

sinthern bei  $316^{\circ}$  zu einer schwarzroten Masse, die bei  $317\text{--}318^{\circ}$  ohne Zersetzung schmilzt. Bei höherer Temperatur destillieren sie unter schwacher Zersetzung. Der Azokörper ist in organischen Lösungsmitteln in der Hitze und Kälte sehr schwer löslich; am leichtesten löst er sich noch in siedendem Toluol.

0.1579 g Sbst.: 0.1606 g  $\text{CO}_2$ , 0.0032 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1002 g Sbst.: 0.2720 g  $\text{AgCl}$ .  
 $\text{C}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_{10}$ . Ber. C 27.35, H 0.0, Cl 67.3.  
 Gef. » 27.11, » 0.22, » 67.15.

## 274. W. Dieckmann: Über Keto-Enol-Gleichgewichte und die Claisensche Regel.

(Eingegangen am 22. April 1922.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]

Nach der Claisenschen Regel<sup>1)</sup> ist bei Keto-Enol-Isomeren analoger Konstitution die Enolform im Gleichgewicht um so begünstigter, je stärker sauer die Acylgruppen sind. Diese Regel hat sich bei den nicht substituierten 1.3-Dicarbonylverbindungen der Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$  allgemein bestätigt gefunden. Nach K. H. Meyers Untersuchungen<sup>2)</sup> wächst in dieser Reihe der Enolgehalt im Gleichgewicht mit zunehmender Acidität der Acylgruppen an, und die Acylgruppen ordnen sich nach ihrer enolisierenden Kraft<sup>3)</sup> in der gleichen Reihenfolge, wie die ihnen entsprechenden Säuren nach ihrer Dissoziationskonstante.

Eine Unstimmigkeit besteht insofern, als nach K. H. Meyer die Carbmethoxylgruppe ( $\text{COOCH}_3$ ) der Carbäthoxylgruppe ( $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) an enolisierender Kraft nachsteht, während sich in der Acidität dieser Gruppen ein Unterschied — wie er in der Dissoziationskonstante der Methyl- und Äthylestersäuren in Erscheinung treten müßte — nicht zeigt. Eine Nachprüfung dieser Ver-

<sup>1)</sup> B. 25, 1763 [1892]; A. 277, 296 [1893]

<sup>2)</sup> B. 45, 2849 [1912]; vergl. über die Gültigkeit der Claisenschen Regel bei Acyl-malonestern v. Auwers, A. 426, 179 [1921].

<sup>3)</sup> Als Maß für die Enolisierungstendenz wird im Folgenden nach K. H. Meyers Vorschlag (B. 47, 828 [1914]) die Enolkonstante (E) angewandt, deren Bedeutung sich aus der Bezeichnung Konz. Enol:Konz. Keton =  $\text{K} = \text{E} \cdot \text{L}$  ergibt, wenn K die Gleichgewichtskonstante, L die enolisierende Wirkung des Lösungsmittels, die »desmotrope Konstante« des Lösungsmittels bedeutet. Die Enolkonstante E einer Substanz wird nach K. H. Meyer auf die des Acetessigsäure-äthylesters als Einheit bezogen, sie gibt somit das Verhältnis der Gleichgewichtskonstante der Substanz zu der des Acetessigesters im gleichen Lösungsmittel an.

hältnisse hat ergeben, daß die Enolkonstanten des Methyl- und Äthylesters der Acet-essigsäure und ebenso der Benzoyl-essigsäure übereinstimmen, daß somit die Carbmethoxyl- und Carbäthoxylgruppe die gleiche enolisierende Kraft besitzen<sup>1)</sup>. Wenn trotzdem die Enolgehalte der freien Methyl- und Äthylester im Gleichgewicht erhebliche Unterschiede zeigen — Acetessigsäure-äthylester enthält im Gleichgewicht 7.4% Enol, Acetessigsäure-methylester 5% Enol; Benzoylessigsäure-äthylester 21.4% Enol, Benzoylessigsäure-methylester 18.5% Enol — so findet diese Erscheinung ihre Deutung darin, daß die Gleichgewichtsester als Lösungen der Enol-ester in den Keto-estern aufzufassen sind, und daß der Keto-Äthylester die Enolform in höherem Grade begünstigt, d. h. eine größere desmotrope Konstante zeigt, als der Keto-Methylester. Diese Deutung wird gestützt durch die Beobachtung, daß Essigsäure-äthylester eine höhere desmotrope Konstante zeigt als Essigsäure-methylester, und daß ihre desmotropen Konstanten in ähnlichem Verhältnis (ca. 1.5:1) stehen, wie die Gleichgewichtskonstanten des Acetessigsäure-äthyl- und -methylesters. Ganz ähnliche Beziehungen ergeben sich für den Äthyl- und Methylester der Benzoyl-essigsäure: Die Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichtsester stehen in ganz ähnlichem Verhältnis (ca. 1.2:1), wie die desmotropen Konstanten des Benzoessäure-äthyl- und -methylesters.

Fügen sich somit diese scheinbaren Unstimmigkeiten zwanglos der Claisenschen Regel, so haben sich in andern Fällen wesentliche Abweichungen ergeben, die zeigen, daß auch konstitutive Einflüsse anderer Art von ausschlaggebender Bedeutung für die Enolisierungstendenz sein können. Ein bemerkenswertes Beispiel dafür bieten die Monoalkylderivate der Diacylmethane (1.3-Diketone). Nach K. H. Meyers<sup>1)</sup> Beobachtungen steigt bei den nicht substituierten Diacylmethanen im Einklang mit der Claisenschen Regel die Enol-Konstante vom Acetyl-aceton ( $E=33$ ) zum Benzoyl-aceton ( $E=120$ ) und weiter zum Dibenzoyl-methan ( $E=350$ ) erheblich an derart, daß ein schrittweiser Ersatz von Acetyl durch Benzoyl eine Erhöhung der Enolkonstante auf etwa das Dreifache bewirkt.

In eklatantem Gegensatz zu diesen Verhältnissen und somit im Widerspruch zu der Claisenschen Regel führt bei den Monome-

<sup>1)</sup> Auch die Affinitätsgrößen des Acetessigsäure-äthylesters und -methylesters stimmen nach H. Goldschmidt und V. Scholz (B. 40, 624 [1907]) überein.

<sup>2)</sup> B. 47, 828 [1914].

thylderivaten der Diacyl-methane,  $R.CO.CH(CH_3).CO.R'$ , der Ersatz der Acetylgruppe durch Benzoyl nicht eine Erhöhung, sondern eine starke Herabsetzung der Enolkonstante herbei. Die alkoholische Gleichgewichtslösung des Methyl-acetylacetons enthält ca. 34% Enol, die des Methyl-benzoylacetons 7% Enol<sup>1)</sup>, die des Methyl-dibenzoyl-methans nur ca. 0.3% Enol. Die Enolkonstante fällt vom Methyl-acetylaceton ( $E = \text{ca. } 3.9$ ) zum Methyl-benzoylaceton ( $E = 0.6$ ) und weiter zum Methyl-dibenzoyl-methan ( $E = \text{ca. } 0.02$ ) sehr erheblich ab.

Das von Beyme<sup>2)</sup> durch Methylierung von Dibenzoylmethan erhaltene Methyl-dibenzoylmethan (Schmp. 82—83°) erwies sich als reine Ketoform. Die Enolform, die über das Natriumsalz leicht erhalten werden kann, ist mit Brom in alkoholischer Lösung quantitativ titrierbar. Sie unterscheidet sich von der Ketoform in Habitus, Schmelzpunkt und Löslichkeit — sie zeigt höheren Schmp. (110°) und ist in Alkoholen schwerer, in Hexan leichter löslich als die Ketoform — und ist auch chemisch deutlich von der Ketoform unterschieden. Nur die Enolform zeigt blauviolette Eisenchlorid-Reaktion, wird ihrer ätherischen Lösung durch verd. Alkali entzogen und bildet beim Schütteln mit Kupferacetat-Lösung ein Kupfersalz. Da Keto- und Enolform leicht rein gewinnbar und in reinem Zustand unverändert haltbar sind, liegt in ihnen ein besonders einfaches und klares Beispiel desmotroper Verbindungen vor, bei dem sich auch der van't Hoff-Dimrothsche Satz<sup>3)</sup>:

$$\frac{\text{Konz. Enol}}{\text{Konz. Keton}} : \frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keton}} = G \text{ (absolute Gleichgewichtskonstante)}$$

mit hinreichender Annäherung bestätigt fand.

Auch in der Reihe der Triacyl-methane,  $CH(CO.R)_3$ , findet sich eine ähnliche Abweichung von der Claisenschen Regel wieder. Die Enolkonstante des Tribenzoyl-methans ( $E = \text{ca. } 10$ ) erweist sich gegenüber der des Acetyl-dibenzoyl-methans<sup>4)</sup> ( $E = \text{ca. } 78$ ) erheblich herabgesetzt. Ersatz von Acetyl durch Ben-

<sup>1)</sup> Dieckmann, B. 45, 2687 [1912]. Mit diesem Befund steht auch das Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung im Einklang, da das früher von v. Auwers erhaltene abweichende Ergebnis durch einen Gehalt des untersuchten Präparates an Benzoyl-aceton verursacht war (vergl. v. Auwers, A. 415, 202 [1918] und A. 426, 201 [1921] und Näheres im experimentellen Teil).

<sup>2)</sup> W. Beyme, Dissertat., Leipzig 1900.

<sup>3)</sup> Dimroth, A. 377, 134 [1910].

<sup>4)</sup> K. H. Meyer, B. 47, 827 [1914].

zoyl bewirkt also hier ebenso wie bei den Monomethyl-diacylmethanen eine wesentliche Verkleinerung der Enolkonstante, die hier wie dort auf ähnliche konstitutive Einflüsse — vermutlich räumliche Verhältnisse — zurückzuführen sein dürfte.

Bemerkenswerte Abweichungen von der Claisenschen Regel haben sich ferner bei den cyclischen  $\beta$ -Keton-carbonsäureestern gezeigt. Die cyclischen  $\beta$ -Keton-carbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe sind, wie schon vor längerer Zeit festgestellt wurde<sup>1)</sup>, von den acyclischen Analogen, z. B. den Monoalkyl-acetessigestern, durch größere Acidität unterschieden, die sich in ihrer Löslichkeit in Alkali und in der Bildung von Kupfersalzen bei Behandlung mit Kupferacetat zeigt. Ihre Acidität hatte sich von der Zahl der Ringglieder abhängig erwiesen, derart, daß die  $\beta$ -Keton-carbonsäureester der Cyclopentan-Reihe die der Cyclohexan-Reihe wesentlich an Acidität übertreffen, wie u. a. die geringere hydrolytische Spaltung ihrer Alkalisalze in wäßriger Lösung erkennen läßt. Auf Grund der Claisenschen Regel, nach der Acidität und Enolisierungstendenz parallel laufen und somit Enole mit den am stärksten ausgeprägten sauren Eigenschaften die stabilsten sind, wurde aus diesen Beobachtungen seinerzeit geschlossen<sup>2)</sup>, daß die  $\beta$ -Keton-carbonsäureester der Cyclopentan-Reihe einen höheren Enolgehalt zeigen als die der Cyclohexan-Reihe.

Diese Folgerung hat sich bei der Untersuchung der Ester nach der Methode der Brom-Titration als unhaltbar erwiesen. Der stärker saure, vermeintlich enolreiche  $\beta$ -Cyclopentanon-carbonsäureester zeigt im Gleichgewicht entgegen der Erwartung einen Enolgehalt von nur 4.5% Enol, übertrifft also sein acyclisches Analogon, den Äthyl-acetessigester mit ca. 3% Enol, nur unwesentlich an Enolgehalt. Der  $\beta$ -Cyclohexanon-carbonsäureester dagegen erweist sich mit einem Enolgehalt von 76% Enol als sehr enolreich. Dieser auffallende Unterschied bleibt auch in den Gleichgewichtslösungen bestehen: Die Enolkonstante des  $\beta$ -Cyclopentanon-carbonsäureesters ist mit  $E = \text{ca. } 0.5$  wenig größer als die des Äthyl-acetessigesters ( $E = 0.23$ ), während die des  $\beta$ -Cyclohexanon-carbonsäureesters sich zu  $E = \text{ca. } 12$  ergibt. Die Zuverlässigkeit der Brom-Titration konnte auch hier erwiesen werden durch Darstellung der Enolformen und den Nachweis, daß diese in alkoholischer Lösung quantitativ ein Mol. Brom aufnehmen.

<sup>1)</sup> Dieckmann, A. **317**, 33 [1901].

<sup>2)</sup> A. **317**, 33 [1901].

Der große Unterschied in der Enolkonstante und Acidität läßt sich nicht im Sinne der Claisenschen Regel auf die verschiedene Acidität der Acylgruppen zurückführen, da die 1. und 2. Dissoziationskonstanten der Adipinsäure und Pimelinsäure annähernd gleich groß sind, erscheint vielmehr bedingt von anderen konstitutiven Einflüssen und hängt vermutlich zusammen mit den Spannungsverhältnissen im Cyclopentan- und Cyclohexan-Ring. Es hat den Anschein, als ob die Spannungsverhältnisse im Sechsring der Enolbildung, die mit der Entstehung einer Kohlenstoff-Doppelbildung verbunden ist, günstiger wären als im Fünfring, wenn auch diese Annahme die höhere Acidität des  $\beta$ -Cyclopentanon-carbonsäureesters<sup>1)</sup> nicht zu erklären vermag.

Um Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, wurde eine Reihe weiterer cyclischer  $\beta$ -Keton-carbonsäureester zur Untersuchung herangezogen. Der durch Kondensation des Korksäureesters erhaltene  $\beta$ -Cycloheptanon-carbonsäure-äthylester<sup>2)</sup> ergab die Enolkonstante  $E = \text{ca. } 1.2$  und ähnliche Acidität, wie der  $\beta$ -Cyclohexanon-carbonsäureester. Der Campho-carbonsäureester, der als Derivat des bicyclischen Camphan-Ringes das 5- und 6-gliedrige Ringsystem kombiniert enthält, zeigt im Einklang mit früheren Angaben Brühls<sup>3)</sup> eine auffallend niedrige Enolkonstante ( $E = 0.04$ ) und sehr geringe Acidität. Der Cycloheptan-Ring scheint danach der Enolisierung einen etwas geringeren, der Camphan-Ring einen wesentlich höheren Widerstand entgegenzusetzen als der Cyclopentan-Ring<sup>4)</sup>. Die gleiche Reihenfolge in der Enolisierungstendenz haben Mannich und Hâncu<sup>5)</sup> bei der Acetylierung der cyclischen Ketone beobachtet.

<sup>1)</sup> Die höhere Acidität des  $\beta$ -Cyclopentanon-carbonsäureesters zeigt sich auch darin, daß beim Schütteln der Chloroform-Lösungen mit Kupferacetat-Lösung unter Einhaltung genau gleicher Bedingungen die Menge des entstehenden komplexen Kupfersalzes beim  $\beta$ -Cyclopentanon-carbonsäureester etwa 10-mal so groß ist, wie beim  $\beta$ -Cyclohexanon-carbonsäureester.

<sup>2)</sup> Dieckmann, A. 317, 49 [1901].

<sup>3)</sup> B. 35, 3510 [1902].

<sup>4)</sup> Mit dieser Annahme würde auch die Tatsache im Einklang stehen, daß die Enolkonstante in der Camphan-Reihe durch Ersatz der Carbäthoxyl- durch Acylgruppen in ungewöhnlich hohem Grade wächst (nach Dimroth, A. 390, 91 [1913], und K. H. Meyer, B. 47, 827 [1914], besitzt Acetyl-campher die Enolkonstante  $E = \text{ca. } 7$ , Benzoylcampher  $E = \text{ca. } 13$ ), da in den Acyl-camphen die Enolisierung in Richtung auf die Acylgruppen erfolgen kann, während die Carbäthoxylgruppe erfahrungsgemäß sehr geringe Tendenz zur Enolisierung besitzt.

<sup>5)</sup> B. 41, 564 [1908].

$\beta$ -Keton-carbonsäureester der Cyclobutan-Reihe stehen zur vergleichenden Untersuchung nicht zur Verfügung, da (die von Michael<sup>1)</sup> als Cyclobutan-Derivate angesprochenen Kondensationsprodukte von Citraconsäureester mit Malonester resp. Alkylmalonestern nach Hope<sup>2)</sup> als Cyclopentan-Derivate anzusprechen sind. Ein  $\beta$ -Keton-carbonsäureester der Cyclopropan-Reihe (dagegen ist kürzlich von Staudinger<sup>3)</sup> gewonnen worden und scheint geeignet, weiteren Einblick in die Abhängigkeit der Enolisierungstendenz und Acidität von der Zahl der Ringglieder zu geben.

Gegenüber der geringen Enolisierungstendenz des  $\beta$ -Cyclopentanon-carbonsäureesters ist bemerkenswert, daß der Cyclopentandion-(2,3)-dicarbonsäure-(1,4)-diäthylester ebenso wie sein 5-Phenylderivat in fester Form und auch in Lösung in der Enolform (als Dienol) beständig ist. Das Gleiche gilt auch für den Cyclopentandion-(2,3)-monocarbonsäure-(1)-äthylester und dessen 5-Phenylderivat, die aus den Dicarbonsäureestern nach früheren Beobachtungen mit Th. Jenner<sup>4)</sup> durch Kochen mit Essigsäure oder Ameisensäure in guter Ausbeute erhalten werden können. Die starke Erhöhung der Enolisierungstendenz gegenüber dem  $\beta$ -Cyclopentanon-carbonsäureester findet ihre Erklärung im Einklang mit der Claisenschen Regel durch den die Acidität stark erhöhenden Einfluß der  $\alpha$ -ständigen Ketogruppe, wie er sich in der hohen Dissoziationskonstante der  $\alpha$ -Keton-carbonsäuren zeigt, und vielleicht auch durch eine Änderung der Spannungsverhältnisse infolge des Ersatzes von  $H_2$  durch O.

Weitgehende Abhängigkeit der Enolisierungstendenz und Acidität von der cyclischen Struktur und von konstitutionellen Einflüssen tritt sehr deutlich hervor bei den Benzoderivaten des Cyclopentanon-carbonsäureesters.  $\alpha$ -Hydrindon- $\beta$ -carbonsäure-äthylester (I.) — durch Esterkondensation von Hydrozint-*o*-carbonsäureester gewonnen — zeigt die Enolkonstante  $E = \text{ca. } 2.4$  und erweist sich als relativ schwache Säure, die mit Alkali in alkoholisch wäßriger Lösung nicht titrierbar ist.  $\beta$ -Hydrindon- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester (II.) — durch Esterkondensation des *o*-Phenylendiessigesters gewonnen — besitzt eine sehr hohe Enolkonstante (er ist auch in der alkoholischen Gleichgewichtslösung fast vollständig enolisiert) und so hohe Acidität, daß er

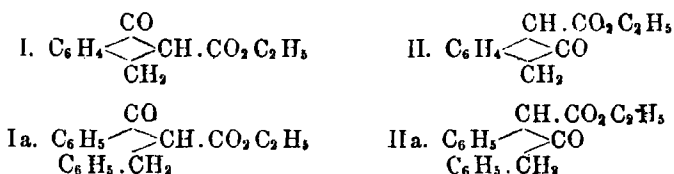
<sup>1)</sup> B. 33, 3738 [1900].      <sup>2)</sup> Soc. 101, 892 [1911].

<sup>3)</sup> Helv. chim. acta 4, 1 [1922].

<sup>4)</sup> Th. Jenner, Dissertat., München 1909.

in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Alkali als einbasische Säure quantitativ titrierbar ist.

Die acyclischen Analogen dieser Ester zeigen stark verringerte Acidität und wesentlich erniedrigte Enolkonstanten: das acyclische Analogon des  $\alpha$ -Hydrindon- $\beta$ -carbonsäureesters, der Benzyl-benzoyl-essigsäure-äthylester (Ia.) besitzt mit  $E = \text{ca. } 0.3$  seinerseits eine wesentlich niedrigere Enolkonstante als das acyclische Analogon des  $\beta$ -Hydrindon- $\alpha$ -carbonsäureesters, der  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl-acetessigsäure-äthylester (IIa.)<sup>1)</sup> mit der Enolkonstante  $E = 3.6^2)$ .



Aus der Gesamtheit der Beobachtungen ergibt sich, daß die Claisensche Regel eine nur begrenzte Gültigkeit besitzt, und daß die Enolisierungstendenz und Acidität von anderen konstitutiven Einflüssen in noch nicht eindeutig erkennbarer, mannigfaltiger Weise abhängig ist.

Hervorgehoben sei als weiteres Ergebnis dieser Untersuchung, daß sich die Brom-Titration nach K. H. Meyer von neuem als sehr allgemein brauchbar erwiesen hat, und daß auch die von K. H. Meyer erkannte Beziehung  $K = EL$  sich in weitaus den meisten Fällen recht gut bestätigt gefunden hat<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Der von Volhard (A. 296, 1) beschriebene  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl-acetessigester (Schmp. 78–79°) erweist sich als Ketoform und kann über das Natriumsalz in die ebenfalls krystallisierende Enolform (Schmp. 53°) übergeführt werden (vergl. im experimentellen Teil).

<sup>2)</sup> Auch der  $\alpha$ -Phenyl-acetessigester zeigt eine ähnlich hohe Enolkonstante. Der Ersatz von Äthyl durch Phenyl bewirkt demnach bei den Monäalkyl-acetessigestern eine wesentliche Erhöhung der Enolkonstante. Es soll geprüft werden, ob diese bemerkenswerte Erscheinung allgemein ist.

<sup>3)</sup> Wesentliche Abweichungen von der Proportionalität der Gleichgewichtskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln und somit von der Beziehung  $K = E \cdot L$  zeigten sich nur in wenigen Fällen — anscheinend besonders bei Verbindungen mit niedriger Enolkonstante — in den Hexan-Lösungen, in denen der Enolgehalt im Gleichgewicht niedriger gefunden wurde, als sich nach der in alkoholischer Lösung beobachteten Enolkonstante berechnet. Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

## Beschreibung der Versuche.

Methoden der Brom-Titration: Bei der Titration der nicht substituierten 1.3-Dicarbonylverbindungen ( $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R'$ ) hat sich die von K. H. Meyer<sup>1)</sup> ausgearbeitete indirekte Titrationsmethode durchweg bewährt. Die Bromierungsprodukte dieser Verbindungen setzen sich nach meinen Erfahrungen glatt und quantitativ mit Jodwasserstoff unter Abscheidung der dem aufgenommenen Brom äquivalenten Menge Jod um. Direkte und indirekte Methode führen mithin zum gleichen Resultat<sup>2)</sup>.

Bei der Titration der Monoalkylderivate versagt die indirekte Methode in einigen Fällen, da sich die Bromierungsprodukte nicht glatt und quantitativ mit Jodwasserstoff umsetzen. Die direkte Titrationsmethode leidet aber unter dem Übelstand, daß besonders bei Anwendung von kleinen Substanzmengen und von stark verdünnten Lösungen das Auftreten der durch freies Brom bewirkten bleibenden schwachen Gelbfärbung wenig scharf erkennbar ist. In vielen Fällen verläuft nun die Umsetzung des Bromierungsproduktes mit Jodwasserstoff in der Kälte so langsam, daß nach Entfernung eines Bromüberschusses durch Anilin-Chlorhydrat oder Naphthol auf Zusatz von Jodkalium eine Jodabscheidung erst nach längerer Zeit eintritt. In diesen Fällen läßt sich die direkte Titrationsmethode mit Vorteil durch folgende modifizierte Methode ersetzen: Die zu titrierende gut gekühlte alkoholische Lösung wird mit einer alkoholischen Bromlösung von bekanntem Gehalt übertitriert und das unverbrauchte Brom durch Titration des auf Zugabe von Jodkalium momentan in der Kälte abgeschiedenen Jods bestimmt, wobei sich die von der gelösten Substanz aufgenommene Brommenge aus der Differenz des insgesamt zugegebenen und des unverbrauchten Broms ergibt<sup>3)</sup>. Diese »modifizierte Methode« ergab in vielen Fällen sehr befriedigende Resultate, die mit den nach den andern Methoden gewonnenen gut übereinstimmen. In manchen Fällen konnten die modifizierte und indirekte Methode mit annähernd gleichem Erfolg

<sup>1)</sup> B. 45, 2852 [1912]; 53, 1412 [1920].

<sup>2)</sup> Die Umsetzungsgeschwindigkeit differiert auch hier: Beim Acetyl-aceton ist die Jodabscheidung schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Minuten vollständig, beim Acetessigester erreicht sie bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit, beim Erwärmen auf ca. 50° nach etwa 10 Min., beim Benzoyl-essigester nach ca. 20 Min. ihr Ende. Ein Wiederverbrauch von abgeschiedenem Jod durch Nebenreaktionen trat bei dieser Temperatur nicht in Erscheinung. Im Hinblick auf die kürzlich von v. Auwers mitgeteilten Erfahrungen, A. 426, 162 ff. [1921], sei erwähnt, daß auch nach meinen Beobachtungen die Jodabscheidung durch Zusatz von etwas Salzsäure — man verwendet zweckmäßig zur Entfernung überschüssigen Broms salzsäurehaltige Lösung von Anilin-Chlorhydrat — beschleunigt wird. Bei der Brom-Titration selbst kann ohne wesentliche Änderung des Resultats die Temperatur in den meisten Fällen auch bis ca. 0° (und selbst bei +10°) gehalten werden und auch die Zeitdauer ist besonders bei niedriger Temperatur meist nicht von großem Einfluß (vergl. Dieckmann, B. 53, 1778 [1920]).

<sup>3)</sup> Ebenso kann man bei Anwendung der direkten Titrationsmethode in geeigneten Fällen feststellen, ob und um wieviel übertitriert wurde.



angewandt werden. Da die Umsetzungsgeschwindigkeit der Bromierungsprodukte mit Jodwasserstoff in sehr weiten Grenzen differiert, muß von Fall zu Fall die zweckmäßigste Titrationsmethode festgestellt werden.

### Äthyl- und Methylester der Acetessigsäure.

Acetessigsäure-äthylester enthielt im Gleichgewicht bei 20° 7.4% Enol, Acetessigsäure-methylester 5% Enol<sup>1)</sup>; ihre Gleichgewichtskonstanten stehen im Verhältnis 1.48:1. Die ca. 1-proz. Gleichgewichtslösungen des Äthyl- und Methylesters in denselben Lösungsmitteln zeigten die gleichen Enolgehalte. Äthyl- und Methylester besitzen somit die gleiche Enolkonstante ( $E = 1$ ).

Es wurden für die Gleichgewichtslösungen bei 20° folgende Enolgehalte gefunden: Äthylalkohol 11.0%, Methylalkohol 6%, Benzol 18%, Essigsäure-äthylester 14.1%, Essigsäure-methylester 10%, Benzoesäure-äthylester 15.5%, Benzoesäure-methylester 13.1% Enol. Die desmotropen Konstanten ergaben sich für Essigsäure-äthylester zu 0.164, für Essigsäure-methylester zu 0.111; sie verhalten sich wie 1.47:1 und stehen somit in fast gleichem Verhältnis wie die Gleichgewichtskonstanten des Acetessigsäure-äthylesters und -methylesters. Für die desmotropen Konstanten des Benzoesäure-äthylesters und -methylesters (0.1835 und 0.15) ergibt sich ein Verhältnis von 1.22:1.

### Äthyl- und Methylester der Benzoyl-essigsäure<sup>2)</sup>.

Der Äthylester enthielt im Gleichgewicht bei 20° 21.4% Enol, der Methylester 18.5% Enol; ihre Gleichgewichtskonstanten stehen im Verhältnis 1.2:1.

Die ca. 1-proz. Gleichgewichtslösungen des Benzoyl-essigsäure-äthylesters bei 20° ergaben folgende Enolgehalte: in Äthylalkohol 24%, Methylalkohol 14.5%, Benzol 34%, Essigsäure-äthylester 29.5%, Essigsäure-methylester 21.9%, Benzoesäure-äthylester 32.2%, Benzoesäure-methylester 28.0%<sup>3)</sup>. Die Gleichgewichtslösungen des Benzoyl-essigsäure-methylesters zeigten bis auf einige Zehntel Prozent gleichen Enolgehalt. Äthyl- und Methylester der Benzoyl-essigsäure besitzen somit die gleiche Enolkonstante  $E = \text{ca. } 2.6$ . Die Gleichgewichtskonstanten in Essigsäure-äthylester und -methylester stehen ebenso wie beim Acetessigester im Verhältnis 1.49:1,

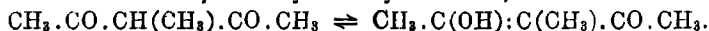
<sup>1)</sup> vergl. K. H. Meyer, B. 45, 2852 [1912].

<sup>2)</sup> vergl. v. Auwers u. H. Jacobsen, A. 426, 165, 206, 234 [1921]. Die dort angegebenen Enolgehalte (21 resp. 19%) stimmen hinreichend mit obigen Werten überein, während die frühere Angabe K. H. Meyers, B. 45, 2855 [1912], für Benzoyl-essigsäure-äthylester (29% Enol) irrtümlich und vielleicht auf Anwendung eines frisch destillierten Esters vor Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen ist.

<sup>3)</sup> Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus unter sich gut übereinstimmenden Titrationen, die nach der indirekten Methode ausgeführt wurden, und beziehen sich auf Ester, die über die Kupfersalze gereinigt waren. Die Einstellung des Gleichgewichts wurde in allen Fällen durch Kontrolltitrationen festgestellt.

in Benzoessäure-äthylester und -methylester im Verhältnis 1.22:1 — in letzterem also in fast gleichem Verhältnis wie die Gleichgewichtskonstanten des Benzoyl-essigsäure-äthylesters und -methylesters.

*γ*-Methyl-acetyl-aceton<sup>1)</sup>



Die Titrationen konnten mit annähernd gleichem Ergebnis nach der direkten, modifizierten und indirekten Methode ausgeführt werden, da sich das Bromierungsprodukt mit Jodwasserstoff in der Kälte sehr langsam, in der Wärme (50—60°) dagegen — besonders bei Gegenwart von etwas Salzsäure — innerhalb etwa 1 Stde. unter Abscheidung der dem aufgenommenen Brom äquivalenten Menge Jod umsetzte und bei weiterem Erwärmen auf diese Temperatur keine weitere Jodausscheidung eintrat.

Das freie Methyl-acetyl-aceton ergab nach Einstellung des Gleichgewichts bei 20° einen Gehalt von 31.2% Enol: 0.1440 g verbrauchten 7.9 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub> Bromlösung.

Die Enolkonstante berechnet sich aus dem Enolgehalt der ca. 1-proz. Gleichgewichtslösungen (20°) in Äthyl- und Methylalkohol zu E = ca. 3.9.

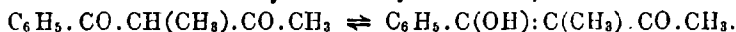
Gleichgewichtslösung in Äthylalkohol:

0.3032 g verbrauchten 18 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Bromlösung = 39.8°/o.

Gleichgewichtslösung in Methylalkohol:

0.2854 g verbrauchten 10 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Bromlösung = 20°/o.

Methyl-benzoyl-aceton,



Der Enolgehalt des Methyl-benzoyl-acetons im Gleichgewicht war von mir<sup>2)</sup> bei der Brom-Titration bei ca. 6% gefunden. Mit diesem Befund schien das Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung, aus der v. Auwers<sup>3)</sup> auf einen Enolgehalt von 22% schloß, in Widerspruch zu stehen. Diese scheinbare Differenz der sonst zu gut übereinstimmenden Resultaten führenden Methoden hat — wie Hr. v. Auwers inzwischen mitgeteilt hat<sup>4)</sup> — ihre Aufklärung dahin gefunden, daß das von v. Auwers untersuchte Präparat sich als nicht frei von Benzoyl-aceton erwies. Entgegen

<sup>1)</sup> vergl. K. H. Meyer, B. 45, 2859 [1912], sowie v. Auwers u. H. Jacobsen, A. 426, 189, 227 [1921]. Der von v. Auwers festgestellte hohe Enolgehalt der zuerst übergehenden Fraktion, der auch von mir beobachtet wurde (die erste Fraktion enthielt ca. 41%), beruht offenbar darauf, daß die Enolform niedriger siedet als die Ketoform. Da sie sich bei Ausschluß katalytischer Agenzien nur langsam nachbildet, sind die späteren Fraktionen enolärmer als die Gleichgewichtssubstanz.

<sup>2)</sup> B. 45, 2687 [1912]. <sup>3)</sup> A. 415, 202 [1918]. <sup>4)</sup> A. 426, 201 [1921].

der von mir irrtümlich gemachten Angabe reicht das Ausziehen mit einer dem angewandten Überschuß an Benzoyl-aceton »äquivalenten« Menge Alkali zur völligen Befreiung des Methylierungsproduktes von Benzoyl-aceton nicht aus (weil offenbar die Methylierung nicht völlig quantitativ verläuft). Zur vollständigen Entfernung des Benzoyl-acetons muß das Produkt der Methylierung mit weiteren kleinen Mengen kalter Alkalilauge so lange ausgeschüttelt werden, bis die ätherische Lösung die rein blauviolette Eisenchlorid-Reaktion des Methyl-benzoyl-acetons zeigt. Das so erhaltene, eventuell noch über das Kupfersalz gereinigte Methyl-benzoyl-aceton siedet bei  $152^{\circ}/20\text{ mm}$  und ergibt nach Einstellung des Gleichgewichts einen Enolgehalt von 5.7%, womit auch das Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung nach v. Auwers hinreichend übereinstimmt.

0.1958 g Subst. verbrauchen (nach der modifizierten Methode) 6.3 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung = 5.7%.

Die Enolform, die, wie früher beschrieben, über das Natriumsalz oder aus dem Kupfersalz durch Zerlegung mit verd. Schwefelsäure und Äther und Abdunsten des Äthers im Vakuum gewonnen werden kann — erwies sich in Bestätigung der früheren Beobachtung mit Brom quantitativ titrierbar<sup>1)</sup>:

0.2023 g Enol verbrauchen 22.6 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 97.9% d. Th.

Die etwa 1-proz. Gleichgewichtslösungen ( $t = 20^{\circ}$ ) in Äthylalkohol (mit 7% Enol) und Methylalkohol (mit 3.7% Enol) zeigen Enolgehalte, aus denen sich die Enolkonstante zu  $E = \text{ca. } 0.6$  ergibt<sup>2)</sup>.

Gleichgewichtslösung in Äthylalkohol:

0.2525 g Subst. brauchen 10 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung = 7%.

Gleichgewichtslösung in Methylalkohol:

0.3254 g Subst. brauchen 6.85 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung = 3.7%.

Gleichgewichtslösung in Hexan:

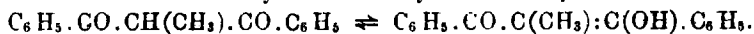
0.2570 g Subst. brauchen 5.6 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 19.2%.

<sup>1)</sup> In dieser schon früher (B 45, 2688 [1912]) nachgewiesenen quantitativen Titrierbarkeit des Enols findet auch die nach v. Auwers (A. 426, 203 [1921]) offene Frage, ob das Enol unter den Versuchsbedingungen quantitativ in das Enolbromid übergeht, ihre Beantwortung. Direkte, modifizierte und indirekte Methode führen zu annähernd gleichem Resultat. Bei der indirekten Methode war auch bei Zusatz von etwas Salzsäure die Jodabscheidung erst nach mehrstündigem Erwärmen auf  $50-60^{\circ}$  beendet.

<sup>2)</sup> Aus dem Enolgehalt der Hexan-Lösung 19.2% berechnet sich die Enolkonstante wesentlich niedriger zu  $E = \text{ca. } 0.24$ . Diese Unstimmigkeit, die ähnlich auch in einigen andern Fällen beobachtet wurde, bedarf noch der Aufklärung.

Das Enol wird seiner ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit der berechneten Menge kalter ca.  $\frac{n}{1}$ -Kalilauge fast quantitativ entzogen und scheidet sich beim Durchschütteln mit Kupferacetat-Lösung sogleich fast vollständig als Kupfersalz ab. Das nur 6% Enol enthaltende Keto-Enol-Gleichgewichtsgemisch dagegen geht beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit kalter ca.  $\frac{n}{1}$ -Kalilauge nur langsam, im Maße der fortschreitenden Nachbildung von Enol in diese über und wird beim Durchschütteln mit Kupferacetat-Lösung erst allmählich in das Kupfersalz übergeführt.

Methyl-dibenzoyl-methan,



Nach der Vorschrift Beymes<sup>1)</sup> wurde Dibenzoyl-methan<sup>2)</sup> mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in absolut-alkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen kristallisierte beim Erkalten das Methyl-dibenzoyl-methan in langen, farblosen Nadeln, die sich durch das Fehlen der Eisenchlorid-Reaktion als frei von Dibenzoyl-methan erwiesen. Die Mutterlauge hinterließ beim Verdampfen einen Rückstand, aus dem nach Entfernung geringer Mengen unveränderten Dibenzoyl-methans durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Kupferacetat-Lösung weitere Mengen Methyl-dibenzoyl-methan gewonnen werden konnten.

Das Methyl-dibenzoyl-methan zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den von Beyme angegebenen Schmp.  $82\text{---}83^\circ$ , der sich nach dem Waschen mit oxalsäure-haltigem Äther in Schmelzpunktsröhrchen aus Jenaer Glas auf etwa  $85^\circ$  erhöht. Die alkoholische Lösung gibt, wie schon Beyme beobachtete, auf Zusatz von Eisenchlorid-Lösung auch bei längerem Stehen keine

<sup>1)</sup> W. Beyme, Dissertat., Leipzig 1900.

<sup>2)</sup> Die Angabe Bülow's und v. Sicherers, B. 34, 2372 [1901], vergl. Beilstein, Ergänz.-Bd. III, S. 225, nach der Dibenzoyl-methan in guter Ausbeute erhalten werden soll durch Kondensation von Benzoesäure-ester und Acetophenon vermittelt alkoholischem Kali, fand ich nicht bestätigt. Auch bewirkt Beyme, auf dessen Vorschrift sich v. Bülow und v. Sicherer beziehen, die Kondensation ebenso wie Claisen, A. 291, 52 [1905], mit metallischem Natrium und fügt erst nach 2 Tagen zur Verseifung des überschüssigen Benzoesäure-esters alkoholisches Kali zu. Ähnlich gute Ausbeute an Dibenzoyl-methan wurde auch erhalten, wenn das Produkt der Kondensation ohne vorherige Behandlung mit alkoholischem Kali mit verd. Schwefelsäure zerlegt, in Äther aufgenommen und mit überschüssiger Kupferacetat-Lösung durchgeschüttelt wurde, wobei sich das entstandene Dibenzoyl-methan fast quantitativ als Kupfersalz abscheidet.

Farbenreaktion und mit alkoholischem Kupferacetat keinen Niederschlag.

Bei der Titration mit Brom nimmt die frisch bereitete alkoholische Lösung kein Brom auf — in dem nach Beyme gewonnenen Methyl-dibenzoyl-methan liegt also die reine Ketoform vor.

Auch die Gleichgewichtslösungen enthalten mit 0.15% Enol in Methylalkohol, 0.3% Enol in Äthylalkohol und ca. 1.6% Enol in Hexan nur sehr geringe Mengen Enol. Aus dem Enolgehalt der alkoholischen Gleichgewichtslösungen berechnet sich die Enolkonstante zu  $E = \text{ca. } 0.023$ , während sie sich aus dem Enolgehalt der Gleichgewichtslösung in Hexan zu etwa 0.016 ergibt.

Die Enolform des Methyl-dibenzoyl-methans scheidet sich als farbloser Niederschlag ab, wenn die gelbgefärbte Lösung des Methyl-dibenzoyl-methans in der berechneten Menge alkoholischer Natriumalkoholat-Lösung unter Kühlung und gutem Rühren langsam in überschüssige, eisgekühlte, verdünnte Mineralsäure eingetragen wird. Das Enol erweist sich schwerer löslich in Alkohol als die Ketoform und läßt sich dank diesem Umstand und der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form von farblosen Blättchen vom Schmp.  $110^{\circ}$  leicht reingewinnen.

Bei der Brom-Titration (nach der modifizierten Methode) nimmt es 1 Mol. Brom auf: 0.2000 g verbrauchen 16.8 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 100% d. Th. In seiner alkoholischen Lösung stellt sich nach längerer Zeit fast derselbe Gleichgewichtszustand mit 0.3% Enol ein, wie in der Lösung der Ketoform.

Das Enol ist in Löslichkeit und Krystallform deutlich unterschieden von der Ketoform und zeigt in alkoholischer Lösung intensiv blauviolette Eisenchlorid-Reaktion. Seiner ätherischen Lösung wird es durch Ausschütteln mit der berechneten Menge verd. Kalilauge fast quantitativ — unter Gelbfärbung der wäßrigen Lösung — entzogen und beim Durchschütteln mit wäßriger Kupferacetat-Lösung fast vollständig als lichtgrünes Kupfersalz abgeschieden<sup>1)</sup>, das nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform bei  $245^{\circ}$  schmilzt.

Die Enolform ist in Methyl- und Äthylalkohol wesentlich schwerer löslich, in Hexan leichter löslich als die Ketoform. Bei  $20^{\circ}$  lösen

10 g Methylalkohol	0.12 g Enol resp.	0.840 g Ketoform	mithin	$L_E : L_K = 0.138$
10 • Äthylalkohol	0.155 » » »	0.51 » » »		$L_E : L_K = 0.304$
10 • Hexan	0.11 » » »	0.062 » » »		$L_E : L_K = 1.76$ ,

wenn  $L_E$  die Löslichkeit der Enolform,  $L_K$  die Löslichkeit der Ketoform

<sup>1)</sup> Im Gegensatz dazu gibt die ätherische Lösung der Ketoform an verd. Kalilauge nur Spuren von Methyl-dibenzoyl-methan ab und scheidet mit Kupferacetat-Lösung auch bei längerem Schütteln kein Kupfersalz ab.

bedeutet. Aus diesen Werten von  $\frac{LE}{LK}$  und den Gleichgewichtskonstanten in den entsprechenden Lösungsmitteln ergibt sich nach dem van't Hoff-Dimrothschen Satz<sup>1)</sup> die absolute Gleichgewichtskonstante

$$G = \frac{CE}{CK} : \frac{LE}{LK} \text{ mit annähernder Konstanz zu etwa } 0.01.$$

#### Tribenzoyl-methan.

Für die Gleichgewichtslösungen bei 60° ergaben sich folgende Enolgehalte: In Methylalkohol 29% Enol, in Äthylalkohol 45% Enol, in Benzol 71% Enol. Aus diesen Werten berechnet sich die Enolkonstante in Methyl- und Äthylalkohol zu  $E = \text{ca. } 10$ , also wesentlich niedriger als die Enolkonstante des Acetyl-dibenzoyl-methans ( $E = \text{ca. } 78$ )<sup>2)</sup>.

Über die Löslichkeit des Tribenzoylmethans ist Folgendes zu bemerken: Nach Claisens<sup>3)</sup> Angaben lösen bei Zimmertemperatur 100 g Alkohol 0.14 g, 100 g Benzol 0.04 g und 100 g Chloroform 0.21 g Tribenzoyl-methan. Die Löslichkeit in Alkohol ist wohl infolge eines Schreib- oder Druckfehlers um das Zehnfache zu hoch angegeben. 100 g Alkohol lösen bei 20° nur 0.014 g. Diese Zahl bezieht sich auf die über der Ketoform als Bodenkörper stehende gesättigte Gleichgewichtslösung, in der nach der Brom-Titration neben ca. 45% Enol nur ca. 55% der Gesamtmenge als Ketoform enthalten sind. Andererseits gilt die Löslichkeitsangabe in Benzol, wie durch Brom-Titration festgestellt wurde, für die reine Ketoform. Die über der Ketoform als Bodenkörper stehende gesättigte Gleichgewichtslösung enthält dagegen bei 20° auf 100 g Benzol ca. 0.2 g Tribenzoyl-methan, wovon ca. 71% als Enol vorhanden sind. Die Löslichkeitsangabe Claisens für die Chloroform-Lösung bezieht sich auf die reine Ketoform.

#### Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester.

Der in bekannter Weise<sup>4)</sup> durch Kondensation von Adipinsäure-ester mit Natrium erhaltene, über das Kupfersalz gereinigte und destillierte Ester (Sdp. 103°/11 mm) zeigte einen Enolgehalt von 4.5%, der sich auch bei Gegenwart von Spuren alkalischer Agenzien nicht änderte.

Direkte, modifizierte und indirekte Brom-Titrationsmethode, bei der die Jodabscheidung erst nach mehrstündigem Erwärmen auf ca. 50° ihr Ende erreicht, führen zu annähernd gleichem Resultat.

<sup>1)</sup> Dimroth, A. 377, 135. [1910].

<sup>2)</sup> K. H. Meyer, B. 47, 827 [1914]. Es ist bemerkenswert, daß sich beim Tribenzoyl-methan, ebenso wie beim Acetyl-dibenzoyl-methan die aus der Gleichgewichtskonstante in Benzol- resp. Toluol-Lösung berechneten Enolkonstanten merklich höher (zu  $E = \text{ca. } 13$  resp. 120) ergeben, als in alkoholischer Lösung.

<sup>3)</sup> A. 291, 93 [1896].

<sup>4)</sup> Dieckmann, A. 817, 47 [1901]; Bouveault, Bl. [3] 21, 101 [1899]. Die Ester-Kondensation des Adipinsäureesters verläuft mit guter Ausbeute auch beim Kochen des Esters mit der berechneten Menge (1 Mol.) absolut alkoholischer Natriumäthylat-Lösung.

0.1710 g Gleichgewichtsester verbrauchten 5 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung = 4.6 %  
 0.1990 • • • 5.5 • • • = 4.3 %

Die ca. 1-proz. Gleichgewichtslösungen zeigten bei der Brom-Titration folgende Enolgehalte, aus denen sich die Enolkonstante zu  $E = \text{ca. } 0.5$  berechnet:

Methylalkohol: 0.1531 g verbrauchten 4 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung = 3.4 % Enol  
 Äthylalkohol: 0.2820 • • 11.5 • • • = 6.4 • •  
 Benzol: 0.2560 • • 15.6 • • • = 9.2 • •  
 Hexan: 0.1504 • • 30 • • • = 31 • •

Der Enolester (Cyclopenten-(1)-ol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester) wurde in annähernd reiner Form durch Lösen des Gleichgewichtsesters in etwas mehr als der berechneten Menge verd. Kalilauge und langsames Eintragen der stark gekühlten Lösung in überschüssige, eisgekühlte und stark turbinierte verd. Schwefelsäure als Öl erhalten, das schnell zu farblosen Krystallen erstarrt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum-Exsiccator verbraucht er bei der Titration annähernd 1 Mol. Brom:

0.1050 g Subst. verbrauchten 13.2 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 98 % Enol.

Beim Aufbewahren des Enolesters tritt ziemlich schnell Verflüssigung ein unter Ketisierung und Übergang in den Gleichgewichtsester:

0.1620 g Enol brauchten nach Verflüssigung und 24-stündigem Stehen 4.9 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung = 4.7 % Enol.

In der alkoholischen Lösung des Enolesters hatte sich nach Verlauf eines Tages dasselbe Gleichgewicht mit 6.4 % Enolgehalt eingestellt wie bei Anwendung des Gleichgewichtsesters.

#### Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester<sup>1)</sup>.

Der über das Kupfersalz gereinigte, im Vakuum destillierte Ester (Sdp.  $106^{\circ}/11 \text{ mm}$ ) zeigte nach Einstellung des Gleichgewichtes einen Enolgehalt von 76 %<sup>2)</sup>.

0.1656 g Ester verbrauchten 14.8 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 76 %.

Die ca. 1-proz. Gleichgewichtslösungen ( $20^{\circ}$ ) ergaben bei der Brom-Titration folgende Enolgehalte, aus denen sich die Enolkonstante zu  $E = \text{ca. } 12$  berechnet:

<sup>1)</sup> Dieckmann, A. 317, 94 [1901].

<sup>2)</sup> Die Brom-Titrationen wurden nach der direkten oder modifizierten Methode ausgeführt, da bei der indirekten Methode die Jodabscheidung sehr langsam erfolgt.

## Gleichgewichtslösung in

Ameisensäure:	0.1670 g Sbst.	verbrauchten 2.6 ccm $n_{10}$ -Bromlösung	= 13.2 %.
Methylalkohol:	0.1915 " " "	9.6 " " "	= 42.5 ".
Eisessig:	0.1690 " " "	8.5 " " "	= 42.75 ".
Äthylalkohol:	0.1754 " " "	12.4 " " "	= 60 ".
Benzol:	0.1862 " " "	15.7 " " "	= 72.51 ".

Das Enol des Cyclohexanon-carbonsäureesters wurde durch langsames Eintragen des in wenig überschüssiger Natriumalkoholat-Lösung gelösten Esters in eisgekühlte überschüssige verd. Schwefelsäure oder besser durch Zerlegung des Kupfersalzes mit Äther und überschüssiger verdünnter kalter Schwefelsäure und Abdunsten des Äthers im Vakuum-Exsiccator als farbloses Öl gewonnen und konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Bei der Titration mit alkoholischer Bromlösung nimmt es annähernd 1 Mol. Brom auf:

0.2070 g Enolester verbrauchten 24 ccm  $n_{10}$ -Brom = 93.3 % Enol.

Der Enolgehalt dieses Esters war nach einigen Tagen auf den des Gleichgewichtsesters (76 %) zurückgegangen. Seine alkoholische Lösung zeigte nach Eintritt des Gleichgewichts einen Enolgehalt von 62 % Enol.

Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester<sup>1)</sup>.

Korksäure-äthylester wurde in Portionen von 10 g mit ca. 2 At. Natriumpulver am Rückflußkühler auf 120—140° erhitzt, wobei die Reaktion auch nach Zusatz einiger Topfen Alkohol sehr langsam verlief und unter Verbrauch des Natriums erst nach ca. 4 Stdn. beendet war. Nach Zerlegung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure und Entfernung stärker saurer Nebenprodukte durch Ausziehen der ätherischen Lösung mit Sodalösung resultierten ca. 3 g Rohprodukt, von dem bei der Destillation unter 12 mm Druck etwa 1 g bei ca. 110—115° überging. Durch Schütteln mit überschüssiger konz. wäßriger Kupferacetat-Lösung unter allmählicher Zugabe der berechneten Menge Natronlauge wurde das Kupfersalz des Cycloheptanon-carbonsäureesters als lichtgrüner Niederschlag abgeschieden und durch Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin-Gemisch in lichtgrünen Krystallen vom Schmp. 195° gewonnen.

0.1286 g Sbst.: 0.0236 g Cu.

(C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu. Ber. Cu 14.78. Gef. Cu 14.66.

Die Zerlegung des Kupfersalzes durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure und Äther führte nach Abdunsten des Äthers zu

<sup>1)</sup> vergl. Dieckmann, A. 317, 49 [1901].



einem farblosen Öl, das bei der Titration fast ein Mol. Brom aufnahm und somit annähernd reinen Enolester darstellte.

0.1078 g Sbst. verbrauchten 11.2 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 95.6 % Enol.

Beim Aufbewahren geht der Enolester allmählich in den Gleichgewichtsester mit ca. 18 % Enol über.

0.1022 g Sbst. verbrauchten 10 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung = 18 % Enol.

Einen ähnlichen Enolgehalt (16.1 % Enol) zeigte auch der nicht über das Kupfersalz gereinigte Ester, der wahrscheinlich etwas Korksäure-ester enthält.

0.2860 g Sbst. verbrauchten 5 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 16.1 % Enol.

Die etwa 1-proz. Gleichgewichtslösung in Äthylalkohol ergab einen Enolgehalt von ca. 14 %, woraus sich die Enolkonstante zu  $E = \text{ca. } 1.3$  berechnet; 0.1748 g verbrauchen 2.7 ccm  $n_{10}$  Bromlösung = 14.2 % Enol.

Der Gleichgewichtsester gibt ebenso wie der Enolester in alkoholischer Lösung intensiv blauviolette Eisenchloridreaktion und liefert, wie schon früher festgestellt wurde<sup>1)</sup>, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Suberon. Seiner Lösung in Äther wird der Ester beim Schütteln mit  $n_{10}$ -Kalilauge (1 Mol.) nur sehr unvollkommen entzogen, zeigt demnach nur schwach saure Eigenschaften. Beim Schütteln des Esters mit ca. 5-fachnormaler Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz als farbloser, krystallinischer Niederschlag ab.

Zur Charakterisierung und zum Nachweis des Cycloheptanon-carbonsäureesters erweist sich das Phenyl-pyrazolon-Derivat (1-Phenyl-3.4-cycloheptano-pyrazolon-(5)) als geeignet, das sich beim Erwärmen des Esters mit Phenyl-hydrazin im Wasserbad nach einiger Zeit in Krystallen abscheidet. Durch Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln rein gewonnen, schmilzt es bei 210°<sup>2)</sup>.

0.0776 g Sbst.: 9 ccm N (21°, 719 mm).

$C_{14}H_{16}ON_2$ . Ber. N 12.28. Gef. N 12.47.

### Camphocarbonsäure-äthylester.

Der nach Brühls<sup>3)</sup> Angaben dargestellte Ester (Sdp.<sub>20</sub> 166°) ergab bei der Brom-Titration (nach der modifizierten Methode) einen Enolgehalt von ca. 0.5 % Enol und zeigte auch in ca. 1-proz. alkoholischer Gleichgewichtslösung annähernd den gleichen Enolgehalt.

<sup>1)</sup> Dieckmann, A. 317, 49 [1901].

<sup>2)</sup> Das Phenyl-pyrazolon-Derivat des Cyclohexanon-carbonsäureesters (1-Phenyl-3.4-cyclohexano-pyrazolon-(5)) schmilzt nicht bei 165°, wie A. 317, 103 irrthümlich angegeben, sondern bei 180°.

<sup>3)</sup> Brühl, B. 24, 3390 [1891].

0.2220 g Sbst. verbrauchten 0.5 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 0.5 % Enol.

Um die Titrierbarkeit der Enolform mit Brom festzustellen, wurde, da die Gewinnung der Enolform durch Zerlegung des Natriumsalzes mit überschüssiger verd. Schwefelsäure nach der üblichen Methode nicht gelang, der Lösung des Esters in der berechneten Menge alkoholischer Natriumäthylat-Lösung direkt in stark gekühlte, überschüssige Salzsäure enthaltende alkoholische Bromlösung eingegossen:

0.2190 g Sbst. verbrauchen 17.4 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 88 % der für Enol berechneten Menge.

Cyclopentadien-(1.3)-diol-(2.3)-dicarbon-  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$   
säure-(1.4)-diäthylester<sup>1)</sup>,  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} < \text{I} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \end{array}$

erweist sich nach der direkten und indirekten Methode als Dienol titrierbar:

0.1040 g Sbst. brauchen 17 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung (ber. f. Dienol 17.2 ccm).

Der Titer der alkoholischen Lösung bleibt in Gegenwart von Spuren alkalischer Agenzien unverändert bestehen, nimmt aber bei Gegenwart von etwas Salzsäure — wahrscheinlich unter Bildung von Alkoholverbindungen oder von O-Alkylderivaten — allmählich ab.

5-Phenyl-cyclopentadien-(1.3)-diol-(2.3)-dicarbon-  
säure-(1.2)-diäthylester<sup>2)</sup> erweist sich bei der Titration mit Brom als Dienol.

0.1480 g Sbst. verbrauchen 18.5 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung (ber. f. Dienol 18.6 ccm).

Cyclopenten-(1)-ol-(2)-on-(3)-carbon-  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CC} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$   
säure-(1)-äthylester<sup>2)</sup>,  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} < \text{I} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \end{array}$

entsteht beim Kochen des Dicarbonsäureesters mit wasserhaltiger Essigsäure oder Ameisensäure unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure, die stürmisch einsetzend nach 1—2 Stdn. fast aufhört. Aus der auf dem Wasserbad eingeeengten Lösung scheiden sich nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser farblose Krystalle des Monocarbonsäureesters ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Gasolin oder Wasser bei 52° schmelzen.

<sup>1)</sup> Dieckmann, B. 27, 965 [1894].

<sup>2)</sup> vergl. Th. Jenner, Dissertat., München 1909.

0.1233 g Sbst.: 0.2547 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56.44, H 5.88.

Gef. » 56.34, » 5.73.

Titration: 0.1520 g Sbst. brauchen zur Neutralisation (Indicator Phenolphthalein) 8.1 ccm  $n_{10}$ -Kalilauge (ber. 8.09 ccm).

Die alkoholische Lösung gibt intensiv braunrote Eisenchlorid-Reaktion und scheidet auf Zusatz von Kupferacetat-Lösung ein grünes Kupfersalz ab. Bei der Brom-Titration (nach der direkten oder indirekten Methode) nimmt der Ester 1 Mol. Brom auf, verhält sich somit als Monoenol.

0.074 g Sbst. verbrauchen 8.7 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung (ber. 8.7 ccm).

Das Bis-phenylhydrazon scheidet sich beim Erwärmen des Esters mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung ab und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 138° erhalten.

0.1838 g Sbst.: 26.5 ccm N (17°, 722 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 16. Gef. N 15.88.

5-Phenyl-cyclopenten-(1)-ol-(2)-on-  
(3)-carbonsäure-(1)-äthylester<sup>1)</sup>, 
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}=\text{C}\cdot\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HC} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} | \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{array} \end{array}$$

wird in analoger Weise durch Kochen des Dicarbonsäureesters mit Essigsäure oder Ameisensäure gewonnen. Fast farblose Krystalle vom Schmp. 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Ligroin und Wasser.

0.1320 g Sbst.: 0.3296 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 68.28, H 5.6.

Gef. » 68.1, » 5.8.

In alkoholisch wäßriger Lösung mit Alkali (Phenolphthalein) als einbasische Säure scharf titrierbar:

0.1261 g Sbst. brauchen 5.1 ccm  $n_{10}$ -KOH (ber. 5.13).

Nimmt in alkoholischer Lösung ein Mol. Brom auf.

0.1770 g Sbst. verbrauchten (bei indirekter Titrationmethode) 14.4 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung (ber. 14.4 ccm).

Das Bis-phenylhydrazon entsteht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 181° erhalten.

0.1929 g Sbst.: 0.5164 g CO<sub>2</sub>, 0.1074 g H<sub>2</sub>O. — 0.1736 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 716 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 73.23, H 6.1, N 13.14.

Gef. » 73.01, » 6.22, » 13.46.

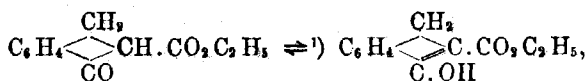
Das Methylchinoxalin-Derivat, Methylchinoxalino-(2,3)-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester, durch Erwärmen mit o-Toluylendiamin in alkoholisch-essigsaurer Lösung erhalten — bildet gelbgefärbte Krystalle vom Schmp. 123°.

<sup>1)</sup> vergl. Th. Jehner, Dissertat., München 1909.

0.0751 g Sbst.: 7.7 ccm N (21°, 712 mm).

$C_{31}H_{20}O_2N_2$ . Ber. N 8.43. Gef. N 8.62.

$\alpha$ -Hydrindon  $\beta$ -carbonsäure-äthylester,



wurde durch Esterkondensation des Hydrozint-*o*-carbonsäureesters durch mehrstündiges Erhitzen mit Natrium in Xylol gewonnen und über das Kupfersalz gereinigt. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>20</sub> 185°.

Der Gleichgewichtsester ergab bei der Brom-Titration einen Enolgehalt von ca. 25%; 0.0960 g Sbst. verbrauchen 11.7 ccm  $n_{50}^{\circ}$ -Bromlösung = 24.9% Enol.

Die etwa 1-proz. Gleichgewichtslösungen zeigen folgende Enolgehalte, aus denen sich die Enolkonstante zu  $E = \text{ca. } 2.4$  berechnet:

Gleichgewichtslösung in Methylalkohol:

0.1386 g brauchen 1.9 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Bromlösung = 14%.

Gleichgewichtslösung in Äthylalkohol:

0.0876 g brauchen 2 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Bromlösung = 23.3%.

Der Ester wird seiner ätherischen Lösung durch verd. Kalilauge leicht, durch Sodalösung kaum entzogen und ist in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Alkali nicht scharf titrierbar. Sein in üblicher Weise gewonnenes Kupfersalz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Chloroform bei 195–199°.

(*enol*-) $\beta$ -Hydrindon- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester,  $C_6H_4 \begin{array}{c} C \cdot CO_2 C_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \end{array} C \cdot OH$ ,

wird in guter Ausbeute durch Esterkondensation des *o*-Phenylen-diessigesters — durch Kochen mit Natriumpulver (2 At.) in Benzol oder mit absolut-alkoholischer Natriumalkoholat-Lösung (1 Mol.) — gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 68–69° erhalten.

0.1433 g Sbst.: 0.3710 g  $CO_2$ , 0.0743 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{12}O_3$ . Ber. C 70.56, H 5.93.

Gef. » 70.61, » 5.8.

Der Ester ist in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Alkali (Indicator Phenol-phthalein) ohne verseift zu werden, als einbasische Säure scharf titrierbar:

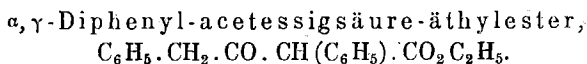
0.1285 g Sbst. brauchen 6.4 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Kalilauge (ber. 6.3 ccm).

Seine stark sauren Eigenschaften zeigen sich auch darin, daß er seiner ätherischen Lösung durch Sodalösung entzogen wird.

<sup>1)</sup> vergl. Mitchell u. Thorpe, Soc. 97, 2261 [1910].

Seine alkoholische Lösung gibt intensiv kornblumenblaue Eisenchlorid-Reaktion. Mit Kupferacetat bildet der Ester ein gegen 222° schmelzendes, graubraun gefärbtes Kupfersalz. Bei der Brom-Titration verbraucht seine alkoholische Lösung frisch bereitet und auch nach längerem Stehen 1 Mol. Brom:

0.0970 g Sbst. verbrauchen 9.5 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung (ber. 9.51 ccm).



Die von Volhard<sup>1)</sup> beschriebene stabile Form des Esters — Nadeln aus Alkohol, die in reinem Zustand etwas höher als von Volhard angegeben (78—79°) in Schmelzpunktsröhrchen aus Jenaer Glas bei 80—81° schmelzen — zeigt in frisch bereiteter, alkoholischer Lösung keine Eisenchlorid-Reaktion und nimmt kein Brom auf, stellt somit der Ketoform dar.

Die Enolform läßt sich über das Natriumsalz ohne Schwierigkeit rein gewinnen: 1.4 g Keto-ester wurden unter schwachem Erwärmen in ca. 40 ccm absol. Alkohol gelöst und mit der absolut-alkoholischen Lösung von wenig mehr als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt. Bei langsamem Eintragen der schnell abgekühlten Lösung in eisgekühlte, überschüssige verd. Schwefelsäure scheidet sich der Ester als schnell zu Krystallen erstarrendes Öl aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit salzsäurehaltigem, eisgekühltem Wasser aus reinem Alkohol umkrystallisiert, wird der Ester in farblosen Blättchen vom Schmp. 53° erhalten, die bei der Brom-Titration 1 Mol. Brom aufnehmen und somit den reinen Enol-Diphenyl-acetessigsäure-äthylester darstellen. In allen Lösungsmitteln leichter löslich als der Ketoester. Gibt auch in frisch bereiteter alkoholischer Lösung intensiv blauviolette Eisenchlorid-Reaktion. Wird seiner ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit verd. Alkali nur in Spuren entzogen.

0.1440 g Sbst. verbrauchen (nach der modifizierten Titrationsmethode bei ca. 0°) 10.2 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung = 100% Enol.

In reinem Zustand monatelang unverändert haltbar, wird das Enol im Schmelzfluß bei 100° allmählich ketisiert unter Einstellung eines Gleichgewichts mit ca. 18.8% Enol, das auch beim Schmelzen des Ketoesters sich einstellt.

0.1260 g Sbst. wurden in Röhrchen von Jenaer Glas mehrere Stdn. im Wasserbad erhitzt, nach schnellem Abkühlen in Chloroform gelöst und sogleich mit alkoholischer Bromlösung titriert. Bromverbrauch 8.4 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung entsprechend 18.8% Enol.

<sup>1)</sup> A. 296, 1 [1897].

Keto- und Enolform gaben dieselben Gleichgewichtslösungen, aus deren Enolgehalt sich die Enolkonstante zu  $E = \text{ca. } 3.6$  berechnet.

Gleichgewichtslösung in

Methylalkohol:	0.2968 g	brauchen	4 ccm	$n_{10}$ -Bromlösung	$= 19 \%$ Enol.
Äthylalkohol:	0.1360 »	»	3 »	»	$= 31 \%$ » .
Benzol:	0.1584 »	»	5 »	»	$= 44.5 \%$ » .

Benzyl-benzoyl-essigsäure-äthylester,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5^1).$

Der durch Benzylierung von Benzoyl-essigsäure-äthylester nach Conrad Limpach gewonnene Ester ( $\text{Sdp.}_{14} \ 220^\circ$ ) zeigte bei der Brom-Titration einen Enolgehalt von  $\text{ca. } 4 \%$ .

0.2094 g Subst. brauchen 3 ccm  $n_{50}$ -Bromlösung  $= 4 \%$  Enol.

Auch die etwa 1-proz. Gleichgewichtslösung in absol. Alkohol enthält nur  $\text{ca. } 4.1 \%$  Enol, woraus sich die Enolkonstante zu  $E = \text{ca. } 0.33$  berechnet.

0.2190 g Subst. brauchen 3.2 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung  $= 4.1 \%$  Enol.

Die ebenso wie beim Diphenyl-acetessigester ausgeführte Enolisierung über das Natriumsalz führte zu einem nicht kristallisiert erhaltenen Ester, der intensiv blauviolette Eisenchlorid-Reaktion zeigte und sich bei der Brom-Titration nach der modifizierten Methode als  $88 \%$  Enol haltig erwies.

0.322 g Subst. verbrauchen 20 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung  $= 88 \%$  Enol.

Frau Dr. E. Pfannmüller-Haas spreche ich für die mir bei einem Teil der Versuche geleistete, eifrige und geschickte Hilfe meinen besten Dank aus.

---

<sup>1)</sup> W. H. Perkin jr. u. Stenhouse, Soc. 59, 1006.