

nicht vielleicht der von Hrn. Niemiłowicz erhaltene Aldehyd der  $\beta\beta\alpha$ -Tribrompropionaldehyd ist. Denn die Bildung von 1.1-Dibromäthylen durch Einwirkung von Kalilauge lässt sich ebenso gut verstehen, wenn man annimmt, dass der reagirende Tribrompropionaldehyd die  $\beta\beta\alpha$ -Verbindung ist.

### 233. Robert Schiff: Ueber einige tautomere Formenpaare.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Vor kurzer Zeit zeigte<sup>1)</sup> ich, dass der Benzaldiacetessigester, eine reine Ketoform, durch Natriumäthylat in den entsprechenden Enol-ester umgewandelt wird, welcher mit Eisenchlorid starke Farbenreaction giebt und in trockenem Zustande rasch wieder in die mit Eisenchlorid sich nicht färbende Ketoform zurückgeht.

Ganz ähnlich verhält sich der

#### Aethylendiacetessigester.

Die Darstellung dieses Esters wird von Knoevenagel<sup>2)</sup> als eine leicht missglückende und nur bei sehr langer und intensiver Kühlung gelingende Operation beschrieben. Nach folgendem Verfahren lässt sich der Ester bequem bereiten:

Acetessigester (2 Mol.) und Acetaldehyd (1 Mol.) werden mit etwa zwei Volumen Alkohol gemischt und etwas Piperidin zugegeben. Zur Kühlung ist Einstellen in Leitungswasser genügend. Es scheidet sich nichts ab; aber wenn man nach 24 Stunden Eisstücke und Wasser zusetzt, so trübt sich die Flüssigkeit und gesteht alsbald zu einem Krystallbrei von fast reinem Ester.

Wie wegen des Beiseins von Piperidin zu erwarten war, ist die Verbindung eine Ketoform. Mit ätherischem Eisenchlorid giebt sie weder in Benzol noch in Alkohol Färbung.

Schon beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung tritt theilweise Enolisirung ein, denn die zum Sieden erhitzte und wieder abgekühlte Lösung giebt mit Eisenchlorid starke, dunkelviolette Färbung. Löst man den reinen Ketoester (1 Mol.) in kalter alkoholischer Lösung von Natrium (2 Atome) und setzt, nach Zusatz von Eisstücken, die dem angewandten Natrium entsprechende Menge verdünnter Salzsäure zu, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit lange glänzende Nadeln ausscheiden.

Es ist dies, wie es scheint, die Enolform des Esters; mit kaltem Alkohol und Eisenchlorid giebt sie sogleich tiefviolette Färbung; lässt

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 608.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **281**, 104.

man aber die Substanz an der Luft liegen, so verliert sie mehr und mehr die Fähigkeit mit Eisenchlorid zu reagiren; ist sie endlich ganz trocken, so ist sie auch in den gewöhnlichen, mit Eisenchlorid sich nicht färbenden, bei 78—79° schmelzenden Ketoester übergegangen.

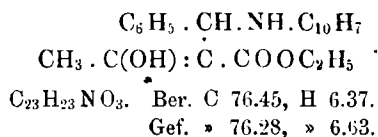
Bisher ist es mir hauptsächlich mittelst der Benzalanilin- $\beta$ -Ketonsäureester geglückt, die tautomeren Formen dieser Ester zu fixiren; man ist jedoch nicht an die Anwendung von Benzalanilin gebunden.

Ich habe viele ähnliche Condensationsproducte aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen geprüft; so weit meine Erfahrungen reichen, verbinden sie sich alle, mit Ausnahme jedoch der vom Salicylaldehyd sich ableitenden Basen, mit den  $\beta$ -Ketonsäureestern und können daher zur Fixirung der tautomeren Formen dieser Ester benutzt werden.

Als Beispiel sei angeführt:

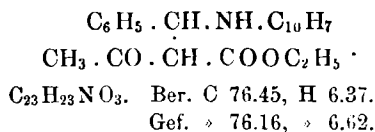
Acetessigester und Benzal- $\beta$ -Naphthylamin.  
Enolform.

Versetzt man reinen Kahlbaum'schen Enolacetessigester (1 Mol.) mit feingepulvertem Benzal- $\beta$ -Naphthylamin, so wird das Gemisch erst teigig, um nach einigen Stunden zu einer harten weissen Masse zu erstarren. Man löst auf dem Wasserbade in wenig Benzol und setzt nach dem Erkalten Ligroin zu. Die Enolform des Additionsproductes scheidet sich alsbald als weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag ab. Schmp. 100—101°.



Ketoform.

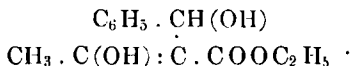
Fügt man dem Gemenge irgend eines Acetessigesters (1 Mol.) mit Benzal- $\beta$ -Naphthylamin (1 Mol.) etwas Piperidin zu, so wird das Gemisch rasch flüssig und alsbald wieder fest unter Bildung der Ketoform des Anlagerungsproductes, das, wie eben gesagt, gereinigt wird. Schmp. 74—75°.



Werden diese Körper in der früher<sup>1)</sup> bei den Benzalanilin-Verbindungen beschriebenen Weise der fermentartigen Wirkung von Spuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 605.

von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung ausgesetzt, so wird  $\beta$ -Naphthylamin abgespalten, und es bilden sich die schon beschriebenen Phenylcarbinol - Acetessigester, z. B. deren bei  $150^{\circ}$  schmelzende Enolform:



Die tautomeren Formen des Acetondicarbonsäureesters<sup>1)</sup>

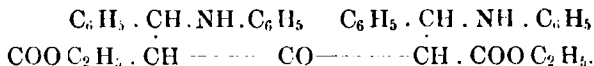
Der Acetondicarbonsäureester enthält zwei identische, zwischen je zwei Carbonylgruppen befindliche Methylengruppen; es war daher einerseits zu erwarten, dass er sich mit zwei Molekülen Benzalanilin verbinden werde, andererseits liess die tiefrothe Färbung, welche der freie Ester in Benzollösung mit ätherischem Eisenchlorid liefert, voraussetzen, dass er hauptsächlich aus Enolformen oder wenigstens aus einem Gemisch von Keto- und von Enol-Formen bestehen müsse.

Diese Erwartungen wurden durch das Experiment bestätigt.

Vermischt man Benzalanilin mit dem Ester, so tritt Verflüssigung ein, und nach einigen Stunden hat sich eine harte gelblichweisse Masse gebildet, welche nicht gereinigt werden kann, weil sie in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist und bei andauerndem Erwärmen mit denselben sich zersetzt. Zur Erzielung der reinen Additionsproducte wurden daher die reinen Ingredientien in filtrirten kalten Benzollösungen zusammengegeben, aus welchen nach einigem Stehen die erwünschten Körper auskrystallisiren.

#### Ketoform.

Die gemischten Benzollösungen von Acetondicarbonsäureester (1 Mol.) und Benzalanilin (2 Mol.) werden mit einigen Tropfen Piperidin versetzt. Alsbald beginnt die Abscheidung eines weissen mikrokrySTALLINISCHEN Körpers, welcher nach 24 Stunden abfiltrirt und mit Benzol und Ligroin ausgewaschen wird. Mit Benzol und ätherischem Eisenchlorid giebt derselbe keine Färbung. Schmelzpunkt  $117-118^{\circ}$ . Es ist dies der Keto-Dibenzalanilin-Acetondicarbonsäureester.



$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5$ . Ber. C 74.45, H 6.38.

Gef. » 74.15, » 6.67.

<sup>1)</sup> Dieses Präparat wurde mir in reichlicher Menge von den Farbwerken in Höchst a. M. zur Verfügung gestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, denselben auch hier für ihre grosse Freundlichkeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

## Keto-Enol-Form.

Aus den vermischten Benzollösungen des Esters (1 Mol.) und des Benzalanilins (2 Mol.) scheidet sich nach einigen Stunden eine weisse, unlösliche, der obigen isomere Substanz aus, welche bei 134° schmilzt und wahrscheinlich die dem freien Ester entsprechende Keto-Enol-Mischform des Additionsproductes ist.

$C_{35}H_{36}N_2O_5$ . Ber. C 74.45, H 6.38.

Gef. » 74.20, » 6.48.

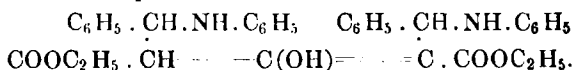
Wohl wegen seiner fast absoluten Unlöslichkeit giebt der Körper in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid in der Kälte erst nach längerer Zeit schwache Röthung. Letztere zeigt sich rasch beim Erwärmen, hierbei tritt jedoch, wie schon erwähnt, theilweise Spaltung ein, sodass für diese Gruppe von Isomeren den Farbreactionen keine Bedeutung beizulegen ist.

## Enolform.

Der Versuch, durch Zusatz von etwas trockenem Natriumäthylat zu den gemischten Benzollösungen der Componenten, die Enolform des Addition-productes darzustellen, scheiterte an dem Umstande, dass die geringste Spur von Natriumäthylat die Verbindbarkeit des Esters mit dem Benzalanilin vollkommen aufhebt. Die Lösungen scheiden nichts ab, und aus denselben konnten die unveränderten Ingredientien wiedergewonnen werden.

Um die Enolform zu erhalten, musste ich daher auf das frühere Verfahren<sup>1)</sup> zurückgreifen, nach welchem man auf das Benzalanilin das Doppelte der erforderlichen Menge des Esters einwirken lässt, wobei, falls der Ester ein Keto-Enol-Formengemisch ist, sich vorzugsweise die Enolform an die Base anlagert.

Acetondicarbonsäureester (2 Mol.) und Benzalanilin (2 Mol.) wurden demnach in Benzollösungen gemischt, und das sich abscheidende, weisse, mikrokrySTALLINISCHE Product mit Benzol und Ligroin ausgewaschen. Schmelzpunkt 139°.



$C_{35}H_{36}N_2O_5$ . Ber. C 74.45, H 6.38.

Gef. » 74.58, » 6.53.

• Da ich gerade im Besitze von Acetondicarbonsäureester war, habe ich daraus den bisher nicht bekannten

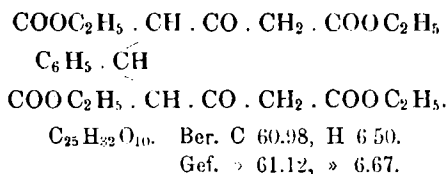
## Benzal-Diacetondicarbonsäureester

dargestellt. Da die Synthesen dieser Körper in Gegenwart von Piperidin stattfinden, so ist nur die Ketoform des Acetondicarbon-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 207.

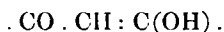
esters in Betracht zu ziehen; in dieser sind zwei, in genau symmetrischer Lage befindliche Methylengruppen vorhanden. Es war also a priori nicht zu entscheiden, ob sich die zwei Moleküle Ester mit einem oder mit zwei Molekülen Benzaldehyd vereinigen würden.

Es tritt ausschliesslich der erste Fall ein. Zu dem Gemische von Ester (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) werden zwei Volume Alkohol und etwas Piperidin zugesetzt. Nach wenigen Stunden ist die Condensation vollendet, und es hat sich ein weisser, gut krystallisirter Körper abgeschieden, der sich schon beim Umlösen aus siedendem Alkohol theilweise in seine Componenten spaltet. Schmelzpunkt 130°.



#### Die tautomeren Formen des Acetylacetons.

Die Entstehung des Acetylacetons in Gegenwart von Natriumäthylat und seine intensive Farbenreaction mit Eisenchlorid liessen voraussehen, dass es aus Enol- oder wenigstens aus Keto-Enol-Formen bestehen werde und, dass die somit darin enthaltene Gruppe



sich mit Benzalanilin verbinden und der Tautomerisation fähig sein werde.

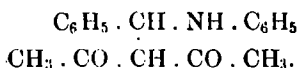
Diese Voraussetzungen wurden durch die Versuchsergebnisse bestätigt.

#### Ketoform.

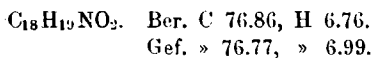
Wird dem äquimolekularen Gemisch von Acetylaceton und Benzalanilin etwas Piperidin zugesetzt, so verflüssigt sich die Mischung sogleich, um nach wenigen Augenblicken unter Selbsterwärmung krystallinisch zu erstarren.

Die Substanz wird, wie gewöhnlich, auf dem Wasserbade in wenig Benzol gelöst und in der Kälte mit Ligroin abgeschieden. Schmelzpunkt 83–84°.

Es ist dies das Ketobenzalanilin-Acetylaceton

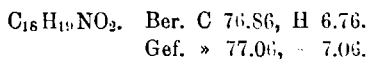


Die Benzollösung giebt mit ätherischem Eisenchlorid eine schwache blasse Röthung.



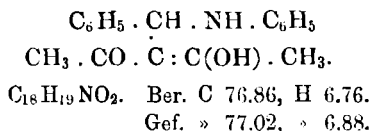
## Keto-Enol-Form.

Verläuft obige Reaction ohne Zusatz von Piperidin, so erhält man ein, dem eben erwähnten Körper isomeres Product, welches bei 103° schmilzt und mit ätherischem Eisenchlorid in Benzollösung sogleich eine intensiv rothe Farbe annimmt. Es ist dies wohl die dem freien Acetylaceton entsprechende Keto-Enol-Mischform des Anlagerungsproductes.



## Enolform.

Wird dieselbe Reaction in Gegenwart von einer Spur trocknen Natriumäthylats vorgenommen, so bildet sich ein aus Benzol mit Ligroin in glänzenden weissen Nadeln ausfallender Körper, welcher bei 109° schmilzt, mit Eisenchlorid tief dunkelrothe Färbung zeigt und die Enolform der drei Isomeren darstellt.



## Versuche mit Benzal-Diacetylaceton.

Diese von Knoevenagel<sup>1)</sup> zuerst erhaltene Verbindung schmilzt bei 167—168°. Sie wird leicht durch Condensation von Acetylaceton (2 Mol.) mit Benzaldehyd (1 Mol.) in Alkohol bei Gegenwart von Piperidin dargestellt.

Diese Substanz ist, ähnlich wie der Benzal- und der Aethyliden-Diacetessigester, eine reine Ketoverbindung und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Ihr Verhalten ist dem der beiden eben genannten Ester durchaus analog. Durch kurzes Erwärmen und Abkühlen werden ihre alkoholischen Lösungen enolisirt und geben alsdann mit Eisenchlorid intensive roth-violette Färbung.

Aus der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung durch Säuren abgeschieden, giebt sie im frischen feuchten Zustande starke Eisenchloridreaction, die mit dem Trocknen immer schwächer wird und sich endlich ganz verliert, wobei die Enolform, wie es scheint, wieder in die ursprüngliche Ketoform übergegangen ist.

## Die tautomeren Formen des Benzoylacetons.

Das bei Gegenwart von Natriumäthylat synthetisirte und mit Eisenchlorid intensiv sich färbende Benzoylaceton besteht, wie zu erwarten war, hauptsächlich aus Enolformen.

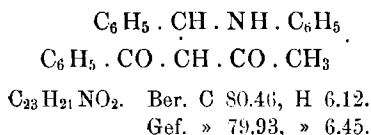
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 80.

Bei diesem Körper scheint sich eine Keto-Enol-Mischform gar nicht zu bilden; denn das ohne Beisein eines tautomerisirenden Agens dargestellte Benzalanilin-Additionsproduct hat ungefähr dieselben Eigenschaften wie die reine Enolform.

#### Ketoform.

Das äquimolekulare Gemisch von Benzoylacetone und Benzalanilin wird auf dem Wasserbade geschmolzen, und ein wenig Piperidin zugesetzt. Die Masse erhärtet langsam und schmilzt im rohen Zustande zwischen 50° und 60°. Die auf dem Wasserbade bereitete Lösung in wenig Benzol scheidet auf Zusatz von Lignoïn kaum etwas ab. Lässt man die Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so bildet sich eine weisse, anscheinend amorphe, jetzt auch in Benzol fast unlösliche Substanz, welche aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt werden konnte, bei 172—173° schmilzt und mit Eisenchlorid sich nicht färbt.

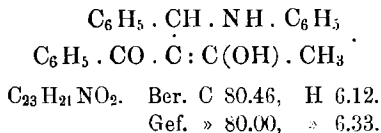
Es ist hier offenbar eine Polymerisation der erhaltenen Ketoform eingetreten.



#### Enolform.

Wird dem geschmolzenen Gemisch von Benzoylacetone und Benzalanilin eine Spur trocknen Natriumäthylats zugefügt, so wird die Masse erst nach längerem Stehen fest. Das Anlagerungsproduct unterscheidet sich von allen anderen bisher dargestellten durch seine Löslichkeit in Lignoïn, woraus es nur sehr langsam auskrystallisirt.

Man erhält so eine harte, weisse Krystallmasse, welche bei 83—84° schmilzt und in Benzol mit ätherischem Eisenchlorid sogleich starke dunkelrothe Färbung giebt, wie es von der Enolform zu erwarten war:



Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auch die Wirkung tautomerisirender Agentien auf einfache Ketone untersucht habe.

Benzalacetone, Dibenzalacetone und deren Abkömmlinge werden in Benzollösungen durch minimale Spuren von trockenem Natrium-

äthylat rasch und vollständig in hochschmelzende, den Ausgangsproducten isomere Verbindungen umgewandelt.

Es findet hier offenbar keine Tautomerisation, sondern Polymerisation statt. Ich werde über diese Reactionen später Näheres berichten.

Pisa, 25. Mai 1898.

**234. John Leathart Heinke: Ueber das Verhalten des Diazomethans gegen einige Nitramine und aromatische Nitrokörper.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 31. Mai.)

Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Nitramine liegt eine Abhandlung von H. v. Pechmann und O. Degner<sup>1)</sup> vor, worin angekündigt wird, dass ich damit beschäftigt bin, das Verhalten des Diazomethans gegen Nitromethan und Nitramid zu untersuchen.

Bezüglich des Nitrourethans habe ich festgestellt, dass dieses dabei die grösste Aehnlichkeit mit dem Methylnitramid zeigt, aus welchem v. Pechmann und Degner nur Dimethylnitramid erhalten haben. Nitrourethan wird durch ätherisches Diazomethan quantitativ in Nitromethylurethan<sup>2)</sup> verwandelt, was auf die Nitroformel des Nitrourethans,  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , hindeutet.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Nitramid, welches als Hauptproduct Dimethylnitramid liefert. Als Nebenproduct entstehen noch zwei andere Verbindungen in untergeordneter Menge, das von Franchimont und Umgrove<sup>3)</sup> entdeckte Isomere des Dimethylnitramids, welches nur durch seine Reactionen erkannt wurde, und in grösserer Menge ein farbloses, bei 110—115° siedendes, stickstoffarmes und sauerstoffreiches Oel, dessen Natur bei der Schwierigkeit, grössere Quantitäten zu gewinnen, leider nicht aufgeklärt werden konnte.

Nach den bisherigen Erfahrungen wird bei der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroverbindungen die Nitrogruppe selbst im Allgemeinen nicht verändert. Bei der bekannten Eigenschaft des Diazomethans, sich an Doppelbindungen zu addiren, war aber nicht ausgeschlossen, dass unter Umständen auch die Nitrogruppe selbst an

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 646.

<sup>2)</sup> Franchimont, Rec. trav. chim. 13, 309; Thiele und Lachmann, Ann. d. Chem. 28, 291.

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. 15, 211.