

**63. L. Rügheimer: Über die Beziehungen zwischen Keto- und Enolform für den Fall, daß die Enolisierung durch positive  $\beta$ -Influenz bewirkt wird.**

(Eingegangen am 3. Februar 1917.)

Meine kürzlich veröffentlichten Untersuchungen<sup>1)</sup> hatten zu dem Resultat geführt, daß die nach Möhlau<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester durch Zusammentritt je eines Moleküls beider Körper unter Austritt eines Moleküls Wasser erhaltbaren Isomeren, die er als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung unterschied, als Ketoform  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  bezw. Enolform  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  aufzufassen sind. Zum ersten Male lagen somit solche Isomere in einem Falle getrennt vor, in welchem die Enolisierung durch positive  $\beta$ -Influenz verursacht wird; es erschien die Möglichkeit geboten, die theoretisch wichtige Frage zu entscheiden: Lassen sich auch in diesem Falle Gleichgewichtszustände zwischen den beiden Formen nachweisen, ähnlich wie sie bei den 1.3-Diketonen anzunehmen sind? Meine in dieser Hinsicht ausgeführten Untersuchungen führen zu dem Schluß, daß jene Frage zu bejahen ist. Bevor ich mich indessen der Begründung zuwende, sollen einige andere, die beiden Isomeren charakterisierende Ergebnisse Erwähnung finden.

$\alpha$ -Verbindung. Nach Möhlau<sup>2)</sup> wird der Körper rein in Form kompakter Krystalle durch Eintropfenlassen von Benzylamin in eine auf  $-5^\circ$  abgekühlte ätherische Lösung von Acetessigester erhalten. Er schmilzt nach seinen Angaben bei  $79-80^\circ$  und verwandelt sich während des Schmelzens und Erhitzens bis zu  $10^\circ$  über den Schmelzpunkt in die isomere  $\beta$ -Verbindung.

Nach meinen Beobachtungen tritt diese Umwandlung beim Erhitzen des  $\alpha$ -Körpers zum Teil bereits bei niedrigerer Temperatur ein, wenn diese allmählich erhöht wird. Nur einige der ausgeführten Versuche sollen als Beleg gegeben werden. Als eine Probe im Capillarrohr in ein Bad gebracht wurde, dessen Temperatur rasch auf  $65^\circ$  und von da langsam weiter gesteigert wurde, war bereits bei  $70^\circ$  an den am Glas anliegenden Teilen Schmelzen bemerkbar, es schmolzen stetig größere Mengen, ein letzter kleiner Rest bei  $81^\circ$ . Beim Wiederholen der Bestimmung mit der wieder zum Erstarren gebrachten Probe war bereits bei  $68^\circ$  alles geschmolzen. Bei sehr langsamem Erhitzen des  $\alpha$ -Körpers in einem anderen Falle beobachtete man  $71^\circ$  als Beginn des Sinterns, und bei  $73.5^\circ$  war eine größere Menge geschmolzen.

<sup>1)</sup> Rügheimer, B. 49, 586 [1916].    <sup>2)</sup> Möhlau, B. 27, 3376 [1894].

<sup>3)</sup> a. a. O. S. 3378.

Hierauf ließ man die Temperatur zurückgehen. Nach 20 Minuten, als sie auf 67.5° gesunken, war vollständige Verflüssigung eingetreten. Nun wurde die Probe aus dem Bade genommen und nach dem Erkalten mit einer Spur des  $\alpha$ -Körpers geimpft. Es begann bald ein kleiner Teil auszukristallisieren, der offenbar bei der höheren Temperatur in der geschmolzenen  $\beta$ -Verbindung in Lösung gewesen war.— Brachte man dagegen eine Probe der für diese Versuche verwandten  $\alpha$ -Verbindung in ein auf 75° erhitztes Bad, dessen Temperatur langsam weiter stieg, so schmolz sie bei 88—91°, in einem anderen Falle bei 88—92°<sup>1)</sup>. Wegen der großen Abweichung dieses Befundes von der Angabe Möhlaus über den Schmelzpunkt erschien eine Bestätigung erwünscht, daß hier in der Tat die  $\alpha$ -Verbindung vorlag. Die Löslichkeit in sehr stark verdünnter Salzsäure und die Feststellung der Zusammensetzung beheben jeden Zweifel.

0.1446 g Subst.: 0.3782 g CO<sub>2</sub>, 0.1034 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 71.23, H 7.77.

Gef. » 71.33, » 7.95.

Was die Herkunft der für die obigen Versuche verwandten Substanz betrifft, so werde ich unten darauf zurückkommen. Diese stellte offenbar die  $\alpha$ -Verbindung in so gut wie reinem, d. h. von der  $\beta$ -Form freiem Zustande dar. Gleich rein kann man sie übrigens ziemlich leicht erhalten, wenn man zunächst die  $\beta$ -Verbindung durch fraktionierte Destillation rein darstellt und sie in den isomeren Körper übergehen läßt (s. unten), bei kleinkristallinischer Abscheidung genügt es, durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem Öl zu befreien und dann mit reinem Äther abzuwaschen.

Später gelang es mir, ein Mittel für die Reinigung kleiner Mengen durch Umkristallisieren zu finden. Eine Probe der in der eben dargelegten Weise erhaltenen Substanz wurde bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Äther gelöst und die Lösung bei niedriger Temperatur der langsamen Verdunstung überlassen und schließlich von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen. Man erhielt den Körper in großen Formen, langgestreckten Tafeln. In ein auf 75° erhitztes Bad gebracht, dessen

<sup>1)</sup> In Rücksicht auf die eigenartigen Beobachtungen, die Dieckmann kürzlich (B. 49, 2203 [1916]) über den Einfluß des Glases der Schmelzröhrchen auf den Schmelzpunkt von 1,3-Diketonen machte, habe ich nachträglich die Schmelztemperatur der  $\alpha$ -Verbindung in oben dargelegter Versuchsanstellung unter Einsenkung zweier Röhrchen je aus dem früher benutzten und aus Jenaer Glas in dasselbe Bad nochmals ermittelt. Bei Berücksichtigung des Umstandes, daß es sich um einen beim Erhitzen sich umwandelnden Körper handelt, daher geringe Unterschiede in der Art des Schmelzens wenig besagen, konnte in diesem Falle auf einen Einfluß der Glassorte nicht geschlossen werden.

Temperatur in der Minute um  $1^{\circ}$  weiter stieg, schmolzen die ersten kleinen Anteile bei  $88,5^{\circ}$  und bei  $94,5^{\circ}$  war alles verflüssigt. Diese Temperatur ist ein wenig höher als die im obigen Falle beobachtete. Jedenfalls ist diejenige des eigentlichen Schmelzpunktes der  $\alpha$ -Verbindung noch wesentlich höher.

Was die Frage der Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur betrifft, so konnte an dem Körper, nachdem er einen Monat lang gegen Staub geschützt gelegen hatte, eine Änderung nicht wahrgenommen werden. Dagegen muß ich annehmen, daß unter dem Einfluß katalytisch wirkender Substanzen eine solche eintreten kann.

Benutzt wurde hier das oben erwähnte Präparat, das unter den dort dargelegten Umständen bei  $88-91^{\circ}$ , bzw.  $92^{\circ}$  schmolz. Eine Probe war durch Zufall für einige Zeit in einen mit Schwefelsäure und Kalk beschickten, bereits anderweitig benutzten Exsiccator gestellt worden, um auf ihren Schmelzpunkt untersucht zu werden. Die Substanz war nunmehr unter den gleichen Umständen bei etwa  $79^{\circ}$  vollständig geschmolzen. Leider war es mir entfallen, welcher Körper sich vorher in dem Exsiccator befand. Auch eine Probe, welche längere Zeit unbedeckt gestanden hatte, schmolz nunmehr niedriger. Dabei sei an die früher beschriebene katalytische Wirkung von Eisenchlorid in Gegenwart von Alkohol auf den Körper erinnert.

**$\beta$ -Verbindung.** — Diese bildet sich nach Möhlau bei der Einwirkung von Benzylamin auf eine gekühlte ätherische Lösung von Acetessigester neben der  $\alpha$ -Form (s. oben) und entsteht aus dieser unter dem Einfluß erhöhter Temperatur. Er gibt außerdem ein Verfahren für eine bequemere Gewinnung, auf das ich unten zurückkommen werde.

Da, wie ich gefunden habe, der Körper unter niederem Druck unzersetzt destillierbar ist, so ergibt sich hier ein Vorgehen, die  $\beta$ -Verbindung nicht nur frei von Verunreinigungen, sondern auch frei — so weit dies möglich — von der  $\alpha$ -Form vorteilhaft darzustellen, bei dem es gleichgültig ist, in welchem Verhältnis die beiden Isomeren in dem ursprünglichen Produkt der Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester vorhanden sind. Man unterwirft dieses der fraktionierten Destillation unter Anwendung einer in die siedende Flüssigkeit tauchenden Capillare. Unter 20 mm Druck siedet der Körper bei  $189^{\circ}$ . Man erhält eine farblose Flüssigkeit, die aber beim Stehen einen geringen Stich ins Gelbliche annimmt. In Betreff des Schmelzpunktes der  $\beta$ -Verbindung sei auf das Folgende verwiesen.

**Die genetischen Beziehungen der Isomeren.** — Über die Umwandlung des  $\beta$ -Körpers in die  $\alpha$ -Form äußert sich Möhlau: »Bei Lichtabschluß bleibt er gänzlich unverändert. Unter dem Einfluß des Lichtes wandelt er sich allmählich in den höher schmelzenden  $\alpha$ -Ester um«. Die Angabe, daß diese Umwandlung nur unter der

Einwirkung des Lichtes, nicht im Dunkeln stattfindende, ließ für die Beziehungen zwischen den fraglichen Isomeren wesentlich andere Verhältnisse vermuten, als sie für die 1.3-Diketone nachgewiesen sind. Mit der Zeit ließen indessen meine Erfahrungen immer mehr Zweifel in Betreff der Richtigkeit der Ansicht Möhlaus aufkommen.

So hatte ich behufs Darstellung des  $\beta$ -Körpers nach seiner Vorschrift<sup>1)</sup> Benzylamin und Acetessigester unverdünnt und ohne Kühlung auf einander einwirken lassen und war auch bei der Weiterverarbeitung des Produktes genau seinen Angaben gefolgt. Der Körper war dann im Dunkeln längere Zeit aufbewahrt worden. Als hierauf die Masse mit viel trockenem Äther behandelt wurde, hinterblieb ein Rückstand, der sich als die  $\alpha$ -Verbindung in recht reinem Zustande erwies. Es ist dies die Substanz, welche für die oben an erster Stelle erwähnten Versuche über die Schmelzerseheinungen benutzt wurde. Nach vollständiger Entfernung des Äthers aus der erhaltenen Lösung wurde der Rückstand zur Umwandlung noch vorhandener Anteile der  $\alpha$ -Verbindung eine Stunde in kochendem Wasserbade erhitzt und dann sofort durch Einstellen in den Eisschrank ins Dunkle gebracht. Jetzt floß das Produkt zwar beim Erhitzen einer Probe im Capillarrohr den Angaben Möhlaus entsprechend bei 21—21.5° zusammen, jedoch war die Schmelze dickflüssig, nicht klar und mit der Lupe ließen sich krystallinische Teilchen wahrnehmen, die auch bei 24° noch nicht verschwanden. Dies schien nur erklärbar, wenn eine teilweise Rückverwandlung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Form auch bei Lichtabschluß stattgefunden hatte.

Von anderen solchen Erfahrungen sollen hier nur noch diejenigen erwähnt werden, die ich bei Versuchen machte, den Schmelzpunkt der  $\beta$ -Verbindung in der üblichen Art festzustellen. Hierzu wurden Fraktionen benutzt, die durch partielles Lösen oder Krystallisieren der Substanz der letzterwähnten Darstellung mit Hilfe von Petroläther erhalten waren, sowie Teile einer Neudarstellung. In allen Fällen wurde im Wasserbade oder auf etwas höhere Temperatur erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit in einem mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator in den Eisschrank ins Dunkle gebracht. Die Erwärmung geschah bei den nun folgenden Schmelzpunktsbestimmungen sehr langsam und vorsichtig. Es sollen nur die Temperaturen der exakt zu beobachtenden vollständigen Verflüssigung gegeben werden. Es wurden festgestellt 23°, 23½°, 24°, 24¼°, aber in anderen Fällen blieb eine kleine Menge auch bei wesentlich höherer Temperatur noch ungeschmolzen. Auch diese Tatsachen wiesen auf eine eingetretene Rückverwandlung der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Verbindung hin.

Es konnte denn auch durch zwei Versuche entscheidend nachgewiesen werden, daß die Einwirkung des Lichtes für den Übergang des  $\beta$ -Körpers in die  $\alpha$ -Form nicht notwendig ist.

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 3379.

Das Produkt einer Darstellung nach jenem Verfahren wurde 1 Stunde auf 119—123° erhitzt, ein Teil wurde in der gedachten Art für die Schmelzpunktsbestimmung vorbereitet, der andere sofort ins Dunkle gebracht. Jener ergab als Temperatur der vollständigen Verflüssigung 24 $\frac{1}{4}$ °. Der 4 Wochen bei Lichtabschluß verbliebene Anteil erwies sich beim Pulvern etwas klebrig. Er schmolz bei 50—67°.

Als später in der fraktionierten Destillation unter niederem Druck ein Verfahren für die Reindarstellung der  $\beta$ -Verbindung gefunden war, wurde noch ein zweiter Versuch angestellt.

Das Destillat wurde in zwei lichtundurchlässigen Vorlagen aufgefangen und auch das Abflußrohr des Destillierkolbens genügend gegen Licht geschützt. Nur ein exakt bei 189° unter 20 mm Druck übergehender Anteil wurde benutzt. Die eine der beiden Portionen wurde unter sorgfältigstem Schutz gegen Licht 4 $\frac{1}{2}$  Tage aufbewahrt. Die Zimmertemperatur — die Versuche wurden im Laufe des letzten Sommersemesters ausgeführt — schwankte während dieser Zeit am Tage zwischen 20° und 23°, so daß der Verbleib der  $\beta$ -Verbindung im flüssigen Zustande anzunehmen ist. Bei Beendigung des Versuchs fand sich der bei weitem größte Teil der Substanz in krystallinischer Form vor; er konnte leicht als  $\alpha$ -Verbindung identifiziert werden.

Die zweite Portion des Destillats wurde benutzt, um möglichst rasch nach der Destillation — und auch hier unter möglicher Vermeidung des Sonnenlichts — den Versuch einer Bestimmung des Schmelzpunktes der  $\beta$ -Verbindung zu wiederholen. Mit Hilfe einer capillar ausgezogenen Pipette wurde der Körper in das Schmelzröhrchen gebracht. Die eingeführte Substanz bildete eine vollständig klare Flüssigkeit. Die Beobachtung an dem mit Eis zum Erstarren gebrachten Körper ergab Folgendes: Bei 19° begann das Schmelzen, bei 21° war alles geschmolzen, bis auf eine Suspension, die bei 22° größtenteils verschwunden war; aber selbst bei 25° war noch eine geringe wolkige Trübung vorhanden.

Man ersieht aus diesem Versuch, wie rasch unter Umständen der Fortschritt der Bildung des  $\alpha$ -Körpers bemerkbar wird. Dabei mögen Spuren katalytisch wirkender Körper von Einfluß sein. Aber bei einem Schluß aus den Bestimmungen der Schmelztemperatur wird man auch zu berücksichtigen haben, daß vermutlich mit Eintritt der festen Form eine Verlangsamung der Umwandlung statthat und dieser in den verschiedenen Fällen verschieden rasch erfolgt sein kann. Durch solche Überlegungen suche ich mir auch den Irrtum Möhlaus erklärlich zu machen. Es scheint ja, als ob das Sonnenlicht auf die Umwandlung fördernd einwirkt, indessen bin ich nicht in der Lage, mich in dieser Hinsicht mit Bestimmtheit zu äußern.

Ein Blick auf die Gesamtheit der im Vorstehenden dargelegten Ergebnisse mußte mich nunmehr zu dem Schlusse führen: Zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung, der Keto- und Enolform des  $\beta$ -Benzylimino-buttersäureesters existiert im flüssigen Zu-

stande ein Gleichwicht. Die relativen Mengenverhältnisse der beiden Isomeren bei diesem Gleichgewicht ändern sich mit Erhöhung der Temperatur rasch zugunsten der  $\beta$ -Verbindung. Wenn umgekehrt beim Sinken der Temperatur diese Änderung in entgegengesetzter Richtung verläuft, so ist schließlich die Löslichkeit der  $\alpha$ -Verbindung nicht mehr ausreichend, sie scheidet sich aus der flüssigen Masse fest ab, und infolgedessen tritt eine sehr weitgehende Umwandlung in diesem Sinne ein.

Waren diese Schlüsse richtig, so mußten in dem Falle, daß in einer Probe beide Isomeren vorhanden waren, bei geeigneten mittleren Temperaturen zwei Phasen, die flüssige und die feste, auf die Dauer erhalten bleiben. Das ließ sich in der Tat erweisen. In einem 2 mm weiten Glasrohr wurde eine kleine Menge der  $\alpha$ -Verbindung bei steigender Temperatur erhitzt, bis ein Teil in die  $\beta$ -Form übergegangen war. Bei darauf folgendem 1 Stunde 40 Minuten langem Verweilen in einem Bade, dessen Temperatur um mehrere Grade um  $53^{\circ}$  schwankte, verblieben beide Phasen dauernd.

Schließlich möchte ich nicht unterlassen, auf zwei Stellen meiner letzten Abhandlung zurückzukommen, welche der Richtigstellung bedürfen. Die auf S. 589, Z. 15 u. ff. ausgesprochene, sich auf das leichte Wiedererstarren der geschmolzenen  $\beta$ -Verbindung bei der Aufbewahrung im Dunkeln stützende Vermutung, daß ein Übergang in die Ketoform nicht stattfindet, ist durch meine Untersuchungen widerlegt. Ferner ist durch den Nachweis, daß für den Übergang der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Verbindung die Anwesenheit des Lichts nicht Vorbedingung ist, der S. 591, Z. 3 u. ff. ausgesprochenen Ansicht über die energetischen Beziehungen der beiden Isomeren die Stütze entzogen.

Für die den untersuchten Verbindungen analog entstehenden Derivate der eigentlichen 1.3-Diketone, von denen allein die des Acetylacetons bis jetzt in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, fehlt zurzeit noch jeder Anhalt, daß neben der Enol- auch die Ketoform auftreten kann. Bei Fortsetzung dieser Arbeit soll zunächst dieser Frage die Aufmerksamkeit zugewandt werden.

Kiel, Chemisches Institut der Universität.