

**28. L. Knorr<sup>†</sup> und H. P. Kaufmann<sup>1)</sup>: Lösungsgleichgewichte der desmotropisomeren Diacetbernsteinsäure-ester und ihre colorimetrische Bestimmung.**

[Mitteilung aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1921.)

Im Mittelpunkt der Arbeiten Knorrs über das Tautomerie-Problem steht die Erforschung der desmotropisomeren Diacetbernsteinsäure-ester, die für diese Zwecke ein ausgezeichnetes Untersuchungsmaterial darstellen. Hier ließ sich mit zum ersten Male das Auftreten von Gleichgewichten der in wechselseitiger Umlagerung begriffenen Formen im Schmelzfluß und in Lösungen nachweisen und genauer untersuchen. Bietet auch der Diacetbernsteinsäureester infolge der mannigfaltigen Isomerie-Verhältnisse der Bearbeitung ungewöhnliche Schwierigkeiten, so sind doch durch sein großes Molekül physikalische Eigenschaften bedingt, die einer Erforschung des Gleichgewichts seiner Isomeren viel günstigere Bedingungen bieten, als es beim Acetessigester der Fall ist. Die gewonnenen Erfahrungen schufen die Grundlage zur Lösung der Acetessigester-Frage und führten zu theoretischen Deutungen tautomerer Erscheinungen, die in der Folgezeit zu allgemeiner Anerkennung gelangten.

Nachdem im Jahre 1874 Rügheimer<sup>2)</sup> den Diacetbernsteinsäure-ester entdeckt hatte, wurden erst 1896 von Knorr<sup>3)</sup> desmotropisomere Formen festgestellt, von denen bereits fünf kurz darauf<sup>4)</sup> beschrieben werden konnten. Insgesamt sind 13 Isomere denkbar: 4 stereoisomere Diketo-Formen, welche durch die Anwesenheit der 2 asymmetrischen C-Atome im Molekül bedingt sind, 3 *cis-trans*-isomere Dienole und 2 *cis-trans*-isomere Keto-Enol-Formen, die je ein asymmetrisches C-Atom enthalten und daher in je 3 Formen -- als rechts-, links- und racemische

---

<sup>1)</sup> L. Knorr hat ein umfangreiches wissenschaftliches Material hinterlassen, dessen beabsichtigte Veröffentlichung in umfassender Darstellung in Liebigs Annalen durch seinen plötzlichen Tod verhindert wurde. Gern folge ich der Aufforderung, die Zusammenstellung der unveröffentlichten Forschungsergebnisse meines hochgeschätzten Lehrers, unter dessen Leitung ich 12 Jahre tätig sein durfte, zu übernehmen. Ich habe an dieser Stelle nur einige von uns gemeinsam ausgeführte Untersuchungen über den Diacetbernsteinsäure-ester im voraus gebracht, da von anderer Seite eine Bearbeitung der gleichen Materie in Aussicht gestellt wurde. Die Arbeiten werden von mir gemeinsam mit einigen Mitarbeitern fortgesetzt.

H. P. Kaufmann.

<sup>2)</sup> B. 7, 892 [1874].

<sup>3)</sup> A. 293, 70 [1896].

<sup>4)</sup> A. 306, 332 [1899].

Form — auftreten können. Die bereits früher<sup>1)</sup> versuchte Gewinnung der optisch-aktiven Komponenten durch Spaltung der racemischen Form erscheint infolge der großen Umwandlungsfähigkeit der Isomeren außerordentlich schwierig.

Eingehendere Untersuchungen Knorrs ließen erkennen, daß die früher als  $\gamma$ -Ester (Schmp. 68—70°) bezeichnete isomere Form keine einheitliche Substanz ist, sondern sich in die Isomeren vom Schmp. 30° und 89° zerlegen läßt. Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse sind folgende Demotropisomere nachgewiesen (Knorr)<sup>2)</sup>:

1. Diketo-Form:  $\beta$ -Ester, Schmp. 89°,
2. Diketo-Form:  $\gamma$ -Ester, Schmp. 30°,
3. Dienol-Form:  $\alpha$ -Ester, Schmp. 45°,
4. Keto-Enolform:  $\alpha_1$   $\beta$ -Ester, flüssig,
5. Keto-Enol-Form:  $\alpha_2$   $\beta$ -Ester, Schmp. 20°.

Sie seien ganz kurz geschildert, eine eingehende Beschreibung der bisher nicht veröffentlichten Ergebnisse wird an anderer Stelle folgen.

1. Die Diketo-Form vom Schmp. 89°, kurz  $\beta$ -Ester genannt, ist die von Rügheimer durch Einwirkung von Jod auf Natriumacetessigester gewonnene, gut krystallisierte, allgemein bekannte Verbindung, die sich infolge der  $\gamma$ -Stellung der Carbonyle zu Synthesen heterocyclischer Verbindungen hervorragend eignet, und die Knorr durch wasser-entziehende Mittel in ein Furfuran-Derivat<sup>3)</sup> (Carbo-pyrotitarsäure-ester), durch Ammoniak in ein Pyrrol-Derivat<sup>4)</sup> (Dimethyl-pyrrol-dicarbon-säure-ester) übergeführt hat. Infolge der beim Schmelzen unter allmählichem Erweichen vorausgehenden geringen Enolisierung ist der Schmelzpunkt unscharf. Reiner  $\beta$ -Ester gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

2. Die Diketo-Form vom Schmp. 30°, jetzt  $\gamma$ -Ester (früher  $\alpha_3$ -Ester) genannt, von Knorr sowohl durch Schmelzen des  $\beta$ -Esters als auch durch Erhitzen desselben in ätherischer Lösung dargestellt<sup>5)</sup>, krystallisiert aus der gesättigten Ligroin-Lösung in derben Prismen vom Schmp. 30—31°. Sie löst sich kaum in Wasser, leicht aber in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei Zimmertemperatur unbegrenzt haltbar, wandelt sie sich im Schmelzfluß und in Lösungen leicht in die anderen Formen um, so z. B. beim Schütteln mit warmer Sodalösung in wenigen Sekunden teilweise in den  $\beta$ -Ester. Auf Grund dieser Reaktion wurde der  $\gamma$ -Ester Anfangs als Enolform angesprochen.

3. Die Enol-Form vom Schmp. 45°, jetzt  $\alpha$ -Ester (früher  $\alpha_4$ -Ester) genannt, wurde zuerst beobachtet, als ein der Winterkälte ausgesetztes Keto-Enol-Präparat Krystalle vom ungefähren Schmp. 40° aus-

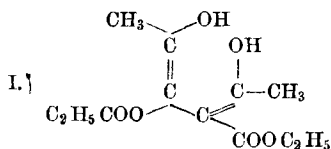
<sup>1)</sup> Knorr und Haber, B. 27, 1151 [1894].

<sup>2)</sup> Siehe auch Scheiber, A. 405, 310 [1914].

<sup>3)</sup> B. 22, 159 [1889] u. B. 27, 1157 [1894].

<sup>4)</sup> B. 18, 299 [1885]. <sup>5)</sup> A. 306, 375 [1899].

schied. Sie wurde von Knorr und Smyth<sup>1)</sup> aus dem Dinatriumsalz des Diacelbernsäure-esters, das schon Just<sup>2)</sup> in Händen hatte, durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure und Ausäthern des Reaktionsgemisches neben einem öligen Isomeren gewonnen. Knorr und Hager<sup>3)</sup> vermieden durch geeignete Arbeitsweise die Bildung des letzteren, die auf einer sekundären Reaktion beruht, und stellten das Dienol in einer Ausbeute von 96 % in Form großer, durchsichtiger Krystalle von guter Haltbarkeit her. Es ist in organischen Solvenzien spielend löslich, relativ schwer nur in Hexan. Die Lösungen zeigen intensiv amethystfarbene Eisenchlorid-Reaktionen. Die durch Knorr und Hörlein<sup>4)</sup> sowie Knorr und Smyth<sup>5)</sup> unter Verwendung anderer Enol-Formen des Diacelbernsäure-esters mit chemischen Reaktionen erzielten Derivate ließen sich auch mit dem Dienol vom Schmp. 45° herstellen. Aus der leichten Überführung in Pyrrol- und Furfuran-Verbindungen und der Fähigkeit zur Lactonbildung schlossen Knorr und Hager auf die Konfiguration:



Die weiter unten beschriebenen colorimetrischen Versuche stellten den Charakter eines Dienols sicher.

4. Die flüssige Keto-Enol-Form.  $\alpha_1\beta$ -Ester (früher  $\alpha_1$ -Ester) genannt, wurde von Knorr<sup>6)</sup> als in Kältemischung nicht erstarrendes Öl aus dem Schmelz- und Lösungsgleichgewicht isoliert. Mit kleinen Mengen Ligroin, in denen es schwerer löslich ist, läßt es sich von den anhaftenden Isomeren reinigen. In der Kälte langsam, in der Wärme und bei Gegenwart von Katalysatoren rasch, wandelt es sich in den  $\beta$ -Ester um. Eine Natriumverbindung ließ sich bisher nicht gewinnen, während mit Eisenchlorid eine braune Färbung eintritt. Die Einheitlichkeit dieses Isomeren steht nicht fest.

5. Die Keto-Enol-Form vom Schmp. 20°,  $\alpha_2\beta$ -Ester (früher  $\alpha_2$ ) genannt, hat Knorr zuerst aus dem Enol-Gemisch, das beim Abdunsten von ätherischen Lösungen des  $\beta$ -Esters zurückblieb, gewonnen und seine Eigenschaften beschrieben<sup>7)</sup>. Knorr und Hager<sup>8)</sup> stellten ein Mononatriumsalz des Diacelbernsäure-esters her, aus dem der  $\alpha_2\beta$ -Ester mit Säuren abgeschieden werden konnte. Knorr und Aitken<sup>9)</sup> beschrieben eine bequemere Herstellung und die Reinigung des Präparates. Es erstarrt bei Abkühlung in Brunnenwasser und zeigte erst, nachdem es sich fünf Monate im Eisschrank unverändert aufbe-

<sup>1)</sup> Diss. Smyth, Jena 1901.

<sup>2)</sup> B. 18, 2636 [1883].

<sup>3)</sup> Diss. Hager, Jena 1910.

<sup>4)</sup> Diss. Hörlein, Jena 1905.

<sup>5)</sup> Diss. Smyth, Jena 1901.

<sup>6)</sup> A. 306, 370 [1898].

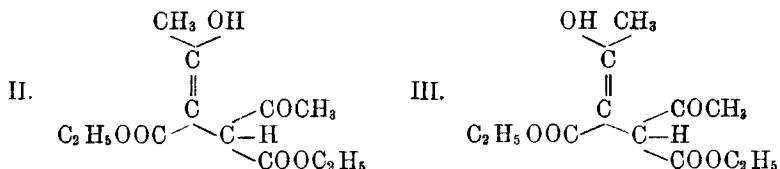
<sup>7)</sup> A. 306, 373 [1898].

<sup>8)</sup> Diss. Hager, Jena 1910.

<sup>9)</sup> Diss. Aitken, Jena 1911.

wahren ließ, eine geringe Ketisierung. Es ist außerordentlich empfindlich gegenüber katalytischen Einflüssen.

Die Konfiguration der beiden Halb-Enole läßt sich auf Grund ihres verschiedenen sauren Charakters — der  $\alpha_1\beta$ -Ester gibt kein Natriumsalz, was bei dem  $\alpha_2\beta$ -Ester der Fall ist — nach Knorr und Hager wie folgt annehmen:



Bei dem Dienol vom Schmp. 45° erklärt sich der saure Charakter der Hydroxylgruppen daraus, daß sich die O-haltigen Gruppen räumlich am nächsten stehen. Demgemäß muß Konfiguration II auch saurer sein als III, da bei ihr Hydroxyl- und Carbonylgruppen räumlich näher stehen. Der ein Mononatriumsalz bildende Ester vom Schmp. 20° entspricht also voraussichtlich der Konfiguration II, der ölige Ester der Konfiguration III.

Die bei Zimmertemperatur festen Isomeren sind, wenn völlig rein, unverändert haltbar. Dagegen erweisen sie sich als im Schmelzfluß und in Lösung unbeständig und wandeln sich in allelotrope Gemische um, die zu einem identischen Gleichgewicht führen. Ist die Möglichkeit der Abscheidung eines Isomeren aus diesem gegeben, so wird früher oder später die völlige Umwandlung in die betreffende Form eintreten. Das gilt in erster Linie für den schwer löslichen  $\beta$ -Ester, der daher am häufigsten auftritt und am längsten bekannt ist. Bei Gegenwart von Katalysatoren ist die Geschwindigkeit dieser das Gleichgewicht störenden Reaktionen oft so groß, daß eine plötzliche Ketisierung; bei Gleichgewichten im Schmelzfluß unter Erstarren, eintritt<sup>1)</sup>.

Die Trennung der im Gleichgewicht vorliegenden Isomeren gelang Knorr<sup>2)</sup> zunächst auf mechanischem Wege, ermöglicht durch die in der Kälte langsam verlaufenden Umwandlungen. Eine zweite Methode, die sich auf der Schwerlöslichkeit des  $\beta$ -Esters aufbaut, haben Knorr und Fisher<sup>3)</sup> ausgearbeitet. Die von Claisen<sup>4)</sup> angegebene, auf der Salzbildung der Enole beruhende Soda-Methode, leistete Knorr und Zahn<sup>5)</sup> zwar bei den Desmotropisomeren des Acetyl-dibenzoyl-methans gute Dienste (Fehlergrenze höch-

1) A. 306, 371 [1899].      2) A. 306, 369 [1899].

3) Diss. Fisher, Jena 1906.      4) A. 291, 82, 83 [1896].

5) Diss. Zahn, Jena 1910.

stens  $\pm 2\%$ ), ist aber bei den Diacethbernsteinsäure-estern nicht anzuwenden. Das Gleiche gilt für das Ammoniak-Verfahren von Hantzsch<sup>1)</sup>. J. Scheiber<sup>2)</sup> wandte seine Ozonspaltungsmethode auch bei den Diacethbernsteinsäure-estern an und versuchte die Bromtitration nach K. H. Meyer. Inwieweit die Kupferacetat-Methode von Hieber<sup>3)</sup>, die eine quantitative Abscheidung der Enole in Form der zu diesem Zweck schon früher benutzten Kupfersalze unter Anwendung einer besonderen Arbeitsweise erstrebt, für vorliegende Zwecke brauchbar ist, bedarf einer näheren Untersuchung<sup>4)</sup>.

Die relativ langsame Umlagerung der Isomeren bei Zimmer-temperatur legte den Gedanken der Anwendung der colorimetrischen Methode unter Benutzung der stark gefärbten Enol-Eisensalze nahe. Diese von Wislicenus<sup>5)</sup> begründete und seither oft benutzte Methodik hat in vielen Fällen den Vorteil raschster Arbeitsweise bei genügender Genauigkeit. Sie scheidet aus bei zu rascher Umlagerung neigenden Isomeren, deren Umlagerungsgeschwindigkeit durch das zugesetzte Eisenchlorid und den freiwerdenden Chlorwasserstoff noch gesteigert wird, worauf K. H. Meyer<sup>6)</sup> mit Recht hinweist. Knorr und Rothe<sup>7)</sup> versuchten trotzdem die colorimetrische Methode beim Acetessig-ester anzuwenden, indem sie bei sehr tiefer Temperatur arbeiteten, doch waren infolge zahlreicher Fehlerquellen befriedigende Ergebnisse noch nicht zu erzielen.

Beim Diacethbernsteinsäure-ester führt die colorimetrische Bestimmung der Färbung der Eisensalze der Enole zu Ergebnissen von genügender Genauigkeit. Zum quantitativen Nachweis der Enolisierung und der Beobachtung der Geschwindigkeit des Fortschreitens derselben in verschiedenen Lösungsmitteln hat Knorr<sup>8)</sup> bei den Diacethbernsteinsäure-estern die Eisenchlorid-Reaktion zuerst angewandt. Darauf fußend, erweiterten Michael und Hibbert<sup>9)</sup> die Versuche unter Heranziehung weiterer Lösungsmittel, ohne jedoch quantitative Messungen auszuführen. Wir benutzen im wesentlichen die von Knorr und Schubert<sup>10)</sup> angegebene Arbeitsweise. Um einen Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeit der Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln zu ermög-

1) B. 35, 232 [1902].    2) A. 405, 810 [1914].    3) B. 54, 903 [1921].

4) Siehe die inzwischen erschienene Arbeit von W. Dieckmann (B. 54, 2251 [1921]).

5) A. 291, 177 [1896].

6) B. 44, 2725 [1911].

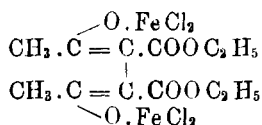
7) Diss. Rothe, Jena 1912

8) A. 303, 357 [1899].

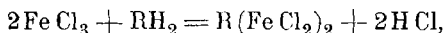
9) B. 41, 1086 [1908].

10) B. 41, 2772 [1911].

lichen, wurden alle Versuche bei 30° ausgeführt, unter Verwendung von  $n_{10}$ -Lösungen, aus denen zum colorimetrischen Vergleich eine kleine Menge herauspipettiert und mit Alkohol und der nötigen Menge  $n_{10}$ -alkoholischer Eisenchlorid-Lösung auf 50 bzw. 100 ccm aufgefüllt wurde. Die erhaltenen Lösungen gelangten zum Vergleich mit Testlösungen bekannten Enol-Gehaltes von ähnlicher Intensität. Zunächst benutzten wir als Testsubstanz die Eisensalze des Diacethbernsteinsäure-esters, deren Darstellung somit wünschenswert erschien. Das chlorfreie Eisensalz ist rotbraun gefärbt, entspricht jedoch infolge Einwirkung geringer, in dem zur Herstellung benutzten Eisenchlorid enthaltenen Mengen Wassers nicht der erwarteten Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{R}_3$ , sondern scheint basischer Natur zu sein. Das für die colorimetrische Bestimmung bedeutsamere Chloreisen-Salz, mit überschüssigem Eisenchlorid in ätherischer Lösung als tiefviolette, zersetzliches Pulver hergestellt, hat unter Zugrundelegung der Analysenergebnisse die mutmaßliche Konstitution:



Dieses Eisensalz wurde zunächst mit reinen Enolen, die mit Eisenchlorid-Lösung bis zur größten Farbintensität versetzt wurden, in alkoholischer Lösung verglichen. Da nach der Gleichung:



die durch die Menge der verbrauchten Eisenchlorid-Lösung bestätigt wurde, Salzsäure frei wird, so muß zu der Lösung des Chloreisen-Salzes die entsprechende Menge alkoholischer Salzsäure hinzugesetzt werden. Der Versuch gab unter Verwendung des Dienols bei gleichen Schichthöhen gleiche Farbintensitäten, bei dem Halbenol vom Schmp. 20° ein Verhältnis der Schichthöhe zu der der Testlösung wie 2:1. Zur Untersuchung der Umlagerungsgeschwindigkeit oder des Enol-Gehaltes der Gleichgewichte könnte also sowohl Chloreisen-Salz (mit Salzsäure versetzt) als auch Enol (mit Eisenchlorid versetzt) angewandt werden. Da jedoch die Lösungen ihre Färbung nur begrenzte Zeit unverändert beibehalten, so ist es zur Vermeidung des häufigen Abwiegens einfacher, eine in größerer Menge vorrätig gehaltene alkoholische Gleichgewichtslösung von bekanntem Enol-Gehalt als Testlösung zu benutzen. Die durch Herauspipettieren der benötigten Menge, Versetzen mit  $n_{10}$ -alkoholischem Eisenchlorid und Auffüllen mit Alkohol bereitete Ver-

gleichslösung wurde für jede Ablesung erneuert. Um in den zu untersuchenden Lösungen einen Überschuß an Eisenchlorid zu vermeiden, wurde in einem Vorversuch die zur größten Farbintensität nötige Menge festgestellt, die dann bei dem endgültigen colorimetrischen Vergleich auf einmal zugesetzt wurde. Da bei Verwendung anderer Lösungsmittel eine Beeinflussung der Farbe möglich ist — in schwach dissozzierenden Lösungsmitteln, z. B. Äther und Benzol, ist das Chloreisen-Salz wenig oder garnicht löslich —, so wurde die benötigte Anzahl ccm der fraglichen Lösung mit Eisenchlorid und Äthylalkohol auf 50 bezw. 100 ccm aufgefüllt, umgekehrt aber der äthylalkoholischen Testlösung dieselbe Menge des betreffenden Lösungsmittels zugesetzt.

In dieser Weise wurden, ausgehend vom  $\beta$ -Ester, die Geschwindigkeit der Umlagerung in verschiedenen Lösungsmitteln und der Enol-Gehalt im Gleichgewicht ermittelt. Wir fassen die Ergebnisse kurz zusammen:

Einfluß der Dissoziationskraft des Lösungsmittels: Die bereits früher ausgesprochene Ansicht, daß die Umlagerungsgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten von größerer dissozzierender Kraft den größeren Wert besitzen, konnte für die benutzten Lösungsmittel bestätigt werden. Durch Zusammenstellung der in diesen gefundenen Umlagerungsgeschwindigkeiten ergibt sich folgende Tabelle:

Enolisierung des  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-esters bei 30°.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub> für Tage
Methylalkohol . . . .	32.5	4.964
Äthylalkohol . . . .	25.0	4.656
Aceton . . . . .	20.7	0.119
Chloroform . . . . .	4.93	0.057

In Hexan, Äther und Benzol erfolgt die Enolisierung bei 30° so außerordentlich langsam, daß auf die Bestimmung der Konstanten verzichtet werden mußte.

Eine zahlenmäßige Beziehung zwischen den Dielektrizitätskonstanten und der Umlagerungsgeschwindigkeit läßt sich vorläufig nicht erkennen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Versuche sollen auf andere Lösungsmittel ausgedehnt werden, worauf ich zu der Ansicht von A. Michael und H. Hibbert (B. 41, 1090 [1908]), daß das Dissoziationsvermögen eines organischen Lösungsmittels mit der Isomerisierungsgeschwindigkeit in keiner einfachen Beziehung steht, für den Fall des Diacetbernsteinsäure-esters Stellung nehmen werde.

Der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Umlagerung und auf die Mengenverhältnisse im Gleichgewicht wurde mit Hilfe der colorimetrischen Methode in vielen Fällen untersucht. Besonders Temperaturen von  $30^{\circ}$  und die Siedetemperaturen wurden miteinander verglichen. Es ergab sich, daß für diese Fälle mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit der Umlagerung wächst, die Mengenverhältnisse im Gleichgewicht sich jedoch nicht wesentlich ändern. Die Gleichgewichte, bei Siedetemperatur erreicht, zeigten den gleichen Enol-Gehalt wie die bei  $30^{\circ}$  erreichten, sodaß als Vergleichslösung eine durch genügend langes Kochen hergestellte Gleichgewichtslösung Verwendung finden konnte.

Was den Einfluß der Konzentration betrifft, so ließ sich aus einem Versuch folgern, daß bei nicht allzu verschiedenen konzentrierten Lösungen die Konzentration weder die Umlagerungsgeschwindigkeiten noch die Mengen im Gleichgewicht wesentlich beeinflusst. Es wurden  $n_{/5}$ -,  $n_{/10}$ - und  $n_{/20}$ -Lösungen von  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-ester im Thermostaten bei  $30^{\circ}$  zum Gleichgewicht gebracht und nach gleichen Zeiten auf ihren Enol-Gehalt geprüft. Das Ergebnis ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

$n_{/5}$ -,  $n_{/10}$ - und  $n_{/20}$ -Lösungen des  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-esters in Methylalkohol bei  $30^{\circ}$ .

Zeit	$n_{/5}$ -Lösung	$n_{/10}$ -Lösung	$n_{/20}$ -Lösung
2 Stdn. 20 Min . . .	4 % Enol	4.2 % Enol	4.8 % Enol
4 » . . . . .	5.5 » »	5.8 » »	6.1 » »
8 » . . . . .	7.7 » »	8 » »	8 » »
14 » . . . . .	10.0 » »	10 » »	10.0 » »

Die Prozentzahlen für Enol in der Tabelle geben an, wieviel Prozente der im Diacetbernsteinsäure-ester vorhandenen Ketongruppen in Enolgruppen umgelagert sind.

In bezug auf die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Gleichgewichtes von dem Dissoziationsgrad des Lösungsmittels konnte ein klares Bild noch nicht gewonnen werden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Michael und Hibbert (B. 41, 1037 u. 1039 [1908]) schließen aus der Menge des aus dem Gleichgewicht nach Ausziehen mit Ligroin zurückbleibenden  $\beta$ -Esters auf den Enolgehalt als Differenz. Nun tritt aber im Gleichgewicht das von Knorr jetzt als Dike'o-Form aufgefaßte Isomere vom Schmp.  $30^{\circ}$  auf, das sich auch in Ligroin löst. In einigen Fällen kommen Michael und Hibbert zu identischen Gleichgewichten, wenn sie vom Enol-Gemisch und dem  $\beta$ -Ester ausgehen, in anderen nicht. Da aber sämtliche Isomere das gleiche Endgleichgewicht ergeben müssen, so können nur Ungenauigkeiten der Methode vorliegen.



Wislicenus<sup>1)</sup> stellte bei der Untersuchung des Formyl-phenyl-essigesters fest, daß die größere dissoziierende Kraft die  $\beta$ -Form zu begünstigen scheint, während z. B. in Benzol oder Chloroform die  $\alpha$ -Form allein festzustellen war. Bei den untersuchten Gleichgewichten des Diacetbernsteinsäure-esters zeigte dasjenige in Chloroform nahezu den gleichen Enol-Gehalt wie die Lösungsgleichgewichte in Alkoholen, der Methylalkohol allerdings weniger als die höheren Alkohole. Das Gleichgewicht in Chloroform soll noch eingehender studiert werden. In Hexan und Äther liegen die Verhältnisse ähnlich den von Wislicenus bei oben genanntem Desmotropiefall gefundenen. Ob eine allgemeine gültige Beziehung zwischen Keto- bzw. Enol-Form und dissoziierender Kraft des Lösungsmittels besteht, möchten wir vorläufig dahingestellt sein lassen, zumal wir bei den Isomeren des 2-Acetyl-angelicalactons völlig andere Verhältnisse fanden als bei dem Diacetbernsteinsäure-ester.

Die Untersuchung des Hexan- und Äther-Gleichgewichts führte zu einem wichtigen Ergebnis: Die colorimetrische Bestimmung des Enol-Gehaltes einer 1 Jahr bei Zimmertemperatur aufbewahrten Lösung in Hexan, sowie einer längere Zeit im Einschlußrohr auf 100° erhitzten Lösung, ergab überraschend hohe Enol-Werte. Damit war ein Hinweis dafür gegeben, daß möglicherweise das Dienol vom Schmp. 45°, das bisher weder im Schmelzfluß noch in Lösungsgleichgewichten ermittelt worden war, in den betreffenden Hexan-Lösungen vorlag. In der Tat führte die dadurch veranlaßte mechanische Trennung der Isomeren zu seiner Auffindung. Auch in einer konzentrierten ätherischen Lösung des  $\beta$ -Esters, die 1 Monat in der Wasserbad-Kanone erhitzt worden war, konnte Dienol festgestellt werden.

Dieser Befund macht bei der Beurteilung der colorimetrisch ermittelten Enol-Gehalte des Diacetbernsteinsäure-esters eine früher nicht beobachtete Vorsicht nötig. Wir beziehen deshalb bis auf weiteres die colorimetrisch ermittelten Werte auf »Enol-Gruppen« und lassen damit die Frage ob Halb-Enol oder Di-Enol vorliegt, offen. (15 % Enol-Gruppen entsprechen also 15 % eines Di-Enols oder 30 % eines Halb-Enols.) Letzteres könnte auch in den übrigen colorimetrisch untersuchten Lösungsgleichgewichten vorhanden sein, wenn wir auch zu der Ansicht neigen, daß in allen Fällen, wo Keto-Formen vorherrschen, in erster Linie die Halb-Enole vertreten sind. Man kann sie als primäre Produkte der Enolisierung

<sup>1)</sup> A. 291, 177 [1896]; B. 32, 2857 [1899].

des  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Esters annehmen. Erst die Verschiebung des Gleichgewichts zu gunsten einer Vorherrschaft des Enols wird die Bildung des Di-Enols ermöglichen. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sollen näheren Aufschluß bringen.

### Versuche.

Eisensalze des  $\alpha$ -Diacetbernsteinsäure-esters.

25.8 g reiner  $\beta$ -Ester ( $\frac{1}{10}$  Mol.) wurden mit 100 ccm absol., über Natrium destilliertem Alkohol gelöst und in eine kalte Lösung von 4.6 g Natrium in 75 ccm absol. Alkohol eingetragen. Die Mischung wurde in der Kälte mit einer Lösung von 10.8 g sublimiertem Eisenchlorid (Kahlbaum) in 75 ccm ganz wasserfreiem Äther versetzt, der sofort ausfallende Brei von Eisensalz und Kochsalz auf gehärtetem Filter abgenutscht und zunächst mit absol. Alkohol, dann mit trockenem Äther sorgfältig ausgewaschen. Trotz aller Vorsicht scheint jedoch das Eisensalz durch die Anwesenheit geringer Mengen von Feuchtigkeit eine Zersetzung zu erleiden. Die Analyse ergab einen Prozentgehalt von 17% Eisen, anstelle der erwarteten 12.7% für eine Verbindung vom Typus  $\text{Fe}_2\text{R}_3$ . Das so hergestellte rotbraune Pulver, durch Auswaschen mit Eiswasser von Kochsalz völlig befreit, ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich bei längerem Stehen unter Abscheidung von Eisenhydroxyd.

Das Chloreisen-Salz wurde folgendermaßen dargestellt: Berechnete Mengen des ebenbeschriebenen braunen Eisensalzes wurden mit einem Überschuß an sublimiertem Eisenchlorid in ganz trockenem Äther längere Zeit geschüttelt. Die rotbraune Farbe ging bald in eine tiefviolette über. Ist Wasser vorhanden, so setzt sich eine schmierige Substanz ab; wird jedoch mit ganz trocknen Reagenzien gearbeitet, so fällt ein festes Pulver aus, das leicht abzusaugen ist. Nach Entfernung des überschüssigen Eisenchlorids durch Waschen mit absol. Äther blieb ein violett-schwarzes, sehr feines Pulver zurück. Es zersetzt sich an der Luft, besonders an feuchter Luft, nach einigen Tagen unter Abscheidung von Eisenhydroxyd; in gut verschlossenen Gefäßen ist es länger haltbar. In organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther, Benzol und Hexan, löst es sich gut mit prächtig rotvioletter Farbe.

0.1014 g Sbst.: 0.1122 g AgCl. — 0.1984 g Sbst.: 0.0651 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , 2  $\text{FeCl}_2$ . Ber. Cl 27.84, Fe 22.98

Gef. » 27.38, » 22.36.

Colorimetrischer Vergleich des Chloreisen-Salzes mit  $\alpha$ -Ester und  $\alpha_2\beta$ -Ester.

Es wurden im Colorimeter (Pellin, Paris) in äthylalkoholischer Lösung bei starker Verdünnung, durch die intensive Färbung bedingt, verglichen:

1. Eine Lösung, in der  $0.051 \text{ g} = \frac{1}{10000} \text{ Mol.}$  Chloreisen-Salz (M.-Gew. 510) mit 2 ccm  $n_{10}$ -HCl in Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt wurden.

2. Eine Lösung, in der  $0.0258 \text{ g} = \frac{1}{10000} \text{ Mol.}$  Di-Enol (M.-Gew. 258) mit 2 ccm  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> in Alkohol gleichfalls auf 100 ccm aufgefüllt wurden.

Beide Lösungen zeigten bei gleichen Schichthöhen gleiche Intensitäten. Mit dem gleichen Erfolge wurde der Versuch in  $n_{500}$ -Lösungen wiederholt. Damit ist festgestellt, daß das Chloreisen-Salz in Bestätigung der Analysenbefunde wirklich dem Typus  $R(\text{FeCl}_2)_2$  entspricht.

Darauf wurde das Halb-Enol vom Schmp.  $20^\circ$  in gleicher Weise mit dem Eisensalz verglichen. Die Intensitäten verhielten sich wie 1:2.

#### Colorimetrische Untersuchung von Lösungsgleichgewichten.

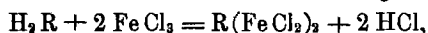
##### Gleichgewicht in Äthylalkohol.

Es handelte sich zunächst darum, die Menge des Enols im Endgleichgewicht festzustellen. Es lag eine  $n_{10}$ -Lösung von 2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Äthylalkohol vor, die einen Monat alt war und von der also anzunehmen war, daß sie das Endgleichgewicht erreicht hatte. Als Vergleichslösung wurde eine frisch bereitete  $n_{100}$ -Di-Enol-Lösung angewandt, bereitet aus 0.129 g Di-Enol mit 10 ccm  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> in 50 ccm Alkohol.

Es wurden nun 5 ccm der Gleichgewichtslösung mit immer größeren Mengen  $n_{10}$ -alkoholischer Eisenchlorid-Lösung versetzt, auf 50 ccm aufgefüllt und im Colorimeter die Intensitäten mit der Testlösung verglichen:

	Schichthöhen	Prozent Enolgruppen
0.5 ccm $n_{10}$ -FeCl <sub>3</sub> ergaben	4 : 15.5	12.9
1.0 " " "	4 : 14	14.2
1.5 " " "	4 : 13	15.3
1.7 " " "	4 : 13	15.3
2.0 " " "	4 : 13	15.3

Mit 1.5 ccm  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> ist also schon die höchste Intensität erreicht, was übereinstimmt mit der Gleichung:



aus der für 5 ccm unserer Gleichgewichtslösung 1.5 ccm  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> berechnet werden für 15% Enol-Gruppen.

Eine Lösung von 2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Äthylalkohol zeigte nach 2-stündigem Kochen am Rückflußkühler nach Abkühlung auf Zimmertemperatur beim Vergleich mit einer Di-Enol-Lösung den gleichen Enol-Gehalt von 15%.

Zur Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit wurden 2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Äthylalkohol gelöst, im Thermostaten bei 30° gehalten und nach bestimmten Zeiten 5 ccm davon zum colorimetrischen Vergleich mit  $n_{10}$ -Eisenchlorid auf 50 ccm aufgefüllt. Um die nötige Menge Eisenchlorid zu finden, wurden bei diesen und allen folgenden Versuchen jedesmal Vorversuche angestellt, um die zur Erzielung der höchsten Intensität nötige Menge  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> festzustellen. Dann wurde im endgültigen Versuch diese Menge sofort zugesetzt und zum colorimetrischen Vergleich auf 50 ccm aufgefüllt.

Jedesmal gleich 1.5 ccm  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> zuzusetzen, also die Menge, die für den höchsten Enol-Gehalt nötig ist, ist nicht ratsam, da ein größerer Überschuß an FeCl<sub>3</sub> Verfärbungen hervorruft. Da zur Lösung des Esters ca. 1 Stde. gebraucht wird, wurde bei allen Zeiten die Hälfte dieser Lösungszeit abgerechnet. Diese Ungenauigkeit mußte in Kauf genommen werden.

### Enolisierung des $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-esters in Äthylalkohol bei 30°<sup>1)</sup>.

Tabelle 1<sup>2)</sup>.

(2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Äthylalkohol.)

Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>
3 Stdn.	6.5	0.189
5 1/2 "	10.2	0.206
8 "	11.6	0.185
12 "	13.5	0.195
24 "	15	— Gleichgewicht
		0.194 im Mittel

<sup>1)</sup> Bei diesen nunmehr 10 Jahre zurückliegenden Versuchen wurde Alkohol von 98% angewandt, dessen Beschaffenheit leider nicht näher untersucht wurde. Geringe Verunreinigungen ändern bekanntlich die Geschwindigkeit der Umlagerung wesentlich. Neuerdings ausgeführte Versuche ergaben eine raschere Gleichgewichtseinstellung und rund 10% Enolgruppen.

<sup>2)</sup> Der Verlauf der Enolisierung wurde bei diesem Versuch und den folgenden durch Kurven dargestellt, auf deren Wiedergabe aus Gründen der Raumersparnis verzichtet wird.

## Gleichgewicht in Methylalkohol.

Da in vielen Lösungsmitteln die Färbung des Eisensalzes colorimetrisch nicht brauchbar war, so wurden vor der Ablesung immer die zum Vergleich nötigen 5 ccm der Lösung mit Äthylalkohol aufgefüllt. Umgekehrt wurden der äthylalkoholischen Testlösung 5 ccm des betreffenden Lösungsmittels zugesetzt.

Zur Bestimmung des Endgleichgewichtes wurden 2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Methylalkohol (Kahlbaum) 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, dann wie bei den vorhergehenden Versuchen je 5 ccm mit verschiedenen Mengen  $n/_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> versetzt und im Colorimeter mit der äthylalkoholischen Gleichgewichtslösung verglichen, nachdem diese mit 5 ccm Methylalkohol versetzt worden war.

$n/_{10}$ -FeCl <sub>3</sub>	Einstellung	Prozent Enolgruppen
0.5 ccm	15:28	9.3
1.0 »	15:23	9.8
1.3 »	15:22	10.2
1.5 »	15:22	10.2

Also ist mit 1.3 ccm  $n/_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> das Maximum der Intensität erreicht bei einem Enolgehalt von 10% Enolgruppen.

Enolisierung des  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-esters  
in reinem Methylalkohol (Kahlbaum) bei 65°.

(2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Methylalkohol.)

Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>
15 Min.	7.4	0.0702
30 „	9.0	0.0741
1 Stde	9.9	0.0749
1½ Stdn.	10 Gleichgewicht	0.0729 im Mittel
2 „	10	

Die Bestimmung der Enolisierungsgeschwindigkeit bei 30° wurde auf die gleiche Art wie beim Äthylalkohol ausgeführt.

Wendet man statt des reinen Kahlbaumschen Methylalkohols das gewöhnliche käufliche Präparat an, so gestalten sich die Resultate wesentlich anders. Die geringen Verunreinigungen desselben bewirken eine starke katalytische Beschleunigung der Umlagerungsgeschwindigkeit. Während im reinen Kahlbaumschen Methylalkohol bei Siedetemperatur das Gleichgewicht sich in 1 Stde. einstellt, war es in gewöhnlichem Methylalkohol unter sonst gleichen Umständen schon nach einigen Minuten erreicht. Aus dem Vergleich der K-Werte der Enolisierungsgeschwindigkeiten bei 30°

erkennt man weiter, daß in letzterem die Umlagerung bei dieser Temperatur ca. 7-mal rascher erfolgt als in reinem Methylalkohol.

Enolisierung des  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-esters  
in Methylalkohol bei 30°.

(2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Methylalkohol.)

Methylalkohol, rein			Methylalkohol, gewöhnlich		
Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>	Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>
1/2 Stde.	keine Färbung	—	1/2 Stdn.	5.3	1.468
1 "	sehr schwache Färbung	—	1 "	7.8	1.446
			2 "	9.4	1.213
2 Stdn.	3.9	0.232	3 "	10.25 Gleichgewicht	1.378 i. Mittel
3 "	5.1	0.193			
5 "	7.2	0.201	5 "	10.25	
8 "	8.8	0.198			
12 "	10.5 Gleichgewicht	0.206 i. Mittel			
15 "	10.5				

Enolisierung des  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-esters  
in Propylalkohol und Isobutylalkohol.

Es wurde wie bisher beschrieben die Enolisierung verfolgt und die Übereinstimmung der Endgleichgewichte mit denjenigen 1 1/2—2 Stdn. zum Sieden erhitzter und auf Zimmertemperatur abgekühlter Lösungen festgestellt.

Enolisierung des  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-esters  
in Propylalkohol bei 30°.

Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>
6 Stdn.	7.9	0.107
8 "	8.7	0.090
14.5 "	14.5	0.132
27.5 "	17 Gleichgewicht	—
48 "	17	0.110 im Mittel

Enolisierung in siedendem Propylalkohol (97.4°).

(2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Propylalkohol.)

Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>
15 Min.	8	0.0462
30 "	11.2	0.0391
1 Stde.	14.5	0.0405
1 1/2 Stdn.	16.0 Gleichgewicht	0.0419 im Mittel

## Enolisierung in Isobutylalkohol bei 30°.

Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>
12 Stdn.	11.8	0.108
18 "	14.4	0.119
30 "	15	0.087
33 "	16.2	—
48 "	Gleichgewicht	0.105 im Mittel

## Gleichgewicht in Aceton.

Als Gleichgewichtslösung lag eine Lösung von 2.58 g  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-ester in 100 ccm Aceton vor, die 6 Monate gestanden hatte. Davon wurden 5 ccm mit Äthylalkohol und der durch Vorversuch festgestellten Menge  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> auf 50 ccm gebracht und mit den mit 5 ccm Aceton versetzten äthylalkoholischen Gleichgewichtslösungen verglichen.

Einstellung: 25:25

18:18

16:16

20:20

Die Flüssigkeiten hatten genau gleiche Intensitäten, das Aceton-Gleichgewicht enthält also auch 15% Enolgruppen.

Zur Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit wurden 0.258 g  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-ester in 100 ccm reinem Aceton (aus der Bisulfit-Verbindung) im Thermostaten bei 30° gehalten. Davon wurden nach bestimmten Zeiten wieder je 5 ccm mit der durch Vorversuch festgestellten Menge  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> und Alkohol auf 50 ccm gebracht.

## Enolisierung in Aceton (Kahlbaum) bei 30°.

Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>
2 Tage	schwache Färbung	
4 "	5.4	0.112
5 "	6.5	0.113
10 "	8.5	0.131
22 "	14	0.121
26 "	15	—
30 "	Gleichgewicht	0.119 im Mittel

## Gleichgewicht in Chloroform.

Zur Bestimmung des Endgleichgewichts wurden 0.129 g  $\beta$ -Ester in 50 ccm Chloroform im Rohr eingeschlossen und in der Wasser-

bad-Kanone 12 Std. bei 100° gehalten. Beim Einstellen gegen eine mit Chloroform versetzte äthylalkoholische Gleichgewichtslösung ergaben sich bei gleichen Schichthöhen genau gleiche Intensitäten.

Bei 30° ergab sich bezüglich der Umlagerungsgeschwindigkeit:

Enolisierung in Chloroform bei 30°.

(2.58 g  $\beta$ -Ester in 100 ccm Chloroform.)

Zeit	Prozent Enolgruppen	K <sub>1</sub> + K <sub>2</sub>
8 Tage	schwache Färbung	
14 "	8,5	0.059
21 "	10	0.052
28 "	12	0.057
37 "	13.5	0.062
50 "	15	—
60 "	Gleichgewicht	0.057 im Mittel

Isolierung des  $\alpha$ -Esters aus enolisierten Hexan- und Äther-Lösungen des  $\beta$ -Esters.

Die Gleichgewichte in den am schwächsten dissoziierenden Lösungsmitteln z. B. Hexan, Äther, Benzol, brauchen zu ihrer Einstellung ungleich längere Zeit wie die in den bisher verwandten Lösungsmitteln.

Zur Untersuchung lag eine  $n_{10}$ -Lösung von 2.58 g  $\beta$ -Diacetbernsteinsäure-ester in 100 ccm Hexan vor, die genau 1 Jahr bei Zimmertemperatur gestanden hatte. Wie ein Versuch zeigte, ist die Intensität der Färbung bei Zusatz von  $n_{10}$ -FeCl<sub>3</sub> in der daraus hergestellten  $n_{10}$ -Lösung zum colorimetrischen Vergleich eine zu große. Es wurde daher 1 ccm der  $n_{10}$ -Lösung mit der nötigen Menge Eisenchlorid und Alkohol auf 50 ccm gebracht, so daß eine  $n_{500}$ -Lösung entstand. Beim Vergleich zeigte diese Lösung die gleiche Intensität der Färbung, wie die mit 1 ccm Hexan versetzte alkoholische  $n_{100}$ -Testlösung vom früher festgestellten Gehalt von 15% Enol. Infolgedessen ist der colorimetrische Vergleich der  $n_{100}$ -mit der  $n_{500}$ -Lösung einwandfrei. Der Enolgehalt der  $n_{100}$ -Gleichgewichtslösung in Hexan beträgt also 75% Enolgruppen.

Zur Isolierung des  $\alpha$ -Esters erhitzen wir eine  $n_2$ -Lösung des  $\beta$ -Esters, enthaltend 12.9 g in 100 ccm Hexan, 12 Tage im Einschlußrohr auf 100° Bei Abkühlung auf 10° schieden sich 4.05 g des sehr schwer löslichen  $\beta$ -Esters (Schmp. 89°) aus der Lösung ab. Die Mutterlauge konnte nach vorher von uns angestellten Löslichkeitsversuchen nur noch 0.4 g dieses Esters enthalten. 8.45 g



des  $\beta$ -Esters waren somit in leicht lösliche isomere Formen umgewandelt worden. Davon konnten 5 g durch Abkühlung der vom  $\beta$ -Ester befreiten Hexan-Lösung in Kältemischung als Krystallmasse zur Abscheidung gebracht werden. In gelinder Wärme schmolz die Krystallmasse bis auf geringe Mengen  $\beta$ -Ester; die Schmelze schied im Eisschrank über Nacht 3 g der Diketo-Form vom Schmp.  $30^{\circ}$  ( $\gamma$ -Ester) in großen, für dieses Isomere charakteristischen Krystallen aus. Das davon abgesaugte Öl, ungefähr 2 g, erstarrte dann in Kältemischung zu den bei  $20^{\circ}$  schmelzenden Krystallen des Halb-Enols ( $\alpha_2\beta$ -Ester).

Das gesuchte Di-Enol vom Schmp.  $45^{\circ}$  ( $\alpha$ -Ester) war somit in der Hexan-Lösung zu suchen, welche nach der Abscheidung von ca. 9 g  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\alpha_2\beta$ -Ester noch ca. 4 g Substanz gelöst enthielt. Nach dem Abdunsten des Hexans bei Zimmertemperatur, zuerst an der Wasserstrahl-Pumpe, zuletzt unter Schütteln an der Gaede-Pumpe, ließen sich in der Tat neben etwa 1 g Halb-Enol vom Schmp.  $20^{\circ}$  ca. 3 g des Di-Enols isolieren, welche nach dem Auswaschen mit kaltem Petroläther (Sdp. unter  $35^{\circ}$ ) den für den  $\alpha$ -Ester charakteristischen Schmp.  $45^{\circ}$  zeigten.

Ähnlich wurde eine ätherische Lösung aufgearbeitet. 25.8 g  $\beta$ -Ester wurden im Einschlußrohr in 100 ccm gewöhnlichem Äther 1 Monat in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Bei Abkühlen der Lösung mit Brunnenwasser krystallisierten zunächst 3.6 g  $\beta$ -Ester aus. Darauf wurde der Äther bei Zimmertemperatur an der Wasserstrahl-Pumpe abgedunstet und die zurückbleibende Masse mit 30 ccm Hexan bei  $10^{\circ}$  durchgeschüttelt. Es blieben 8 g Substanz ungelöst, die sich im Warmwasser-Trichter in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ester zerlegen ließen. Die Hexan-Lösung wurde dann in gleicher Weise weiter behandelt, wie vorher beschrieben wurde. Durch Abkühlung in einer Kältemischung ließ sich zunächst ein Gemenge von  $\gamma$ -Ester und  $\alpha_2\beta$ -Ester (Schmp.  $20^{\circ}$ ) abscheiden. Aus dem Verdunstungsrückstand des Hexans konnten wir 1.5 g des Di-Enols (Schmp.  $45^{\circ}$ ) in der oben beschriebenen Weise gewinnen.