

In die heisse Lösung von 1.89 g (1 Mol.) salzsaurer Amidosalicylsäure in Alkohol von 95 pCt. wurden 3.16 g (2 Mol.)  $\alpha$ -Naphtochinon eingetragen. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade nahm die Flüssigkeit allmählich eine tief dunkelrothe Färbung an. Es wurde so lange fortgesetzt, bis die Farbstoffbildung nicht mehr zunahm, d. h. bis die Tiefe der blauvioletten Fällung auf Zugabe von Wasser zu einer Probe der Lösung ihr Maximum erreicht hatte, was nach einer Stunde der Fall war. Die dunkelrothe Flüssigkeit wurde nun filtrirt und abgekühlt. Der abgeschiedene, blauviolette, krystallinische Niederschlag wurde getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der kleinere Theil ging in Lösung, der grössere blieb als rothfarbige Krystallmasse auf dem Filter zurück. Sie wurde aus Eisessig umkrystallisirt und bildete dann gelbrothe, atlasglänzende Nadeln. Die Ausbeute betrug 0.5 g.

$C_{17}H_{11}NO_5$ . Ber. C 66.02, H 3.56, N 4.53.

Gef. » 66.01, 65.87, » 3.55, 3.81, » 4.09.

Die  $\alpha$ -Naphtochinonamidosalicylsäure ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Essigester schwer löslich, in heissem Eisessig leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit fuchsinrother Farbe, Ammoniak und Natriumcarbonat mit bordeauxrother, Natronlauge mit blauer Farbe. Chromgebeizte Wolle färbt sie rothviolet. Sie erweicht bei  $265^{\circ}$  und schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei  $278^{\circ}$ .

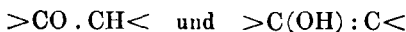
## 15. Paul Rabe: Ueber drei Fälle von Desmotropie<sup>1)</sup>.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

In den letzten Jahren sind einige Desmotropiefälle bekannt geworden. Die nähere Untersuchung dieser Fälle, namentlich das Studium der isomeren Paare<sup>2)</sup> vom Typus



hat gezeigt, dass mannigfaltige Abstufungen in der relativen Beständigkeit der desmotrop-isomeren Verbindungen bestehen. Man darf hoffen, dass der Vergleich zahlreicher Beispiele von Desmotropie die vollkommene Aufklärung des Tautomerieproblems bringen wird. Aus

<sup>1)</sup> Ueber die Definition der Begriffe Desmotropie und Tautomerie siehe L. Knorr, Ann. d. Chem. 303, 133.

<sup>2)</sup> L. Claisen, Ann. d. Chem. 291, 25 und 111; W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 147; L. Knorr, Ann. d. Chem. 293, 86 und diese Berichte 30, 2387; L. Knorr und Caspari, Ann. d. Chem. 303, 133.

diesem Grunde ist es wünschenswerth, dass von einer möglichst grossen Reihe von tautomeren Substanzen die desmotropen Formen aufgefunden werden.

Die von L. Knorr eingehend studirten Keto- und Enol-Formen des Diacetbernsteinsäureesters bilden das erste Beispiel von Desmotropie bei substituirten Acetessigestern. Ihr Verhalten gestattet bezüglich des Acetessigesters den Analogieschluss<sup>1)</sup>, dass dieser Ester ein Gemisch der Keto- und Enol-Form darstellt. Knorr schreibt diesbezüglich:

»Man wird annehmen dürfen, dass sich die *flüssigen* tautomeren Verbindungen, wie z. B. der Acetessigester, die Blausäure, das 3(5)-Methylpyrazol u. s. w., in den meisten Fällen in dem gleichen Zustande befinden, wie er experimentell für die geschmolzenen Diacetbernsteinsäureester nachgewiesen werden konnte, dass diese flüssigen tautomeren Substanzen also *Gemische der desmotropen Formen* darstellen.

Die Trennung der Bestandtheile dieser Gemische dürfte schwierig sein und könnte höchstens bei niedrigen Temperaturen gelingen.«

R. Schiff<sup>2)</sup> hat, angeregt durch diese Ansicht Knorr's, den Versuch gemacht, durch Anlagerung von Benzalanilin und ähnlicher Basen an Acetessigester einerseits und durch die von Hantzsch und von Knoevenagel untersuchte Verkettung zweier Moleküle Acetessigester durch ein Molekül eines Aldehyds andererseits auf experimentellem Wege den Nachweis für die Richtigkeit der Knorr'schen Ansicht zu führen.

Es gelang ihm z. B., durch Einwirkung von Benzalanilin auf Acetessigester unter verschiedenen Bedingungen drei Verbindungen zu fassen, die er als Ketoform, Enolform und Keto-Enol-Mischform des Benzyldenylanilin-Acetessigesters anspricht. Durch diese Untersuchung glaubt er in der That bewiesen<sup>3)</sup> zu haben, dass der verwandte Acetessigester ein *»im Gleichgewichtszustande befindliches Gemisch ungefähr gleicher Mengen von Keto- und von Enol-Form«* darstelle.

Schiff untersuchte<sup>4)</sup> dann die Anlagerung von Benzalanilin an Acetessigesterproben von verschiedener Herkunft unter gleichen Bedingungen und fand, dass eine dieser Proben reine Enolform des Benzalanilin-Acetessigesters, andere ein Gemisch von Keto und Enol von wechselnder Zusammensetzung lieferten, sodass Acetessigester von verschiedener Darstellung ein verschiedenes Mengenverhältniss von Keto zu Enol besitzen würde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2389.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 205.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 601 schreibt R. Schiff allerdings: »Ob jene (Schiff's) Ueberlegungen und Voraussetzungen sich in der Zukunft als stichhaltige erweisen werden, wage ich nicht zu entscheiden, auf jeden Fall aber haben sie mir gute Dienste geleistet«.

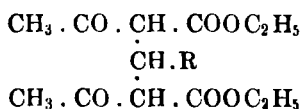
<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 603.

Ich glaube, dass durch die Resultate Schiff's die Schlussfolgerungen, die er daraus zieht, nicht gerechtfertigt sind. Mir scheint die Absicht<sup>1)</sup>, »die einzelnen Formen aus den Gemischen« der Desmotrop-Isomeren »mittels chemischer Eingriffe auszuscheiden«, verfehlt, da nach unsern heutigen Kenntnissen über Desmotrop-Isomere aus den Umwandlungsproducten kein Rückschluss auf die Constitution der Ausgangsverbindungen gezogen werden kann. Man wird daher auf die Trennung des im Acetessigester vorliegenden Gemisches von Keto- und Enol-Form wohl verzichten müssen, vermuthlich vor Allem desshalb, weil diese flüssigen Formen, auch wenn sie für den Augenblick isolirt werden könnten, viel rascher dem Gleichgewichtszustande zustreben dürften, als z. B. die flüssigen Diacetbernsteinsäureester.

Den gleichen Schwierigkeiten wird man voraussichtlich bei allen Derivaten des Acetessigesters begegnen, bei denen beide desmotrop-isomere Formen flüssig sind. Die Isolirung der Desmotrop-Isomeren lässt sich dagegen bei den festen, höhermolekularen Abkömmlingen des Acetessigesters mit ziemlicher Sicherheit erwarten.

Ich habe im Einverständniss mit Hrn. Prof. L. Knorr es unternommen, mit den jetzt zur Verfügung stehenden verfeinerten Methoden die fehlenden Desmotrop-Isomeren bei einer grösseren Zahl solcher geeigneter Acetessigesterderivate aufzusuchen.

Besonders einladend zur Untersuchung sind die nach den Methoden von Hantzsch und von Knoevenagel so leicht zugänglichen Alkylidenbisacetessigester der Formel:



R. Schiff<sup>2)</sup> hat zwei Repräsentanten dieser Körperklasse, den Benzyliden- und den Aethyliden-di-acetessigester, bereits auf ihre »Tautomerisirung« untersucht, in der oben bereits erwähnten Absicht, durch die Aldehydcondensation ein Mittel zum Nachweis des Mengenverhältnisses von Keto und Enol im Acetessigester zu gewinnen. Er hält den bekannten Benzyliden-di-acetessigester vom Schmp. 152° und den bekannten Aethyliden-di-acetessigester vom Schmp. 80° für Ketoformen, da ihre alkoholischen Lösungen mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung geben. Die Isolirung der betreffenden Enolformen ist ihm nicht geglückt, obwohl er durch die Eisenreaction Andeutungen über die vorübergehende Existenz derselben erhielt. Er schreibt z. B. diese Berichte 31, S. 609:

<sup>1)</sup> R. Schiff, diese Berichte 31, 205.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 608 und 1388.

»Die Enolform (des Benzyliden-di-acetessigesters) scheint in trockenem Zustande kaum fassbar zu sein«.

und ebenda, S. 1389:

»Ist die Enolform (des Aethyliden-di-acetessigesters) ganz trocken, so ist sie in den gewöhnlichen, mit Eisenchlorid sich nicht färbenden, bei 78–79° schmelzenden Ketoester übergegangen«.

Verfährt man nach den Angaben Schiff's, so erhält man in der That die betreffende Ketoform etwas verunreinigt mit Enol zurück.

Diese Enolester lassen sich nun, wie ich feststellen konnte, mit Hülfe von verfeinerten Methoden, wie sie von L. Knorr bei den Untersuchungen über isomere Diacetbernsteinsäureester ausgearbeitet sind, leicht in reiner Form gewinnen.

Trägt man nämlich das Natriumsalz des Alkyliden-di-acetessigesters in gut gekühlte überschüssige<sup>1)</sup> Schwefelsäure ein und nimmt das ausgeschiedene Enol gleich mit Aether auf, so hinterbleibt beim vorsichtigen Eindunsten der ätherischen Lösung das Enol als ein leicht erstarrendes Oel.

Noch bequemer ist folgendes Verfahren. Lässt man das Umsetzungsproduct von 1 Mol.-Gew. Alkyliden-di-acetessigester mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat zu überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung und fleissigem Umrühren fließen, so scheidet sich das Enol als ein schnell erstarrendes Oel aus.

Die Enolform des Benzylidendiacetessigesters vom Schmp. ca. 60° und des Aethylidendiacetessigesters vom Schmp. ca. 60° sind äusserst labil und gehen daher sehr leicht in die betreffenden stabilen Ketoformen über. Sie geben mit alkoholischem Eisenchlorid charakteristische Färbungen.

Ich beabsichtige, einige andere leicht zugängliche Ester der Formel



in ähnlicher Weise wie den Benzyliden- und den Aethyliden-diacetessigester zu untersuchen, um einen möglichst umfassenden Ueberblick über den Einfluss des Restes R auf die relative Beständigkeit der Keto- und Enol-Formen zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Modification ist für die Reingewinnung der Enole bedeutungsvoll, weil dieselben in Berührung mit ihren Salzen rasche Ketisirung erleiden. Bei allmählichem Ansäuern der Salzlösungen scheiden sich deshalb nicht die Enole, sondern hauptsächlich oder ausschliesslich die Ketoformen ab.

Ein gleichartiges Verhalten ist zuerst bei den Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters von Hrn. Prof. L. Knorr beobachtet worden, dem ich für die freundliche Mittheilung dieser merkwürdigen Erscheinung verpflichtet bin.

Einen dritten Fall von Desmotropie eines substituirten Acetessigesters beobachtete ich an dem bei  $146^{\circ}$  schmelzenden Additionsproducte<sup>1)</sup> von Salzsäure und Acetessigester an Carvon, das H. Goldschmidt und E. Kisser im Jahre 1887 beschrieben haben. Diese Verbindung lässt sich, wie ich fand, in ein öliges Isomeres überführen, das im Gegensatz zur festen Form eine charakteristische Eisenreaction liefert.

Um mir die eingehendere Untersuchung dieser drei Fälle von Desmotropie zu sichern, erlaube ich mir von dem bisher vorliegenden experimentellen Materiale einige wesentliche Punkte kurz mitzutheilen.

## I.

### *Ketoform des Benzylidendiacetessigesters.*

Der bekannte Ester vom Schmp.  $152^{\circ}$  zeigt keine Eisenchloridreaction und stellt zweifellos eine Ketoform dar. Er löst sich dementsprechend nur langsam in Natronlauge und garnicht in Sodalösung. Im Schmelzflusse und in Lösungen erleidet er, ähnlich dem  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester, Enolisirung, was mit Hülfe der Eisenreaction leicht bemerkt wird.

Durch Natriumäthylat kann er in das Natriumsalz<sup>2)</sup> einer Enolform von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{23}O_6Na + C_2H_5.OH$  übergeführt werden, das, nach der ersten oben beschriebenen Methode zerlegt, eine

### *Enolform des Benzylidendiacetessigesters*

liefert. Dieser Enolester schmilzt bei ca.  $60^{\circ}$  unter Ketisirung (daher doppelter Schmelzpunkt zu beobachten). Er giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette<sup>3)</sup> Färbung und löst sich im Gegensatz zur Ketoform spielend in Aether.

0.1609 g Sbst.: 0.3850 g  $CO_2$ , 0.1006 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{24}O_6$ . Ber. C 66.52, H 6.90.

Gef. » 66.26, » 6.95.

## II.

### *Ketoform des Aethylidendiacetessigesters.*

In dem bekannten Ester vom Schmp.  $80^{\circ}$  liegt unzweifelhaft eine Ketoform vor. Er giebt mit alkoholischem Eisenchlorid keine Fär-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 489.

<sup>2)</sup> R. Schiff, diese Berichte 31, 608, gelang es nicht, das Natriumsalz zu isoliren.

<sup>3)</sup> Eine grünlich-violette Färbung, wie Schiff, loc. cit., sie sah, konnte niemals beobachtet werden.

bung. Im Schmelzflusse und in Lösungen<sup>1)</sup> wird er noch leichter, als die Ketoform des Benzylidendiacetessigesters enolisirt.

*Enolform des Aethylidendiacetessigesters.*

Dieser Enolester kann leicht nach der zweiten oben beschriebenen Methode erhalten werden. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol unter besonderen Vorsichtsmaassregeln in rhombischen Blättchen<sup>2)</sup>, die in ein Bad von 60° gebracht, bei 60–61° unter gleichzeitiger Ketisirung schmelzen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt.

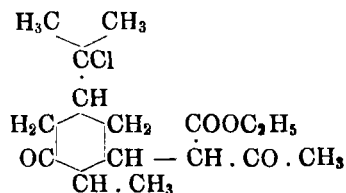
0.1510 g Subst.: 0.3239 g CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 58.74, H 7.69.

Gef. » 58.50, » 7.68.

III.

Das Product, welches von Goldschmidt und Kisser aus Acetessigester und Carvon unter dem Einflusse von Salzsäure erhalten worden ist, stellt nach seinen Eigenschaften eine Ketoform dar, der man sehr wahrscheinlich die Formel



zuschreiben darf. Die Verbindung zeigt keine Eisenchloridreaction und ist unlöslich in Sodalösung. Sie lässt sich, nach der gebräuchlichen Methode durch ein Natriumsalz hindurch, in ein öliges Isomeres verwandeln, das sich durch eine charakteristische Eisenreaction als Enolform zu erkennen giebt.

Da mir in diesem Falle die Rückverwandlung des öligen Isomeren in die ursprüngliche Ketoform bis jetzt nicht gelungen ist, so kann hier nicht mit dem gleichen Grade von Sicherheit wie oben behauptet werden, dass Desmotrop-Isomere vorliegen. Erst die eingehendere Untersuchung kann darüber sicheren Aufschluss geben.

<sup>1)</sup> Das Auftreten der Eisenreaction in Lösungen hat auch Schiff, diese Berichte 31, 1388, beobachtet.

<sup>2)</sup> R. Schiff, diese Berichte 31, 1388, erhielt bei der Zerlegung des Natriumsalzes vom Aethylidendiacetessigester lange, glänzende Nadeln, die er als Enolform anspricht. Diese Krystallform kommt der Keto- und nicht der Enol-Form zu, sodass Schiff in diesem Falle ebenso wie beim Benzylidendiacetessigester offenbar die Ketoform, wenn auch noch etwas verunreinigt durch Enol, in Händen gehabt haben kann.

Es konnte bis jetzt wenigstens festgestellt werden, dass beide Verbindungen gleiche Molekulargrösse besitzen.

Molekulargewichtsbestimmung der Ketoform. Eisessig 15.8 g. 0.3992 g Subst. lieferten eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.309^{\circ}$ , 0.6951 g Subst. von  $0.541^{\circ}$ .

$C_{16}H_{25}O_4Cl$ . Ber. M 316.5.

Gef. » 318.9, 317.1.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des öligen Isomeren.

0.1549 g Subst.: 0.3431 g  $CO_2$ , 0.1110 g  $H_2O$ .

0.2970 g Subst.: 0.1356 g AgCl.

Eisessig 18.3 g. 0.6783 g Subst. lieferten eine Gefrierpunktserniedrigung von  $0.477^{\circ}$ .

$C_{16}H_{25}O_4Cl$ . Ber. C 60.66, H 7.90, Cl 11.22.

Gef. » 60.41, » 7.96, » 11.29.

Ber. M 316.5. Gef. M 303.

## 16. R. Dietz: Die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums.

### Studien über die Löslichkeit der Salze. II.

(Mittheilung aus der phys.-techn. Reichsanstalt, vorgetragen in der Sitzung vom 12. December 1898.)

Ueber die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums liegen in der Literatur fast ausschliesslich Angaben von Kremers<sup>1)</sup> und Étard<sup>2)</sup> vor. Dieselben haben bei ihren Bestimmungen nur zum geringsten Theil Rücksicht auf die Hydratzustände genommen. Roozeboom<sup>3)</sup> hat jedoch in seinen grundlegenden Arbeiten über die Gleichgewichtsbedingungen zwischen festen und flüssigen Verbindungen gezeigt, wie sehr die Löslichkeit durch die verschiedenen Hydratzustände beeinflusst wird. Zahlreiche Chemiker, vor Allem van 't Hoff, haben diese Beobachtung für eine grosse Anzahl von Salzen bestätigt. Es schien daher zweckmässig, die Löslichkeit der Halogensalze des Zinks und Cadmiums auf's Neue einer Untersuchung zu unterwerfen, bei der die Kenntniss der in Betracht kommenden Salzmodifikationen als Grundlage diene.

### Zinkchlorid.

Von Hydraten des Zinkchlorids sind bekannt  $ZnCl_2 + H_2O$ ,  $ZnCl_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ ,  $ZnCl_2 + 2 H_2O$ ,  $ZnCl_2 + 3 H_2O$ . Die Existenz dieser Modifikationen ist von mir bestätigt worden, ausserdem wurde ein Hydrat mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser ermittelt.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. 103, 57.

<sup>2)</sup> Annal. de Chim. et Phys. 7, 2, 503.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 4, 33, 1889; 10, 477, 1892.