund (76% Enol)

1) A. 391, 235 u. 275 [1912], 406, 137 [1914].

2) W. Dieckmann, B. 49, 2213 [1916]. 3) A. 413, 206 [1916].

4) Dissertation Würzburg 1899. 5) loc. cit.

6) B. 45; 2864 [1912].

beobachtet wurde. Beide α -Ester enthalten demnach im Schmelzfluß neben dem Brom addierenden Enolester einen nicht zur Bromaufnahme befähigten Anteil, in dem zweifellos¹⁾ der in reiner Form noch nicht isolierte Aldoester vorliegt. Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht ebenso wie bei allen Keto-Enol-Isomeren²⁾ zu ungunsten des Enolesters. Auf 130° erhitzter Formylphenylelessigsäureäthylester zeigte nach schnellem Abkühlen einen Enolgehalt von nur ca. 80 %, der bei gewöhnlicher Temperatur allmählich wieder auf 90 % steigt. In Lösung erweist sich das Gleichgewicht ebenso wie bei Keto-Enol-Isomeren als abhängig von dem Lösungsmittel. Der Enolgehalt der Gleichgewichtslösung steigt von Wasser (ca. 20 % ?) über Ameisensäure (78 %), Eisessig (89 %) zu Benzol (92 %) und Hexan (97 %) an und entspricht annähernd der bei Gleichgewichtslösungen von Keto-Enol-Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln von K. H. Meyer festgestellten Proportionalitätsregel³⁾. Eine auffallende Abweichung von dieser Regel zeigt, wie früher dargelegt, der Enolgehalt in den alkoholischen Lösungen des Formylphenylelessigesters, der bei Methylester und Äthylester ziemlich übereinstimmend in Methylalkohol zu etwa 8 %, in Äthylalkohol zu etwa 22 % gefunden wurde⁴⁾.

Aus diesem anomalen niedrigen Enolgehalt alkoholischer Gleichgewichtslösungen der Ester habe ich früher gefolgert⁵⁾, daß in ihnen Alkoholadditionsprodukte anzunehmen sind. Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung ist inzwischen von W. Wislicenus⁶⁾ durch Isolierung der kristallisierten Methylalkoholverbindung des Methylesters bewiesen worden.

Die kristallisierte Methylalkoholverbindung nimmt, wie schon Wislicenus beobachtet hat, in frisch bereiteter alkoholischer Lösung kein Brom auf. Beim Stehen in verdünnter alkoholischer Lösung erfährt sie, wie durch Bromtitration gut verfolgt werden kann, allmählich einen teilweisen Zerfall in die Komponenten, unter Entstehung von Gleichgewichtslösungen, deren Enolgehalt mit dem der direkt aus dem Methylester erhaltenen Gleichgewichtslösungen übereinstimmt. In

¹⁾ vergl. K. H. Meyer, B. 45, 2864 [1912].

²⁾ Es ließ sich unter geeigneten Versuchsbedingungen nachweisen, daß auch der Acetessigester entgegen K. H. Meyers Befund (A. 380, 228 [1911]) sich der allgemeinen Regel einfügt und bei Temperaturerhöhung merklich an Enolgehalt einbüßt.

³⁾ B. 47, 826 [1914].

⁴⁾ Anmerkung: In HCl-haltigem Alkohol nimmt der Enolgehalt sehr langsam weiter ab und verschwindet schließlich — wohl unter Bildung von O-Alkylderivaten? — fast ganz.

⁵⁾ B. 49, 2243 [1916]. ⁶⁾ A. 413, 211 [1916].

andern Lösungsmitteln geht die Spaltung der Methylalkoholverbindung weiter und führt z. B. in Benzol und Eisessig zu Gleichgewichtslösungen, die sich im Enolgehalt kaum unterscheiden von den aus dem Methyl ester direkt gewonnenen Gleichgewichtslösungen. Der Erwartung gemäß verläuft die Spaltung in Benzol wesentlich langsamer als in Eisessig. [In 1-prozentiger Lösung bei 20° ergab sich für 0.4343 ($k_1 + k_2$) in Benzol 0.0011, in Eisessig 0.008. (Zeit in Minuten)].

Von besonderem Interesse ist die schon früher mitgeteilte Beobachtung¹⁾, daß die Alkohol-anlagerung beim γ -Ester viel schneller verläuft als beim α -Ester, eine Erscheinung, die W. Wislicenus²⁾ unabhängig von meinen Versuchen bei den isomeren Methyl estern nachgewiesen hat. Die Geschwindigkeit der Alkohol-anlagerung, die sich mit Hilfe der Brommethode K. H. Meyers durch Titration des Enols gut bestimmen ließ, entsprach mit hinreichender Genauigkeit der Gleichung für umkehrbare monomolekulare Reaktionen:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

wo k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der reziproken Reaktionen, t_1 und t_2 die Zeit (in Minuten), a die Enolkonzentration im Gleichgewicht, x_1 und x_2 die Enolkonzentration zur Zeit t_1 und t_2 bedeuten.

Die Untersuchung der Reaktion hat ergeben, daß ihre Geschwindigkeit in hohem Grade von katalytischen Einflüssen abhängig ist. Wie bei der Umlagerung von Keto-Enol-Isomeren wirken sowohl basische als saure Agenzien beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei vollständigem Ausschluß aller solcher Agenzien, der schwer zu erreichen ist, wurde in Äthylalkohol bei 20° die Umwandlungsgeschwindigkeit des α -Esters zu etwa 0.0001³⁾, der des γ -Esters zu etwa 0.0007 gefunden und war hier wie in den weiter angeführten Versuchen für Äthyl- und Methyl ester annähernd gleich. Salzsäure bringt schon in geringer Konzentration ($^{11}/_{500}$ -HCl) eine erhebliche Beschleunigung hervor, die bei Erhöhung der Salzsäure-Konzentration z. B. auf $^{11}/_{25}$ -HCl-Gehalt nur wenig wächst. Das Größenverhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von α - und γ -Estern bleibt annähernd unverändert bestehen, und die beobachteten Werte zeigen gute Konstanz. Sie ergaben sich bei $^{11}/_{25}$ -HCl-Gehalt annähernd zu 0.0007 für α -Ester und 0.005 für γ -Ester. In Methylalkohol ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwas größer (ca. 1.7 mal so groß) als in Äthylalkohol. Durch

¹⁾ Dieckmann, B. 49, 2213 [1916].

²⁾ W. Wislicenus, A. 413, 213 [1916].

³⁾ Die angeführten Zahlen beziehen sich auf 0.4343 · ($k_1 + k_2$).

Wassergehalt des Alkohols wird sie erhöht. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich zu etwa 2.7 für 10° Temperaturerhöhung.

Basische Agenzien wie Natriumalkoholat und Natriumacetat, die anscheinend proportional ihrer Konzentration starke Beschleunigung bewirken, heben im Gegensatz zu HCl die Reaktionsgeschwindigkeit von α - und γ -Ethern auf etwa die gleiche Höhe. Wird eine alkalihaltige Lösung der Ester vor Erreichung des Gleichgewichts mit alkoholischer Salzsäure angesäuert, so zeigt die Lösung eine Reaktionsgeschwindigkeit, die anfangs zwischen der des α - und γ -Esters (bei ca. 0.0036) liegt und allmählich auf die des α -Esters herabsinkt.

Pyridin wirkt ähnlich, aber als schwache Base weit weniger beschleunigend als Natriumacetat und bringt die Reaktionsgeschwindigkeiten von α - und γ -Ethern nur allmählich auf etwa die gleiche Höhe.

Diese Beobachtungen gewähren einen gewissen Einblick in das Verhalten der isomeren Ester in alkoholischer Lösung. Die gute Konstanz der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten bei Gegenwart von Salzsäure läßt erkennen, daß in saurer Lösung eine Umwandlung der isomeren Ester in einander sehr langsam eintritt. Die bei Gegenwart von alkalischen Agenzien beobachteten Verhältnisse dagegen führen zu dem Schluß, daß die wechselseitige Umlagerung der Isomeren durch Alkali stark beschleunigt wird. Von weitergehenden Schlußfolgerungen, die auch bezüglich der Frage nach dem Mechanismus der Alkoholaddition möglich erscheinen, soll bei der Kompliziertheit der Verhältnisse vorläufig abgesehen werden¹⁾.

In seiner letzten Mitteilung über die Isomerie der Formylphenyl-essigester diskutiert W. Wislicenus²⁾ neuerdings die Frage nach der Konstitution der isomeren α - und γ -Ester und gelangt zu dem Ergebnis, daß ihre Auffassung als *cis-trans*-isomere Enole die relativ beste Deutung für ihr Verhalten gibt. Der Auffassung der γ -Ester als Enole steht aber, wie Wislicenus hervorhebt, entgegen, daß sie keine Eisenchlorid-Reaktion zeigen und kein eigenes schwerlösliches Kupfersalz bilden. Diese Abweichung von dem typischen Verhalten der Enole verliert nun an Gewicht durch die Beobachtung, daß sie sich bei den Hydroresorcinen wiederfindet. Dimethyl-dihydroresorcin zeigt keine merkliche Eisenchlorid-Reaktion; wenigstens ist die Braunfärbung, die in konzentrierter alkoholischer Lösung bei Zusatz von Eisenchlorid auftritt, nicht wesentlich stärker als die Färbung, die Eisenchlorid in

¹⁾ Über die Verwendung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Erkennung der isomeren Formen und über deren Verhalten in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln vergl. B. 49, 2315 [1916].

²⁾ A. 413, 222 [1916].

einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Eisessig bewirkt, und verschwindet beim Verdünnen mit Alkohol, so daß eine mäßig verdünnte Lösung sich in der Färbung nicht merklich von einer gleich konzentrierten Lösung von Eisenchlorid in Alkohol unterscheidet. Dimethyl-dihydroresorcin liefert mit Kupferacetatlösung kein schwerlösliches Kupfersalz und gleicht den γ -Estern auch darin¹⁾, daß die wäßrige Lösung seines Alkalisalzes in einer Kupfersulfatlösung einen Niederschlag erzeugt, der im wesentlichen aus basischem Kupfersulfat und freiem Dimethyl-hydroresorcin besteht²⁾. Ähnlich wie die γ -Ester³⁾ wird es beim Eingießen seiner Alkalisalzlösung in überschüssige wäßrige Eisenchloridlösung in Form eines ganz schwach gelblichen Niederschlags abgeschieden, der nur Spuren Eisen enthält. Phenyl-dihydroresorcin zeigt ähnliches Verhalten.

Da nun in den Hydroresorcinen zweifellos Enole vorliegen, kann auch bei den γ -Estern in dem Fehlen der Eisenchlorid-Reaktion und Kupfersalzbildung kein Einwand gegen ihre Auffassung als Enole gesehen werden. Da ferner die Hydroresorcine nach den Leitfähigkeitsbestimmungen⁴⁾ besonders stark ausgeprägten Säurecharakter besitzen, so erscheint auch der seinerzeit von Wislicenus aus dem Verhalten der γ -Ester gezogene Schluß, daß sie nur sehr schwach saure Eigenschaften besäßen⁵⁾, nicht mehr begründet.

Eine befriedigende Deutung für das anomale Verhalten der Hydroresorcine und γ -Ester vermag die Annahme zu geben, daß in den farbigen Ferrisalzen und schwer löslichen Cuprisalzen anderer Enole innere Komplexsalze oder nach Hantzsch⁶⁾ »konjugierte Enolsalze« mit einer Nebervalenzbindung zwischen Metall und Carbonyl-Sauer-

¹⁾ Wislicenus, A. 389, 274 [1912].

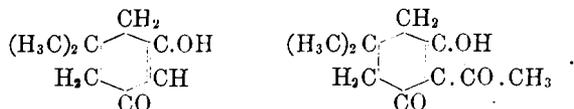
²⁾ Beim Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol hinterblieb ein basisches Kupfersulfat, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $2\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuSO}_4$ entsprach, wie es ähnlich auch beim Eintragen von Alkaliacetat- in Kupferacetatlösung entsteht. Das Dimethyl-dihydroresorcin hinterblieb beim Verdunsten des alkoholischen Auszugs in schwach grünlich gefärbten Krystallen, die einen Kupfergehalt von ca. 4% Cu [gegenüber 18.5% Cu ber. für $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$] zeigten. Auch aus seiner Lösung in warmer, konzentriert-wäßriger Kupferacetatlösung schied sich das Dimethyl-dihydroresorcin in grünlichen Krystallen von ähnlichem Kupfergehalt ab. Diese Beobachtungen sind vermutlich dahin zu deuten, daß das Dimethyl-dihydroresorcin ein normales, nicht komplexes Kupfersalz bildet, das durch Wasser weitgehende Hydrolyse erfährt.

³⁾ Wislicenus, A. 312, 43 [1900].

⁴⁾ v. Schilling und Vorländer, A. 308, 184 [1899].

⁵⁾ A. 312, 43 [1900]. ⁶⁾ A. 392, 292 [1912].

stoff vorliegen, und daß den Hydroresorcinen und γ -Ethern die Fähigkeit zur Bildung solcher »konjugierten Enolsalze« abgeht. Man wird kaum fehlgehen, wenn man die Unfähigkeit zur Bildung solcher konjugierter Enolsalze auf räumliche Verhältnisse zurückführt und annimmt, daß Enolhydroxyl und Carbonylgruppe in den Hydroresorcinen infolge Starrheit der Ringbindung, in den γ -Ethern infolge *trans*-Stellung zu weit von einander entfernt sind, um die Bildung von »konjugierten Enolsalzen« zu ermöglichen¹⁾. Diese Vorstellung würde auch erklären, daß in auffallendem Gegensatz zu den Hydroresorcinen ihre C-Acetylderivate die typischen Enolreaktionen in sehr ausgeprägter Weise besitzen²⁾, da hier dem Enolhydroxyl das nicht durch cyclische Bindung festgelegte Carbonyl der Acetylgruppe zur Bildung konjugierter Enolsalze zur Verfügung steht, wie ein Blick auf die Formeln zeigt³⁾:



Faßt man die γ -Ester als mit den α -Ethern stereoisomere Enol-ester auf, so läßt sich das Gesamtverhalten der Formylphenylessig-ester vollkommen befriedigend deuten, wenn man zu der früher⁴⁾ von W. Wislicenus gegebenen, später⁵⁾ von ihm als unhaltbar verworfenen Annahme zurückkehrt, daß die in fester Form allein beständigen Alkalisalze des α -Esters in wäßriger Lösung zu den Salzen der stereoisomeren γ -Ester isomerisiert werden. Diese Auffassung bietet die einfachste Deutung für die von W. Wislicenus nachgewiesene Bildung stereoisomerer Benzoylderivate⁶⁾ bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in indifferenten Lösungsmitteln suspendierte Natriumsalz einerseits, auf das gelöste Natriumsalz andererseits. Sie erklärt auch völlig ungezwungen, daß aus dem festen Natriumsalz

¹⁾ Das von Wislicenus (A. 413, 228 [1916]) als Einwand gegen diese auch von ihm diskutierte Deutung angeführte Beispiel der *cis-trans*-isomeren Oxalesigsäuren, die beide eine deutliche Eisenchlorid-Reaktion zeigen sollen, kann kaum als genügend geklärt gelten, um einen beweiskräftigen Einwand abzugeben.

²⁾ Dieckmann und Stein, B. 37, 3381 [1904].

³⁾ Ganz ähnliche Unterschiede wie zwischen Hydroresorcinen und ihren C-Acetylderivaten finden sich auch zwischen Triacetsäurelacton und seinem C-Acetylderivat (Dehydracetsäure) wieder.

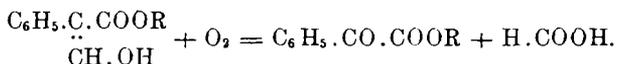
⁴⁾ A. 312, 64 [1900].

⁵⁾ A. 379, 242 Anm. [1911]; 389, 291 [1912].

⁶⁾ A. 312, 64 [1900].

unter allen Bedingungen der α -Ester, aus dem in Wasser gelösten Natriumsalz nur bei plötzlichem Ansäuern der γ -Ester, bei allmählichem Säurezusatz dagegen der α -Ester entsteht. Bei plötzlichem Ansäuern bleibt hier ebenso wie bei Keto-Enol-Isomeren die den Salzen zugrunde liegende Form (hier der γ -Ester) nach ihrer Abscheidung vor der Umlagerung bewahrt, während bei allmählichem Säurezusatz das während der Abscheidung noch unverändert vorhandene Alkalisalz als alkalischer Katalysator wirkt und die Umlagerung der primär abgeschiedenen Form in die isomere Form (hier α -Ester) in hohem Grade beschleunigt¹⁾. Man wird kaum fehlgehen in der Annahme, daß sich die Umlagerung von γ - in α -Ester über die Aldoform, die ja einen Bestandteil des flüssigen α -Esters bildet, vollzieht, wodurch die Analogie der Vorgänge mit den bei Keto-Enol-Isomeren beobachteten sich noch weiter erhöht.

Eine sehr einfache Aufklärung hat die Veränderung gefunden, welche die Formylphenylessigester, wie seit langem bekannt, beim Aufbewahren unter Luftzutritt erfahren. Das Produkt dieser Veränderung, das schon Michael²⁾ untersucht und analysiert hat, ohne seine Konstitution aufklären zu können, hat sich als Phenyl-glyoxylsäureester erwiesen und verdankt seine Entstehung einer anscheinend sehr glatt verlaufenden Autoxydation des Formylphenylessigesters im Sinne der Formel:



In der gleichen Richtung verläuft in glatter Reaktion auch die Oxydation des Formylphenylessigesters in neutraler oder alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, wobei ebenso wie bei der Autoxydation oxydative Spaltung an der Enol-Doppelbindung erfolgt³⁾.

¹⁾ Nach dieser Auffassung steht das Verhalten des Formylphenylessigesters nur scheinbar im Gegensatz zu dem Verhalten anderer Enole. Vergl. dazu Wislicenus, A. 413, 206 [1916].

²⁾ Michael, A. 391, 242, 258, 266 [1912].

³⁾ Auch die Oxydation anderer 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Kaliumpermanganat verläuft analog. So wurden aus Acetylaceton Brenztraubensäure, aus Benzoylaceton Phenylglyoxylsäure, aus den Hydroresorcinen α -Keto adipinsäuren gewonnen. Der Verlauf der Oxydation scheint geeignet, Aufschluß über die Lage der Enoldoppelbindung zu geben. So führt die Bildung von Phenylglyoxylsäure zu der auch durch andere Beobachtungen gestützten Annahme, daß dem Natriumsalz des Benzoylacetons die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.CH:C(O Na).CH}_3$ zukommt, während das freie Benzoylaceton nach dem Ergebnis der Ozonoxydation die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(OH):CH.CO.CH}_3$ besitzt. (Vergl. Scheiber und Herold, A. 405, 295 [1913]).

Schließlich sei erwähnt, daß nach vor längerer Zeit mit Th. Jenner¹⁾ ausgeführten Versuchen die Spaltung des Formylphenylessigesters in Phenylacetaldehyd, Kohlensäure und Alkohol, die nach Börner²⁾ mit verdünnter Schwefelsäure infolge der leichten Veränderlichkeit des Phenylacetaldehyds nicht gelingt, sich durch Kochen mit wasserhaltiger Essigsäure leicht erreichen läßt, wie durch Abscheidung des Phenylacetaldehyds in Form seines Semicarbazons nachweisbar war.

Experimentelles.

Titration der Formylphenylessigester nach K. H. Meyer. Als bestes Verfahren erwies sich Eintragen in die gut gekühlte, überschüssige alkoholische Bromlösung und Entfärbung des Bromüberschusses mit α -Naphthol oder Anilin-chlorhydrat, das hier wie in andern Fällen das α -Naphthol zu ersetzen vermag. Nach Zusatz von überschüssiger Jodkaliumlösung erfolgt die Abscheidung des Jods beim Erwärmen langsam (innerhalb etwa 10–15 Minuten) aber quantitativ, wenn die Temperatur nicht über 40–45° gesteigert wird, während bei höherer Temperatur das abgeschiedene Jod allmählich teilweise verbraucht wird.

Titrationsergebnisse:

	Substanz g	Thiosulfat ccm	Enol %
α -Formylphenylessigäthylester (destilliert)	0.2080	19.7 ⁿ / ₁₀	90.9
α - » (aus γ -Ester durch Erhitzen auf 110°)	0.0850	8.05 »	91.1
γ -Formylphenylessigäthylester	0.1670	17.3 »	99.4
α -Formylphenylessigsäuremethylester krystallisiert	0.1260	13.8 »	97.4
α - » (im Schmelz- fluß bei gewöhnlicher Temperatur)	0.2420	23.65 »	87
γ -Formylphenylessigsäuremethylester	0.1536	17.2 »	99.7

Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur:

α -Äthylester 3 Stunden auf 110° erwärmt, nach schnellem Abkühlen titriert	0.1090	8.9 »	78
	0.0900	7.6 »	81.1
α -Äthylester 3 Stunden auf 110° erwärmt, nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnl. Temp.	0.1070	10.1 »	90.7

¹⁾ Dissertation, München 1909.

²⁾ Dissertation, Würzburg 1899.

Gleichgewichtslösungen des Äthylesters (T = 20°, ca. 1-proz. Lösung).

Lösungsmittel	Substanzmenge g	Thiosulfat ccm	Enol %
25-proz. Äthylalkohol	0.1740	3.97 ⁿ / ₁₀	21.9
Ameisensäure	0.0864	7 »	77.8
Eisessig	0.1116	10.25 »	88.6
Benzol	0.2050	19.7 »	92.3
Hexan	0.1935	19.6 »	97

Gleichgewichtslösungen in Alkohol (T = 20°, ca. 1-proz. Lösung).

Lösungsmittel	angew. Subst.	Substanzmenge g	Thiosulfat ccm	Enol %
Methylalkohol	γ -Äthylester	0.2554	10.7 ⁿ / ₁₀	8
»	α -Methylester	0.2094	9.2 »	7.9
»	γ - »	0.1230	5.75 »	8.3
»	Methylalkoholat des Methylesters	0.1098	4.2 »	8.3
Äthylalkohol	α -Äthylester	0.1370	15 »	21
»	γ - »	0.1294	15 »	22.2
»	α -Methylester	0.2115	25.2 »	21
»	γ - »	0.1298	15.75 »	21.6
»	Methylalkoholat des Methylesters	0.1064	11.25 »	22.3

Umwandlungsgeschwindigkeit in Alkohol (T = 20°, ca. 1-proz. Lösung).

	Zeit in Min.	% Enol	0.4343 (k ₁ + k ₂) ¹⁾
γ -Ester in ⁿ / ₂₅ -HCl-Äthylalkohol	0	97.5	—
	30	73.5	0.0055
	60	58	0.0052
	90	47	0.0053
	123	38.7	0.0054
	168	31.5	0.0053
α -Ester (Methylester) in ⁿ / ₂₅ -HCl-Äthylalkohol	0	94	—
	130	80	0.00072
	380	60	0.00073
γ -Methylester in ⁿ / ₂₅ -HCl-Äthylalkohol		0.4343 (k ₁ + k ₂) =	0.005
γ - » in ⁿ / ₂₅ -HCl-Methylalkohol		» =	0.0086
α - » in Äthylalkohol bei möglichstem Ausschluß von Katalysatoren		» =	0.0001
γ - » in Äthylalkohol bei möglichstem Ausschluß von Katalysatoren		» =	0.0006
γ - » in ⁿ / ₁₀₀₀ -Natriumalkoholat in Äthylalkohol		» =	0.014

¹⁾ Berechnet nach der Formel $k_1 + k_2 = \frac{1}{t_1 - t_2} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}$.

Temperaturkoeffizient bei 10° Temperaturerhöhung = 2.7:

γ -Methylester in $\frac{1}{25}$ -HCl-Methylalkohol bei 20°: $0.4343(k_1 + k_2) = 0.0086$
 » 0°: » = 0.0012

Reaktionsgeschwindigkeit in ca. $\frac{1}{1000}$ -Natriumacetat in absolutem Äthylalkohol; ca. 1-proz. Lösung. T = 20°.

Substanz	Zeit in Min.	% Enol	0.4343 ($k_1 + k_2$)
α -Äthylester	0	88	—
	10	78	0.0072
	80	38.5	0.0075
	∞	22	—
ν -Äthylester	0	100	—
	8	80	0.015
	weitere 9	70	0.009
	» 47	43	0.008
	» 40	33	0.007
	∞	22	—

Nach dem Ansäuern mit HCl-Alkohol in nun ca. $\frac{1}{25}$ -HCl-Alkohol klingt bei beiden Versuchen die Konstante allmählich ab von 0.0037 auf 0.001.

Reaktionsgeschwindigkeit in $\frac{1}{200}$ -Pyridin-Alkohol (ca. 1-proz. Lösung. T = 20°).

Substanz	Zeit in Min.	% Enol	0.4343 ($k_1 + k_2$)
α -Äthylester ¹⁾	0	90	—
	322	61.5	0.0007
	weitere 144	48	0.0012
	∞	22	—
γ -Äthylester ²⁾	0	100	—
	5	93	0.008
	weitere 21	85	0.0025
	» 64	69	0.002
	» 56	60	0.0017
	» 225	42.4	0.0012
	∞	22	—

Autoxydation des Formylphenyllessigesters.

α -Formylphenyllessigester, der in reinem Zustand beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure nur geringe Gelbfärbung zeigt, zersetzt sich, wie seit langem bekannt, beim Stehen an der Luft, wobei ein scharfer Geruch nach Ameisen-

¹⁾ Nach 90 Minuten mit HCl angesäuerte Probe zeigt in nun ca. $\frac{1}{25}$ -HCl-Alkohol die Konstante 0.0012.

²⁾ Nach 90 Minuten mit HCl angesäuerte Probe zeigt in nun ca. $\frac{1}{25}$ -HCl-Alkohol anfangs die Konstante 0.004, die allmählich auf ca. 0.0012 sinkt.

säure auftritt, und zeigt dann beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure die für Phenyl-glyoxylsäure charakteristische Färbung¹⁾, die von rot in tiefblau übergeht und beim nachfolgenden Schütteln mit viel Wasser die Benzolschicht rot färbt. Mit fortschreitender Reaktion verliert das Produkt im Verlauf von einigen Wochen die blaue Eisenchlorid-Reaktion des Formylphenylestigers vollkommen und besteht dann im wesentlichen aus einem Öl, das durch Ausschütteln mit Kaliumbicarbonatlösung von geringen Mengen saurer Bestandteile befreit wurde und sich durch Bildung einer schwer löslichen Bisulfitverbindung und eines Phenylhydrazons (Schmp. 94°) als Phenylglyoxylsäureäthylester erwies. Dieses Öl ist offenbar identisch mit dem von A. Michael²⁾ auf gleichem Wege gewonnenen Produkt vom Sdp. 142—143° /18 mm, das bei der Analyse 68.8 % C und 5.8 % H, somit auf Phenylglyoxylsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_3$ (67.4 % C, 5.62 % H) hinreichend stimmende Werte ergab, von Michael aber als $C_{22}H_{22}O_7$ (66.3 % C, 5.5 % H) angesprochen wurde. Verseifung mit Alkali führt zu Phenyl-glyoxylsäure, die durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff in farblosen Krystallen vom Schmp. 65—66° erhalten und durch ihr charakteristisches Phenylhydrazon (Schmp. 161°) und Anil (Schmp. 151—152°) charakterisiert wurde. Sie wurde in Form ihres schwer löslichen Silbersalzes, das aus der wäßrigen Lösung der freien Säure auf Zusatz von Silbernitrat ausfällt, zur Analyse gebracht.

0.1294 g Silbersalz: 0.0544 g Ag.

$C_8H_5O_3Ag$. Ber. Ag 42.02. Gef. Ag 42.04.

Bei der Titration erfordern 0.1078 g Sbst. zur Neutralisation 7.2 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH. (Ber. für $C_8H_6O_3$ 7.19 $\frac{n}{10}$.)

Nach Michaels³⁾ Beschreibung der von ihm auf gleichem Wege gewonnenen Säure vom Schmp. 64—67° und ihrer Analyse, die 63 % C und 4 % H ergab (ber. für $C_8H_6O_3$: 64 % C, 4 % H) kann kein Zweifel bestehen, daß in ihr Phenylglyoxylsäure vorlag.

Der γ -Formylphenylestiger zeigt gleiches Verhalten wie der α -Ester, bleibt wie dieser bei Luftabschluß in zugeschmolzenem Gefäß und auch in Kohlensäure unverändert und wird bei Luftzutritt zu Phenylglyoxylsäureester und Ameisensäure oxydiert.

Die neutrale Lösung des Alkalisalzes entfärbt Kaliumpermanganat schon in der Kälte momentan unter Verbrauch der auf 2 Atome O

¹⁾ Claisen, B. 12, 1505 [1879].

²⁾ Michael A. 391, 266 [1912].

³⁾ A. 391, 258 [1912].

berechneten Menge Permanganat und Bildung von Phenylglyoxylsäure, die in guter Ausbeute isolierbar war.

Zur *Spaltung des Formylphenyllessigesters* in Phenyl-acetaldehyd, Kohlensäure und Alkohol wurde der Ester mit etwa 3-facher Menge 90 proz. Essigsäure am Rückflußkühler gekocht, bis nach 4—5 Stunden die Kohlensäure-Abspaltung beendet war. Auf Zusatz von Semi-carbazidacetat fällt das bei 152° schmelzende Phenylacetaldehyd-Semicarbazon aus.

0.0958 g Subst.: 21.2 ccm N (17°, 709 mm).

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. N 23.72. Gef. N 23.92.

188. Kurt Hess und Annaliese Eichel: Über die Alkaloide des Granatapfelbaumes. IV. Ein Trennungsgang für die Reindarstellung der Pelletierin-Alkaloide. Aufklärung der Konstitution des Methyl-isopelletierins (Methyl-pelletierin, Isomethyl-pelletierin). Umwandlung des Conhydrins in Methyl-isopelletierin. Die Konstitution des Conhydrins.

[Aus dem Chemischen Institut der mathem.-naturw. Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 13. August 1917.)

Nachdem in den vorangehenden Mitteilungen¹⁾ das Pelletierin aufgeklärt worden war, ergab sich die Frage nach der Konstitution des Methylpelletierins. Zunächst können wir die von Hess und Eichel²⁾ geäußerte Vermutung weiterhin bestätigen, daß Tanrets Methylpelletierin und Piccininis Isomethylpelletierin identische bezw. stereoisomere Formen gleicher Konstitution sind. Bei der wiederholten Untersuchung der Alkaloidauszüge aus verschiedenem Pflanzenmaterial haben wir immer nur die optisch-inaktive Form gefunden, trotzdem bei der Aufarbeitung racemisierende Einflüsse nach Möglichkeit vermieden wurden. Wir lassen daher zwar die Frage nach der Existenz eines optisch-aktiven Methylpelletierins in der Pflanze noch offen, bezeichnen von nun an aber die inaktive Piccininische Base nicht mehr mit dem Namen »Isomethylpelletierin«, sondern möchten vorschlagen, die Substanz unter Methyl-isopelletierin zu registrieren, da die optisch-aktive rechtsdrehende Form nur untergeordnete Bedeutung besitzt, vorausgesetzt, daß sie überhaupt vorkommt, und nicht der von Tanret angegebene Drehwert von Verunreinigungen

¹⁾ B. 50, 368, 1192 [1917]; vergl. auch die Berichtigungen am Schluß dieses Heftes.

²⁾ B. 50, 380 [1917].