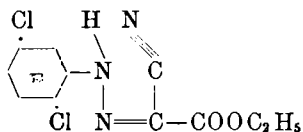


$C_7H_6ON_2Cl_2$  (204.99). Ber. C 40.9, H 2.95, N 13.67, Cl 34.6.

(Weil): Gef. » 41.17, » 3.25, » 14.46, » 34.15.

(Elias): » » 40.45, » 3.23, » 14.22, » 33.75.

Die Umwandlung des niederschmelzenden Kupplungsprodukts (Schmp.  $104-104\frac{1}{2}^\circ$ ) aus 2,5-Dichloranilin und Cyanessigester in das höher, bei  $145-146^\circ$  schmelzende isomere  $\beta$ -Hydrazon:



gelingt ohne Schwierigkeit durch längeres Kochen des ersteren mit Alkohol, besser noch mit Eisessig am Rückflußkühler. Das auskrystallisierende Präparat ist sehr beständig. Man kann es auf Temperaturen zwischen  $170^\circ$  und  $235^\circ$  erhitzen, ohne daß es, wieder abgekühlt, seinen Schmelzpunkt von  $145-146^\circ$  wesentlich verändert hat.

Die Rückverwandlung des höher (bei  $145-146^\circ$ ) in den (bei  $104-104\frac{1}{2}^\circ$ ) niederschmelzenden, isomeren 1-[2,5-Dichlorphenyl]-isodihydro-osotriazol-4-carbonsäureäthylester vollzieht sich, wie hier zum Schluß verallgemeinernd noch einmal bemerkt werden mag, durch Überführung des ersteren in sein Kaliumsalz, das man reinigt und mit viel Salzsäure zerlegt. Das ausfallende Produkt wird aus indifferenten Lösungsmitteln umkrystallisiert.

Hr. Dr. rer. nat. R. Huss hat uns bei einzelnen Abschnitten dieser langwierigen Untersuchungen mit viel Geschick und Eifer und vollem Verständnis für die Ziele der Arbeit unterstützt. Wir sprechen auch ihm unsern besten Dank aus.

### 231. W. Dieckmann: Über vermeintliche Isomerieerscheinungen beim Keto-acetyl-dibenzoyl-methan. (I. Mitteilung über Keto-Enol-Isomerie.)

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.]

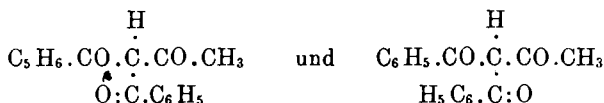
(Eingegangen am 14. August 1916.)

A. Michael hat in ausführlichen Abhandlungen<sup>1)</sup> über das Auftreten des Keto-acetyldibenzoylmethans in zwei isomeren Formen berichtet und aus seinen Beobachtungen weitgehende theoretische Folgerungen gezogen. Nach Michael wird das von Claisen<sup>2)</sup> ent-

<sup>1)</sup> A. Michael, B. 39, 206 [1906]; A. 390, 30 u. 46 ff. [1912].

<sup>2)</sup> Claisen, A. 291, 78 [1896].

deckte, aus dem Enol durch Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol gewonnene Keto-acetyldibenzoylmethan vom Schmp. 107—110° durch Erwärmen mit Acetylchlorid in ein isomeres Keto-acetyldibenzoylmethan vom Schmp. 149° übergeführt, dessen Eigenschaften nach Michaels Ansicht<sup>1)</sup> es »als ein chemisch verschiedenes Individuum mit Sicherheit erkennen lassen.« Die als bewiesen angesehene Existenz des Keto-acetyldibenzoylmethans in isomeren Formen führt Michael<sup>2)</sup> auf die Verhinderung der freien Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome zurück, deutet die Isomeren durch die Raumformeln:



und sieht in dieser Deutung die Erklärung für die nach seinen Versuchen außerordentlich leicht, schon bei der Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln erfolgende, wechselseitige Umlagerung der Isomeren.

Bei dem Studium des Acetyldibenzoylmethans, das ich im Verfolg demnächst mitzuteilender eingehender Untersuchungen über die Umlagerungsgeschwindigkeit von Keto-Enol-Isomeren unternahm, wurden Beobachtungen gemacht, die für die von Michael festgestellten Erscheinungen eine völlig abweichende Auffassung und Deutung ergaben. Diese nahm ihren Ausgang von der überraschenden Feststellung, daß das nach Claisen aus dem Enol durch Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol gewonnene und mit reinem 50-prozentigen Alkohol gewaschene Keto-acetyldibenzoylmethan, das in Schmelzröhrchen aus Thüringer Glas in Übereinstimmung mit Claisens Angaben bei 107—110° schmilzt, in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas den von Michael für das Isomere angegebenen hohen Schmelzpunkt von über 140° zeigt, der durch Waschen des Ketons mit salzsäurehaltigem 50-proz. Alkohol auf 145—147° gehoben wird. Weiter wurde gefunden, daß jede Spur alkalischer Agenzien den Schmelzpunkt auch in Jenaer Glas merklich herabsetzt, und daß schon sehr geringe Mengen solcher 'Agenzien' — wie sie z. B. durch Waschen des Ketons mit stark verdünnten, etwa  $\frac{1}{200}$ -normalen Lösungen von Alkaliacetat zugeführt werden — genügen, um den Schmelzpunkt in Jenaer Glas auf die von Claisen angegebene Temperatur (107—110°) oder noch weiter herabzudrücken. Alle solche alkalihaltigen und niedrig schmelzenden Präparate liefern beim Waschen mit alkalifreien oder schwach säurehaltigen Lösungs-

<sup>1)</sup> A. 390, 53 [1912].

<sup>2)</sup> A. 390, 41 [1912].

mitteln, z. B.  $\frac{1}{100}$ -normaler Salzsäure in 50-prozentigem Alkohol, das in Jenaer Glas über  $140^{\circ}$  schmelzende Keton zurück.

Die Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung ergab sich auf Grund der von Knorr<sup>1)</sup> beim Acetessigester beobachteten und von mir<sup>2)</sup> beim Studium der Umlagerungsgeschwindigkeit von Keto-Enol-Isomeren wiederholt festgestellten Tatsache, daß die Umlagerung von Keto-Enol-Isomeren ebenso wie durch alkalische Agenzien schon durch die Alkaliwirkung gewöhnlichen Glases in oft sehr erheblichem Grade beschleunigt wird. Ein Zusammenhang zwischen dieser beschleunigten Wirkung alkalischer Agenzien auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von Keto-Enol-Isomeren und den beim Keto-acetyldibenzoylmethan beobachteten Schmelzerscheinungen erschien um so einleuchtender, als schon Claisen festgestellt hatte, daß das Schmelzen des Keto-acetyldibenzoylmethans unter Enolisierung erfolgt.

Die Herabsetzung des Schmelzpunktes durch alkalische Agenzien war nach dieser Auffassung durch die Beschleunigung der Enolisierung bedingt. Durch titrimetrischen Verfolg dieser Erscheinungen nach der Brommethode von K. H. Meyer<sup>3)</sup> konnte festgestellt werden, daß beide Faktoren — Spuren von alkalischen Agenzien ebenso wie gewöhnliches Glas — den Übergang des Ketons in Enol beim Schmelzen momentan herbeiführen, während die Enolisierung des reinen Ketons beim Schmelzen in Jenaer Glas trotz der höheren Temperatur merklich langsamer erfolgt.

Dem Schmelzen geht in allen Fällen ein Erweichen und Sintern voraus, das meist einige Grade unterhalb der Temperatur völligen Schmelzens beginnt und sich zuerst an den Wandungen des Glases bemerkbar macht. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Natur des Glases und seiner verschiedenen Alkaliwirkung erhellt daraus, daß das reine alkalifreie Keto-acetyldibenzoylmethan in Schmelzröhrchen aus Kavaliierglas-Bohemia einen Schmelzpunkt von etwa  $125^{\circ}$  zeigt<sup>4)</sup>.

War damit die Schmelzpunktserniedrigung beim Keto-acetyldibenzoylmethan durch alkalische Agenzien und durch die Alkaliwirkung des gewöhnlichen Glases auf bekannte Erscheinungen zurückgeführt,

<sup>1)</sup> Knorr, Rothe und Auerbeck, B. 44, 1150 [1911].

<sup>2)</sup> Über den katalytischen Einfluß von gewöhnlichem Glas auf die Reaktionen der 1,3-Dicarbonylverbindungen vergl. auch: Dieckmann und Stein, B. 37, 3370 [1904] und Dieckmann, Hoppe und Stein, B. 37, 4627 [1904].

<sup>3)</sup> B. 45, 2862 [1912].

<sup>4)</sup> Die Prüfung anderer Glassorten steht noch aus, soll aber alsbald in Angriff genommen werden.

so blieb noch die eigenartige Beobachtung zu erklären, daß das nach Michael durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltene Keto-acetyldibenzoylmethan, das in Jenaer Glas ebenso wie das reine nach Claisen gewonnene Keton bei 146—149° schmilzt, in gewöhnlichem Glas einen mittleren, meist gegen 125—130° liegenden Schmelzpunkt zeigt.

Auch hier boten die beim Studium der Umlagerungsgeschwindigkeit gewonnenen Erfahrungen einen Fingerzeig. Bei diesen hatte sich ergeben, daß die beschleunigende Wirkung weichen Glases ebenso wie die von alkalischen Agenzien durch Zusatz geringer Mengen von starken Säuren aufgehoben oder doch weitgehend herabgesetzt werden kann. Die gleiche Wirkung war danach auch bei den Schmelzerscheinungen des Keto-acetyldibenzoylmethans zu erwarten. Da flüchtige Säuren hier nicht in Betracht kamen, wurden zur Prüfung die auch in andern Fällen mit gutem Erfolg verwendeten nicht flüchtigen, starken organischen Säuren (Oxalsäure und Phthalsäure) herangezogen. Tatsächlich üben diese Säuren die erwartete Wirkung aus und heben schon in Mengen von weniger als 1 % des angewandten Ketons den Schmelzpunkt in gewöhnlichem Glas auf die von Michael angegebene Höhe (145—147°), während der Schmelzpunkt in Jenaer Glas unverändert bleibt oder doch nur eine geringe Erhöhung auf 150—151° erfährt<sup>1)</sup>.

Damit war auch der Schlüssel für die den Schmelzpunkt erhöhende Wirkung des Acetylchlorids gegeben. Sie mußte auf der Zuführung geringer Mengen von nicht flüchtiger Säure beruhen, und diese konnte nur von einem Gehalt des Acetylchlorids an Phosphorchloriden herühren, die zur Bildung von Phosphorsäure oder phosphoriger Säure Anlaß gaben. Dieser Auffassung entsprach es, daß sich in dem auch von Michael angewandten Acetylchlorid »Kahlbaum« geringe Mengen von Phosphorverbindungen nachweisen ließen, die sich in dem mit Acetylchlorid behandelten Keto-acetyldibenzoylmethan wiederfinden, und daß sich die gleiche Schmelzpunktserhöhung in gewöhnlichem Glas durch Waschen des Ketons mit verdünnten Lösungen von Phosphorsäure oder phosphoriger Säure bewirken ließ.

Nach Entfernung der beigemengten Säure, z. B. durch Waschen mit 50-proz. Alkohol, zeigen alle so gewonnenen Präparate — auch die durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltenen — in gewöhnlichem Glas wieder den Schmelzpunkt (107—110°) des reinen Keto-acetyldibenzoylmethans und damit ist erwiesen, daß die durch den Säure-

<sup>1)</sup> Diese Erhöhung des Schmelzpunktes ist dahin zu deuten, daß auch das Jenaer Glas eine geringe Alkaliwirkung ausübt.

gehalt bewirkte Schmelzpunktserhöhung nur auf einer teilweisen oder vollständigen Aufhebung der Alkaliwirkung des Glases beruht.

Ebenso deutlich wie in den Schmelzpunkten tritt der Einfluß des gewöhnlichen Glases oder von alkalischen Agenzien auch in den Schmelzerscheinungen bei 100° resp. 110° hervor. Nach Michael<sup>1)</sup> schmilzt das Claisensche Keton bei 100° nach 6 Minuten, bei 110° im Toluoldampf nach  $\frac{1}{2}$  Minute, während das mit Acetylchlorid behandelte Keton bei 100° nach etwa 2 Stunden, bei 110° nach 40 Minuten geschmolzen war. Bei meinen Versuchen war das reine, alkalifreie Keton in Jenaer Glas bei 100° auch nach zehnstündigem Erhitzen noch nicht geschmolzen und erforderte bei 110° etwa 2 Stunden bis zum Schmelzen, während das gleiche Präparat in gewöhnlichem Glas bei 100° innerhalb einer Viertelstunde, bei 110° in weniger als einer Minute schmolz und sich etwa ebenso verhielt wie ein alkalihaltiges Keton in Jenaer Glas. Geringe Mengen von Oxalsäure oder Phthalsäure ändern das Verhalten in Jenaer Glas nicht wesentlich, bringen aber in gewöhnlichem Glas eine bedeutende Verzögerung hervor (ein durch Eindunsten mit  $n_{100}$ -Phthalsäure-haltigem Äther gewonnenes Präparat war bei 110° in Jenaer Glas nach ca. 4 Stunden, in gewöhnlichem Glas nach etwa 1 Stunde geschmolzen), heben also auch hier die beschleunigende Wirkung gewöhnlichen Glases in weitgehendem Maße auf.

In ihrer Gesamtheit führen diese Beobachtungen zu folgendem Ergebnis: *Michaels Annahme einer besonderen Isomerie beim Keto-acetyldibenzoylmethan ist nicht haltbar. Das Keto-acetyldibenzoylmethan existiert nur in einer Form. Sein Schmelzpunkt liegt bei Ausschaltung aller alkalischen Agenzien in Jenaer Glas bei etwa 150°, wird aber infolge katalytischer Beschleunigung der Enolisierung durch alkalische Agenzien herabgedrückt und daher in gewöhnlichem Glas bei 107–110° gefunden.*

Mit dieser Auffassung stehen auch die von Michael<sup>2)</sup> beschriebenen Beobachtungen über die gegenseitigen Umwandlungen der vermeintlichen isomeren Ketoformen unter der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel im Einklang unter der Voraussetzung, daß das von Michael angewandte Claisensche Keton oder die zur Verwendung kommenden Lösungsmittel nicht völlig frei von alkalischen Agenzien waren, und daß die Schmelzpunktsbestimmungen in einem relativ widerstandsfähigen Glas (wahrscheinlich Jenaer Glas) ausgeführt wurden<sup>3)</sup>. Die bei Nachprüfung von Michaels Versuchen gemachten

<sup>1)</sup> A. 390, 58 [1912].

<sup>2)</sup> A. 390, 32 ff. und 60 ff. [1912].

<sup>3)</sup> Diese Voraussetzung dürfte um so eher zutreffen, als Michael selbst (B. 41, 1088, Fußnote 3 [1908]) auf die große Empfindlichkeit der Enole gegen die geringsten Spuren Alkali hinweist und bei seinen Versuchen dort sorgfältig mit Salzsäure ausgekochte Probierröhrchen aus Jenaer Glas anwendet.

Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß das reine Claisensche Keton bei der Behandlung mit reinen alkalifreien Lösungsmitteln seine Eigenschaften unverändert beibehält und zwar auch mit denen, die wie Eisessig und Essigsäureanhydrid nach Michael eine Umwandlung der hochschmelzenden in die niedrigschmelzende Form bewirken. Die von Michael als besonders merkwürdig hervorgehobene Beobachtung<sup>1)</sup>, daß das niedrighschmelzende Keton durch Einwirkung von Chloroform in das hochschmelzende übergeführt wird, erklärt sich zwanglos durch die Annahme, daß Spuren von Alkali durch einen Salzsäuregehalt des Chloroforms in Alkalichlorid übergeführt und dadurch unwirksam gemacht werden. Wie zu erwarten war, zeigt das aus Chloroform umkrystallisierte Keton nur in Jenaer Glas den hohen Schmelzpunkt (146—149°), in gewöhnlichem Glas dagegen den gleichen niedrigen Schmelzpunkt (107—110°) wie das reine Keton.

Die katalytische Beeinflussung durch alkalische Agenzien tritt ebenso wie bei dem Keto-acetyldibenzoylmethan auch bei dem *Enol-acetyldibenzoylmethan* sehr deutlich in Erscheinung. Das nach Claisens<sup>2)</sup> Vorschrift durch Fällen seiner alkalischen Lösung mit Essigsäure erhaltene Enol besitzt die von seinem Entdecker angegebenen Eigenschaften. Es zeigt bei 80—85° nur ein Erweichen, kein Schmelzen und bleibt fest bis 99—100°, während es nach der Reinigung durch Umkrystallisieren aus Ligroin bei 80—85° schmilzt, bei langsamer Temperaturerhöhung bei 87—89° erstarrt und bei 99—101° zum zweiten Mal schmilzt. Als Ursache der so in Erscheinung tretenden schnelleren Ketisierung des durch Fällen mit Essigsäure direkt erhaltenen Produktes hat schon Claisen irgend eine katalytisch wirkende Beimengung vermutet, ohne deren Natur aufklären zu können. Es ließ sich nun leicht nachweisen, daß wiederum Spuren alkalischer Agenzien den wirksamen Katalysator darstellen. Wird das Enol aus seiner alkalischen Lösung mit überschüssiger Salzsäure statt mit Essigsäure gefällt, so zeigt es in Schmelzpunktsröhrchen von gewöhnlichem Glas schon in nicht umkrystallisiertem Zustand die von Claisen am reinen Enol beobachteten Schmelzerscheinungen. In Jenaer Glas dagegen schmilzt es bei 85° und ketisiert sich bei 85—95° so langsam, daß das Wiedererstarren erst nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde beginnt und sehr langsam fortschreitet<sup>3)</sup>. Durch Zuführung alkalischer Agenzien, z. B. durch Waschen mit  $\frac{1}{200}$ -Natriumacetatlösung nimmt das reine Enol wieder die Schmelzerscheinungen des durch Essigsäure gefällten Enols an und behält diese auch in Jenaer Glas bei. Eine quantitative Ver-

<sup>1)</sup> A. 390, 32 und 50 [1912].

<sup>2)</sup> Claisen, A. 291, 59 [1896].

<sup>3)</sup> Das gleiche Verhalten zeigt auch das mit Essigsäure gefällte Enol nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol.

folge der Vorgänge durch Titration nach der Brommethode K. H. Meyers<sup>1)</sup> ließ die Erhöhung der Ketisierungsgeschwindigkeit durch alkalische Agenzien deutlich hervortreten und ergab, daß bei 90—95° die Ketisierung des reinen Enols in Jenaer Glas erst nach mehreren Stunden vollständig ist, während sie sich in gewöhnlichem Glas und bei Gegenwart von alkalischen Agenzien auch in Jenaer Glas in wenigen Minuten vollzieht.

In völligem Einklang mit dieser Auffassung der Schmelzvorgänge steht schließlich die Beobachtung, daß das aus alkalihaltigem Enol durch Erhitzen gewonnene Keton in Jenaer Glas bei 110° schmilzt, während das aus alkalifreiem Enol (durch Erhitzen auf 90—95° in gewöhnlichem Glas) erhaltene Keton in Jenaer Glas einen um einige Grade höheren Schmelzpunkt zeigt und daß alle so dargestellten Ketonpräparate nach Entfernung beigemengten Alkalis, z. B. durch Waschen mit verdünntem Alkohol oder salzsäurehaltigem Alkohol, das in Jenaer Glas über 140° schmelzende Keton liefern.

Eine Umwandlung des Enols in die Ketoform beim Aufbewahren war beim reinen Enol auch nach Monaten nicht nachweisbar, tritt aber in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Claisens<sup>2)</sup> und K. H. Meyers<sup>3)</sup> bei alkalihaltigem Enol und somit auch bei dem durch Essigsäure gefällten Enol im Verlaufe kürzerer oder längerer Zeit ein, erweist sich also durch den katalytischen Einfluß alkalischer Agenzien bedingt.

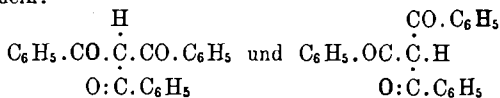
Wie zu erwarten war, fand sich die beim Acetyldibenzoylmethan festgestellte Beeinflussung des Verhaltens durch alkalische Agenzien bei dem ihm analog konstituierten *Tribenzoylmethan* wieder, während Michael<sup>4)</sup> bei ihm Ketoformen von verschiedenem Schmelzpunkt nicht hat beobachten können und irrtümlich die Möglichkeit ähnlicher Stereoisomerie, wie er sie beim Keto-acetyldibenzoylmethan annimmt, für ausgeschlossen ansieht<sup>5)</sup>.

Das nach Claisen<sup>6)</sup> gewöhnlich bei 223—226°, bisweilen in reinstem Zustande bei 228—231° nach vorhergehendem starken Sintern schmelzende *Keto-tribenzoylmethan* zeigt in reiner Form in Jenaer Schmelzröhrchen den Schmelzpunkt von 245—250°, der in ge-

<sup>1)</sup> B. 45, 2862 [1912].

<sup>2)</sup> A. 291, 60 [1896].    <sup>3)</sup> B. 45, 2863 [1912].    <sup>4)</sup> A. 390, 41 [1912].

<sup>5)</sup> Bei Aufhebung der freien Drehbarkeit wäre Stereoisomerie im Sinne der Raumformeln:



zweifellos möglich.

<sup>6)</sup> A. 291, 93 [1896].

wöhnlichem Glas auf ca.  $230^{\circ}$  sinkt. Spuren von alkalischen Agenzien setzen den Schmelzpunkt auch in Jenaer Glas auf etwa  $223-230^{\circ}$  herab.

Auch das reine, alkalifreie *Enol-tribenzoylmethan* (Oxybenzyliden-dibenzoylmethan) zeigt merkliche Abweichungen von den Angaben Claisens<sup>1)</sup>, die sich bei alkalihaltigem Enol (daher auch bei dem aus alkalischer Lösung durch Essigsäure gefällten Enol) bestätigt fanden. In Jenaer Glas schmilzt das alkalifreie Enol, wie es durch Fällen der alkalischen Lösung mit überschüssiger Salzsäure erhalten wird, bei etwa  $155^{\circ}$  vollständig, erstarrt bei langsamer Temperaturerhöhung nach kurzer Zeit und zeigt dann den ungefähren Schmelzpunkt ( $240-245^{\circ}$ ) des reinen Ketons. In gewöhnlichem Glas geht es beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in das Keton über und schmilzt dann bei  $223-230^{\circ}$ , entsprechend der von Claisen gegebenen Beschreibung, die für alkalihaltiges Enol auch beim Erhitzen in Jenaer Glas zutrifft.

Beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur ist das reine Enol lange Zeit unverändert haltbar. Eine ähnlich schnelle Umwandlung in die Ketoform, wie sie Claisen für das mit Essigsäure gefällte Enol beschreibt, wird erst durch Beimischung alkalischer Agenzien bewirkt. Bei  $100^{\circ}$  war auch bei Verwendung reinen Enols und Jenaer Glases die Ketisierung meist schon nach einer Stunde vollständig, verlief aber wesentlich langsamer als in gewöhnlichem Glas oder bei Gegenwart alkalischer Agenzien, wie durch titrimetrischen Verfolg nach der Brommethode K. H. Meyers nachgewiesen werden konnte.

Auch die von Claisen beschriebene außerordentlich große Ketisierungsgeschwindigkeit des Enol-tribenzoylmethans in gelöstem Zustand erwies sich als wesentlich mitbedingt durch die Gegenwart alkalischer Agenzien und ist, wie einige orientierende Versuche zeigten, besonders in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln erheblich geringer, als Claisen sie bei dem durch Essigsäure gefällten, alkalihaltigen Enol beobachtet hat.

An Interesse gewinnen diese Beobachtungen am Acetyldibenzoylmethan und Tribenzoylmethan durch den Nachweis, daß sich eine ähnliche Beeinflussung des Schmelzpunktes durch alkalische Agenzien bei anderen Keto-Enol-Isomeren wiederfindet. Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen tritt sie immer auf, wenn die Schmelze im Gleichgewicht wesentlich andere Zusammensetzung besitzt wie die kristallisierte Substanz, z. B. beim Keto-diacetbernsteinsäureester und Diphenylacetessigester, bleibt dagegen aus bei Verbindungen, die in festem und geschmolzenem Zustande die gleiche oder fast gleiche Zu-

<sup>1)</sup> A. 291, 93 [1896].



sammensetzung zeigen, wie z. B. Succinylo-bernsteinsäureester und Phenylhydroresorcin.

### Experimentelles.

Alle zur Anwendung kommenden Schmelzröhrchen wurden aus mit Salzsäure gut gereinigten Reagensgläsern hergestellt und durch Zuschmelzen vor der Einwirkung der Laboratoriumsluft geschützt. Als gewöhnliches Glas kam Thüringer Glas, als Jenaer Glas »Jenaer-Geräteglas« zur Verwendung. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden in etwa 1 mm weiten Röhrchen vorgenommen, die nach der Beschikung zugeschmolzen wurden. Die beobachteten Schmelzpunkte zeigten in Übereinstimmung mit den Angaben Michaels je nach der Weite der Röhrchen und der Geschwindigkeit des Erhitzens kleine Unterschiede, die aber wenige Grade nicht überschritten. Fast ausnahmslos ging dem Schmelzen ein Sintern voraus.

Das *Keto-acetyldibenzoylmethan* wurde nach den Angaben Clai-sens durch Lösen des Enols in der ca. 30–60-fachen Menge siedenden 50-prozentigen Alkohols und langsames Erkaltenlassen gewonnen. Es schmolz nach gutem Absaugen und Waschen mit Äther in gewöhnlichem Glas bei ca. 107°, in Jenaer Glas in der Regel höher, meist bei 130–140°. Nach Waschen oder Umkrystallisieren der so gewonnenen Präparate mit säure- oder alkalihaltigen Lösungsmitteln wurden folgende Schmelzpunkte beobachtet:

	Schmp. in Jenaer Glas	Schmp. in gew. Glas
Nach Waschen mit 50-prozentigem Alkohol . . .	142–145°	107–110°
» » » $\frac{1}{100}$ -HCl in 50-prozentigem Alkohol . . .	145–147°	107–110°
nach Waschen mit ca. $\frac{1}{100}$ -Oxalsäure in Äther . .	147–150°	120–125°
» » » $\frac{1}{100}$ -Phosphorsäure in 50-prozentigem Alkohol . . .	143–145°	125–130°
nach Umkrystallisieren aus Chloroform <sup>1)</sup> , Benzol, Eisessig oder Essigsäureanhydrid . . .	145–146°	110°
nach Verreiben mit $\frac{1}{100}$ -Oxalsäure oder Phthalsäure in Äther und Verdunsten des Lösungsmittels . .	150–151°	145–147°
nach Waschen mit $\frac{1}{1000}$ -Natriumacetat in 50-prozentigem Alkohol . . .	125°	107°
nach Waschen mit $\frac{1}{200}$ -Natriumacetat in 50-prozentigem Alkohol . . .	103°	102°
nach Waschen mit $\frac{1}{50}$ -Natriumacetat in 50-prozentigem Alkohol . . .	99°	99°
nach Einwirkung von Acetylchlorid nach Michaels Angaben . . .	146–149°	125–130°

<sup>1)</sup> Alle Krystallisationen wurden in Jenaer Glas vorgenommen mit sorgfältig durch Destillation in Jenaer Glasgefäßen gereinigten Lösungsmitteln

Alle Präparate zeigten nach Waschen mit reinem 50-prozentigen Alkohol oder  $\frac{n}{50}$ -Salzsäure in 50-prozentigem Alkohol in gewöhnlichem Glas den niedrigen Schmelzpunkt (107—110°), in Jenaer Glas den hohen Schmelzpunkt (ca. 145°).

**Ketisierung des Enol-acetyl-dibenzoyl-methans beim Erhitzen auf 90—95°.**

Die mit dem Enol beschickten Schmelzröhrchen wurden auf 90—95° erhitzt, nach dem Erkalten zertrümmert, ihr Inhalt in wenig Chloroform unter Zusatz einer Spur Oxalsäure gelöst und mit Brom in Alkohol nach K. H. Meyer<sup>1)</sup> titriert.

Substanz	Glassorte	Zeit Min.	Substanz g	Titer in ccm $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat	Keton %
alkalifrei	Jenaer	12	0.0300	10	11.5
„	„	250	0.0250	4	57.5
„	gewöhnl.	10	0.0310	1.5	87
„	„	45	0.024	0.1	99
alkalihaltig (mit Essigsäure gefällt)	Jenaer	12	0.037	1.2	91.4

**Enolisierungsgeschwindigkeit des Keto-acetyl-dibenzoyl-methans beim Schmelzen.**

Gewogene Mengen wurden in 2 mm weiten Röhrchen im Bad von 150° resp. 110° bis zum beendeten Schmelzen erhitzt, sofort abgekühlt, nach Zertrümmerung der Röhrchen in Chloroform gelöst und mit Brom in Alkohol nach K. H. Meyer<sup>1)</sup> titriert.

Alkalifreies Keton in Jenaer Glas bei 150° geschmolzen:

0.0270 g Sbst.: Titer 4 ccm  $\frac{n}{50}$ -Th. = 39.4 % Enol.

Alkalifreies Keton in gewöhnlichem Glas bei 150° geschmolzen:

0.0300 g Sbst.: Titer 10.7 ccm  $\frac{n}{50}$ -Th. = 95 % Enol.

Alkalifreies Keton in gewöhnlichem Glas bei 110° geschmolzen:

0.0275 g Sbst.: Titer 10 ccm  $\frac{n}{50}$ -Th. = 97 % Enol.

Alkalihaltiges Keton in Jenaer Glas bei 110° geschmolzen:

0.0210 g Sbst.: Titer 7.8 ccm  $\frac{n}{50}$ -Th. = 99 % Enol.

**Tribenzoyl-methan.** Das Enol läßt sich nach Lösen in wenig Chloroform mit Brom in Alkohol nach der von K. H. Meyer für das Acetyldibenzoylmethan ausgearbeiteten Methode<sup>1)</sup> bei ca. 10° gut titrieren.

Alkalifreies Enol, frisch dargestelltes Präparat:

0.0448 g Sbst.: Titer 13.5 ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat = 99.6 % Enol.

Dasselbe, nach 6 Wochen langem Aufbewahren in Jenaer Glas:

0.0360 g Sbst.: Titer 10.6 ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat = 95 % Enol.

<sup>1)</sup> B. 45, 2861 [1912].

Dasselbe, in Jenaer Glas auf 100° erhitzt; nach 10 Min.:

0.0149 g Sbst.: Titer 4.5 ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat = 99 % Enol.

Dasselbe, in Jenaer Glas auf 100° erhitzt; nach 1 Stde.:

0.0136 g Sbst.: Titer 0.7 ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat = 17 % Enol.

Alkalihaltiges Enol<sup>1)</sup>, in Jenaer Glas auf 100° erhitzt, nach 10 Min.:

0.0082 g Sbst.: Titer 0.02 ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat = 1 % Enol.

Dasselbe, nach 2-tägigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur:

0.0530 g Sbst.: Titer 6.2 ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat = 38.9 % Enol.

In Chloroformlösung erwies sich das Enol nach 48-stündigem Stehen bei 20° als fast unverändert: 0.0440 g Sbst. in 10 ccm Chloroform nach 48 Stdn.; Titer 13 ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat = 97 % Enol.

Ähnlich verhält sich das reine Enol in Äther und Benzol. In Eisessiglösung tritt die Ketisierung schneller ein, erfordert aber bei 20° mehrere Stunden zur Vollendung, wie an der fortschreitenden Abscheidung des sehr schwer löslichen Ketons verfolgt werden kann. In Aceton verläuft sie langsamer, in Alkohol wesentlich schneller als in Eisessig. In allen Lösungsmitteln wird die Umwandlungsgeschwindigkeit durch Spuren alkalischer Agenzien stark erhöht.

### 232. W. Dieckmann: Zur Kenntnis des Formyl-phenyl-essig-esters und Oxalessigsäure-methylesters. (II. Mitteilung über Keto-Enol-Isomerie.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 14. August 1916.)

Der in der voraufgehenden Mitteilung geführte Nachweis, daß der Schmelzpunkt bei Keto-Enol-Isomeren in hohem Grade von Spuren alkalischer Agenzien beeinflußt wird, lenkte mein Interesse auf den Formylphenylessigester, dessen Isomerieerscheinungen auch durch die eingehenden Untersuchungen von W. Wislicenus<sup>2)</sup>, A. Michael<sup>3)</sup> und K. H. Meyer<sup>4)</sup> nicht völlig geklärt erscheinen. Neben dem flüssigen  $\alpha$ -Ester und dem festen  $\gamma$ -Ester vom Schmp. 100–110° faßt Michael einen Ester vom Schmp. 40–42°, der durch Fällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure entsteht, als besonderes Isomeres auf, während Wislicenus<sup>5)</sup> diese von Michael als  $\beta$ -Ester bezeichnete Form als Gemisch von  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Ester betrachtet.

<sup>1)</sup> Erhalten durch Waschen mit  $\frac{n}{100}$ -Natriumacetatlösung.

<sup>2)</sup> A. 389, 265 [1912].

<sup>3)</sup> A. 391, 235 u. 275 [1912]; 406, 137 [1914].

<sup>4)</sup> B. 45, 2863 [1912].

<sup>5)</sup> A. 389, 279 [1912].