

Dieses β -Chlor-keton ist ganz besonders zersetzlich. Schon wenige Stunden nach der Reindarstellung begann es, sich dunkel zu färben und dabei Chlorwasserstoff abzuspalten. Nach 34 Stdn. erwiesen sich auf Grund einer Analyse schon etwa 5% der Substanz als zersetzt.

253. H. P. Kaufmann: Versuche aus dem Gebiet der Keto-Enol-Tautomerie. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Mai 1922.)

Um die ungestörte Fortsetzung einer Reihe von Untersuchungen über desmotrop-isomere Substanzen zu sichern, gebe ich nachstehend einen ganz kurzen Bericht bisher gewonnener Ergebnisse, aus dem die Ziele meiner Arbeitsrichtung leicht erkennbar sind¹⁾.

In Fortsetzung der von Knorr und Kaufmann²⁾ auf die isomeren Diacetbernsteinsäure-ester angewandten kolorimetrischen Methode wurde festgestellt, daß nur der α -Ester (Dienol vom Schmp. 45°) und der $\alpha_2\beta$ -Ester (Halb-enol vom Schmp. 20°) eine Eisenchlorid-Reaktion zeigen. Der $\alpha_1\beta$ -Ester (das flüssige Halb-enol) gibt, wenn völlig rein, auf Zusatz von Eisenchlorid keine Farbreaktion. Die früher als »braun« bezeichnete Färbung beruht auf Beimengungen kleiner Mengen des isomeren $\alpha_2\beta$ -Esters, der mit überschüssigem Eisenchlorid derartige Verfärbungen erzeugt. Es geben also nicht alle Enole eine Eisenchlorid-Reaktion, vielmehr kann bei bestimmter Konfiguration dieselbe ausbleiben.

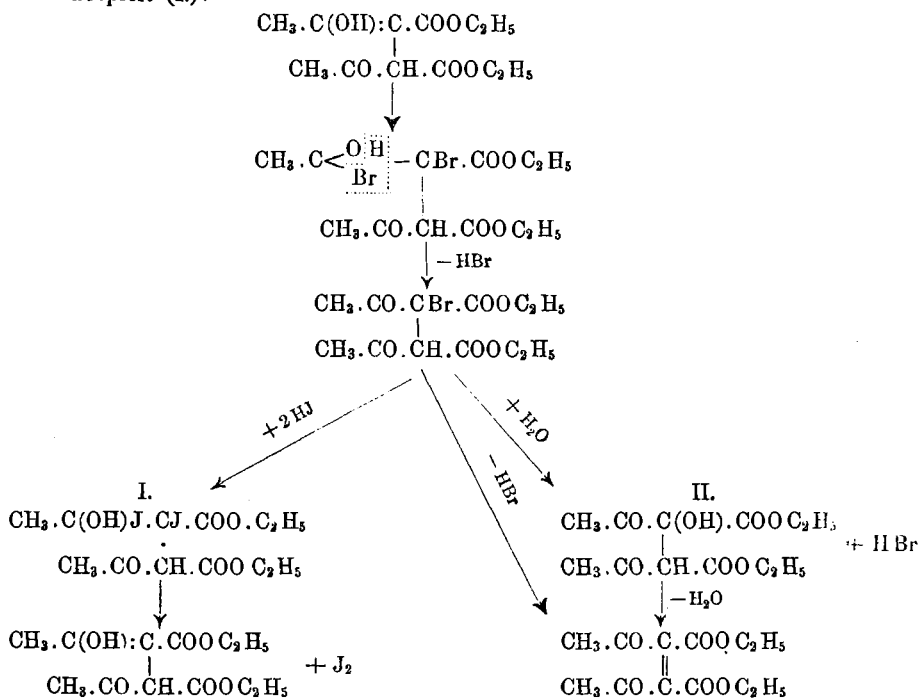
Die Brom-Titration der Enole nach K. H. Meyer war bei dem Diacetbernsteinsäure-ester erst nach umfangreichen Vorversuchen mit Erfolg anwendbar. Die eine Eisenchlorid-Reaktion gebenden Enole (α Ester, $\alpha_2\beta$ Ester) reagieren nicht mit Brom, lediglich die am schwächsten saure Enolform, der $\alpha_1\beta$ Ester, ermöglicht die Anwendung der K. H. Meyerschen Methode. Es addieren also nicht alle Enole Brom, bestimmte Konfigurationsverhältnisse können Ausnahmen zur Folge haben.

Vorstehende Ergebnisse wurden nach Darstellung der verschiedenen Isomeren in reiner Form erkannt.

¹⁾ Die genaue Schilderung der Versuche, die ich gemeinsam mit meinen Mitarbeitern W. Gras, H. Nonne und J. Liepe ausführte und über die vor kurzem in einer Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft berichtet wurde, findet sich in einer ausführlichen Abhandlung, die an Liebigs Annalen gesandt wurde.

²⁾ B. 55, 232 [1922].

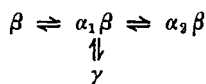
Bei der genannten Titration zeigten die direkte und indirekte Methode erhebliche Unterschiede¹⁾. Die Ursache wurde in der Anwendung wäßriger KJ-Lösung gefunden. Bei Gegenwart von Wasser treten sekundäre Reaktionen auf, die eine völlige Jodausscheidung verhindern. So wurde die auf der Abspaltung von Bromwasserstoff (unter event. Zwischenbildung von Diacetyl-äpfelsäure-ester) beruhende Bildung von Diacetyl-fumarsäure-diäthylester experimentell bewiesen (II.), während bei Abwesenheit von Wasser der normale Reaktionsverlauf (nach K. H. Meyer) sich abspielt (I.):



Die Abspaltung von Bromwasserstoff bei Gegenwart verschiedener Mengen Wasser war messend zu verfolgen und durch Oxydation (KJ + KJO₃) zu korrigieren. Am vorteilhaftesten ließ sich eine völlige Übereinstimmung der Werte der direkten und indirekten Titration durch Anwendung einer alkoholischen Natriumjodid-Lösung (10 proz.) erzielen. Diese Abänderung der indirekten Methode erscheint auch für andere Fälle als aussichtsreich. So bewährte sie sich auch bei Untersuchung des γ -Methyl-acetylacetons.

¹⁾ Siehe auch v. Auwers, A. 426, 161 [1922].

Nachdem derart die richtigen Versuchsbedingungen der Brom-Titration des Diacethbernsteinsäure-esters gefunden waren, konnte die Methode von K. H. Meyer mit bestem Erfolg zur Feststellung der Mengen des $\alpha_1\beta$ -Esters herangezogen werden. Da letzterer keine Eisenchlorid-Reaktion gibt, das Dienol außerdem im alkoholischen Gleichgewicht nicht vorhanden ist, so gestattete die Kombination der Brom-Titration und der kolorimetrischen Methode eine exakte Bestimmung der Mengenverhältnisse des $\alpha_1\beta$, $\alpha_2\beta$ - und β - + γ -Esters im alkoholischen Gleichgewicht. Die Untersuchung der Einstellung desselben zeigte außerdem, daß alle Isomeren bei ihrer Umlagerung den $\alpha_1\beta$ -Ester als Zwischenglied nehmen, wie aus folgender Darstellung ersichtlich:



Die Zusammensetzung des Gleichgewichts aus den abgewogenen Mengen der einzelnen Isomeren ergab die Richtigkeit der ermittelten Werte.

Unsere jetzigen Versuche übertragen die gemachten Erfahrungen auf andere Gleichgewichte und auch auf den Dibenzoyl-bernsteinsäure-ester. Der Einfluß des Wassers und die Verwendung alkoholischer Natriumjodid-Lösung bei der indirekten Titration wird an anderen desmotrop-isomeren Substanzen zurzeit geprüft.

254. Karl Ziegler und Curt Ochs: Über Diaryl-styryl-carbinole und ihre Umwandlungsprodukte. (2. Mitteilung¹⁾ über mehrfach aryl-substituierte Vinyl carbinole und ihre Derivate.)

(Eingegangen am 20. April 1922.)

Vor kurzem hat der eine von uns in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ über »Halochromie-Erscheinungen bei Diaryl-styryl-carbinolen« berichtet. Die Untersuchungen sind fortgesetzt worden und haben eine Reihe von bemerkenswerten Resultaten ergeben, deren Veröffentlichung uns schon jetzt geboten erscheint, nachdem die Arbeit von K. H. Meyer und K. Schuster²⁾ über denselben Gegenstand und die von S. Skraup und Freundlich³⁾ über ein ähnliches Problem erschienen sind.

¹⁾ 1. Mitt.: B. 54, 3003 [1921].

²⁾ B. 55, 815 [1922].

³⁾ B. 55, 1073 [1922].