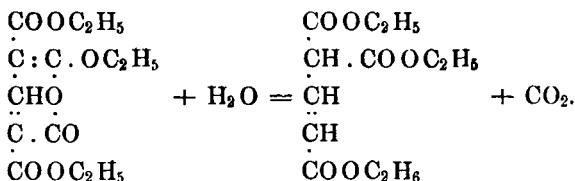


468. Max Guthzeit: Ueber Tautomerieformen des Isaconitsäureesters ($\omega_2 \Delta \omega_1$ -Propentricarbonsäureesters und [als vorläufige Mittheilung] auch des Dicarboxylglutaconsäureesters ($\omega_2 \Delta \omega_2'$ -Propentetracarbonsäureesters).

(Eingegangen am 3. November.)

Die mit Isaconitsäureester bezeichnete Verbindung wurde zuerst¹⁾ als Nebenproduct bei unvollständiger Verseifung des Dicarboxylglutaconsäureesters mit Salzsäure entdeckt. Ihre Constitution konnte später²⁾ sicher gestellt werden durch die Entstehung aus Aethoxycumalindicarbonsäureester und Wasser:



Diese Einwirkung vollzieht sich langsam. Zweckmässiger spaltet man zur Darstellung des Esters den Cumalinring mit ganz verdünnter Alkalilösung auf, säuert die entstehende gelbe Lösung an und äthert aus. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann ein wasserhelles Oel, welches meistens (ich komme unten auf diesen Ausdrück zurück) zwischen 176—178° unter 17 mm Druck ganz unzersetzt übergeht. Der so gewonnene Isaconitsäureester färbt sich in alkoholischer Mischung mit einer ätherischen oder wässrigen Eisenchloridlösung prachtvoll blau, giebt mit Alkalien Gelbfärbung und mit Kupferacetat eine in Benzol und in Aether leicht lösliche Verbindung.

Neuerdings ist auf meine Veranlassung dieser Monocarboxylglutaconsäureester zum Gegenstand näherer³⁾ Untersuchungen gemacht worden, um sein Verhalten mit dem des Dicarboxylglutaconsäureesters zu vergleichen, unter besonderer Berücksichtigung der hier bei gewissen Reactionen beobachteten interessanten Spaltungserscheinungen⁴⁾ seiner Kohlenstoffkette. Ueber diese Arbeit soll demnächst an anderer Stelle eingehend berichtet werden.

1) Conrad und Guthzeit, Ann. d. Chem. 222, 255.

2) Guthzeit und Dressel, diese Berichte 22, 1426.

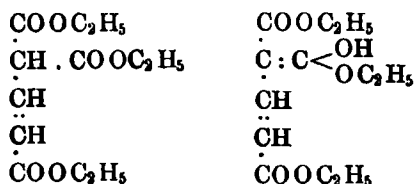
3) Laska, Dissertation, Leipzig 1897.

4) Ruhemann und Morrell, Journ. of the Chem. Soc. 1891, 743. Band, Ann. d. Chem. 285, 129. Guthzeit und Bolam, Journ. für prakt. Chem. 54, 359.

Gelegentlich wurde nun von mir die Beobachtung gemacht, dass eine etwa sechs Jahre alte Isaconitsäureesterprobe durch starke Verdickung und Gelbfärbung ein verändertes Aussehen gegenüber frisch bereitetem Ester zeigte.

Bei Prüfung seiner Eigenschaften ergab sich dann die auffallende Thatsache, dass mit Eisenchlorid keine Spur Blaufärbung erhalten wurde.

Die nähere Untersuchung zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Erscheinungen hat dann zum sicheren Nachweis von zwei im freien Zustande existirenden Tautomerieformen dieses Esters geführt. So konnten bis jetzt folgende Merkmale zur Kennzeichnung der echten Ester-(Keto-) und der Enol-Form:



aufgefunden werden.

Uebersichtlicher Vergleichung wegen, seien die Haupt-eigenschaften einander gegenübergestellt:

Sechs Jahre alte Probe:	Frisch bereitete Probe:
sehr dickflüssiges, stark gelb gefärbtes Oel.	viel dünnflüssigeres und ganz farblos zu erhaltendes Liquidum.
Ein Tropfen ätherisches Eisenchlorid	gibt in alkoholischer Mischung des Esters:
keine Farbenänderung.	schöne tiefblaue Färbung.
Wässrige Kupferacetatlösung, geschüttelt mit reinem Ester:	
keine Spur Einwirkung; auch nach mehreren Stunden; Benzol- oder Aether-Auszug ganz farblos.	fast momentan grüne Emulsion; Benzol- oder Aether-Auszug hellbräunlich; etwas längere Einwirkung erzeugt schleimige, gelbbraune Ausscheidung.
Natriumcarbonatlösung, im Ueberschuss:	
färbt sich, mit 1—2 Tropfen durchgeschüttelt, erst sehr allmählich gelb.	wird unter den gleichen Umständen sofort gelb gefärbt.
Alkalilauge:	
wird sofort zunehmend gelb gefärbt.	hier tritt sofort intensive Gelbfärbung ein.
Absorption ¹⁾ elektrischer Wellen:	
nur sehr wenig vorhanden.	hier als »sehr stark« zu bezeichnen.

¹⁾ Drude, diese Berichte 30, 960.

**Bestimmungen der Molekulargewichte¹⁾
ergaben:**

250—263 (nach der ebullioskopischen Methode in Aether ausgeführt).	250—260 (nach der kryoskopischen Methode in Benzol ausgeführt).
--	---

statt berechnet: 257.

Als wichtiges Beweismittel für die richtige Auffassung der oben gegebenen Constitutionsformeln gelang die leichte Rückverwandlung des Keto-(echten)Esters in seine Enolform.

Versetzt man die alkoholische Lösung des genannten Esters mit überschüssiger Natriumäthylatlösung, säuert die entstandene gelbe Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur Entfärbung an, verdünnt mit Wasser und äthert aus, so hinterbleibt aus dem verdunsteten Aether ein Oel, welches nun wieder alle Eigenschaften einer hydroxylhaltigen Verbindung zeigt (so Blaufärbung mit Eisenchlorid u. s. w.).

Diese Untersuchungen waren schon vor einem halben Jahre so weit geführt, liessen mich aber von einer Veröffentlichung absehen, da es mir daran lag, noch weitere ergänzende Daten über die Eigenschaften der «echten» Isoconitsäureesterform festzustellen. Das Mittel, den Enolester rein zu gewinnen, hatte ich wohl nun in der Hand, allein zur Erlangung seiner isomeren Form war ich immer nur auf die langwierige Zeitreaction angewiesen.

Zahlreiche Versuche, die Umwandlung durch Belichtung, starke Abkühlung und andere Mittel zu beschleunigen, schienen zwar bisweilen von einem gewissen Erfolge zu sein, da manchmal Proben schon nach einigen Monaten keine Eisenchloridreaction mehr gaben, ebenso häufig aber war dieses bei anscheinend gleich sorgfältig eingehaltenen Bedingungen nicht der Fall.

Unter diesen Umständen las ich die schöne Arbeit von Schiff²⁾ über die Reindarstellung der beiden Tautomerieformen des Acetessigesters mit ganz besonderem Interesse. Sofort versuchte ich auch die Einwirkung von Piperidin auf Isaconitsäureester und fand auch hier seine Anwendung zur bequemen Gewinnung des reinen Keto-Esters vom besten Erfolge begleitet.

10 g Isaconitsäureester gaben auf Zusatz von einigen Tropfen Piperidin starke Erwärmung, sichtliche Verdickung und Gelbrothfärbung. Das durchgerührte Gemisch blieb etwa 16 Stunden lang stehen.

¹⁾ Hr. Dr. H. Hartmann, damals Assistent bei Hrn. Prof. Beckmann, hatte die Freundlichkeit, diese Bestimmungen zu machen, wofür auch an dieser Stelle ihm bestens gedankt sei. Auffallender Weise lieferte die Gefriermethode bei dem Keto-Ester Werthe von 452 bis 466, also mehr für seine Bimolekularität sprechende Zahlen. Dieses anomale Verhalten ist noch nicht aufgeklärt.

²⁾ Diese Berichte 81, 601.

Dann wurde mit Aether und verdünnter Salzsäure behandelt, worauf Hellfärbung der Flüssigkeit eintrat. Aus dem im trocknen Luftstrom verdunsteten Aether hinterblieben 9.6 g eines äusserst dickflüssigen, gelbrothen Oeles. Es war stickstofffrei, blieb mit Eisenchlorid und ebenso mit Kupferacetat ganz unverändert und die Verbrennung zeigte die erwarteten Procentzahlen:

0.2991 g Sbst.: 0.6090 g CO_2 , 0.1840 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 55.81, H 6.79.

Gef. » 55.53, » 6.82.

Auf diese Weise in der Lage, grössere Mengen der gewünschten isomeren Form des Esters darzustellen, konnten nun noch einige weitere Eigenschaften ermittelt werden.

Den oben zusammengestellten Kennzeichnungen der beiden Esterformen sei nun Folgendes hinzugefügt:

Echte Ester (Keto) form.

Enolform.

Ueber ihre Flüchtigkeit:

Nach den bisherigen Erfahrungen nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Aus 4.5 g gingen unter 20 mm Druck zwischen 195—230° nur 0.8 g als rothgelbes Oel über; aber schon von 60° an entwichen aus der siedenden Flüssigkeit fortwährend Nebel.

Eine Verbrennung des Destillates ergab beim Kohlenstoff 1 pCt. Minus-

Differenz gegenüber der Theorie.

Diese Verhältnisse sollen noch näher studirt werden.

Sorgfältig getrocknet, glatt übergehend unter 20 mm Druck zwischen

178—180° als wasserhelles Oel.

Eine manchmal ebenfalls beobachtete stärkere Zersetzung ist sicher auf dann schon vorhandenes Umwandlungsproduct zurückzuführen.

Ueber ihre specifischen Gewichte bei 20°:

1.1432

1.1291

bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Ueber ihre verschiedene Zähflüssigkeit:

Nach vorläufigen Bestimmungen beträgt die innere Reibung bei 22°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur:

etwa 300

etwa 200.

Schliesslich sei noch ein Versuch erwähnt, der dazu diene, die Unimolekularität des »echten« Isaconitsäureesters auf rein chemischem Wege zu bestätigen, nachdem die physikalischen Bestimmungsmethoden, wie vorher angegeben, bei genannter Esterform nicht ganz zuverlässige Resultate geliefert hatten.

Ausgehend von der Ueberlegung, dass bei Einwirkung von 1 Atom Natrium auf 1 Molekül Ester entsprechenden Mengen folgende Verbindungen möglich sind:

¹⁾ Die betreffenden Untersuchungen verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. cand. chem. Mühlentheilm im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig.

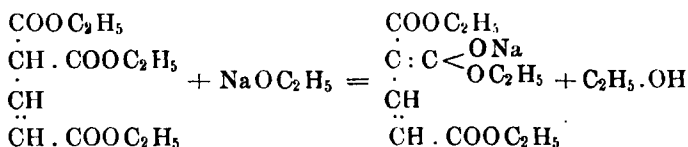
I	oder	II	bezw.	III
$C_{12}H_{17}O_6Na$		$C_{24}H_{35}O_{12}Na$		$C_{12}H_{17}O_6Na + C_{12}H_{18}O_6$ (Oel)
mit 8.22 pCt. Na		mit 4.27 pCt. Na		mit 8.22 pCt. Na
bei Uni-	und		bei Bi-Molekularität	

mussten aus 4.05 g Ester zu erhalten sein an festem Product:

4.39 g oder 4.22 g oder 2.19 g + (2.02 g Oel).

Zur Ausführung des Versuches wurden 0.361 g Natrium in etwa 6 ccm absolutem Alkohol gelöst, dann mit 70 ccm ganz wasserfreiem Aether versetzt und nun die obige Keto-Estermenge, gemischt mit wenig Aether, zugefügt. Sofort entstand eine intensiv gelbe Flüssigkeit, aus der durch Zusatz von 100 ccm Petroläther die gelbe, voluminöse Natriumverbindung gefällt werden konnte. Auf einem kleinen Hartfilter wurde möglichst schnell abgesaugt und dann sorgfältig im Vacuum getrocknet. Die so gewonnene Menge an Natriumverbindung betrug 3.4 g und ihr Natrium-Gehalt 9.21 pCt.

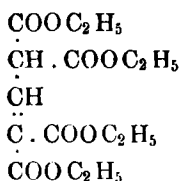
Hiernach lag also entweder der Körper sub I oder sub III vor (das Plus von 1 pCt. ist wohl auf etwas gleichzeitig gebildetes Natriumcarbonat zu schieben), da aber aus dem verdunsteten Petrolätherfiltrat keine Spur Oel hinterblieb, sondern nur 0.4 g einer eisblumenartig krystallisirenden Substanz vom Schmp. $78-80^{\circ}$ (?), die nicht weiter untersucht wurde, so ist zweifellos die Reaction glatt im Sinne des Formelschemas:



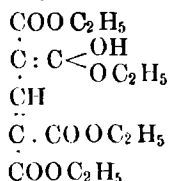
verlaufen und damit auch die Bimolekularität des »rechten« Isaconit-säureesters ausgeschlossen.

Noch mit der Auffindung und Untersuchung der vorbeschriebenen Thatsachen beschäftigt, gelang es mir dann auch bei genauer Durchsicht einiger. viele Jahre alter Präparate von Dicarboxylglutonsäureester die geringe Abscheidung hübscher, anscheinend monokliner Kryställchen zu beobachten. Die natürlich jetzt naheliegende Annahme, in ihnen auch Repräsentanten einer reinen Tautomerieform des Esters vor mir zu haben, ist, wenn auch noch nicht sicher nachgewiesen, doch kaum zu bezweifeln.

Diese Krystalle schmelzen bei $101-102^{\circ}$, sind in Aether schwer löslich und da sie in alkoholischer Lösung mit ätherischem Eisenchlorid keine Blaufärbung gaben, so sprachen diese Anzeichen schon für das Vorliegen der »rechten« (Keto) Esterform:



Diese Ansicht konnte dann weiter dadurch gestützt werden, dass die Alkohollösung eines solchen Kryställchen, mit überschüssiger Natriumäthylatlösung versetzt, sofort Gelbfärbung gab und die übersäuerte, farblose Flüssigkeit, mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten ein nicht krystallisirendes Oel hinterliess, welches nun von einem Tropfen ätherischen Eisenchlorids sofort dunkelblau gefärbt wurde. Auch beim Schütteln mit etwas Kupferacetatlösung entstand sogleich eine gelbgrünliche Ausscheidung, die von Aether aufgenommen wurde. Diese Erscheinungen deuten auf die durch Natriumäthylat bewirkte Umwandlung der »echten« Esterform in die enolartige:



Als fernere willkommene Bestätigung für die Richtigkeit der gegebene Auffassung erwies sich dann auch die Behandlung des öligen Dicarboxylglutaconsäureesters nach Schiff¹⁾ mit Piperidin. Auf diesem Wege gelang ebenfalls die Gewinnung des bei 101—102° schmelzenden Productes. Bemerkenswerth ist jedoch, dass unter den bisher studirten Bedingungen die Ausbeuten an dieser interessanten Substanz noch sehr geringe sind, indem einestheils unveränderter (Eisenchlorid blau färbender) Ester zurückerhalten wurde, andernteils bei Anwendung etwas grösserer Piperidinemengen stickstoffhaltige, sehr hübsch krystallisirende Körper sich gebildet hatten.

Ich habe Hrn. Weiss im hiesigen Laboratorium veranlasst, sowohl diese letztere Reaction, als auch eine Anzahl von Einwirkungen (so besonders von Anilin), die bisher zweifellos mit Gemischen der beiden Mono- und Di-carboxylglutaconsäureesterformen ausgeführt wurden, nun mit ganz reinen Tautomeren dieser beiden Ester nochmals durchzustudiren.

Leipzig. I. Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ loc. cit.