

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 Enol¹⁾, 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. Wislicenus²⁾, A. Michael³⁾ und K. H. Meyer⁴⁾ nicht völlig geklärt erscheinen. Neben dem flüssigen α -Ester und dem festen γ -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 Wislicenus⁵⁾ diese von Michael als β -Ester bezeichnete Form als Gemisch von γ - und α -Ester betrachtet.

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

²⁾ A. 389, 265 [1912].

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

⁴⁾ B. 45, 2863 [1912].

⁵⁾ A. 389, 279 [1912].

Die über diesen β -Formylphenylessigester Michaels vorliegenden Angaben ließen es möglich erscheinen, daß in ihm γ -Ester vorliegt, dessen Eigenschaften durch einen Gehalt an Alkali in ähnlicher Weise modifiziert sind, wie das beim Acetyldibenzoylmethan nachgewiesen wurde. Mit dieser Annahme gut vereinbar waren vor allem folgende Angaben: β -Ester oder doch ähnlich niedrig schmelzende Formylphenylessigester entstehen nach W. Wislicenus¹⁾ immer dann, wenn der Formylphenylessigester aus seiner alkalischen Lösung mit zur völligen Absättigung des Alkalis unzureichenden Mengen Säure langsam gefällt, somit unter Bedingungen abgeschieden wird, unter denen ebenso wie beim Fällen mit Kohlensäure die Entstehung eines alkalihaltigen Esters möglich erscheint. Ferner wird der β -Ester in fast allen Lösungsmitteln schneller als γ -Ester zu α -Ester isomerisiert, geht aber beim Umkrystallisieren aus Trichloräthylen oder Bromoform²⁾ und bei Behandlung mit salzsäurehaltigem Chloroform³⁾ — also in Lösungsmitteln, die geeignet erscheinen, die Wirkung alkalischer Agenzien aufzuheben — in γ -Ester über.

Eine weitere Stütze für obige Annahme bieten folgende Beobachtungen: Der Schmelzpunkt des γ -Esters, der nach dem Umkrystallisieren des Esters aus Benzol in Jenaer Schmelzröhrchen gegen 100°, nach dem Waschen mit oxalsäurehaltigem Äther (ca. $\frac{1}{100}$ -Oxalsäure) gegen 110° lag, wurde in Schmelzpunktsröhrchen aus gewöhnlichem Glas um 20—30° niedriger gefunden und durch alkalische Agenzien sehr erheblich herabgedrückt, so daß schon ein Verreiben des γ -Esters mit ganz geringen Mengen (Bruchteilen eines Prozentes) solcher Agenzien (z. B. Natriumäthylat, -carbonat oder -acetat) genügt, um den Schmelzpunkt des γ -Esters auf den des β -Esters herabzusetzen. Ferner zeigt der durch Alkalibeimischung erhaltene, niedrig schmelzende Ester in seinem ganzen Verhalten weitgehende Analogie mit Michaels β -Ester. Ebenso wie dieser geht er in neutralen Lösungsmitteln wesentlich schneller als reiner, alkalifreier γ -Ester in α -Ester über, läßt sich daher nicht aus Äther oder Benzol umkrystallisieren und nimmt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid schneller als reiner γ -Ester die blaue Eisenchloridfärbung des α -Esters an. Alle diese Unterschiede gegenüber reinem γ -Ester verschwinden, wenn die alkalischen Agenzien durch geringe Mengen starker Säuren in ihrer Wirkung aufgehoben werden. Während der alkalihaltige γ -Ester und ebenso der β -Ester beim Lösen in Äther oder Benzol und darauf folgendem Verdunsten des Lösungsmittels flüssigen α -Ester hinter-

¹⁾ A. 389, 273 [1912].

²⁾ Michael, A. 391, 278 [1912].

³⁾ W. Wislicenus, A. 389, 283 [1912].

lassen, liefern sie nach Verreiben oder Lösen mit oxalsäure- oder phthalsäurehaltigem Äther (ca. $\frac{1}{100}$ -Lösung) beim Verdunsten des Äthers krystallisierten Formylphenylessigester, der im Schmelzpunkt (ca. 110°) und Verhalten völlig dem γ -Ester gleicht¹⁾.

Wie alle diese Beobachtungen, stehen auch die beim Studium der Umlagerungsgeschwindigkeit in alkoholischer Lösung gewonnenen Erfahrungen im Einklang mit der Annahme, daß der Michaelsche β -Ester als alkalihaltiger γ -Ester aufzufassen ist: Die Umlagerungsgeschwindigkeit des γ -Esters in Alkohol oder salzsäurehaltigem Alkohol (z. B. $\frac{n}{25}$ -HCl) ist über 5-mal so groß, wie die des α -Esters, wie sich durch Titration des Enolgehaltes mit Brom nach der Methode K. H. Meyers gut verfolgen ließ²⁾. Michaels β -Ester zeigt in salzsäurehaltigem Alkohol annähernd die gleiche Umlagerungsgeschwindigkeit wie der γ Ester und stimmt auch darin überein mit den niedrig schmelzenden Estern, die aus γ -Ester durch Beimischung alkalischer Agenzien entstehen. Im Gegensatz zu dem reinen, alkalifreien γ -Ester, dessen Umlagerungsgeschwindigkeit in $\frac{n}{25}$ -Salzsäure-Alkohol sich nach Lösen in Benzol noch nach zweistündigem Stehen der Benzollösung unverändert erweist und erst nach mehrtägigem Stehen in Benzollösung annähernd auf die des α -Esters zurückgeht, zeigt Michaels β -Ester ebenso wie alkalihaltiger γ -Ester schon nach etwa 10 Minuten langem Stehen in Benzollösung die Umlagerungsgeschwindigkeit des α -Esters, wird also viel schneller als der reine γ -Ester in Benzollösung zu α -Ester isomerisiert.

Wie über die Natur des β -Esters gehen die Ansichten auch aus einander bezüglich der Frage, in welcher Form der Formylphenylessigester in alkoholischer Lösung nach eingetretenem Gleichgewicht vorliegt. Während W. Wislicenus³⁾ in den alkoholischen Gleichgewichtslösungen Enol- und Aldo-Ester im Gleichgewicht annimmt, vertritt Michael⁴⁾ die Ansicht, daß in ihnen neben α -Ester ein Alkohol-Additionsprodukt desselben vorhanden ist. K. H. Meyers⁵⁾ Untersuchungen haben ergeben, daß die Gleichgewichtslösung in Äthylalkohol 22% Enol, in Methylalkohol 16% Enol enthält, geben aber

¹⁾ Auch der aus dem α -Ester bei längerem Stehen sich ausscheidende feste Ester, dessen Schmelzpunkt in Jenaer Schmelzröhrchen bei ca. 90° lag, zeigt nach dem Waschen mit oxalsäurehaltigem Äther den Schmelzpunkt (ca. 110°) des reinen γ -Esters, stellt demnach vermutlich einen Spuren alkalischer Agenzien enthaltenden γ -Ester dar.

²⁾ Die näheren Daten sollen später mitgeteilt werden.

³⁾ A. 389, 267 und 291 [1912].

⁴⁾ A. 391, 279 [1912] und 406, 143 [1914].

⁵⁾ B. 45, 2863 [1912].

keinen Aufschluß über die Natur des in der Lösung neben Enolester vorhandenen, nicht zur Addition von Brom befähigten Anteils. Es wurde nun beobachtet, daß die Gleichgewichtslösung des Formylphenylesterges in Eisessig zufolge der Titration mit Brom etwa 87% Enol enthält, während nach der von K. H. Meyer¹⁾ aufgefundenen Regel von der Proportionalität der Gleichgewichtskonstanten von Keto-Enol-Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln der Enolgehalt in Eisessig etwa der gleiche sein sollte, wie in Methylalkohol.

Durch diese Unstimmigkeit scheint mir die von Michael vertretene Ansicht gestützt, daß es sich in der alkoholischen Lösung nicht oder nicht ausschließlich um einen Gleichgewichtszustand zwischen Enol- und Aldo-Form handelt. Ein weiteres Argument zugunsten dieser Ansicht kann man wohl auch darin sehen, daß der dem Formylphenylester in seiner Konstitution nahe stehende Diphenylacetessigester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, in seinen alkoholischen Gleichgewichtslösungen einen höheren Enolgehalt (in Äthylalkohol 31% Enol, in Methylalkohol ca. 20% Enol) zeigt als dieser, während nach Analogie das Gegenteil zu erwarten ist und in anderen Lösungsmitteln tatsächlich ein niedriger Enolgehalt (in Eisessig ca. 20% Enol, in Benzol 45% Enol) auftritt als beim Formylphenylester²⁾.

Auch vom *Oxalessigsäure-methylester* hat Michael³⁾ vor längerer Zeit eine von der bekannten Form (Schmp. 74—76°) im Schmelzpunkt abweichende Form (Schmp. 85—87°) beobachtet und als Isomeres des gewöhnlichen Oxalessigsäuremethylesters angesprochen. Einer Notiz von Hantzsch⁴⁾ zufolge ist es weder ihm noch Michael gelungen, diesen Ester von höherem Schmelzpunkt wieder zu erhalten. Nach meinen Beobachtungen scheint es sich auch hier um einen Fall von Schmelzpunktbeeinflussung durch alkalische Agenzien zu handeln. Reiner, nach Gaults Angaben⁵⁾ aus dem Kaliumsalz gewonnener und im Jenaer Kolben im Vakuum destillierter Oxalessigsäuremethylester schmilzt in Schmelzröhrchen aus Thüringer Glas bei etwa 77°, zeigt aber in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas den Schmp. 87—90°. Die gleichen Schmelzpunkte wurden auch bei einem nach Michaels Angaben durch Fällen des Natriumsalzes mit Schwefelsäure

¹⁾ B. 47, 826 [1914].

²⁾ Abweichend von den Angaben K. H. Meyers (B. 45, 2864 [1912]) ergab sich für die Gleichgewichtslösung des Formylphenylesterges in Benzol ein Enolgehalt von etwa 95%: 0.1000 g γ -Ester in 10 ccm Benzol (unter Zusatz einer Spur K_2CO_3 zur Beschleunigung der Umlagerung) gelöst, erforderten nach 10-tägigem Stehen bei 20° bei der Titration mit Brom 9.9 ccm n_{10} -Bromlösung statt ber. 10.4 ccm n_{10} -Bromlösung: Enolgehalt 95.2%.

³⁾ B. 39, 206 [1906]. ⁴⁾ B. 48, 1419 [1915]. ⁵⁾ C. r. 158, 711 [1914].

erhaltenen Ester beobachtet und blieben beim Umkrystallisieren des Esters aus reinem Petroläther unverändert. Erhitzen der hochschmelzenden Ester auf ca. 50° hatte entgegen Michaels Angaben keine Änderung des Schmelzpunktes zur Folge, dagegen bewirkte Beimengung von Spuren alkalischer Agenzien, z. B. Natriumacetat, eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 74° und darunter. Da es ferner gelang, den Schmelzpunkt niedrig schmelzender Ester durch Waschen mit oxalsäurehaltigem Äther auf etwa 85° zu heben, scheint mir Michaels Annahme, daß in den Oxalessigsäuremethylestern von verschiedenem Schmelzpunkt isomere Ester vorliegen, nicht haltbar.

Wie der Schmelzpunkt wird auch die Beständigkeit des Oxalessigsäuremethylesters durch alkalische Agenzien stark beeinflusst. Während nach Gault der Oxalessigsäuremethylester nicht unverändert haltbar ist¹⁾, erwies er sich in reiner, alkalifreier Form auch nach monatelangem Aufbewahren in Jenaer Glas unverändert und gab bei der Titration mit Alkali stimmende Werte:

0.2160 g Oxalessigsäuremethylester nach 4 Monate langem Aufbewahren brauchen in alkoholischer Lösung zur Neutralisation 11.5 ccm $\frac{N}{10}$ -Kalilauge (ber. 11.5 ccm $\frac{N}{10}$ -Kalilauge).

Bei der Titration mit Brom nach K. H. Meyer wurden bei den Oxalessigestern für die Enolgehalte der Gleichgewichtslösungen in Äthyl- und Methylalkohol Werte erhalten, die — wenn auch mit einiger Unsicherheit behaftet — mit den

¹⁾ Der als Umwandlungsprodukt auftretende *Oxalcitronensäurelacton-trimethylester* wurde durch Kondensation des Oxalessigsäuremethylesters mit Kaliumacetat nach Claisen und Hori (B. 24, 124 [1891]) und auch mit Triäthylamin nach Michael (A. 363, 49 [1908]) dargestellt und auf beiden Wegen in farblosen Krystallen vom Schmp. 108° erhalten, während Michael den Schmp. 63° angibt. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Äther, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Zeigt in alkoholischer Lösung intensiv rote Eisenchloridreaktion. Sein schwer lösliches, farbloses Bariumsalz schmilzt in Übereinstimmung mit Michaels Angaben bei etwa 225° unter Zersetzung.

Titration: 0.1049 g Sbst. brauchen in alkoholischer Lösung zur Neutralisation (Indicator Phenolphthalein) 3.65 ccm $\frac{N}{10}$ -Kalilauge (ber. f. $C_{11}H_{12}O_9$ 3.64 ccm).

Bei der Titration nach K. H. Meyers Brommethode wird Brom auch bei 10° nur langsam, aber in berechneter Menge aufgenommen: 0.1018 g Sbst. erfordern 7.1 ccm $\frac{N}{10}$ -Bromlösung ($C_{11}H_{12}O_9$ ber. f. Br_2 7.1 ccm).

Erwähnt sei, daß eine Beimischung von Oxalcitronensäurelacton-trimethylester den Schmelzpunkt des Oxalessigsäuremethylesters relativ wenig herabdrückt.

von Hantzsch¹⁾ nach der Absorptionsmethode gewonnenen im wesentlichen übereinstimmen. Während über diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung später berichtet werden soll, sei schon an dieser Stelle erwähnt, daß der Enolgehalt von Gleichgewichtslösungen der Oxalessigsäureester in Eisessig mit über 80 % Enol wesentlich höher liegt als der in Methylalkohol (mit ca. 7 % Enol). Gegenüber der von Hantzsch²⁾ gegebenen Deutung der bei den Oxalessigestern bestehenden Abweichungen von der K. H. Meyerschen Regel, der Proportionalität der Gleichgewichtskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln als Folge einer »Autoketisierung durch H-Ionen« scheint mir diese Beobachtung auf die Möglichkeit hinzudeuten, daß es sich bei den alkoholischen Gleichgewichtslösungen der Oxalessigestern nicht um ein reines Keto-Enol-Gleichgewicht handelt, sondern daß sich der Alkohol, vielleicht unter Bildung von Alkohol-Additionsprodukten, an der Reaktion beteiligt. Für diese Annahme spricht auch, daß Anhaltspunkte für die Existenz derartiger Additionsprodukte bei den Oxalessigestern z. B. mit Aminen³⁾ vorliegen, daß aber eine Autoketisierung durch H-Ionen bei anderen stark sauren Enolen, z. B. Acetyldibenzoylmethan⁴⁾, nicht beobachtet ist.

Hr. Dipl.-Ing. Kurt Lehmstedt hat mich bei diesen Versuchen mit Eifer und Geschick unterstützt.

¹⁾ B. 48, 1411 [1915]. ²⁾ B. 48, 1412 [1915].

³⁾ W. Wislicenus, A. 295, 239 [1897].

⁴⁾ K. H. Meyer, B. 45, 2862 [1912].