

Anisyl-hydrochinon-dibenzoat, weisses Pulver vom Schmp. 125°.

0.204 g Sbst.: 0.5722 g CO₂, 0.097 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₅. Ber. C 76.71, H 5.02.

Gef. » 76.50, » 5.28.

Mol.-Gew. Ber. 438. Gef. 445, 451.

Anisyl-chinon: orangegelbe, glänzende Blättchen von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, Schmp. 43°.

0.2124 g Sbst.: 0.5752 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.68, H 5.26.

Gef. » 73.86, » 5.39.

Bei der Darstellung des *p*-Diketohexamethylens aus Succinylobernsteinsäureester durch Verseifung mit wässrig-alkoholischer Salzsäure wurde als höher siedendes Nebenproduct ein aus Alkohol in zu Drusen vereinigten Nadeln krystallisirender Körper C₁₂H₁₄O₃ vom Schmp. 133° erhalten, welcher offenbar durch Condensation zweier Moleküle *p*-Diketohexamethylen unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden ist.

0.2077 g Sbst.: 0.5347 g CO₂, 0.1307 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 70.2, » 7.0.

Mol.-Gew. Ber. 206. Gef. 198.

Ob ein dem Mesityloxyd entsprechendes Condensationsproduct oder ein Hydrochinonabkömmling vorliegt, ist noch nicht festgestellt.

Wir sind zur Zeit mit der Untersuchung der Einwirkungsproducte von Organomagnesiumverbindungen auf *p*-Diketohexamethylen beschäftigt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

541. Ludwig Knorr: Bemerkungen zur Constitutionsfrage des Acetessigesters.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. August 1904.)

Auf Grund der Erfahrungen, die aus dem eingehenden Studium der desmotrop-isomeren Diacetbernsteinsäureester gewonnen worden sind, muss man »die flüssigen und gelösten tautomeren Substanzen im allgemeinen als allelotrope Gemische der desmotropen Isomeren ansehen«¹⁾. Für den Acetessigester kann es nach meiner Meinung als ganz sicher angenommen werden, dass er ein im Gleichgewicht be-

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 344 [1899]; diese Berichte 30, 2287 [1897].

findliches Gemenge der Enol- und Keto-Form ist, ebenso wie geschmolzener *Bis*-Acetessigester (Diacetbernsteinsäureester), der, wie ich experimentell feststellen konnte, im Gleichgewicht etwa 3 Theile Enolester auf 2 Theile Ketoester enthält.

Ich halte die Schlussfolgerungen, die sich für die Constitution des Acetessigesters aus dem Vergleich mit dem in der Zusammensetzung und im chemischen Charakter so nahe stehenden Diacetbernsteinsäureester ergeben, für ungleich zuverlässiger als diejenigen, welche aus chemischen Reactionen des Esters, aus seinen physikalischen Eigenschaften und aus dem Vergleich mit den stark sauren Oxymethylenverbindungen abgeleitet und zu Gunsten der Ketoformel geltend gemacht worden sind, und die es verursachen, dass in viel gebrauchten Lehrbüchern auch heute noch hartnäckig an der Ketoformel festgehalten wird.

Unter den Thatsachen, die für die Abwesenheit der Enolform im Acetessigester zu sprechen scheinen, ist nach meinem Dafürhalten die gewichtigste die Beobachtung von Hantzsch und Dollfus¹⁾, dass reiner Acetessigester die Ammoniakreaction nicht zeigt, während andererseits das aus dem Natriumsalz bereitete Enol des Diacetbernsteinsäureesters in ätherischer oder benzolischer Lösung durch Ammoniakgas als Ammoniumsalz gefällt wird.

Wenn diese letztere Beobachtung richtig wäre, würde sie in der That als sicherer experimenteller Beweis für die Auffassung des Acetessigesters als reines Keton gelten müssen.

Wie ich in der folgenden Mittheilung mit Hrn. Hörlein zeigen werde, beruht aber die Angabe von Hantzsch und Dollfus über das Verhalten des Diacetbernsteinsäureesters auf einem Irrthume.

Die reinen Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters zeigen die Ammoniakreaction ebensowenig wie reiner Acetessigester. Es darf deshalb aus dem Ausbleiben der Ammoniumsalzfällung nur auf den schwach sauren Charakter der Enolformen dieser Ester, nicht aber auf die Ketonnatur des Acetessigesters geschlossen werden.

Die schwach sauren Eigenschaften des β -Oxycrotonsäureesters erklären es auch, dass der Acetessigester in seinen Eigenschaften recht erheblich von manchen stark sauren Oxymethylenverbindungen abweicht, sodass auch dieser Unterschied nicht als beweiskräftig für die Auffassung des Esters als reine Ketoform angesehen werden darf.

¹⁾ Diese Berichte 35, 243, 246 [1902].