

221. Robert Schiff: Ueber die tautomeren, Formen der α -Ketonsäureester.

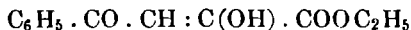
(Eingeg. am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor Kurzem¹⁾ zeigte ich, dass unter dem Einflusse minimaler Mengen trocknen Natriumäthylats die Ketoformen der Benzal-Anilin- β -Ketonsäureester und ähnlicher Verbindungen in die entsprechenden Enolformen umgewandelt werden.

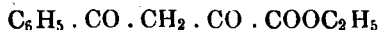
Die kräftige enolisirende Wirkung des Natriumäthylats wurde seitdem noch an einer Reihe von Verbindungen constatirt, deren tautomere Formen isolirt werden konnten und über welche ich nächstens Weiteres berichten werde.

Ich erwähnte¹⁾ schon, dass jene enolisirende Wirkung des Natriumäthylats mich vermuthen liess, dass reiner, weil in Gegenwart des Aethylats entstandener, Acetessigester der Enolform (Oxycrotonsäureform) entsprechen müsse und dass der Ester von Kahlbaum diese Voraussetzung vollkommen bestätigt hat, während die Producte anderer Fabriken als Keto-Enol-Mischformen erkannt wurden. Es ist hier noch hinzuzufügen, dass auch die »Farbwerke« in Höchst einen Acetessigester darstellen, welcher sich bei der Untersuchung einer mir gütigst übersandten Probe als reiner Enolester zu erkennen gegeben hat.

Ist nun die Ansicht richtig, dass alle tautomerisirbaren, unter dem Einflusse von Natriumäthylat sich bildenden Körper Enolformen sind, so müssen auch die synthetisch mittelst Natriumäthylat darstellbaren sogenannten α -Ketonester, wie Oxalessigester, Acetylbreuztraubensäureester, Benzoylbreuztraubensäureester und ähnliche, Enolformen darstellen, und müsste z. B. letzterem in freiem Zustande die Formel



zukommen. Natürlich könnte der Ester, wie dies auch beim Acetessigester der Fall ist, auf primäre Basen, Aldehyde etc. in der bisher ausschliesslich angenommenen tautomeren Ketoform



reagiren.

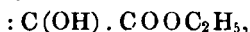
Für die Natriumverbindungen dieser und auch anderer Ketoester wird wohl schon lange von der Mehrzahl der Fachgenossen die Hydroxylform als die wahrscheinlichere betrachtet, aber obgleich die angeführten sogenannten α -Ketoester sogar in Benzollösungen mit ätherischem Eisenchlorid alle sogleich kräftige Färbungen geben, hat

¹⁾ Diese Berichte 31, 602.

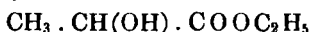
man doch stets an ihrer Formulirung als Ketoester festgehalten¹⁾. Nur J. W. Brühl²⁾ hat auf Grund seiner spektrometrischen Befunde für Oxalessigester und für den Acetylbrenztraubensäureester (Acetonoxalester) die Enolformen befürwortet.

Es ist mir bisher allerdings nicht geglückt, diese Ester zu tautomerisiren, weder in freiem Zustande noch in ihren Benzal-Anilin-einwirkungsproducten³⁾, hingegen habe ich auf andere Weise ihre Existenz als Enolester nachweisen können.

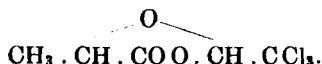
Enthalten diese Körper wirklich die Gruppe



so sind sie dem Aethylidenmilchsäureester



vergleichbar, dieser aber bildet, wie alle von Wallach⁴⁾ untersuchten, ähnlich constituirten Oxsäuren, mit Chloral das entsprechende Chloralid:



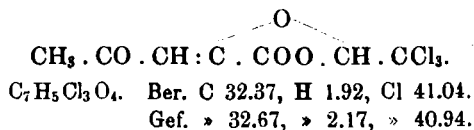
Sind also die mittelst Natriumäthylat synthetisirten sogenannten α -Ketoester wirklich ungesättigte α -Oxsäureester, so müssen auch die zugehörigen Chloralide darstellbar sein.

Das Experiment hat diese Induction vollkommen gerechtfertigt.

Acetylbrenztraubensäure-Chloralid.

Acetylbrenztraubensäureester wird mit einem Ueberschusse (etwa 3 Mol.) wasserfreien Chlorals im geschlossenen Rohre zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Der flüssige braune Rohrinhalt wird mit Wasser versetzt, wobei ein Oel zurückbleibt, das getrennt und sich selbst überlassen nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird der Körper aus Benzol umkrystallisirt, woraus er sich in kleinen, harten, glänzenden Krystallen ausscheidet, welche bei 137—138° unzersetzt schmelzen.

Es ist dies das Chloralid der Acetonoxalsäure:



¹⁾ Die ohne Beisein von Natriumäthylat entstehende Brenztraubensäure giebt keine Färbung mit $FeCl_3$ und ist, wie es scheint, eine wahre Keto-Verbindung. Zu demselben Schlusse gelangt auch J. W. Brühl (a. a. O.). Siehe auch die folgende Abhandlung.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. (1894) 50, 160, 177, 203.

³⁾ Siehe folgende Mittheilung.

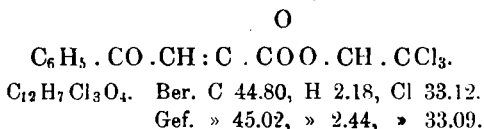
⁴⁾ Ann. d. Chem. 193, 1.

Die Verbindung ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether ziemlich löslich, sehr wenig in siedendem Ligroin und in kaltem Benzol, in siedendem Benzol aber reichlich löslich.

Benzoylbrenztraubensäure-Chloralid.

Der Ester wurde mit wasserfreiem Chloral (3 Mol.) zwei Stunden lang auf 150° erhitzt. Der feste röthliche Rohrinhalt wurde mit Wasser zersetzt, wobei eine halbfeste Masse zurückblieb, welche sich aus Benzol, auf Ligroinzusatz, in derben farblosen Krystallen ausschied. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der vorigen Verbindung ähnlich. Schmp. 197—198°.

Es ist dies das Chloralid der Acetophenonoxalsäure:



Oxalessigester, in ähnlicher Weise behandelt, bildet ebenfalls leicht das entsprechende Chloralid; da ich dasselbe aber bisher nur ölförmig erhalten habe, so habe ich es noch nicht analysiren können.

Nach dem Vorgebrachten glaube ich, dass die mittelst Natriumäthylat synthetisirten, sogenannten α -Ketonsäureester wohl richtiger als α -ungesättigte α -Oxysäureester zu bezeichnen wären.

Pisa, 12. Mai 1898.

222. Robert Schiff und L. Gigli:

Einwirkung von Benzalanilin auf ungesättigte α -Oxysäureester.

Eingeg. am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im vergangenen Jahre wurde gezeigt¹⁾, dass Acetessigester und Oxalessigester sich mit Benzalanilin und ähnlichen Basen verbinden, wobei im letzteren Falle, unter Alkoholaustritt, Condensationsproducte entstehen, welche als substituirte Bihydro-biketo-Pyrrole angesprochen wurden.

Auf Grund der von dem Einen von uns schon mitgetheilten²⁾ oder noch mitzutheilenden Beobachtungen kann allgemein angenommen werden, dass die Gruppen



und ihre tautomerer Enolformen



¹⁾ R. Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601.

²⁾ Diese Berichte 31, 205, 601.