

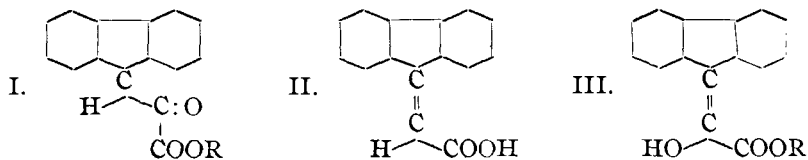
auch sie, ähnlich wie Tschitschibabin, mit wasser-freiem Ätzkali und kommen zu dem Schluß, daß die Ätzalkalien amphoteren Charakter haben und im geschmolzenen Zustande sauer dissoziieren:  $\text{HONa} = \text{H} + \text{ONa}'$ .

Untersuchungen über das Verhalten anderer aromatischer Aldehyde und auch Alkohole gegen Alkalien sind im Gange; später sollen sie noch auf die am Benzolkern hängende Methylgruppe, wie auch auf die direkte Hydroxylierung aromatischer Verbindungen durch Alkalien ausgedehnt werden.

### 347. Richard Kuhn und Ernst Levy: Über den sog. Fluoren-oxalester.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]  
(Eingegangen am 22. September 1928.)

Bei der Kondensation von Fluoren mit Oxalsäure-äthylester in Gegenwart von Natrium erhielt W. Wislicenus<sup>1)</sup> eine Verbindung, die er Fluoren-oxalester benannte und nach I formulierte. Als wir sie zur Synthese von Diphenylen-polyenen in größerer Menge bereiteten, fiel es auf, daß die Farbe derjenigen der gelben Diphenylen-acrylsäure (II) sehr ähnlich ist, die daraus durch Reduktion, Verseifung und Wasser-Ab-spaltung gewonnen wird. Wir vermuteten daher, daß der „Fluoren-oxal-ester“ Enolstruktur besitze und als  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-ester (III) aufzufassen sei. Die nähere Untersuchung hat diese Auffassung vollkommen bestätigt und gezeigt, daß hier ein im krystallisierten Zustande vollkommen enolisierter  $\alpha$ -Ketosäure-ester vorliegt. Wir teilen unsere Beobachtungen mit, da die Angaben der Literatur über Keto-Enol-Umlagerungen bei  $\alpha$ -Ketosäure-estern im Gegensatz zu den so



vielseitig und eingehend erforschten  $\beta$ -Ketosäure-estern dürftig und unsicher sind, und nicht genügend Beachtung gefunden haben, so daß sich die Meinung ausbilden konnte: „Nur wenn in  $\beta$ -Stellung zur C.OH-Gruppe eine C:O-Gruppe (Acetessigester usw.) oder eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe (z. B. Nitro-acetophenon) stehen, können die Enolformen bestehen<sup>2)</sup>.“

In diesen Rahmen fallen in der Tat auch zahlreiche Enole von  $\alpha$ -Ketosäure-estern, wie die seit langem bekannten des Mesityloxyd-oxalesters<sup>3)</sup>, des Aceton-dioxal-esters<sup>4)</sup> und andere. Sie teilen alle mit dem Acetessigester die Eigentümlichkeit,  $\beta$ -ständige Carbonyle zu besitzen. Daß dies für die Isolierbarkeit der Enolform nicht

<sup>1)</sup> B. **33**, 771 [1900].

<sup>2)</sup> K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth, B. **54**, 575 [1921].

<sup>3)</sup> L. Claisen, A. **291**, 39, 111 [1896].

<sup>4)</sup> R. Willstätter und R. Pummerer, B. **37**, 3733 [1904].

erforderlich ist, zeigt das Beispiel des „Fluoren-oxalesters“. Hier übernimmt gewissermaßen der Diphenylenrest die Rolle des  $\beta$ -ständigen Carbonyls. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie bei dem von K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth<sup>2)</sup> untersuchten 9-Benzoyl-fluoren, dessen Enolform allerdings recht labil ist. Während von der Brenztraubensäure nur in alkalischer Lösung geringe Mengen enolisiert sind (Ultraviolett-Absorption, V. Henri<sup>5)</sup>), ist die Diphenylen-brenztraubensäure bzw. ihr Ester in Substanz noch unbekannt. Wir konnten sie bisher nur in Lösung neben dem Enol nachweisen.

Vermutungen über die Existenz von enolisierten  $\alpha$ -Ketosäure-estern, in denen  $\beta$ -ständige Carbonyle fehlen, hat J. Thiele beim Cyclopentadien<sup>6)</sup> und beim Inden-oxalester<sup>7)</sup> ausgesprochen, für die er Keto- und Enolstruktur in Betracht zog, ohne eine Entscheidung im einen oder anderen Sinne zu erbringen. Das Natriumsalz des Fluoren-oxalesters hat W. Wislicenus<sup>8)</sup> ohne nähere Begründung als Derivat der  $\alpha$ -Oxy-acrylsäure formuliert. Er gewann noch andere Derivate der Enolform, z. B. den Benzoesäure-ester, aber er scheint sich nicht mit der Frage auseinandergesetzt zu haben, ob der Fluoren-oxalester lediglich bei gewissen Umsetzungen als Enol in Reaktion zu treten vermag, oder ob er an sich, d. h. im kristallisierten Zustande, schon Enol ist. A. Sieglitz<sup>9)</sup> hat den 2.7-Dibrom-fluoren-oxalester als Keton formuliert, aber auch Derivate der Enolform (Natriumsalz, Benzoylverbindung) in Händen gehabt. Er sagt allerdings: „Das in 9-Stellung befindliche Wasserstoffatom des 2.7-Dibrom-fluoren-oxalesters ist durch Natrium ersetzbar“. Vermutlich erblickte er, wie schon früher W. Wislicenus, in der Natriumverbindung ein Analogon zum Fluoren-natrium. Diese Analogie ist sicher unzutreffend.

Der gelbe Chinaldin-oxalester ist nach W. Wislicenus<sup>10)</sup> im freien Zustande und als Alkalisalz Enol, in Form seiner farblosen Salze mit Mineralsäuren aber Keton. Desmotropie scheint weiterhin beim Äthylencyanid-oxalester<sup>11)</sup> vorzuliegen. Es wäre aber noch die von H. Kauffmann<sup>12)</sup> erwogene Möglichkeit zu widerlegen, daß eine der beiden Formen an Stelle einer OH- eine NH-Gruppe und cyclische Struktur besitzt. Sonderbar ist, daß die saure  $\alpha$ -Form, die W. Wislicenus als Enol auffaßt, farblos ist und gelbe Salze liefert, während die  $\beta$ -Form, die als Keton bezeichnet wird, gelbe Nadelchen darstellt. Man sollte umgekehrt erwarten, daß das Enol mit seinen konjugierten Doppelbindungen tiefer gefärbt ist als das Keton.

Wenn man den Fluoren-oxalester<sup>13)</sup> in fein pulverisiertem Zustand möglichst rasch in Eisessig von Zimmer-Temperatur löst, so beobachtet man, daß die gelbe Farbe der Lösung im Laufe von mehreren Sekunden stark an Intensität verliert. Sie geht schätzungsweise auf  $\frac{2}{3}$  zurück. Die Erscheinung spielt sich zu rasch ab, um genau colorimetrisch beobachtet werden zu können. Es handelt sich um die Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem stark gelben Enol III und dem nahezu farblosen Keton I. Den strengen Beweis haben die weiter unten mitgeteilten Titrationen mit Brom erbracht.

Setzt man einer Gleichgewichts-Lösung in Alkohol Alkali zu, so vertieft sich die gelbe Farbe bedeutend. Neben der vollkommenen Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite des Enols kann dabei eine stärkere Licht-

<sup>5)</sup> V. Henri, Privatmitteilung.      <sup>6)</sup> B. **33**, 667 [1900].      <sup>7)</sup> B. **33**, 851 [1900].

<sup>8)</sup> W. Wislicenus und W. Mocker, B. **46**, 2772 [1913].

<sup>9)</sup> B. **53**, 1232, 2241 [1920]; vergl. auch A. Sieglitz und H. Jassoy, B. **54**, 2133 [1921].

<sup>10)</sup> W. Wislicenus und E. Kleisinger, B. **42**, 1140 [1909].

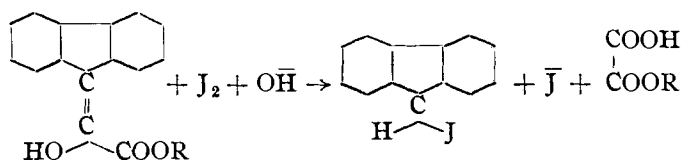
<sup>11)</sup> W. Wislicenus und P. Berg, B. **41**, 3757 [1908].

<sup>12)</sup> Privatmitteilung, zitiert nach W. Wislicenus a. a. O. 11.

<sup>13)</sup> Wir verwendeten durchweg den Methylester, der leichter in ganz reinem Zustande erhältlich ist als der bekannte Äthylester.

absorption der Enol-Ionen zur Geltung kommen<sup>14)</sup>. Die enolische Hydroxylgruppe bedingt stark sauren Charakter. Der Ester löst sich schon in warmer Bicarbonat-Lösung, und er läßt sich mit Naphthol-phthalein und Lauge ohne Verseifung als einbasische Säure titrieren. Erhitzt man mit starker wäßriger Natronlauge, so wird die anfangs klare, gelbe Lösung allmählich vollkommen farblos und läßt Fluoren ausfallen<sup>15)</sup>. Wir fanden, daß die erhaltene Fluoren-Menge der berechneten gleichkommt, und konnten aus der Mutterlauge nach erschöpfender Verseifung<sup>16)</sup> Oxalsäure als Calciumsalz isolieren.

Eine ähnliche Sprengung der Kohlenstoffkette am Orte der Doppelbindung fanden wir bei der Oxydation des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-esters mit Hypojodit. Wir erhielten unter Verbrauch von genau 2 Atomen Jod pro Molekül Ester 9-Jod-fluoren:



Erwartet war ein Verbrauch von 4 Jodatomen unter Bildung von Fluorenon.

Der Abbau zu Fluorenon gelang mit Hilfe von Ozon, was gleichzeitig für das Vorliegen der Kohlenstoff-Doppelbindung beweisend ist. Die beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette fanden wir auch in diesem Falle als Oxalsäure wieder.

Als Enol läßt sich der Fluoren-oxalester auch leicht katalytisch hydrieren. Die dabei entstehende  $\beta$ -Diphenylen- $\alpha$ -oxy-propionsäure hatten schon W. Wislicenus und H. Weitemeyer<sup>17)</sup> durch Reduktion mit Aluminium-Amalgam erhalten.

Mit Diazoniumsalzen kuppelt der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-ester unter Abspaltung der Seitenkette. Man erhält nach W. Wislicenus und A. Densch<sup>15)</sup> das Phenyl-hydrazon des Fluorenons. Dieser Bildungsweise gemäß könnte das Hydrazon auch als Azokörper aufgefaßt werden. Zur Entscheidung führten wir die Kupplung mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumhydrat durch. Das Kupplungsprodukt war, wie erwartet, mit dem Reaktionsprodukt aus Fluorenon und *p*-Nitrophenyl-hydrazin<sup>18)</sup> identisch. Beide Körper gaben mit alkoholischer Lauge eine tief blaue Farbe, die offenbar dem *aci*-Nitrosalz (IV) eigen ist. Die Salzbildung des Nitrokörpers ist am einfachsten zu verstehen, wenn man dem Kupplungsprodukt die Formel eines echten Hydrazons zuerteilt. Würde der Azokörper vorliegen, so müßte man zwei auf einanderfolgende Umlagerungen zur Erklärung der Farbreaktion annehmen.

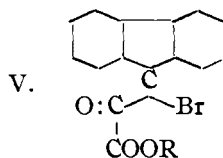
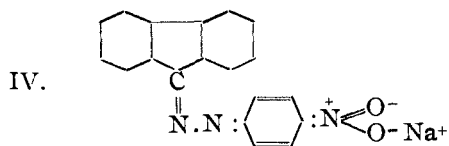
<sup>14)</sup> Phenol und Phenol-natrium sind in ihren Absorptionsspektren bedeutend verschieden.

<sup>15)</sup> W. Wislicenus und A. Densch, B. **35**, 759 [1902].

<sup>16)</sup> Mit alkoholischem Kali.

<sup>17)</sup> B. **54**; 978 [1921].

<sup>18)</sup> J. Schmidt und H. Wagner, B. **43**, 1801 [1910].



An Derivaten der Enolform gewannen wir durch Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid den *p*-Nitro-benzoesäure-ester, der erwartungsgemäß stark gelb gefärbt ist, durch Umsetzung mit Diazo-methan den Methyläther<sup>19)</sup>. Dieser ist auffallenderweise im kristallisierten Zustand farblos, in Lösung und im geschmolzenen Zustand aber gelb.

An Derivaten der Ketoform erhielten wir das farblose Oxim des  $\beta$ -Diphenylen-brenztraubensäure-methylesters<sup>20)</sup>, durch Einwirkung von Brom den gleichfalls farblosen  $\beta$ -Brom- $\beta$ -diphenylen-brenztraubensäure-ester (V).

Wenn man den  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-methylester mit Brom nach K. H. Meyer<sup>21)</sup> titriert, so erhält man stark schwankende Werte, die sich zwischen 75 und 95% Enol bewegen. Als Ursache wurde die ungewöhnlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom-keton und Jodwasserstoffsäure<sup>22)</sup> erkannt. Es ist erforderlich, nach dem Zusatz von  $\beta$ -Naphthol und Jodkalium, 1–2 Stdn. stehen zu lassen. Der Enolgehalt entspricht dann 100% d. Th., wenn man den kristallisierten Ester mit der Brom-Eisessig-Lösung übergießt (Tab. III). Verwendet man jedoch Lösungen des Esters in Eisessig, die etwa 20 Stdn. gestanden haben (Tab. II), so ergibt die Titration nur noch 58,8% Enol. Dieser Wert gibt die Lage des Keto  $\rightleftharpoons$  Enol-Gleichgewichts an.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-methylesters.

Man löst 12 g Oxalsäure-methylester in 30–40 ccm absol. Methanol und fügt eine aus 4 g Kalium dargestellte Lösung von Kalium-methylat hinzu. Dann versetzt man mit einer Lösung von 13 g Fluoren in 100 ccm warmem, trockenem Äther. Die gelbe Farbe des Oxy-acrylsäure-esters tritt sofort auf, doch erwärmt man noch etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade. Zur Aufbereitung wird mit 2 Teilen Wasser versetzt und die wäßrige Schicht, die den Ester als Kaliumsalz enthält, abgelassen. Den Rest des Esters entzieht man dem Äther mit verd. Lauge.

Die gesammelten wäßrig-alkalischen Lösungen, die vollkommen klar sein sollen, schüttelt man zur Entfernung kleiner Fluoren-Mengen mit Äther aus. Dann wird mit 10-proz. Salzsäure angesäuert. Der ausfallende Ester wird bei einigem Stehen krystallin. Ausbeute 13 g (65% d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Eisessig oder Benzol liegt der Schmp. bei 117,5° (Berl-Block, uncorr.).

3.264 mg Sbst.: 9.11 mg CO<sub>2</sub>, 1.41 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 76.19, H 4.80. Gef. C 76.12, H 4.83.

<sup>19)</sup> Das *C*-Methyl-Derivat läßt sich nach W. Wislicenus (a. a. O.) aus dem Natriumsalz mit Jodmethyl gewinnen.

<sup>20)</sup> Das Oxim des Äthylesters beschreibt schon W. Wislicenus, a. a. O.

<sup>21)</sup> B. 44, 2720 [1911].

<sup>22)</sup> Siehe die Tabellen IV und V des exper. Teils. Die direkte Titration mit Brom scheiterte an der intensiven Farbe des Esters.

Die feinen, gelben, verfilzten Nadeln lösen sich leicht in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Petroläther. In Wasser sind sie unlöslich, von Bicarbonat und Soda werden sie erst beim Erwärmen aufgenommen, von verd. Lauge schon in der Kälte augenblicklich.

0.6258 g Sbst. in Alkohol verbr. 6.23 ccm 0.4059-n. NaOH ( $\alpha$ -Naphthol-phthalein).  
 $C_{16}H_{12}O_3$ . Ber. Äquiv.-Gew. 252. Gef. Äquiv.-Gew. 247.

#### Abbau durch Ozon.

In eine Lösung von 2.4975 g  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-methylester in Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz 3 Stdn. Ozon eingeleitet. Nach dieser Zeit war die Lösung gegen Brom beständig. Man vertrieb den Tetrachlorkohlenstoff durch einen Luftstrom und zersetzte das Ozonid durch 12-stdg. Einwirkung von 50 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Zuletzt wurde noch 2 Stdn. auf 90° erwärmt und das abgeschiedene gelbe Öl nach Zusatz von Alkali mit Äther aufgenommen. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieben 1.27 g (ber. 1.77 g) eines gelben Öls, das über Phosphorpentoxyd krystallin erstarrte und sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol, Äther und Petroläther durch Schmp. und Misch-Schmp. als Fluorenon erwies.

Die wäßrig-alkalische Lösung, die den Oxalsäure-monomethylester enthielt, engten wir auf ein kleines Volumen ein und erhitzen zur Verseifung mit 5 g KOH in etwa 50 ccm 96-proz. Alkohol 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. zum Sieden. Nachdem die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert worden war, verdünnten wir mit 100 ccm Wasser, säuerten mit Eisessig an und fällten nach dem Filtrieren die Oxalsäure in bekannter Weise als Calciumsalz. Dieses zeigte die charakteristischen Krystallformen und wog 0.546 g (37% d. Th.; ber. für  $CaO_2O_4 + H_2O$ ).

Zur Analyse wurde das umkrystallisierte Salz bei 190° entwässert. 0.2138 g Sbst. verbr. 24.9 ccm 0.1345-n.  $KMnO_4 = 100.3\%$  der Theorie.

#### Katalytische Hydrierung.

1.588 g  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-ester wurden mit 45 mg Platinoxid nach R. Adams und Y. L. Shriner in 60 ccm absol. Alkohol hydriert. Nach 90 Min. waren 192 ccm  $H_2$  (720 mm, 28°) aufgenommen, wonach die Lösung farblos erschien. Der erhaltene  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-propionsäure-ester wurde nach W. Wislicenus durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in  $\beta$ -Diphenylen-acrylsäure übergeführt, die wir in nahezu theoretischer Ausbeute erhielten. Schmp. und Misch-Schmp. 224° (unkorr.).

#### Hypoiodit-Spaltung.

Für die folgenden Titrationen wurde der Ester in der ber. Menge (1 Mol.)  $n_{/10}$ -NaOH gelöst und wie zur Zucker-Bestimmung nach R. Willstätter und G. Schudel mit  $n_{/10}$ -Jod und  $n_{/10}$ -KOH versetzt. In den ersten beiden Versuchen wurde sofort wieder angesäuert, im dritten Versuch erst nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen.

	Einwage g	ccm $n_{/10}$ - Thiosulfat	Proz. d. Theorie
I	0.0630	4.83	96.6
II	0.0630	4.80	96.0
III	0.0784	6.17	99.1

Während der Einwirkung des Hypojodits verschwindet die gelbe Farbe des Esters und macht einer weißen milchigen Trübung Platz. Dieser Niederschlag ballt sich nach dem Ansäuern zusammen und läßt sich gut abfiltrieren. Er wurde in größerer Menge dargestellt, scharf getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Der Zersetzungspunkt lag bei  $100^{\circ}$  (unkorr.) und wurde durch Zusatz von 9-Jod-fluoren (aus 9-Brom-fluoren und Natriumjodid in Aceton nach A. Wanscheidt<sup>23</sup>) nicht erniedrigt<sup>24</sup>). Die Ausbeute entsprach der im theoretischen Teil angegebenen Berechnung.

#### Kupplung mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumhydrat.

Krystallisiertes *p*-Nitrophenyl-diazoniumhydrat<sup>25</sup>) wurde in Alkohol gelöst und bei  $0^{\circ}$  mit etwas weniger als der berechneten Menge  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-ester, der ebenfalls in Alkohol gelöst war, versetzt. Nach etwa 3 Min. begann ein gelbbrauner Niederschlag auszufallen. Wir ließen noch 1 Stde. stehen, filtrierten ab und krystallisierten zur Analyse mehrmals aus Essigsäure-anhydrid um. Wir erhielten das Fluorenon-*p*-Nitrophenyl-hydrazon in gelben Nadeln vom Schmp.  $269^{\circ}$  (unkorr.).

4.444 mg Sbst.: 0.542 ccm N ( $15^{\circ}$ , 714 mm).

$C_{19}H_{13}N_3O_3$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.58.

Zum Vergleich wurde Fluorenon mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in Alkohol nach J. Schmidt<sup>26</sup>) kondensiert. Das erhaltene Produkt stimmte in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit unserem Kupplungsprodukt genau überein. Mit alkohol. Lauge gaben beide Präparate dieselbe Blaufärbung, die auf Zusatz von Wasser verschwand.

#### Methyläther.

3 g Ester wurden in 30 ccm absol. Äther gelöst und ein Strom von Diazo-methan<sup>27</sup>) längere Zeit durchgeleitet. Um etwa unveränderten Ester zu entfernen, schüttelten wir die ätherische Lösung mit verd. Lauge durch. Die Äther-Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Verdampfen ein gelbes Öl, das beim Verreiben mit Petroläther allmählich zu farblosen Krystallen erstarrte. Zur Analyse krystallisierten wir aus wenig niedrigsiedendem Petroläther um. Schmp.  $60^{\circ}$ .

3.637 mg Sbst.: 10.245 mg  $CO_2$ , 1.825 mg  $H_2O$ .

$C_{17}H_{14}O_3$ . Ber. C 76.67, H 5.30. Gef. C 76.82, H 5.62.

Der Äther-Ester ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, schwerer löslich in Petroläther, unlöslich in Alkalien. Obwohl er im krystallisierten Zustande farblos erscheint, weist er in den verschiedenen Lösungsmitteln und im geschmolzenen Zustand gelbe Farbe auf.

#### *p*-Nitro-benzoesäure-ester.

3 g Ester wurden in 2-n. NaOH gelöst und mit einer Lösung von 5 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 50 ccm Äther kräftig geschüttelt. Der Benzoylkörper schied sich dabei an der Trennungsschicht der beiden Lösungs-

<sup>23</sup>) B. 59, 2092 [1926], u. zw. S. 2098.

<sup>24</sup>) Das Vergleichspräparat schmolz ebenfalls bei  $100^{\circ}$  (unkorr., unt. Zers.), während A. Wanscheidt als Zers.-Pkt. etwa  $98^{\circ}$  angibt. Bringt man das 9-Jod-fluoren in ein auf  $105^{\circ}$  geheiztes Bad, so schmilzt es ohne Zersetzung.

<sup>25</sup>) Nach Gattermann-Wieland, 19. Aufl., S. 258.

<sup>26</sup>) B. 43, 1801 [1910].

<sup>27</sup>) Nach H. Staudinger und O. Kupfer, B. 45, 505 [1912].

mittel in quantitativer Ausbeute ab. Er wurde aus Benzol und Eisessig umkrystallisiert und in gelben, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 255<sup>0</sup> (Berl-Block, unkorrr.) erhalten.

3.817 mg Sbst.: 9.62 mg CO<sub>2</sub>, 1.38 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 68.81, H 3.77. Gef. C 68.73, H 3.98.

Mit konz. Schwefelsäure und mit Ferrichlorid wurden keine Farbreaktionen beobachtet.

#### Brom-Keton ( $\beta$ -Brom- $\beta$ -diphenylen-brenztraubensäure-methylester).

In 50 ccm Eisessig wurden 3.2 g  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-ester gelöst und mit einer Lösung von 2 g Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. Nach 1-stdg. Stehen destillierten wir den Eisessig und das überschüssige Brom im Vakuum ab, wobei das Brom-Keton in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten wurde.

Zur Analyse diente ein aus Eisessig umkrystallisiertes Präparat.

6.624 mg Sbst.: 3.778 mg AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. Br 24.14. Gef. Br 24.27.

Das Brom-Keton schmilzt bei 94.5<sup>0</sup> (unkorr.) und krystallisiert in farblosen, monoklinen Tafeln. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Alkalien. In organischen Lösungsmitteln erscheint die Substanz nahezu farblos. Mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung wird bei Zimmer-Temperatur ganz langsam Bromsilber gebildet.

#### Oxim ( $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -diphenylen-propionsäure-methylester).

Zu einer Lösung von 3 g  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-methylester gaben wir 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 2 g wasser-freies Natriumacetat. Wir erhitzen auf dem Wasserbade, wobei nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. völlige Entfärbung eintrat. Sodann gossen wir in Wasser und krystallisierten das ausgefallene Oxim aus Alkohol um. Die Ausbeute war nahezu theoretisch. Das Oxim krystallisiert in farblosen, feinen Bipyramiden, die bei 190<sup>0</sup> (Berl-Block, unkorrr.) schmelzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Aceton, Eisessig und Benzol, fast gar nicht in Petroläther lösen.

6.346 mg Sbst.: 0.304 ccm N (21<sup>0</sup>, 726 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 5.24. Gef. N 5.31.

#### Bestimmung des Keto $\rightleftharpoons$ Enol-Gleichgewichts.

1. Mit Diazo-methan<sup>28)</sup>: Für die Bestimmungen diente eine Apparatur nach Th. Zerewitinoff. Das Hauptgefäß wurde mit einer Lösung von Diazo-methan in Cumol<sup>29)</sup> beschickt, in das Seitengefäß wurde der gewogene, feinst pulverisierte  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylen-acrylsäure-ester eingefüllt. Nachdem sich der Druck ausgeglichen hatte und die Temperatur in der Apparatur inklusive des Eudiometers konstant geworden war (0<sup>0</sup>), wurde gekippt,

<sup>28)</sup> A. G. Barta, „Enolgehalts-Bestimmung im Fluoren-oxalsäure-methylester mit Diazo-methan“. Diplomarbeit, Eidg. Techn. Hochschule Zürich, Februar 1928.

<sup>29)</sup> Die Verwendung von Äther als Lösungsmittel ist wegen des hohen Dampfdrucks nicht empfehlenswert.

wobei sich augenblicklich Stickstoff entwickelte. Da die Reaktion anscheinend exotherm verläuft, nimmt das Gasvolumen anfangs etwas ab und wird erst nach etwa 5 Min. konstant.

Tabelle I.

Einwage (g)	p (mm Hg)	t (°)	ccm N	ccm N (760 mm)	ccm N ber.	Proz. d. Th.
0.2116	732	0	20.7	19.9	18.8	106
0.2310	730	0	22.6	21.7	20.5	106
0.2394	730	0	22.2	21.3	21.3	100

2. Mit Brom nach K. H. Meyer: a) Enol-Gehalt einer Gleichgewichts-Lösung in Eisessig. Wir lösten 720 mg  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diphenylacrylsäure-methylester zu 100 ccm in Eisessig und ließen zur Einstellung des Gleichgewichts 20 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Dann versetzten wir 10 bzw. 20 ccm dieser Lösung mit einem Überschuß einer etwa  $n/_{10}$ -Brom-Eisessig-Lösung. Das überschüssige Brom wurde sofort mit  $\beta$ -Naphthol abgefangen und nach Zugabe von 10-proz. wäßriger Kaliumjodid-Lösung mit 5 ccm 2-n. Schwefelsäure angesäuert. Nach 2 Stdn. wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Tabelle II.

Einwage (g)	ccm $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbr.	ccm $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ber. für 100 % Enol	Proz. Enol
0.072	3.33	5.71	58.3
0.072	3.35	5.71	58.6
0.144	6.63	11.43	58.1
0.144	6.76	11.43	59.2
0.144	6.82	11.43	59.7

Zu jedem Versuch wurde mit der gleichen Menge Lösungsmittel ein Leerversuch ohne Ester angesetzt. In den Werten der Tabellen ist das Ergebnis der Kontrollversuche schon berücksichtigt.

b) Enolgehalt des krystallisierten Esters: Da sich nach den im theoretischen Teil angeführten colorimetrischen Beobachtungen das Keto-Enol-Gleichgewicht in Eisessig schon bei Zimmer-Temperatur sehr rasch einstellt, wurde der krystallisierte Ester direkt mit einer Lösung von Brom in Eisessig übergossen. Nachdem alles in Lösung gegangen war, gaben wir sofort  $\beta$ -Naphthol zu und ließen mit einem Überschuß von Kaliumjodid (10-proz. wäßrige Lösung) unter verschiedenen Bedingungen stehen. In der folgenden Tabelle III sind die ausgeschiedenen Jodmengen in ccm  $n/_{10}$ -Thiosulfat angegeben. Man erkennt, daß der krystallisierte Ester reines Enol darstellt.

Tabelle III.

Einwage (g)	Einwirk.- Dauer des HJ	Temp. (°)	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Proz. d. Th.
0.0252	1 Std.	22	19.68 $n/_{100}$	98.4
0.0252	1 „	22	19.62 $n/_{100}$	98.1
0.1210	1 „	22	9.45 $n/_{10}$	98.4
0.1264	1 „	22	9.80 $n/_{10}$	97.8
0.1260	3 „	22	10.00 $n/_{10}$	100
0.1260	3 „	22	9.89 $n/_{10}$	98.9
0.1260	20 Min.	90	10.55 $n/_{10}$	105.5
0.1260	20 „	90	9.94 $n/_{10}$	99.4



c) Titration des Bromketons: Je 20 ccm einer  $n/100$ -Lösung von  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -brom- $\beta$ -diphenylpropionsäure-methylester in Alkohol versetzten wir mit einem Überschuß von 10-proz. wäßriger Jodkalium-Lösung und titrierten nach den angegebenen Zeiten in 2 Proben das ausgeschiedene Jod mit  $n/100$ -Thiosulfat.

Tabelle IV.

Zeit (Min.)	ccm $n/100$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittelwert	Proz. d. Th.
	a	b		
3	8.47	8.38	8.42	42.1
6	10.54	10.38	10.46	50.2
10	13.48	13.64	13.56	67.8
20	17.00	—	17.00	85.0
30	18.46	18.42	18.44	92.2

In Eisessig verläuft die Reaktion nach Tab. V rascher.

Tabelle V.

Zeit (Min.)	ccm $n/100$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		Mittelwert	Proz. d. Th.
	a	b		
15	19.24	19.16	19.20	96.0
30	20.27	20.18	20.57	102.8
45	20.46	20.40	20.43	102.2

### 348. L. Dede: Die Fällung des Zinksulfides aus Lösungen mit einem höheren Gehalte an Natriumchlorid.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellen-Forschung, Bad Nauheim.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1928.)

Die Beeinträchtigung, welche die Abscheidung der Sulfide von Metallen der sog. Schwefelwasserstoff-Gruppe durch Neutralsalze erfährt, ist mehrfach beobachtet<sup>1-5)</sup>. Bei den systematischen Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit den HHrn. P. Bonin (1922)<sup>3)</sup> und Th. Becker (1926)<sup>5)</sup> ausführte, ist festgestellt worden, daß die Sulfid-Fällung aller Schwermetalle durch Neutralsalze in saurer Lösung beeinträchtigt wird, und zwar zum Teil recht stark; die Wirkung der Neutralsalze ist umso größer, je größer das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Sulfides ist. Es wurde beobachtet, daß für jedes Sulfid eine ganz bestimmte, von der Natur der Säure abhängige Menge einer Säure notwendig ist, um die Sulfid-Abscheidung merkbar zu stören. Ein Zusatz von Neutralsalz wirkt dann in der Weise, daß die gleiche Fällungs-Hinderung bereits bei kleinerer Säure-Konzentration eintritt, wobei genau reproduzierbare Proportionalität zwischen Neutralsalz-Zusatz und wirksamer Säure-Konzen-

1) Mertons, Pharmaz. Zentralh. **34**, 273 [1893].

2) W. Biltz und E. Marcus, Ztschr. anorgan. Chem. **64**, 236 [1909].

3) Dede und Bonin, B. **55**, 2327 [1922].

4) W. Biltz, B. **55**, 3393 [1922].

5) Dede und Becker, Ztschr. anorgan. Chem. **152**, 185 [1926].