

102. Zur Frage der Konstitution des Benzoylformoins

von P. Karrer und F. Litwan.

(29. V. 36.)

Aus dem Umstand, dass Benzoylformoin und seine Substitutionsprodukte p,p'-Dimethoxy-benzoylformoin, p,p'-Dichlor-benzoylformoin und p,p'-Dibrom-benzoylformoin in saurer Lösung durch Jod oxydiert werden, haben *P. Karrer* und *v. Segesser*¹⁾ sowie *P. Karrer* und *C. Musante*²⁾ für Benzoylformoine die Endiol-formulierung (I) in Betracht gezogen, die mit anderen tautomeren



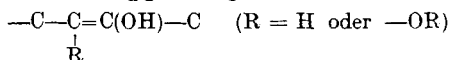
Formen, z. B. II, im Gleichgewicht stehen könnte.

Gegen diese Formulierung I haben sich kürzlich *R. Scholl* und *Wallenstein*³⁾ in einer kurzen Bemerkung ausgesprochen; sie halten die Existenz einer Verbindung vom Typus I für unmöglich und ziehen für Benzoylformoine die Formulierung III, also als Cyclohalbacetal, vor.



Dieses Strukturbild entspricht demjenigen, das *A. H. Blatt*⁴⁾ vorher für die labilen Mono-alkyläther des Benzoylformoins diskutiert und wahrscheinlich gemacht hatte (IV). Wir glauben, dass die Auffassung *Blatt's* zutreffend ist und den von *Abenius* untersuchten Mono-alkyläthern am besten gerecht wird.

Damit ist aber die Frage nicht entschieden, ob auch den freien Benzoylformoinen, mit denen wir uns allein befassten, die Cyclohalbacetalformel zugeschrieben werden muss. Wenn ihr Jodverbrauch, der genau 1 Mol entspricht, aus der Cyclohalbacetalformel erklärt werden könnte, so müssten sich auch die Mono-alkyläther IV in gleicher Weise durch Jod titrieren lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall; die Mono-alkyläther sind gegen Jod in saurer Lösung indifferent. Dass eine Gruppierung



wie sie in IV vorkommt, kein Bindungsvermögen für Jod in saurer Lösung besitzt, geht auch aus dem in dieser Hinsicht negativen

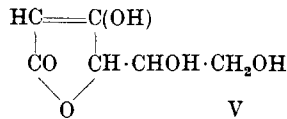
¹⁾ Helv. **18**, 273 (1935).

²⁾ Helv. **18**, 1140 (1935).

³⁾ B. **69**, 503, Fussnote S. 506 (1936).

⁴⁾ Am. Soc. **57**, 1103 (1935).

Verhalten der 2-Desoxy-*l*-ascorbinsäure (V) hervor, die kürzlich von *Micheel* und *Hasse*¹⁾ beschrieben wurde.



Es kann daher u. E. kein Zweifel darüber bestehen, dass diejenige Form des Benzoylformoins, welche durch Jod in saurer Lösung oxydiert wird, die Endiolform (I) ist, so wie wir dies früher angenommen haben.

Eine andere Frage ist es, in welcher Menge diese Endiolform in Lösung mit der Cyclo-halbacetalform III im Gleichgewicht steht. Wir haben früher aus dem Umstand, dass die Jodaufnahme sehr schnell erfolgt, auf 40—100-proz. Enolisierung bei den verschiedenen Benzoylformoinen geschlossen. Da die Umlagerung der nicht enolisierten Form in das Endiol ziemlich rasch erfolgt, tritt in der Absorptionskurve allerdings kein scharfer Knickpunkt ein. Wie die nachstehende Tabelle erkennen lässt, werden von Benzoylformoin in ca. 40-proz. wässrig-alkoholischer Lösung die ersten 40% der theoretisch erforderlichen Jodmenge momentan, die nächsten 20% innerhalb 20 Sekunden, der Rest mit stark abnehmender Geschwindigkeit erst innerhalb längerer Zeit verbraucht.

Jodverbrauch des Benzoylformoins in verdünnt alkoholischer, schwach schwefelsaurer Lösung.

Substanz	Zugesetzte 0,1-n. Jodlösung	Dauer bis zum Verschwinden der Jodreaktion
0,1432 g	4	0 Sekunden
	1	5 „
	1	15 „
	1	25 „
	1	40 „
	1	105 „
	1	10 Minuten
	0,5	110 „

Wenn demnach auch die Jodaufnahme im Anfang ganz ungleich schneller als im letzten Drittel verläuft, so lässt sich doch nicht genau bestimmen, welcher Anteil des in den ersten 40 Sekunden oxydierten Endiols ursprünglich vorhanden gewesen war und wieviel sich in der kurzen Zeit durch Umlagerung aus der Cyclo-halbacetalform bildete. Unsere frühere Angabe, dass die Enolisierung des Benzoylformoins rund 60% beträgt, möchten wir in dieser

¹⁾ B. 69, 879 (1936).

Schärfe daher nicht aufrechterhalten, dies um so weniger, als sich gezeigt hat, dass in reinem Alkohol andere Verhältnisse als in verdünnt wässriger Lösung vorliegen. In reinem Alkohol nimmt Benzoylformoin momentan sehr wenig Jod auf, hier dürfte die Verbindung daher ganz überwiegend in der Cyclo-halbacetalform III enthalten sein.

Von unserer früheren Auffassung bleibt bestehen, dass die Oxydation des Benzoylformoins durch Jod über die Endiolform erfolgt, und der momentane Verbrauch des Jods zu Beginn der Titration in wässrig-alkoholischer Lösung weist auf beträchtliche Enolisierung in dieser Flüssigkeit hin.

Auch bei den Methoxy-, Chlor- und Brom-Derivaten des Benzoylformoins, die wir seinerzeit darstellten, müssen die Enolisierungsverhältnisse erneut geprüft werden.

Es soll versucht werden, diese auch noch auf anderem Wege zu ermitteln.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

103. Über die Konstitution der festen basischen Salze zweiwertiger Metalle.

II. Basische Nickelhalogenide mit „Einfachschiehtengitter“

(XIV. Mitteilung über basische Salze)

von W. Feitknecht und A. Collet.

(30. V. 36.)

1. Einleitung.

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung der basischen Salze zweiwertiger Metalle ist auch das Studium der basischen Nickelsalze aufgenommen worden¹⁾. Wie anlässlich der Tagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten in Basel²⁾ mitgeteilt wurde, sind diese zum grossen Teil nach den gleichen Strukturprinzipien gebaut, wie die früher beschriebenen basischen Salze, besitzen also „Einfach“- oder „Doppelschiehtgitter“³⁾.

Kürzlich haben *Ferrari* und *Curti*⁴⁾ über einige basische Nickelhalogenide berichtet. Aus den mitgeteilten Analyseergebnissen und Röntgendiagrammen geht hervor, dass die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen identisch sind mit unsern basischen Nickelhalogeniden mit Einfachschiehtengitter. Da unsere Auffassung über

¹⁾ Helv. **18**, 28 (1935).

²⁾ Z. angew. Ch. **49**, 24 (1936).

³⁾ Helv. **19**, 467 (1936).

⁴⁾ G. **66**, 104 (1936).