

Phthalyl-glycyl-anhydrid entstanden war — es wurde erst mit Wasser ausgeschüttelt, abfiltriert und nunmehr das Reaktionsprodukt aus seiner in Wasser löslichen Natrium-Verbindung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden. Das Rohprodukt wurde zweimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert und erschien dann in sehr schönen langen glänzenden Nadeln vom Schmp. 149°.

Der Ester gab mit Eisenchlorid momentane intensive Rotfärbung. In Alkalien und Alkalicarbonaten löste er sich sofort auf. Essigsäure schied ihn aus diesen Lösungen nur zum geringen Teil ab.

0.1452 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 740 mm).

C₁₅H₁₂N₂O₆. Ber. C 60.00, H 4.00, N 9.33.

Gef. » 60.07, » 4.17, » 9.25.

Mit Phenylhydrazin entstanden zwei Produkte:

1. Phthalyl-glycyl-phenylhydrazid (Schmp. 192°) beim Arbeiten in alkoholischer Lösung.

2. Eine Verbindung vom Schmp. 156°, wenn der Ester mit Phenylhydrazin etwa acht Tage lang in Eisessiglösung stehen blieb. Bei Zugabe von Wasser fiel dann ein Niederschlag, aus dem mittels Äther das Reaktionsprodukt gewonnen werden konnte. Die Substanz löste sich in Soda, zeigte keine Bülowische Reaktion und reduzierte Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure regenerierte den Ester. Es handelte sich anscheinend um ein Additionsprodukt.

0.0626 g Sbst.: 7.5 ccm N (12°, 761 mm).

C₂₁H₂₀N₄O₅. Ber. N 13.72. Gef. N 14.17.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

135. Johannes Scheiber und Paul Herold:

Versuche zur Konstitutionsbestimmung bei Enolen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 22. März 1913.)

Bereits ein so einfach gebauter Stoff wie das Benzoyl-aceton läßt 6 enolisierte Produkte voraussehen. Bei anderen enolisierbaren Verbindungen ist die Zahl solcher Derivate noch erheblich größer¹⁾.

Diesem theoretischen Formenreichtum gegenüber hat die experimentelle Forschung einen schwierigen Stand. Es ist deshalb auch

¹⁾ Nach L. Knorr, A. 306, 332 [1899], sind für Diacyl-bernsteinsäure-ester 9 Enolformen ableitbar; für Benzyliden-bis-acetessigester berechnen sich nach P. Rabe, A. 313, 159 [1900] bereits 17 Enole.

nicht überraschend, daß trotz mühsamer Arbeiten selbst in den am besten untersuchten Fällen die Isolierung oder wenigstens der Nachweis sämtlicher Enole nicht gelungen ist ¹⁾.

Auch hinsichtlich der Konstitution der einzelnen isolierten Enole sind nur ausnahmsweise sichere Anhaltspunkte gewonnen. Dies liegt daran, daß es an zuverlässigen Methoden hierzu noch fast völlig fehlt. Allgemein brauchbare chemische Verfahren sind überhaupt nicht bekannt. Und von den physikalischen Methoden dürfte wohl am ehesten die spektrochemische weit genug ausgebildet sein, um der Schwierigkeit der Aufgabe gegenüber nicht zu versagen ²⁾.

Bei dieser Sachlage erschien es nicht uninteressant, die Harriessche Ozon-Oxydationsmethode auf ihre Brauchbarkeit zur Konstitutionsbestimmung von Enolen zu prüfen. Da — soweit sich bis jetzt übersehen läßt — die Addition von Ozon an Doppelbindungen ohne vorgängige strukturelle Änderungen erfolgt und vor allem auch Arbeiten bei niederen Temperaturen gestattet, so erschien das Verfahren von vornherein aussichtsvoll ³⁾.

Wir haben deshalb Versuche in der angedeuteten Richtung in Angriff genommen, deren Ergebnisse zur weiteren Bearbeitung ermutigt haben. Alle bis jetzt untersuchten Enolformen (Benzoyl-aceton, Oxal-aceton, Acetessigester, Benzoyl-acetessigester und Diacetyl-benzoyl-methan) reagierten in Kältemischung leicht mit Ozon. Die entstandenen Ozonide waren meist schon durch kaltes Wasser spaltbar und lieferten Spaltstücke der erwarteten Art. Aus der Reinheit der erhaltenen Produkte und z. T. auch aus ihrer Menge waren bereits jetzt interessante Schlußfolgerungen möglich. So konnte u. a. — unabhängig von der neben der Ozonisation erfolgenden Enolisierung des ursprünglich noch vorhandenen Keton-Anteils — direkt festgestellt werden, bis zu welchem Mindestbetrage eine bestimmte Enolisationsmöglichkeit unter den jeweiligen Versuchsbedingungen realisiert wird.

¹⁾ Es sei hier nur an die Arbeiten über Acyl-methane (Claisen), Formyl-phenyl-essigester (W. Wislicenus, A. Michael), Diacyl-bernsteinsäureester (Knorr), Benzyliden-bis-acetessigester (Rabe), Formyl-essigester, Formyl-propionsäureester, Formyl-desoxybenzoin und Formyl-glutaconsäureester (W. Wislicenus u. Mitarb.) sowie Acetessigester (Stobbe, Hantzsch, K. H. Meyer, Knorr, Rotho, Averbek) erinnert.

²⁾ Vergl. K. Auwers, B. 44, 3514, 3525 [1911]; F. Eisenlohr, Spektrochemie, S. 179 [1912], Ida Smedley, Soc. 97, 1475, 1484 [1910].

³⁾ Freilich nicht zur Erkennung stereoisomerer Enole, denn solche werden sich Ozon gegenüber gleichartig verhalten oder mindestens gleichartige Spaltstücke liefern. Vergl. Harries und Frank, A. 374, 356 [1910]; Harries und Evers, A. 390, 239 [1912].

Im Nachfolgenden sind zunächst die Ergebnisse einiger Vorversuche mit den genannten enolisierbaren Ketonen mitgeteilt. Da die notwendige exakte Durcharbeitung der Reaktion ziemlich zeitraubend ist, bitten wir um Überlassung des Arbeitsgebietes für einige Zeit.

Experimentelles.

1. Versuche mit Benzoyl-aceton.

1 g Benzoyl-aceton wurde in 15 ccm Chloroform gelöst und unter starker Kühlung ca. 6 Stunden lang mit etwa 3 % Ozon behandelt¹⁾. Nach dem Verdunsten des Chloroforms im Vakuumexsiccator hinterblieb ein weißer, stechend riechender Rückstand. Eine Probe davon gab mit fuchsin-schweflicher Säure allmähliche intensive Rotviolett-färbung. Durch längeres Erwärmen des Rückstands mit Wasser unter Rückfluß resultierte eine klare Lösung, aus der sich beim Abkühlen reichlich weiße Krystalle abschieden (ca. 0.7 g), die chemisch reine Benzoesäure waren. Im Filtrat befand sich ein stark reduzierend wirkendes Produkt von Aldehyd-Charakter. Auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin erfolgte demgemäß eine reichliche gelbe Fällung, die direkt bei 135–140°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 146° schmolz. In ihr dürfte das bereits von Harries und Türk²⁾ dargestellte Osazon des Methyl-glyoxals (Schmp. 145°) vorliegen.

Essigsäure konnte weder bei diesem noch bei anderen Versuchen nachgewiesen werden. Ebenso wenig CO₂. Damit stimmt überein, daß die Ausbeute an Benzoesäure fast quantitativ ist:

1.0847 g Benzoyl-aceton lieferten 0.7967 g Benzoesäure (roh bei 122° schmelzend), entsprechend 97.53 % der Theorie.

Ob die Differenz durch Versuchsfehler zu erklären ist oder ob doch eine geringe Enolisation auch nach der Acetylgruppe hin erfolgt, werden exaktere Versuche noch entscheiden müssen. Wesentlich ist Benzoyl-aceton jedenfalls nur gemäß der Formel $C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH_3$ enolisiert. Der spektrochemische Befund I. Smedleys³⁾ wird damit bestätigt.

2. Versuche mit Oxal-aceton.

Eine Lösung von 1 g Oxal-aceton in 15 g Chloroform wurde unter guter Kühlung 4 Stunden lang ozoniert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein farbloses Öl, das sich beim Stehen mit Wasser allmählich zersetzte. Die Lösung enthielt Oxalsäure sowie

¹⁾ Später wurde nicht mehr so lange ozonisiert. ²⁾ B. 38, 1630 [1905].

³⁾ Soc. 97, 1484 [1910].

Substanzen von Aldehyd-Charakter. Essigsäure war durch den Geruch nicht wahrnehmbar. Sie muß aber entstanden sein, denn bei Bestimmung der Oxalsäure wurden nur 93.52 % der Theorie gefunden:

1.1365 g Oxal-aceton lieferten eine 0.3767 g CaO entsprechende Menge Oxalat.

Die hiernach zu etwa 6.5 % nach der Acetylgruppe hin erfolgende Enolisation wird auch dadurch bestätigt, daß das mittels essigsauren Phenylhydrazins gefällte Produkt kein einheitliches Methylglyoxal-osazon war. Es enthielt vielmehr eine, wenn auch nur geringe Beimengung einer anderen, ihm nahestehenden Substanz, die wahrscheinlich als Osazon des Carbäthoxyl-glyoxals, $(C_6H_5.N_2H:)CH.(C_6H_5.N_2H:)C.COOC_2H_5$, anzusprechen ist. Trotz Umkrystallisierens war der Schmelzpunkt nicht über 135° zu bringen. Daß es sich aber um ein vorwiegend aus Methyl-glyoxalosazon bestehendes Produkt handelt, ergab sich daraus, daß in Mischung mit einem Vergleichspräparat keine Depression erfolgte.

Beim Vergleich der für Benzoyl-aceton und Oxal-aceton erhaltenen Ergebnisse zeigt sich, daß in Konkurrenz mit Acetyl das Benzoyl in höherem Grade zur Wasserstoff-Addition befähigt ist als die Gruppe $CO.COOC_2H_5$. Da indes die größte¹⁾ Enolisierungstendenz gerade diesem letzteren Komplex zukommt, so folgt, daß Enolmenge und Zusammensetzung des Enols nur z. T. von gleichen Faktoren abhängen.

3. Versuche mit Acetessigester.

Das Acetessigester-ozonid entstand nur in geringer Menge, als 1 g Ester in Chloroformlösung²⁾ ca. 4 Stunden lang mit Ozon behandelt wurde. Nach dem Zersetzen mit Wasser konnte ein stark reduzierendes Produkt mit den Eigenschaften eines Aldehyds nachgewiesen werden. Bei Zugabe von essigsaurem Phenylhydrazin fielen fast farblose, glänzende Blättchen, die sofort bei 128° schmolzen und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren beibehielten. Sie dürften deshalb das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters, $C_6H_5.NH.N:CH.COOC_2H_5$, repräsentieren, für welches der Schmp. 129°³⁾ angegeben ist. Dieser Befund zeigt, daß im enolisierten Acetessigester lediglich die Form $CH_3.C(OH):CH.COOC_2H_5$ enthalten ist; denn anderenfalls hätte sich Methyl-glyoxal unter den Spaltprodukten des Ozonids finden müssen, dessen Osazon sich den Krystallen des Glyoxylsäure-phenylhydrazons beigemischt haben

¹⁾ K. H. Meyer, B. 45, 2849 [1912].

²⁾ Diese enthält ca. 8 % des Acetessigesters als Enol.

³⁾ A. Reissert, B. 28, 1232 [1895]; v. Pechmann, B. 29, 2163 [1896] gibt Schmp. 130–131° an.

würde. Diese Substanz entstand aber sofort in analysenreiner Beschaffenheit.

4. Versuche mit Benzoyl-acetessigester.

Die Ozonisierung des Benzoyl-acetessigesters erfolgte ebenfalls in Chloroformlösung bei niedriger Temperatur und wurde nach ca. 3 Stunden abgebrochen. Die vorher farblose Lösung war jetzt intensiv gelb. Beim Abdunsten des Chloroforms und Versetzen mit Wasser verschwand die gelbe Farbe. Das ölige Ozonid war gegen kaltes Wasser ziemlich beständig; allmählich zerfiel es indes und lieferte neben reichlichen Mengen analysenreiner Benzoesäure (Schmp. 122—123°) eine stark reduzierende Lösung. Aus dieser schied alkoholisches Phenylhydrazin eine in gelblichen glänzenden Blättchen krystallisierende Substanz ab, die roh bei 155—160°, nach Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 160° schmolz, sich dabei zersetzend. Es wird sich bei der Substanz um das Osazon des Diketo-buttersäureesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{:N}_2 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, handeln. Mit Eisenchlorid entstand eine allmähliche Rotfärbung, die ihre Ursache in Osotetrazon-Bildung¹⁾ haben dürfte. Zwei N-Bestimmungen, die erste mit dem Rohprodukt, die andere mit der gereinigten Substanz ausgeführt, ergaben die Werte 16.43 bzw. 18.2 % N. Für das Osazon berechnen sich 17.3 % N. Im ersten Fall dürfte das Ergebnis durch beigemischtes Monophenylhydrazon erniedrigt sein (N = 11.92 %); im anderen Fall wird das Produkt be-

reits etwas Pyrazolon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,²⁾ enthalten haben (N = 20.1 %), in welches die Substanz auch beim Schmelzen übergeht.

Eine quantitative Bestimmung der Benzoesäure ist noch nicht ausgeführt. Es kann aber schon jetzt gesagt werden, daß dem enolisierten Benzoyl-acetessigester vorwiegend die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ zukommt.

5. Versuche mit Diacetyl-benzoyl-methan.

2 g des uns³⁾ als Enol bekannten Diacetyl-benzoyl-methans (Schmp. 34°) wurden 3 Stunden lang in Chloroformlösung ozonisiert. Nach Beendigung des Versuchs sah die Lösung orangefarben aus. Nach Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein gelbes Öl, das sich beim Stehen mit Wasser allmählich farblos auflöste. Nach einiger Zeit begann die Abscheidung weißer Krystalle, die sofort bei 119°

¹⁾ v. Pechmann, B. 21, 2752 [1888]. ²⁾ Beilstein IV, 1488; IV*, 1078.

³⁾ L. Claisen, A. 291, 28 [1896].

schmolzen und mit Benzoesäure keine Depression gaben. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der direkt erhaltenen Benzoesäurekrystalle mit alkoholischem Phenylhydrazin resultierte eine gelbe Trübung, doch war das entstandene Produkt bislang nicht faßbar. Wahrscheinlich handelt es sich um eine geringe Menge Bis-phenylhydrazon des Phenyl-methyl-triketons, dessen in Wasser schwer lösliches Hydrat¹⁾ zusammen mit der Benzoesäure ausgefallen war.

Die nach dem Abfiltrieren von der Benzoesäure erhaltene klare farblose Lösung gab mit Fehlingscher Lösung sofortige Oxydul-Abscheidung. Ebenso reduzierte sie Kupferacetat und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Kupfersulfat in der Wärme. Mit fuchseinschweflicher Säure hingegen wurde keine Färbung erhalten. Diese Beobachtungen deuteten auf Vorliegen eines Triketons²⁾. Mit essigsauerm Phenylhydrazin fiel denn auch ein halb krystallinischer Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leuchtend zinnoberrote Krystalle vom Schmp. 155° bildete; diese dürften das Bis-phenylhydrazon des Triketopentans darstellen, dessen Schmelzpunkt von Sachs und Barschall zu 156° angegeben wird³⁾.

Das vorstehende Ergebnis ist so zu deuten, daß im enolisierten Diacetyl-benzoyl-methan vorwiegend die Form α vorliegt. Nebenher findet sich wahrscheinlich noch etwas Substanz von der Konstitution β .



Dieser Befund ist deshalb bemerkenswert, weil L. Claisen im Diacetyl-benzoyl-methan wegen leichter Abspaltbarkeit von Acetyl und der stark ausgeprägten Enolisierungstendenz lediglich einen Komplex der Form β vermutete.

136. Friedrich Meyer: Über die Durchlässigkeit des Glases für Wasser unter dem Einflusse hochgespannter Elektrizität.

(Eingegangen am 26. März 1913.)

Schützenberger⁴⁾ machte im Jahre 1890 gelegentlich der Untersuchung über die von Berthelot gefundene Polymerisation des Kohlenoxydes unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen die Bemerkung, daß die Produkte, die er erhielt, stets sauer reagierten

¹⁾ F. Sachs und A. Röhmer, B. **35**, 3315 [1902].

²⁾ F. Sachs und H. Barschall, B. **34**, 3050 [1901]. ³⁾ l. c. S. 3053.

⁴⁾ C. r. **110**, 560; B. **23**, 271 [1890]; C. **1890**, I, 791.