Zur Spektrochemie und Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen;

von *K. v. Auwers*.

[Mitteilung aus den chemischen Instituten der Universitäten
Greifswald und Marburg.]

(Eingelaufen am 14. Mai 1917.)

Unter den vielen Hilfsmitteln und Methoden, die man im Laufe der Zeit zur Lösung von Tautomeriefragen herangezogen hat, steht die Spektrochemie mit in erster Linie. Es war Brühl, der vor etwa 30 Jahren in seinen „Studien über Tautomerie“¹⁾ zuerst gezeigt hat, daß man die Gesetze der molekularen Refraktion und Dispersion für diesen Zweck verwerten kann. Die Schlüsse, die er aus seinen Untersuchungen zog, sind nach der qualitativen Seite hin, d. h. soweit es sich nur um die Unterscheidung von Enol- und Ketoformen handelt, durch andere Forschungen im allgemeinen bestätigt worden. Dagegen ist man bei der Feststellung der quantitativen Zusammensetzung von Keto-Enolgemischen auf chemischem Wege in neuerer Zeit zu Folgerungen gelangt, die vielfach in starkem Widerspruch zu den Brühlschen Anschauungen stehen.

Es ist nicht überflüssig zu prüfen, ob dieser Gegensatz wirklich besteht, und weiter gegebenenfalls die Ursache hierfür zu ermitteln. Es gibt kein zweites Gebiet der organischen Chemie, wo sowohl die verschiedenen chemischen, wie die einzelnen physikalischen Methoden unter sich und untereinander so häufig zu geradezu entgegengesetzten Ergebnissen geführt haben, wie es bei den Versuchen zur Lösung der Tautomerieprobleme der Fall ist. Um so mehr ist zu wünschen, daß die schließlichen Entscheidungen wenn möglich auf eine Reihe sich

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 119 (1884).

gegenseitig stützender chemischer und physikalischer Beweise gestellt werden können.

Aus diesem Grunde habe ich schon vor mehreren Jahren einige Versuchsreihen durchgeführt, die den Zweck hatten festzustellen, wieweit die Spektrochemie in ihrer heutigen Form als Hilfsmittel bei Forschungen über desmotrope Verbindungen Verwendung finden kann. Später, bei der Bearbeitung des Materials, stellte sich die Notwendigkeit heraus, zur Aufklärung zweifelhafter Punkte eine Reihe weiterer Versuche anzustellen. Andere wünschenswerte Ergänzungen sind einstweilen auf günstigere Zeiten verschoben worden. Im folgenden soll nur das Wesentliche aus den bisherigen Arbeiten wiedergegeben und, soweit es erforderlich schien, mit den Ergebnissen anderer Forschungen verglichen werden.

Wenn man sich auf die Keto-Enoldesmotropie beschränkt, handelt es sich regelmäßig um die wechselseitige Umwandlung der Systeme

wo R Wasserstoff oder ein beliebiges Radikal sein kann. Dieser Verschiedenheit der Struktur entsprechen konstante Unterschiede in den Werten für die Molrefraktion und -dispersion, die sich nach den heutigen Atomrefraktionen wie folgt berechnen:

	H _α	H _β	H _γ —H _α	H _γ —H _α
Ber. für O' + $\frac{1}{2}$	3,208	3,258	0,144	0,215
„ „ O''	2,189	2,211	0,057	0,078
	1,019	1,047	0,087	0,137

Das sind Unterschiede, die bei der Genauigkeit spektrochemischer Bestimmungen in allen Fällen eine zweifelsfreie Entscheidung zwischen den beiden Symbolen gestatten, wenn nur homogene Substanzen in Frage kommen. Aber auch die prozentische Zusammensetzung von Gemischen einfacher Enole und Ketone, beispielsweise einfach ungesättigter Alkohole und der isomeren Aldehyde

und Ketone, sollte sich auf refraktometrischem Wege mit hinreichender Genauigkeit ermitteln lassen. Allerdings nie mit voller Schärfe, denn dazu müßten erstens fehlerfreie Bestimmungen von Dichte und Brechungsindices und zweitens absolute Konstanz und Richtigkeit der Atomrefraktionen vorausgesetzt werden. Nun können zwar die Beobachtungsfehler bei reinen und genügend haltbaren Substanzen so weit herabgedrückt werden, daß sie praktisch nicht mehr ins Gewicht fallen, aber die zweite Bedingung läßt sich nicht erfüllen. Doch sind bei einfach gebauten Verbindungen die Abweichungen zwischen den aus der „Theorie“ und den aus dem Versuch berechneten Werten im allgemeinen so gering, daß man aus dem Verhältnis der bei einem Keto-Enolgemisch erhaltenen spektrochemischen Daten zu den für die Keto- und die Enolform berechneten Zahlen den Anteil beider Bestandteile ohne wesentlichen Fehler ermitteln kann. Noch sicherer wird die Rechnung, wenn man den Einfluß des Molekulargewichts ausschaltet, also nicht die Werte des molekularen, sondern des *spezifischen* Brechungs- und Zerstreuungsvermögens benutzt. Auch liegt darin ein Vorteil, daß man in der Refraktion einerseits, in der Dispersion andererseits zwei bis zu einem gewissen Grade voneinander unabhängige Grundlagen für die Berechnung besitzt und dadurch mehr gegen zufällige Fehler geschützt ist.

Diese Ausführungen treffen jedoch nur für solche Verbindungen zu, in deren Molekülen die spektrochemische Wirkung der beiden oben angegebenen Systeme nicht durch den Zutritt bestimmter anderer Gruppen verändert wird. Bei den tautomeren Körpern, mit denen sich die Forschung vorzugsweise beschäftigt hat, ist aber regelmäßig das Gegenteil der Fall, und daraus ergeben sich die Schwierigkeiten für die Anwendung der Spektrochemie auf diesem Gebiet, und die Irrtümer, in die man gelegentlich verfallen ist.

Die Moleküle der β -Diketone, der β -Ketonsäuren und

deren Ester, der entsprechenden *Formylverbindungen* und verwandter Körper enthalten nämlich in ihren Stamm- und Umwandlungsformen statt jener einfachen Atom-

folgen die um eine Gruppe $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ ($\text{R}' = \text{Alkyl, Hydr-oxyl oder Alkoxy}$) bereicherten Systeme

Im ersten Fall wird der spektrochemische Charakter der Verbindungen nicht verändert: sie bleiben „normal“, d. h. auch bei ihnen stimmen theoretische und beobachtete Werte des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens innerhalb der üblichen engen Fehlergrenzen überein.

Anders im zweiten Fall! Hier entsteht durch den Zutritt der neuen Gruppe ein konjugiertes System von Doppelbindungen, was eine abnorme Steigerung der Refraktion und mehr noch der Dispersion zur Folge haben muß. Alle Enolformen müssen also höhere spektrochemische Konstanten besitzen, als die gewöhnliche Berechnung ergibt. Damit verliert aber das rechnerische Verfahren, das zur Ermittlung des Mischungsverhältnisses einfacher Enole und Ketone dienen kann, zunächst seine sichere Grundlage.

Brühl ist dieses abnorme optische Verhalten der Enole und ihrer Abkömmlinge keineswegs entgangen; er hat vielmehr in seiner Arbeit mehrfach darauf hingewiesen, namentlich auf die übergroßen Werte der Dispersion. Aber er hat merkwürdigerweise bei seinen Schlußfolgerungen auf diese Anomalien keine Rücksicht genommen und infolgedessen in einer ganzen Reihe von Fällen den Enolgehalt der von ihm untersuchten Verbindungen erheblich überschätzt, so z. B. mehrfach Stoffe als reine Enole angesehen, die in Wirklichkeit Keto-Enolgemische sind. Wahrscheinlich hat hierbei der Umstand mitgespielt, daß er überhaupt dem Gedanken, desmotrope Körper könnten dauernd in Form von Gemischen bestehen, ab-

lehnend gegenüberstand und daher diese Annahme nach Möglichkeit zu umgehen suchte.

Es fragt sich nun, ob der Fehler, der durch den Einfluß der Konjugation in die Berechnungen hineinkommt, ausgemerzt oder wenigstens auf ein unschädliches Maß herabgedrückt werden kann. Offenbar wäre dazu erforderlich, daß man die Größe der Exaltationen von Enolformen entweder unmittelbar bestimmen oder auf Grund bekannter Gesetzmäßigkeiten mit genügender Annäherung berechnen könnte.

Der erste Weg kommt vorläufig praktisch nur für eine Reihe von Oxymethylderivaten in Betracht, da er die Abscheidung der reinen Enole aus den Gemischen zur Voraussetzung hat, und dies für Keto-Enolautomere erst in wenigen Fällen gelungen ist, wenn man von einigen Verbindungen absieht, die erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur schmelzen und sich daher für die optische Untersuchung in homogenem Zustand weniger eignen.

Es bleibt also in erster Linie die zweite Möglichkeit zu prüfen.

Eisenlohr und ich¹⁾ konnten zeigen, daß die Höhe der „spezifischen“ Exaltationen von Brechungs- und Zerstreuungsvermögen — der E_N -Werte — bei Verbindungen mit gleichartigem konjugierten System ungefähr konstant bleibt, so daß sich für die einzelnen hierher gehörenden Körpergruppen „Normalwerte“ der spezifischen Exaltationen aufstellen lassen. Allerdings gilt diese Gesetzmäßigkeit nicht in allen Körperklassen mit gleicher Schärfe, denn während bei manchen Gruppen von Verbindungen jene Normalwerte tatsächlich den Charakter von Konstanten haben, kommen bei anderen Schwankungen um einen Mittelwert vor, die zwar an sich nicht beträchtlich sind, aber die Berechnung von Mischungsverhältnissen unsicher machen können. Doch

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 82, 65 (1910); 84, 1, 37 (1911).

hat sich schon mehrfach ergeben, daß jene Schwankungen zum Teil auf ungenügende Reinheit der untersuchten Proben oder Beobachtungsfehler zurückzuführen sind, so daß Aussicht besteht, diese Störungen mehr oder weniger zu beseitigen.

Es würde somit im vorliegenden Fall darauf ankommen, die Normalwerte der spezifischen Exaltationen für die konjugierten Systeme

schärfer, als es bereits geschehen ist, zu bestimmen und den Einfluß „störender Substituenten“ auf diese Werte festzustellen. Mit den so erhaltenen Zahlen könnten die theoretischen Werte der Molrefraktionen und -dispersionen beliebiger Enole berechnet werden, und damit wäre dann die Grundlage für eine zuverlässigere Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse aus den optischen Konstanten geschaffen.

Leider stellt sich diesem Verfahren eine unerwartete Schwierigkeit in den Weg. Während im allgemeinen Substituenten, beispielsweise Alkyle oder Halogenatome, die an einem *endständigen* Kohlenstoffatom einer Konjugation haften, die für die Stammsubstanzen geltenden Normalwerte nicht verändern oder sie nur schwach herabsetzen, rufen *Hydroxyl* und *substituierte Hydroxylgruppen* — OR und OAc — in gleicher Stellung allgemein ein mehr oder weniger starkes *Ansteigen* der Exaltationen hervor. Die Erscheinung ist bereits früher¹⁾ besprochen und durch eine Anzahl charakteristischer Beispiele belegt worden.

Daraus folgt, daß man die bei Enolen zu erwartenden Exaltationen nicht ohne weiteres aus den spektrochemischen Konstanten ihrer Stammkörper erschließen kann; vielmehr werden beispielsweise in den folgenden Paaren von Verbindungen

¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3514 (1911).

regelmäßig die Körper der linken Reihe höhere Exaltationen besitzen.

Man muß daher versuchen, die Molrefraktion und -dispersion jener Enole auf andere Weise zu ermitteln.

Es wurden bereits oben die *Oxymethylenverbindungen* erwähnt. Die meisten der bisher dargestellten Körper dieser Art gelten nach der herrschenden Ansicht als reine Enole oder sollen nur ganz geringe Mengen der desmotropen Aldehyde enthalten. Ausnahmen scheinen allerdings vorzukommen; es sei nur an das vieluntersuchte Beispiel des Formylphenylelessigsäureesters erinnert.¹⁾ An jenen Oxymethylderivaten konnte nun zunächst geprüft werden, inwieweit spektrochemische Gesetzmäßigkeiten bei diesen eigenartigen Körpern Geltung haben.

Ich habe daher eine Anzahl dieser Verbindungen aus verschiedenen Gruppen optisch untersucht und stelle in Tabelle I die aus den Versuchen abgeleiteten Werte der spezifischen Exaltationen dieser Körper zusammen.

Die Zahlen der Tabelle schwanken etwas; bedenkt man aber, daß die Körper z.T. recht verschiedene Struktur besitzen, so erscheinen die Unterschiede in den Ziffern eher kleiner, als man vielleicht hätte erwarten können. Daß z. B. einige der cyclischen Verbindungen ein stärker erhöhtes Zerstreuungsvermögen besitzen, ist nicht sonderlich auffallend, denn diese Substanzen stellen Oxyderivate von Methenkörpern dar, und bekanntlich sind auch alle einfachen Methenverbindungen, z. B. die Kohlenwasserstoffe mit einer semicyclischen Doppelbindung im

¹⁾ Die Frage, wie weit im allgemeinen flüssige Oxymethylenverbindungen reine Enole oder Gemische von Enolen und Aldehyden sind, wird zur Zeit näher geprüft.

Tabelle I.¹⁾

$\frac{Z}{Z}$	Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1.	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}.\text{OH} \end{array}$	+1,03	+1,13	+69 %	+78 %
2.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}.\text{OH} \end{array}$	+1,05	+1,12	+65 %	+67 %
3.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2-\text{C}=\text{CH}.\text{OH} \end{array}$	+1,13	+1,20	+73 %	+80 %
4.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}.\text{OH} \end{array}$	+1,05	+1,17	+97 %	+103 %
5.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}.\text{OH} \end{array}$	+0,94	+1,04	+94 %	— ²⁾
6.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7.\text{CH} \quad \text{CH}_2 \quad -\text{C}=\text{CH}.\text{OH} \end{array}$	+0,83	+0,91	+73 %	+85 %

Molekül, durch Exaltationen ausgezeichnet. Ein Unterschied besteht nur insofern, als bei den einfachen Methen-körpern die optische Anomalie vorzugsweise im Brechungsvermögen ausgeprägt ist, während sie bei diesen Substanzen im Zerstreuungsvermögen auftritt.

Schwankungen in den Konstanten können auch dadurch bedingt sein, daß möglicherweise einzelne der untersuchten Körper geringe Beträge von Formylderivaten enthalten, oder daß manche von ihnen zur Polymerisation oder Kondensation neigen. Bekannt ist, daß der *Oxy-methylenessigsäureester* nicht in reinem Zustand gewonnen werden kann, da er sich sofort in Formylglutaconsäure-

¹⁾ Wo keine Literatur angegeben ist, sind die Zahlen aus den im experimentellen Teil wiedergegebenen Beobachtungsdaten berechnet. Liegen mehrere Reihen von Bestimmungen vor, so sind die Mittelwerte eingesetzt worden. Diese Bemerkungen gelten auch für die folgenden Tabellen.

²⁾ Auwers und Krollpfeiffer, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1230 (1915).

ester und Trimesinsäureester verwandelt. Aber auch das nächste Homologe, der α -Oxymethylenpropionsäure-äthylester, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ist wenig beständig. Selbst

wenn man die Verbindung im Vakuum destilliert und unmittelbar darauf gleichzeitig die Brechungsindices und das spezifische Gewicht bestimmt, erhält man für die Molrefraktion und -dispersion Werte, die nach Analogien viel zu niedrig sind (vgl. exper. Teil), weil sich die Substanz bereits während der Bestimmungen verändert. Man erkennt dies ohne weiteres am Refraktometer, da sich die Linien trotz konstanter Temperatur andauernd im Gesichtsfeld verschieben. Auch findet man, wenn man von Zeit zu Zeit die Dichte bestimmt, ein regelmäßiges Anwachsen.

Unter Berücksichtigung des Gesagten kann man somit den Grad der Übereinstimmung in den Zahlen der Tabelle als befriedigend bezeichnen, und man darf aus ihnen schließen, daß alle jene Substanzen den gleichen spektrochemisch wirksamen Bestandteil enthalten, und dieser seinen Einfluß gegenüber den vorhandenen Strukturverschiedenheiten durchzusetzen vermag.

Es fragt sich nun, ob man ähnliche spezifische Exaltationen, wie sie sich für die Oxymethylanderivate ergeben haben, auch für andere Enole, beispielsweise für die Enolformen des Acetylacetons, des Acetessigesters, des Oxalessigesters usw. erwarten darf. Dabei ist folgendes zu überlegen. Wie bereits bei der ersten Mitteilung über die Spektrochemie der Enole hervorgehoben wurde, sind aller Wahrscheinlichkeit nach die hohen Exaltationen dieser Verbindungen und ihrer Abkömmlinge auf den ungesättigten Charakter der freien oder alkylierten oder acylierten Hydroxylgruppe zurückzuführen. Die Partialvalenzen oder Restaffinitäten des Sauerstoffs bilden mit der benachbarten Äthylenbindung eine Art von konjugiertem System, so daß in all diesen Verbindungen

nicht eine einfache, sondern eine „gehäufte“ Konjugation vorliegt.

Nun besagt eine der wichtigsten der neueren spektrochemischen Regeln, daß der Eintritt von Substituenten in ein konjugiertes System die optischen Exaltationen vermindert. Gilt diese Gesetzmäßigkeit auch für die in den Enolen angenommene eigenartige gehäufte Konjugation, so sollte die Stammsubstanz $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}.\text{OH}$ von allen hierher gehörenden Verbindungen die größten Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen aufweisen, jeder Ersatz eines der vier Wasserstoffatome aber die Exaltationen herabsetzen, vorausgesetzt, daß durch die Substitution keine neue Konjugation geschaffen wird.

Prüft man die Zahlen der Tabelle I daraufhin, so fällt auf, daß im Widerspruch zu jener Voraussetzung das *Oxy-methylenpinakolin* (Nr. 1) keine höheren Exaltationen besitzt als die übrigen Substanzen, obwohl das konjugierte System in seinem Molekül nur einfach gestört ist, während in allen übrigen Fällen eine zweifach gestörte Konjugation vorhanden ist. Man könnte versucht sein, dies mit einem verschiedenen hohen Enolisierungsgrad der einzelnen Ver-

Tabelle II.

$\bar{n}$	Formel	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
1.	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+0,93	+0,98	+49 ⁰ / ₁₀	+46 ⁰ / ₁₀ ¹⁾
2.	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+0,85	+0,92	+46 ⁰ / ₁₀	+45 ⁰ / ₁₀ ¹⁾
3.	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \text{O}.\text{COCH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+0,85	+0,89	+34 ⁰ / ₁₀	+38 ⁰ / ₁₀
4.	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \text{O}.\text{COCH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+0,76	+0,80	+32 ⁰ / ₁₀	+34 ⁰ / ₁₀

¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3516 (1911).

bindungen zusammenzubringen, doch wird diese schon an sich wenig wahrscheinliche Annahme dadurch hinfällig, daß die gleiche Erscheinung auch bei den *Äthern* und *Acetaten* dieser Substanzen wiederkehrt (vgl. unten).

Auch bei anderen Oxymethylenderivaten findet sich ähnliches, wie die Beispiele der Tabelle II zeigen.

Möglicherweise spielt die Neigung zur Polymerisation, die bei den einfachsten Verbindungen in der Regel am stärksten ausgeprägt ist, bei diesen Verhältnissen eine Rolle, doch liegt ein bestimmter Anhaltspunkt hierfür vorläufig nicht vor. Man muß sich also bis auf weiteres mit der Feststellung begnügen, daß die gewohnte spektrochemische Wirkung von Substituenten praktisch bei diesen Körpern nicht immer zu beobachten ist.

Dann gestatten aber die bei den Oxymethylenverbindungen erhaltenen Zahlen keinen völlig sicheren Schluß auf das spektrochemische Verhalten anderer Enole, da man nicht wissen kann, ob und nach welcher Richtung die Umwandlung der Gruppe $C=CH.OH$ in $C=C.OH$, z. B. $C=C.OH$ die Exaltationen dieser Körper

$$\begin{array}{ccc} R & & \dot{C}H_3 \\ & & | \\ & & CH_3 \end{array}$$

ändern wird.

Allerdings wird man mit hoher Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, daß dieser Einfluß im allgemeinen gering sein wird, und das experimentelle Material, das bei *Äthern* und *Acetaten* homologer Enole vorliegt, bestätigt diese Ansicht (Tabelle III).

Man sieht, daß bei den *Äthern* das eingetretene *Methyl* kaum eine Wirkung hervorruft (Nr. 2), und erst das schwerere Radikal *Amyl* die Exaltationen mäßig herabsetzt (Nr. 3 und 4). Bei den *Acetylverbindungen* macht sich bereits der Eintritt einer *Methylgruppe* bemerkbar (Nr. 7), doch auch nur gemäßigt. Daß die einzige *Säure* der Tabelle (Nr. 5) höhere Exaltationen besitzt als die Ester, entspricht einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit.

Wenn man somit auch aus den bekannten spektro-

Tabelle III.

λ	Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1.	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \quad \dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,93	+ 0,98	+ 41 %	+ 46 %
2.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \quad \dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 1,03	+ 1,08	+ 42 %	+ 47 % ¹⁾
3.	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \dot{\text{O}}\text{CH}_3 \quad \dot{\text{O}}\text{CH}_3 \end{array}$	+ 0,67	+ 0,71	+ 33 %	+ 36 %
4.	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \quad \dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,72	+ 0,76	+ 31 %	+ 34 %
5.	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \dot{\text{O}}\text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	+ 1,15	+ 1,20	+ 53 %	—
6.	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \dot{\text{O}} \cdot \text{COCH}_3 \quad \dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,85	+ 0,89	+ 34 %	+ 38 %
7.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \dot{\text{O}} \cdot \text{COCH}_3 \quad \dot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,69	+ 0,77	+ 24 %	+ 26 %

chemischen Konstanten von Äthern und Estern der Oxy-methylenverbindungen die entsprechenden Werte homologer Enolderivate mit leidlicher Genauigkeit ableiten kann, so bleibt es doch zweifelhaft, ob für die freien Enole die gleichen Beziehungen bestehen, und das macht diese Berechnungsart unsicher.

Ein weiterer Weg, auf dem man versuchen kann, indirekt Aufschluß über die Molrefraktion und -dispersion von Enolen zu gewinnen, die man in reinem Zustand bis jetzt nicht optisch untersuchen konnte, ist der folgende. Es wurde seinerzeit²⁾ darauf hingewiesen, daß in den Molekülen der o-Oxyderivate aromatischer Aldehyde, Ketone und Säuren die gleiche Atomanordnung

¹⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3530 (1911).

²⁾ Auwers, diese Annalen **408**, 223ff. (1915).

nun die spektrochemischen Konstanten dieser freien Phenole in einem bestimmten Verhältnis zu denen ihrer Äther und Ester, so könnte man das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der einen Reihe von Substanzen aus dem der anderen ableiten. Die Untersuchung einer größeren Zahl solcher Verbindungen ergab, daß in der Tat gewisse Gesetzmäßigkeiten dieser Art vorhanden sind, die allerdings nur mit einiger Annäherung gelten; auch wurden bei der verwandten Körpergruppe der *o-Oxystyrole* Ausnahmen von jenen Regeln festgestellt.¹⁾

Es war nun zu untersuchen, ob man in entsprechender Weise von den Molrefraktionen und -dispersionen der *Äther* und *Ester* von *Enolen* zu denen der *Stammkörper* gelangen kann. Zu diesem Zweck sind die optischen Konstanten der in der folgenden Tabelle IV zusammengestellten Gruppen von Verbindungen bestimmt worden. Sämtliche Substanzen mit einer Ausnahme stellte man frisch dar und untersuchte sie mehrfach, um möglichst zuverlässige Werte zu erhalten, was freilich trotzdem nicht in allen Fällen gelungen ist.

Die Tabelle lehrt, daß die spektrochemischen Verhältnisse dieser Substanzen nur zum Teil mit denen jener aromatischer Verbindungen übereinstimmen. Denn während bei den Benzolderivaten die *Ätherifizierung* die Exaltationen sowohl der Refraktion wie der Dispersion herabsetzte, beschränkt sich hier ihre Wirkung im wesentlichen auf das Zerstreuungsvermögen, und ähnlich steht es mit der *Esterifizierung*. *Scharfe* zahlenmäßige Beziehungen bestehen zwischen den Stammkörpern und ihren Abkömmlingen weder hier noch dort, doch sind gewisse Regelmäßigkeiten nicht zu verkennen.

Bei den *acyclischen* Substanzen ist für alle drei Körpergruppen die Exaltation des spezifischen Brechungsvermögens ziemlich gleich. Bei den *cyclischen* Verbindungen sind dagegen ähnlich wie bei den Benzolderivaten die

¹⁾ Diese *Annalen* 413, 289 ff. (1917).

Tabelle IV.

$\frac{E}{Z}$	Formel	$E \Sigma_n$	$E \Sigma_1$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
1.	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} : \text{CH} \cdot \text{OH}$	+1,05	+1,12	+65%	+67% (?)
2.	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	+1,18	+1,25	+60%	+69% (?)
3.	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$	+0,84	+0,88	+43%	+52% (?)
4.	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$	+1,03	+1,13	+69%	+78%
5.	$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	+1,10	+1,14	+48%	+54%
6.	$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$	+1,11	+1,13	+38%	+48% (?)
7.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array}$	+1,05	+1,17	+97%	+108%
8.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array}$	+0,80	+0,85	+53%	+60%
9.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \end{array}$	+0,87	+0,91	+45%	—
10.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C} = \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{C} = \text{O} \end{array}$	+0,83	+0,91	+73%	+85%
11.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C} = \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{C} = \text{O} \end{array}$	+0,62	+0,66	+45%	+50%
12.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C} = \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) - \text{C} = \text{O} \end{array}$	+0,56	+0,58	+35%	+36%

Exaltationen der Stammsubstanzen etwas höher als die ihrer Äther und Ester, und zwar in roher Annäherung etwa um 30 Proz.

Die Werte für die *Dispersion* schwanken stärker. Zum Teil rührt dies daher, daß verschiedene in der Tabelle aufgeführte Werte von $E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ sehr unsicher sind, denn für die optischen Messungen wurde eine Zeit-

lang eine Wasserstoffröhre benutzt, die bereits sehr abgenutzt war und in vielen Fällen keine sichere Ablesung der Linie $H\gamma$ gestattete, da diese im Gesichtsfeld als verwaschenes breites Band erschien. Man muß sich daher auf den Vergleich der Zahlen für $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ beschränken, die von dieser Unsicherheit frei sind. Man findet dann, daß die Exaltationen des Zersteuerungsvermögens der *acyclischen* Stammsubstanzen im Mittel um etwa 20 Einheiten höher sind als die ihrer Derivate, während sie bei den *ringförmigen* Körpern rund doppelt so hoch sind.

Von den sonstigen Möglichkeiten, die noch für eine angenäherte Berechnung der Konstanten von Enolen in Betracht kommen könnten, sei noch eine angeführt. Wie bereits oben erwähnt, wird der exaltierende Einfluß einer Konjugation durch den Zutritt eines freien oder substituierten Hydroxyls an ein endständiges Kohlenstoffatom erhöht. Ist diese Wirkung nicht nur qualitativer, sondern einigermaßen quantitativer Natur, so würde es möglich sein, aus den Konstanten der den Enolen zugrunde liegenden Verbindungen den gewünschten Aufschuß zu gewinnen.

Das bisher hierfür vorliegende Material ist spärlich; wie es mit seiner Eignung für den gedachten Zweck steht, mögen die folgenden Beispiele in Tabelle V (S. 184) zeigen.

Man sieht ohne weiteres, daß es sich bei den *Refraktionsüberschüssen* nur um qualitative Beziehungen handelt: die Steigerung ist bei den Enolderivaten überall vorhanden, aber sie ist je nach der Struktur der einzelnen Körpergruppen so ungleich, daß sie, wenigstens vorläufig, nicht als Grundlage für genauere Berechnungen dienen kann. Günstiger ist es in dieser Hinsicht mit den Exaltationen der *Dispersion* bestellt, denn diese sind in den meisten Fällen bei den Enolen ungefähr doppelt so hoch wie bei ihren Stammsubstanzen; nur beim *Äthoxymethylenacetessigester* (Nr. 6) ist der Unterschied noch größer.

Tabelle V.

$\Sigma \epsilon$	Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
1.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O}$	+ 1,08	+ 1,13	+ 34 %	+ 38 % ¹⁾
2.	$\text{CH}_3-\underset{\text{OCH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O}$	+ 1,31	+ 1,40	+ 68 %	+ 75 %
3.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}=\text{O}$	+ 0,54	+ 0,57	+ 20 %	+ 21 % ²⁾
4.	$\text{CH}_3-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}=\text{CH}-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}=\text{O}$	+ 1,03	+ 1,08	+ 42 %	+ 47 % ³⁾
5.	$\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{COCH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}=\text{O}$	+ 0,48	+ 0,51	+ 23 %	+ 24 % ⁴⁾
6.	$\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\underset{\text{COCH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}=\text{O}$	+ 1,25	+ 1,31	+ 61 %	+ 68 %
7.	$\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_3)}{\text{C}}=\text{CH} \cdot \text{R}^*)$	+ 0,73	+ 0,76	+ 24 %	+ 23 % ⁵⁾
8.	$\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{C}(\text{CH}_3)}{\text{C}}=\text{O}$	+ 1,11	+ 1,18	+ 50 %	+ 54 %

Aus den vorstehenden Betrachtungen ergibt sich, daß eine *genaue* Vorausberechnung der wahren Molrefraktion und -dispersion von Enolen zur Zeit nur in wenigen Fällen möglich ist, wo ein besonders günstiges Vergleichsmaterial zu Gebote steht. Aber die besprochenen Hilfsmittel, zu denen in Einzelfällen noch weitere treten können, reichen in ihrer Gesamtheit doch dazu aus, jene Kon-

¹⁾ Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 34 (1911).

²⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2785 (1912).

³⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3530 (1911).

⁴⁾ Auwers und Eisenlohr, a. a. O., S. 100.

⁵⁾ Rupe und Iselin, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 28 (1916). —

*) R = Alkyl.

stanten mit solcher Annäherung zu ermitteln, daß man die spektrochemische Analyse von Keto-Enolgemischen mit erheblich größerer Sicherheit durchführen kann als früher. Man erkennt dies am besten an der Hand bestimmter Beispiele und im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden. Da die K. H. Meyersche Bromtitration in neuester Zeit am häufigsten für die quantitative Untersuchung von Gleichgewichten tautomerer Substanzen verwendet worden ist, soll auf sie bei den folgenden Beispielen in erster Linie Bezug genommen werden.

Spektrochemische Analyse von Keto-Enolgemischen.

Aus der von Perkin sen.¹⁾ ermittelten Refraktion und Dispersion der Verbindung zog Brühl²⁾ den Schluß, daß sie ein Dienol sei, während Perkin selber sie, hauptsächlich auf Grund der Molekularrotation, für ein Gemisch von zwei Drittel Dienol und einem Drittel Ketoenol hielt. Dagegen enthält nach K. H. Meyer³⁾ die Substanz kein Dienol, sondern ist annähernd reines — 90 bis 100prozentiges — Ketoenol.

Eine erneute optische Untersuchung lieferte ähnliche Konstanten, wie Perkin sie beobachtet hatte. Berechnet man aus den gefundenen Werten der Molrefraktion und -dispersion die spezifischen Exaltationen für die drei Formeln: Diketon, Ketoenol und Dienol, so ergibt sich folgendes Bild:

	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+1,66	+1,74	+89 $\frac{0}{10}$	+98 $\frac{0}{10}$
„ Ketoenol	+1,06	+1,13	+69 $\frac{0}{10}$	+75 $\frac{0}{10}$
„ Dienol	+0,47	+0,53	+51 $\frac{0}{10}$	+56 $\frac{0}{10}$

¹⁾ Journ. chem. Soc. 61, 824 (1892).

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 194 (1894).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2855—2859 (1912). — Dort finden sich auch alle übrigen in dieser Arbeit erwähnten Beobachtungen von K. H. Meyer.

Daß darnach die Verbindung keine nennenswerten Mengen von Diketon enthalten kann, ist klar, denn diese Form müßte spektrochemisch völlig normal sein. Dagegen könnte der Körper tatsächlich ein Dienol sein, in dessen Molekül wegen der gefundenen Exaltationen konjugierte oder kumulierte Doppelbindungen vorhanden sein müßten. Aber alle diese Formeln sind vom chemischen Standpunkt aus so unwahrscheinlich, daß man sie nicht ernstlich in Betracht ziehen kann.

Es fragt sich nun, ob und wie weit die optischen Konstanten mit der oben gegebenen Ketoenolformel vereinbar sind. Die Antwort ist leicht, da die $E\Sigma$ -Werte des analog gebauten *Oxymethylenacetessigesters* und seines *Äthyläthers* bekannt sind.

Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$\text{CH}=\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{OH} \quad \text{CO.CH}_3$	+ 1,13	+ 1,20	+ 73 %	+ 80 %
$\text{CH}=\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{CO.CH}_3$	+ 1,25	+ 1,31	+ 61 %	+ 68 %

Namentlich die erste Zahlenreihe stimmt fast überein mit den beim Diacetessigester gefundenen spezifischen Exaltationen, wenn man ihm die Ketoenolformel erteilt. In Einklang mit den Ergebnis der Bromtitration führt somit die Spektrochemie zu dem Schluß, das die Verbindung *reines* oder *fast reines Ketoenol* ist.

Daß trotzdem die gefundene Molrefraktion und -dispersion sogar höher ist als die für das Dienol „theoretisch“ berechnete, ist nicht im geringsten auffällig, denn auch bei zahlreichen Körpern, für die eine Enolisierung oder sonstige Strukturveränderung gar nicht in Frage kommt, z. B. bei gewissen Kohlenwasserstoffen, findet man refraktometrische Werte, die ohne Berücksichtigung des Einflusses der Konjugation auf eine größere Anzahl von Doppelbindungen im Molekül schließen lassen würden, als tatsächlich vorhanden sind.

Acetylaceton,

Der Körper ist von Perkin¹⁾ und von Brühl²⁾ optisch untersucht worden. Brühl erklärte ihn mit großer Bestimmtheit für ein Dienol: Perkin dagegen glaubte ihn als ein Gemisch von etwa 80 Proz. Ketoenol und 20 Proz. Dienol ansehen zu dürfen. Die Bromtitration lieferte ein wesentlich anderes Ergebnis, denn nach K. H. Meyer besteht das gewöhnliche Acetylaceton aus 76 Proz. Ketoenol und 24 Proz. Diketon.

Ich stelle zunächst wieder die Werte der „spezifischen Exaltationen zusammen, die sich für die drei möglichen Formeln aus den verschiedenen Beobachtungen berechnen. Die Zahlen sind die Mittelwerte aus den Versuchen der genannten Chemiker und einer Bestimmungsreihe, die zur Kontrolle ausgeführt wurde.

	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Für Diketon . . .	+2,20	+2,33	+121 ⁰ / ₁₀	+130 ⁰ / ₁₀
„ Ketoenol . . .	+1,18	+1,28	+81 ⁰ / ₁₀	+90 ⁰ / ₁₀
„ Dienol . . .	+0,16	+0,24	+55 ⁰ / ₁₀	+64 ⁰ / ₁₀

Es ist dasselbe Bild, wie beim Diacetessigester; die Diketonformel ist ausgeschlossen, da sie normales Brechungs- und Zerstreuungsvermögen verlangt; eine Dienolformel mit konjugierten oder kumulierten Doppelbindungen könnte in Betracht kommen, ist aber aus chemischen Gründen zu verwerfen.

Um ein Urteil über die Bedeutung der zweiten Zahlenreihe zu gewinnen, muß man versuchen die spezifischen Exaltationen zu berechnen, die nach Analogien für das reine Ketoenol des Acetylacetons zu erwarten sind.³⁾ Die

¹⁾ a. a. O. S. 813 ff.

²⁾ a. a. O. S. 188 ff.

³⁾ Ida Smedley (Journ. chem. Soc. 97, 1485 [1910]) hat zu diesem Zweck angenommen, daß die Molrefraktion der Ketoenolform des Acetylacetons sehr der des *Crotonsäuremethylesters* ähneln müsse:

Aber erstens sind die Exaltationen der Ketone mit einer Konju-

nächstliegende Vergleichsubstanz wäre das *Oxymethylen-aceton*, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$; jedoch verwandelt sich dieser

Körper bekanntlich rasch in Triacetylbenzol. Das beständige *Oxymethylen-diäthylketon*, $\text{CH}=\text{C}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$,
 $\text{OH} \quad \text{CH}_3$

weicht aber in seinem Bau schon etwas mehr vom Enol des Acetylacetons ab. Es schien daher zweckmäßiger, die *O-Äther* des Acetylacetons zum Vergleich heranzuziehen. Aus den Beobachtungen am *Methyl-* und am *Äthyläther* ergaben sich die folgenden Werte:

Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \text{OCH}_3$	+ 1,31	+ 1,40	+ 68 ⁰ / ₁₀	+ 75 ⁰ / ₁₀
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5$	+ 1,27	+ 1,36	+ 62 ⁰ / ₁₀	+ 71 ⁰ / ₁₀
Mittel	+ 1,29	+ 1,38	+ 65 ⁰ / ₁₀	+ 73 ⁰ / ₁₀

Nimmt man nun an, daß das freie Enol ungefähr gleich große Überschüsse im Brechungsvermögen und um etwa 20 Einheiten höhere im Zerstreuungsvermögen besitzt (vgl. oben), so kann man aus jenen Zahlen die vermutliche wahre Molrefraktion und -dispersion des Enols ableiten und durch Vergleich mit den gefundenen Werten den Prozentgehalt an Enol berechnen.

Im folgenden sind die betreffenden Zahlenreihen zusammengestellt.

gation höher als die der entsprechend gebauten Ester, und zweitens kommt beim Acetylaceton noch der Einfluß des Hydroxyls am Ende des konjugierten Systems hinzu. Der Vergleich ist also hinfällig. Wie groß in Wirklichkeit die Unterschiede sind, geht aus der folgenden Gegenüberstellung der tatsächlich gefundenen Werte hervor.

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
$E \Sigma_a \quad + 0,54$	$+ 1,08$	$+ 1,88$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	27,49	27,72	0,94	1,50 ¹⁾
„ Keton	25,18	25,31	0,42	0,67 ²⁾
	2,31	2,41	0,52	0,89
Gefunden	2,20	2,33	0,51	0,87 ³⁾
% Enol	95	97	98	98

Das Acetylaceton würde darnach so gut wie *reines Enol* sein.

Zu einem wesentlich anderen Ergebnis gelangt man, wenn man die folgende Überlegung anstellt. Man findet, daß im allgemeinen der Eintritt einer Carboxäthylgruppe in ein konjugiertes System die spezifischen Exaltationen der Stammsubstanz rund auf den halben Betrag erniedrigt, wie folgende Beispiele zeigen:

Tabelle VI.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$	+1,08	+1,13	+ 34 %	+ 38 %
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} - \text{CO} - \text{CH}_3$	+0,48	+0,51	+ 23 %	+ 24 %
$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$				

¹⁾ Aus den für das Enol angenommenen $E\Sigma$ -Werten ermittelt man zunächst die EM-Werte, indem man $E\Sigma_\alpha$ und $E\Sigma_D$ mit dem hundertsten Teil des Molekulargewichts der Substanz multipliziert und von den „theoretischen“, d. h. aus den Atomdispersionen für die Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}'\text{O}''$ berechneten Werten von $M_\beta - M_\alpha$ und $M_\gamma - M_\alpha$ $65 + 20 = 85\%$ und $73 + 20 = 93\%$ nimmt. Das gibt im vorliegenden Fall die Zahlenreihe.

EM_α	EM_D	$\text{EM}_\beta - \text{M}_\alpha$	$\text{EM}_\gamma - \text{M}_\alpha$
+1,29	+1,38	+0,43	+0,75

Addiert man diese Zahlen zu den „theoretischen“ Molrefractionen und -dispersionen des Enols, so erhält man die oben im Text gegebenen Werte.

²⁾ Diese Zahlen sind mit Hilfe der Atomrefractionen und -dispersionen für die Formel $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ berechnet.

³⁾ Diese Zahlen bedeuten die im Mittel bei den Bestimmungen gefundenen Überschüsse über die für die Ketonformel berechneten Werte.

Diese Anmerkungen gelten für alle späteren derartigen Berechnungen.

Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	+0,54	+0,57	+20 ⁰ / ₁₀	+21 ⁰ / ₁₀
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	+0,26	+0,27	+12 ⁰ / ₁₀	+13 ⁰ / ₁₀
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	+1,10	+1,13	+45 ⁰ / ₁₀	+45 ⁰ / ₁₀
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	+0,48	+0,51	+23 ⁰ / ₁₀	+27 ⁰ / ₁₀

Man darf daher mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussetzen, daß auch zwischen den beiden Verbindungen $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$, d. h.

den Enolen des Acetylacetons und des Diacetessigesters, ungefähr das gleiche Verhältnis bestehen wird. Man erhält dann aus der oberen der folgenden beiden Reihen von $E \Sigma$ -Werten die untere als vermutliche Exaltationen des reinen Acetylaceton-Enols.

Formel	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ $\text{OH CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	+1,06	+1,13	+69 ⁰ / ₁₀	+75 ⁰ / ₁₀
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ OH	+2,20	+2,35	+130 ⁰ / ₁₀	+140 ⁰ / ₁₀ ¹⁾

Die weitere Rechnung führt dann zu den nachstehenden Zahlen für das Acetylaceton.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Reines Enol	28,40	28,71	1,17	1,94
„ Keton	25,18	25,31	0,42	0,67
	3,22	3,40	0,75	1,27
Gefunden	2,20	2,33	0,51	0,87
% Enol	68	69	68	69

Der so erhaltene Wert von rund 69% Enol kommt dem Meyerschen: 76% recht nahe; ebenso das Mittel aus

¹⁾ Der *kursive* Druck soll andeuten, daß diese Werte im Gegensatz zu den anderen nur auf Schätzung beruhen.

den beiden spektrochemischen Zahlen $\frac{95 + 69}{2} = 82 \pm 13\%$

Nimmt man den titrimetrisch gefundenen Wert als richtig an, so kann man aus ihm und den optischen Daten des gewöhnlichen Acetylacetons, d. h. des Keto-Enolgemisches, die spektrochemischen Konstanten des reinen Enols berechnen. Die folgenden Zahlenreihen, die keiner weiteren Erläuterung bedürfen, zeigen den Gang der Rechnung.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 76prozentiges Enol				
gegen Diketon	+ 2,20	+ 2,33	+ 0,51	+ 0,87
EM für 100prozentiges Enol				
gegen Diketon	+ 2,90	+ 3,07	+ 0,67	+ 1,15
Theoretische Werte für Diketon	25,18	25,31	0,42	0,67
Wahre Werte für Ketoenol . .	28,08	28,38	1,09	1,82
Theoretische Werte für Ketoenol	26,20	26,36	0,51	0,81
EM für Ketoenol	+ 1,88	+ 2,02	+ 0,58	+ 1,01
EΣ für Ketoenol	+ 1,88 ¹⁾	+ 2,02 ¹⁾	+ 114%	+ 125%

Methylacetylaceton,

Aus Perkins (a. a. O.) Beobachtungen ergeben sich für die verschiedenen Möglichkeiten die folgenden spezifischen Exaltationen.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+ 0,78	+ 0,83	+ 59%
Für Ketoenol	- 0,11	- 0,09	+ 34%
„ Dienol	- 1,01	- 1,00	+ 16%

Die Refraktionswerte beweisen, daß die Substanz weder reines Diketon, noch reines Dienol sein kann. Zufällig stimmt das gefundene Brechungsvermögen mit dem für die Ketoenolformel berechneten überein, und Brühl (a. a. O.) hat daher die Substanz als einheitliches Ketoenol angesehen. Dabei hat er jedoch den Einfluß der Konjugation, der notwendigerweise eine Exaltation her-

¹⁾ Die EΣ-Werte stimmen hier mit den EM-Werten überein, weil das Acetylaceton das Molegewicht 100 hat.

vorrufen muß, nicht in Rechnung gestellt. Die Schätzung von Perkin, der aus der molekularen Refraktion und Rotation schloß, daß der Körper zur Hälfte aus Diketon, zur Hälfte aus Ketoenol bestehe, wird daher der Wahrheit näher kommen. Der von Perkin für die Dispersion $M_\beta - M_\alpha$ gefundene Wert steht in einem gewissen Mißverhältnis zur Größe des Brechungsvermögens und erscheint somit zweifelhaft. Er soll daher vorläufig nicht berücksichtigt werden, wie auch Brühl ihn nicht benutzt hat.

Aus der Bromtitration hat K. H. Meyer einen Gehalt von 31 Proz. Enol ermittelt.

Will man versuchen, aus den spektrochemischen Daten gleichfalls einen genaueren Wert abzuleiten, so kann man folgende Betrachtung anstellen. Unter den optisch untersuchten Körpern von ähnlichem Bau steht dem Enol des Methylacetylacetons, das *Oxymethylendiäthylketon* am nächsten. Man wird für das Brechungsvermögen dieser beiden Substanzen ungefähr das gleiche Verhältnis annehmen dürfen, wie es bei den Äthyläthern des β -Oxyakrylsäureesters und des β -Oxycrotonsäureesters (vgl. Tab. III, 1—2) besteht, da diese ein analoges Paar bilden. Dem entspricht die folgende Zusammenstellung.

Formel	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,93	+ 0,98	+ 41 ⁰ / ₁₀₀	+ 46 ⁰ / ₁₀₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 1,03	+ 1,08	+ 42 ⁰ / ₁₀₀	+ 47 ⁰ / ₁₀₀
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	+ 1,05	+ 1,12	+ 65 ⁰ / ₁₀₀	+ 67 ⁰ / ₁₀₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	+ 1,15	+ 1,22	+ 66 ⁰ / ₁₀₀	+ 68 ⁰ / ₁₀₀

Berechnet man mit Hilfe dieser Zahlen die „wahre“ Molrefraktion der reinen Ketoenolform des Methylacetylacetons und dann weiter den Prozentgehalt an Enol im Gleichgewicht, so erhält man die folgenden Zahlen.

	M_α	M_D
Reines Ketoenol	32,11	32,37
„ Diketon	29,78	29,93
	2,33	2,44
Gefunden	0,88	0,94
% Ketoenol	37,8	38,5 = 38% im Mittel.

Die Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Bromtitration ist mithin leidlich befriedigend.

Nachdem das Vorstehende niedergeschrieben worden war, erhielt ich von Herrn Claisen ein Präparat *Methylacetylaceton*, aus dessen Konstanten sich folgende Exaltationen berechnen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Diketon	+0,61	+0,62	+31%	+33%
„ Ketoenol	-0,28	-0,30	+10%	+13%
„ Dienol	-1,17	-1,21	-4%	-2%

Die Werte für die Refraktion weichen nicht allzu sehr von den Perkinschen Beobachtungen ab, dagegen ist die Steigerung der Dispersion nicht so auffallend hoch wie bei dem Perkinschen Präparat, sondern steht im richtigen Verhältnis zu der Erhöhung des Zerstreuungsvermögens.

Die weitere Rechnung, der wieder die oben genannten Voraussetzungen zugrunde liegen, ergibt folgendes:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Ketoenol	32,11	32,37	0,96	1,55
„ Diketon	29,78	29,93	0,49	0,78
	2,33	2,44	0,47	0,77
Gefunden	0,70	0,71	0,15	0,26
% Ketoenol	30	29	32	34

oder im Mittel **31 Proz.**, d. h. zufällig genau den Wert, den die Bromtitration geliefert hat.

Im Anschluß hieran sei wieder die Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Ketoenols unter Zugrundelegung dieses Wertes und der Beobachtungen am Claisenschen Präparat gegeben.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 31prozentiges Ketoenol gegen Diketon	+0,70	+0,71	+0,15	+0,26
EM für 100prozentiges Ketoenol gegen Diketon	+2,26	+2,29	+0,48	+0,84
Theoretische Werte für Diketon	29,78	29,93	+0,49	+0,78
Wahre Werte für Ketoenol . .	32,04	32,22	0,97	1,62
Theoretische Werte für Ketoenol	30,80	30,98	0,58	0,92
EM für Ketoenol	+1,24	+1,24	+0,39	+0,70
EΣ für Ketoenol	+1,09	+1,09	+67%	+76%

Äthylacetylaceton,

Von dieser Verbindung ist bis jetzt nur die Molekularrotation bestimmt worden; die spektrochemischen Konstanten und das Verhalten gegen Brom wurden noch nicht ermittelt. Zur Ergänzung der vorstehenden Versuche habe ich zwei Präparate des Körpers optisch untersucht. Aus den befriedigend übereinstimmenden Beobachtungsreihen sind die nachstehenden EΣ'-Werte abgeleitet worden.

	$E\Sigma'_\alpha$	$E\Sigma'_D$	$E\Sigma'_\beta - \Sigma'_\alpha$	$E\Sigma'_\gamma - \Sigma'_\alpha$
Für Diketon	+0,51	+0,55	+32%	+37%
„ Ketoenol	-0,28	-0,27	+14%	+18%
„ Dienol	-1,08	-1,09	± 0%	+ 5%

Wie bei dem Methylderivat ergibt sich aus dieser Zusammenstellung ohne weiteres die Unmöglichkeit der Dienolformel und die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gemisch von Diketon und Ketoenol vorliegt.

Um das Verhältnis der beiden Bestandteile zu ermitteln, wird man wie oben verfahren, d. h. die spezifischen Exaltationen des *Oxymethylendiäthylketons* als Vergleichsmaterial benutzen. Man darf also für das Ketoenol des Äthylacetylacetons die Werte

$$E\Sigma'_\alpha = +1,15 \quad E\Sigma'_D = +1,22 \quad E\Sigma'_\beta - \Sigma'_\alpha = +65\% \quad E\Sigma'_\gamma - \Sigma'_\alpha = 67\%$$

ansetzen und erhält aus ihnen die folgenden Zahlen:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Ketoenol	36,87	37,15	1,07	1,74
„ Diketon	34,38	34,55	0,56	0,90
	2,49	2,60	0,51	0,84
Gefunden	0,66	0,70	0,18	0,33
% Ketoenol	27	27	35	39

Die aus dem Brechungsvermögen abgeleiteten Werte dürfen als zuverlässiger bewertet werden; man kann also den Gehalt an Enol im Äthylacetylaceton zu etwa **27 Proz.** annehmen. Zufällig stimmt dieser Betrag genau mit dem Wert überein, der sich aus Perkins Bestimmungen der molekularen Rotation des Körpers ergibt, wenn man dabei den möglichen Einfluß der Konjugation außer acht läßt. Stellt man ihn in Rechnung, so gelangt man zu einem etwas niedrigerem Wert.

Daß auf jeden Fall das Äthylderivat unter gleichen Bedingungen weniger Enol enthält als die *Methyl-*verbindung, ist mit anderen Beobachtungen im Einklang.

Da bei allen vorstehenden Berechnungen vorausgesetzt wurde, daß echte β -Diketone optisch normal sind, schien es nicht überflüssig, dies auch experimentell zu bestätigen. Es wurde zu diesem Zweck das *Dimethylacetylaceton*, $\text{CH}_3\text{—CO—C}(\text{CH}_3)_2\text{—CO—CH}_3$, untersucht und festgestellt, daß es sich jener Erwartung gemäß verhält: $E\Sigma_\alpha = -0,01$ $E\Sigma_D = -0,02$ $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +2\%$ $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +1\%$.

Acetylmalonsäurediäthylester,

Brühl¹⁾ hielt die Substanz auf Grund einer spektrochemischen Untersuchung für reines Enol, während sie nach K. H. Meyer im Mittel nur 64 Proz. Enol enthält.

Wie bereits an anderer Stelle²⁾ mitgeteilt wurde, haben E. Auffenberg und ich bei der Darstellung des Körpers nach verschiedenen Verfahren im Gegensatz zu den Lite-

¹⁾ a. a. O., S. 180ff.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 50, 940 (1917).

raturangaben niemals ein konstant siedendes Produkt erhalten, vielmehr gingen die einzelnen Präparate, auch bei mehrfach wiederholter Rektifikation innerhalb von 10 bis 15 Graden über. Ob diese Erscheinung auf eine Änderung des Gleichgewichts zwischen Keton und Enol während der Destillation zurückzuführen ist, bleibt noch zu untersuchen. Den folgenden Betrachtungen liegen die Mittelwerte zugrunde, die sich aus Beobachtungen an höheren und niedrigeren Fraktionen ergeben.

Die Bestimmungen liefern folgende $E\Sigma$ -Werte:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,95	+0,97	+44 ⁰ / ₁₀	+46 ⁰ / ₁₀
„ Enol	+0,44	+0,46	+28 ⁰ / ₁₀	+31 ⁰ / ₁₀

Die Zahlen lassen auf einen beträchtlichen Enolgehalt schließen, doch bleibt dessen Höhe zunächst fraglich.

Zur genaueren Ermittlung wird man sich wieder auf die Beobachtungen an analogen Verbindungen stützen, von denen in erster Linie der *Oxymethylenmalonsäureester* in Betracht kommt. Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß das Enol des Acetylmalonsäureesters sich zu diesem niedrigeren Homologen spektrochemisch ungefähr ebenso verhalten wird, wie der *Äthoxycrotonsäureester* zum *Äthoxymethylenessigester*, so kommt man mit Hilfe des nachstehenden Schemas zu den vermutlichen spezifischen Exaltationen der reinen Enolform des acetylierten Malonsäureesters.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+0,93	+0,98	+41 ⁰ / ₁₀	+46 ⁰ / ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+1,03	+1,08	+42 ⁰ / ₁₀	+47 ⁰ / ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{OH} \end{array}$	+0,96	+0,98	+37 ⁰ / ₁₀	+41 ⁰ / ₁₀
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{OH} \end{array}$	+1,06	+1,08	+38 ⁰ / ₁₀	+42 ⁰ / ₁₀

Die weitere Rechnung ergibt:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	50,02	50,31	1,15	1,87
„ Keton	46,86	47,08	0,74	1,19
	3,16	3,23	0,41	0,68
Gefunden	1,91	1,97	0,32	0,54
% Enol	60	61	78	79

Refraktion und Dispersion führen also in diesem Fall zu ziemlich abweichenden Ergebnissen. Wie meist, kann man auch hier die aus dem Brechungsvermögen abgeleiteten Zahlen als die wahrscheinlicheren ansehen. Sie stimmen mit dem Meyerschen Wert befriedigend überein; ebenso auch der Mittelwert aus allen Zahlenreihen, der **70 Proz.** ist.

Auf der Grundlage des Wertes der Bromtitration stellt sich weiter die Berechnung der spektrochemischen Konstanten des reinen Enols wie folgt:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 64 prozentiges Enol gegen Keton	1,91	1,97	0,32	0,54
EM für 100 prozentiges Enol gegen Keton	2,98	3,08	0,50	0,84
Theoretische Werte für Keton	46,86	47,08	0,74	1,19
Wahre Werte für Enol . . .	49,84	50,16	1,24	2,03
Theoretische Werte für Enol .	47,88	48,13	0,83	1,32
EM für Enol	+1,96	+2,03	+0,41	+0,71
EΣ für Enol	+0,97	+1,00	+49%	+54%

Benzoylessigsäuremethylester,

Optisch ist der Körper früher noch nicht untersucht worden. Aus der Bromtitration schließt K. H. Meyer, daß im Schmelzfluß 16,7 Proz. Enol enthalten sind.

Aus einer Beobachtungsreihe, die an einem frisch dargestellten und konstant siedenden Präparat ausgeführt wurde, ergaben sich folgende Werte:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,94	+0,99	+51%	+58%
„ Enol	+0,37	+0,41	+40%	+45% ¹⁾

Die Zahlen lassen erkennen, daß ein Ketoenolgemisch vorlag, doch ist ihre genauere Deutung schwieriger als in den bisher besprochenen Fällen.

Die erste Schwierigkeit liegt darin, daß hier für das reine Keton nicht wie sonst die theoretischen Werte der Molrefraktion und -dispersion eingesetzt werden können, denn der Körper besitzt ein konjugiertes System, muß also Exaltationen aufweisen. Nun lassen sich diese aber mit ziemlicher Sicherheit schätzen, da die $E\Sigma$ -Werte einer größeren Zahl ähnlich gebauter Ketone bekannt sind. Aus den für die Homologen des Acetophenons seinerzeit²⁾ mitgeteilten Werten kann man ableiten, daß für die Ketoform des Benzoylessigsäuremethylesters annähernd $E\Sigma_\alpha = +0,43$ $E\Sigma_D = +0,48$ $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +29\%$ $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +31\%$ gelten wird. Daraus kann man dann die „wahren“ Molrefraktionen und -dispersionen dieser Substanz berechnen.

Schwieriger ist die Ermittlung der wahren Konstanten des Enols. Bekannt sind die optischen Daten von den Äthern dieses Enols:³⁾

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$C_6H_5-C(OCH_3)=CH-CO_2CH_3$	+1,19	+1,27	+58%	+66%
$C_6H_5-C(OC_2H_5)=CH-CO_2C_2H_5$	+1,19	+1,27	+58%	+64%

Aber es fehlt an einem sicheren Anhalt dafür, in welchem Verhältnis voraussichtlich die Exaltationen der Hydroxylverbindung zu denen dieser Äther stehen werden, da bisher kein vergleichbares Oxyderivat spektrochemisch untersucht worden ist. Man muß sich daher vorläufig

¹⁾ Ein nachträglich zur Kontrolle untersuchtes Präparat (vgl. exper. Teil) lieferte nahezu identische Werte:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,96	+1,01	+52%	+59%
„ Enol	+0,39	+0,43	+41%	+46%

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2765 (1912).

³⁾ Diese Annalen **413**, 258 (1917).

auf folgendes beschränken: In den Molekülen jener Äther spielen die Alkoxye die Rolle störender Substituenten und setzen dementsprechend die Exaltationen der Stammkörper, der Zimtsäureester, beträchtlich herab, denn z. B. für den Methylester dieser Säure wurden die Werte

$$+1,94 \quad +2,08 \quad +95\% \quad +108\%$$

gefunden. Freies Hydroxyl wird als kleinerer und leichter Substituent weniger störend wirken, wie auch allgemein die Säuren mit der Atomgruppierung

höhere Exaltationen besitzen als ihre

Ester mit der Gruppe $\begin{array}{c} \text{C—C—C=O} \\ \text{OR} \end{array}$

Soweit man nach

dem noch ziemlich spärlichen und nicht ganz sicheren Material urteilen kann, scheinen die Exaltationen dieser Säuren durchschnittlich etwa anderthalbmal so groß zu sein wie die ihrer Ester. Das stimmt auch zu dem Verhältnis, wie es sich nach den oben mitgeteilten Zahlen für das Enol des Acetylacetons und seine Äther ergeben hat, nur daß hier der Unterschied in den Dispersionen noch größer ist.

Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C=CH—CO—CH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$	+1,88	+2,02	+114%	+125%
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C=CH—CO—CH}_3 \\ \text{OR} \end{array}$	+1,29	+1,38	+65%	+73%

Macht man mangels anderer Unterlagen die Voraussetzung, daß auch die Exaltationen der freien β -Oxyzimtsäure zu denen ihrer Äther sich ungefähr wie 3:2 verhalten werden, so liefert die übliche Rechnung die nachstehenden Zahlenreihen.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Reines Enol	50,34	50,89	2,31	3,89
„ Keton	46,90	47,30	1,32	2,14
	3,44	3,59	0,99	1,75
Gefunden	0,90	0,92	0,22	0,43
% Enol	26	26	22	25

Der gefundene Mittelwert von **25 Proz.** Enol weicht nicht allzusehr von dem Ergebnis der Bromtitration 16,7 Proz. ab, kann aber natürlich wegen der unsicheren Grundlage der Berechnung zunächst nur als Näherungswert von unbestimmter Genauigkeit betrachtet werden.

Aber auch der Wert von K. H. Meyer erscheint zweifelhaft, wenn man ihn zum Ausgangspunkt für die Berechnung der wahren Exaltationen des Enols macht, wie folgende Zahlen zeigen:

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
EM für 16,7prozentiges Enol				
gegen Keton	+0,90	+0,92	+0,22	+0,43
EM für 100prozentiges Enol				
gegen Keton	+5,39	+5,51	+1,32	+2,58
Theoretische Werte für konjugiertes Keton.	46,90	47,30	1,32	2,14
Wahre Werte für Enol . . .	52,29	52,81	2,64	4,72
Theoretische Werte für Enol .	47,15	47,49	1,10	1,77
EM für Enol	+5,14	+5,32	+1,54	+2,95
EΣ für Enol	+2,89	+2,99	+140%	+167%

Darnach würde das Enol erheblich höhere Exaltationen besitzen als der entsprechende Zimtsäureester, was als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden muß.

Benzoylessigsäureäthylester,

Nach K. H. Meyer enthält der Gleichgewichtsester 29 Proz. Enol, was gut mit der molekularen Rotation der Verbindung übereinstimmt, denn Perkin¹⁾ schließt aus ihr, daß der Ester zu drei Vierteln aus Keton und zu einem Viertel aus Enol bestehe.

Aus drei Bestimmungsreihen an zwei verschiedenen Präparaten wurden folgende EΣ-Werte abgeleitet:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Für Keton	+0,99	+1,08	+55%	+63%
„ Enol	+0,47	+0,52	+44%	+51%

¹⁾ a. a. O., S. 832.

Wie man sieht, sind diese Werte sehr ähnlich denen, die beim Methylester erhalten wurden.

Die Berechnung des Prozentgehaltes gestaltet sich genau so wie im vorigen Fall und führt zu dem nachstehenden Ergebnis.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Reines Enol	55,18	55,78	2,46	4,14
„ Keton	51,56	51,98	1,41	2,28
	3,62	3,80	1,05	1,86
Gefunden	1,08	1,12	0,28	0,56
% Enol	30	29	27	30

Der gefundene Mittelwert **29 Proz.** stimmt zufällig genau mit dem Ergebnis der Bromtitration überein.

Berechnet man wieder umgekehrt von diesem Wert aus die wahren Exaltationen des reinen Enols, so erhält man folgende Zahlen:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
EM für 29prozentiges Enol				
gegen Keton	+1,08	+1,12	+0,28	+0,56
EM für 100prozentiges Enol				
gegen Keton	+3,72	+3,86	+0,97	+1,93
Theoretische Werte für Keton				
und Konjugation	51,56	51,98	1,41	2,28
Wahre Werte für Enol . . .	55,28	55,84	2,38	4,21
Theoretische Werte für Enol .	51,74	52,11	1,17	1,88
EM für Enol	+3,54	+3,73	+1,21	+2,33
EΣ für Enol	+1,84	+1,94	+103%	+124%

Diese Werte, die nach den früheren Darlegungen sich jedenfalls nicht weit von den richtigen entfernen werden, weichen stark von den für den Methylester gefundenen ab. Da sich aber die Enole beider Ester ohne Zweifel spektrochemisch nur sehr wenig voneinander unterscheiden werden, kommt man wiederum zu dem Schluß, daß die für den *Methylester* aus dem Ergebnis der Bromtitration abgeleiteten Konstanten fehlerhaft erscheinen.

Äthylbenzoylessigsäureäthylester,

Es wurden zwei Präparate des Körpers optisch untersucht. Die Beobachtungsreihen stimmten gut überein und lieferten im Mittel die folgenden Werte für die spezifischen Exaltationen.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Für Keton	+0,55	+0,58	+28 %	+31 %
„ Enol	+0,08	+0,10	+21 %	+22 %

Die für die Ketonformel berechneten $E\Sigma$ -Werte entsprechen ungefähr denen, die für ein einheitliches Keton obiger Formel zu erwarten sind. Schon daraus ergibt sich, daß die Substanz höchstens wenige Prozente von Enol enthalten kann. Zu dem gleichen Schluß gelangt man, wenn man die Berechnung im einzelnen durchführt.

Dieses Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung hat viel Wahrscheinlichkeit, da der Enolgehalt tautomerer Verbindungen durch den Eintritt von Alkylen regelmäßig herabgesetzt wird.

Methylbenzoylaceton,

Verschiedene Methoden haben übereinstimmend ergeben, daß die Stammsubstanz, das feste *Benzoylaceton*, als reines Enol anzusehen ist. Dagegen soll das *Methyl-derivat* nach Dieckmann¹⁾ auf Grund seines Verhaltens gegen Brom nur 6 Proz. Enol enthalten. Darnach würde in diesem Fall das eingetretene Alkyl das Gleichgewicht in ungewöhnlich starker Weise verschieben.

Das spektrochemische Verhalten des Körpers steht nicht ganz im Einklang damit. Ein nach Dieckmann dargestelltes Präparat lieferte im Mittel folgende $E\Sigma$ -Werte:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2687 (1912).

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Für Keton	+0,87	+0,93	+52 ⁰ / ₀	+57 ⁰ / ₀
„ Enol	+0,28	+0,34	+41 ⁰ / ₀	+46 ⁰ / ₀

Diese Zahlen deuten auf einen beträchtlich höheren Enolgehalt hin. Um das Mengenverhältnis genauer berechnen zu können, bestimmte man weiter die optischen Konstanten eines *O-Methyläthers* des *Benzoylacetons*, der bei der Behandlung dieses Ketons mit Dimethylsulfat und Alkali gewonnen worden war.¹⁾ Aus den Beobachtungen ergaben sich die spezifischen Exaltationen $E\Sigma_a = +1,45$, $E\Sigma_D = +1,55$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_a = +68\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = +81\%$.

Nun steht dieser Äther seinem Bau nach zum Enol des Methylbenzoylacetons in einem ähnlichen Verhältnis wie die β -Alkoxyzimtsäureester zum Benzoylessigester-enol. Man kann daher annehmen, daß auch in diesem Fall die spezifischen Exaltationen des freien Enols rund um die Hälfte größer sein werden als die des Äthers. Ebenso kann man wieder, wie oben, voraussetzen, daß die Ketoform des Methylbenzoylacetons als Substitutionsprodukt des Acetophenons in ihren optischen Konstanten den Homologen dieses Ketons gleichen wird. Führt man auf diesen Grundlagen die Rechnung durch, so erhält man:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Reines Enol	53,95	54,56	2,34	4,13
„ Keton	49,85	50,26	1,38	2,27
	4,10	4,30	0,96	1,86
Gefunden	0,76	0,79	0,25	0,45
⁰ / ₀ Enol	19	18	26	24,

im Mittel also **22 Proz.** Enol.

Allerdings ist die Rechnung, auf der dieser Wert beruht, in besonderem Maße unsicher. Zunächst ist es zwar wahrscheinlich, daß jener Methyläther und das Enol des Benzoylacetons analog gebaut sind, d. h. den Formeln

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 996 (1912).

entsprechen, doch ist die Formel $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$
 OCH_3

für den Äther nicht völlig ausgeschlossen.¹⁾ Zweitens ist es fraglich, ob sich tatsächlich die Exaltationen jener Zimtsäurederivate und dieser Abkömmlinge des Benzalacetons gleich oder wenigstens annähernd gleich zu einander verhalten. Drittens endlich ist bei diesem Vergleich die mögliche spektrochemische Wirkung des Methyls im methylierten Benzoylacetone außer Betracht gelassen worden. Aber auch wenn man der Rechnung andere Annahmen, soweit diese möglich erscheinen, zugrunde legt, kommt man doch niemals zu einem ähnlich niedrigen Wert für den Enolgehalt, wie ihn Dieckmann gefunden hat.

Daß dieser Wert äußerst zweifelhaft erscheint, ergibt sich auch, wenn man aus ihm berechnet, welches die spektrochemischen Konstanten des reinen Enols sein müßten, denn man kommt dabei zu spezifischen Exaltationen, die für das Brechungsvermögen + 6—7 Einheiten und für das Zerstreuungsvermögen + 350—400 Proz. betragen. Das sind aber Werte, die für einen Körper von dieser Konstitution vollkommen unmöglich sind.

Allgemeines.

Aus den im Vorstehenden besprochenen Beispielen geht hervor, daß die refraktometrische Methode und die Bromtitration hinsichtlich der Zusammensetzung von Keto-Enolgemischen im allgemeinen zu den gleichen oder mindestens ähnlichen Ergebnissen führen. Die früheren, zum Teil starken Widersprüche zwischen den beiden Methoden sind verschwunden, denn sie beruhten in erster Linie darauf, daß damals gewisse konstitutionelle Einflüsse auf das spektrochemische Verhalten organischer Verbindungen entweder noch nicht erkannt worden waren, oder in ihrer Wirkung zahlenmäßig nicht richtig

¹⁾ Vgl. Scheiber und Herold, diese Annalen **405**, 318 Anm. (1914).

bewertet werden konnten. Die Folge war in den meisten Fällen eine starke Überschätzung des Enolgehaltes, wenn auch mitunter das Gegenteil vorkam.

Trotz des Fortschrittes, der gegen den früheren Zustand durch die Ausbildung der Spektrochemie nach der quantitativen Seite hin erzielt worden ist, läßt aber doch die Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden zur Zeit noch manches zu wünschen übrig. Es ist kaum eine Frage, daß der größere Teil der Schuld hieran der Spektrochemie zufällt. Es fehlt ihr auf diesem Gebiete noch an einem genügend umfangreichen und völlig zuverlässigen Vergleichsmaterial, und daher sind die auf den optischen Daten aufgebauten Schlüsse, soweit es sich um quantitative Verhältnisse handelt, von ungleichem Wert und können, wie gezeigt, unter Umständen in recht weiten Grenzen schwanken. Aber auch die Ergebnisse der Bromtitration können nicht durchweg als fehlerfrei angesehen werden, ganz abgesehen von den Fällen, in denen K. H. Meyer selber die Unzulänglichkeit seiner Methode hervorgehoben hat. Wenn sich, wie in den oben angeführten Beispielen, aus den Werten der Bromtitration und einwandfreien optischen Bestimmungen Konstanten für reine Enole berechnen, die vielfach bewährten spektrochemischen Grundregeln widersprechen, dann ist der Fehler oder die Ungenauigkeit bei der chemischen Methode zu suchen.

Bei der Bromtitration wird vorausgesetzt, daß während der kurzen Zeit des Versuchs erstens der als Lösungsmittel dienende kalte Alkohol den Gleichgewichtszustand der ursprünglichen Substanz nicht verändert; zweitens auch das Brom oder der entstehende Bromwasserstoff keinen nennenswerten Einfluß darauf ausüben; drittens endlich vorhandenes Enol quantitativ in Bromid verwandelt wird. Daß diese drei Bedingungen innerhalb der zulässigen Fehlergrenze erfüllt sein können, hat K. H. Meyer in einer Reihe von Fällen durch genaue Versuche bewiesen. Wie weit dies aber für andere,

nicht in gleicher Weise untersuchte Beispiele gilt, bleibt zunächst eine offene Frage. Denn die Empfindlichkeit gegen Alkohol und Mineralsäuren wird ebenso wie die Anlagerungsgeschwindigkeit von Brom bei den einzelnen Ketonen und Enolen mehr oder weniger verschieden sein. Je tiefer die Versuchstemperatur ist, um so weniger können Lösungsmittel und sonstige Stoffe störend wirken, um so mehr wächst aber die Gefahr unvollständiger Bromaufnahme, und umgekehrt. Man wird also in der Praxis, wie dies auch K. H. Meyers Vorschriften erkennen lassen, bestrebt sein müssen, in jedem Fall die günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln, ohne eine Gewähr dafür zu besitzen, wie weit bei der schließlich gewählten Arbeitsweise die einzelnen Fehlerquellen ausgeschaltet sind. Experimentell feststellen läßt sich dies nicht in einfacher Weise, denn die Übereinstimmung von Einzeltitrationen, die unter gleichen Bedingungen angestellt wurden, beweist nur den gleichförmigen Verlauf der Versuche, also sozusagen die technische Brauchbarkeit des Verfahrens, schließt aber konstante Fehler nicht aus.

Bei der großen Bedeutung, die der möglichst genauen Ermittlung der Zusammensetzung typischer Keto-Enolgemische für die weitere Forschung auf dem Gebiet der Tautomerie zukommt, ist es wünschenswert, daß die Ergebnisse der Bromtitration und der Refraktometrie mit anderen Hilfsmitteln nachgeprüft werden; namentlich in den Fällen, wo sich jene beiden Methoden noch nicht in genügender Übereinstimmung befinden.

Von den vielen chemischen und physikalischen Methoden, die zur Erforschung der Konstitution tautomerer Verbindungen vorgeschlagen worden sind, kommen nur wenige in Betracht. Denn die meisten haben sich nicht bewährt oder sind zurzeit für quantitative Zwecke noch nicht verwendbar.

Von den *physikalischen* Hilfsmitteln könnte allerdings vermutlich die *Molekularrotation* schon jetzt zur Kontrolle

mit Nutzen herangezogen werden, wenn das große von Perkin gesammelte Material nach neuen Gesichtspunkten durchgearbeitet würde. Soweit nach oberflächlichem Vergleich ein Urteil möglich ist, zeigen die Erscheinungen der molekularen Refraktion, Dispersion und Rotation eine weitgehende Ähnlichkeit, so daß in den meisten Fällen die Beobachtungen auf dem einen Gebiet durch die auf dem anderen gestützt werden. Aber darin liegt zugleich, daß die Molrotation vorläufig ebenso wenig zur genaueren quantitativen Analyse tautomerer Gemische dienen kann wie die Refraktometrie, da ihr die gleiche Vorbedingung dazu fehlt.

Nicht viel anders steht es mit der *Absorptionsmethode*, die über ein reiches Material von Beobachtungen verfügt, sich aber noch im Anfangsstadium der quantitativen Entwicklung befindet. Auch für sie ist zunächst die Beschaffung eines völlig zuverlässigen Vergleichsmaterials notwendig, damit eine sichere zahlenmäßige Deutung ihrer Versuchsergebnisse möglich wird.

So gibt es m. E. vorläufig nur einen Weg, um mit Hilfe physikalischer Konstanten zu Zahlen zu gelangen, die unbedingtes Vertrauen verdienen. Es ist der von Knorr eingeschlagene, der auf der Reindarstellung der tautomeren Formen beruht. Er ist freilich zugleich der mühsamste, denn mit der, oft schon an sich schwierigen, Trennung der Isomeren ist es nicht getan, sondern es müssen die verschiedenen Konstanten, also in erster Linie Dichte und Brechungsindices der einzelnen Formen und ihrer Gemische, bei verschiedenen Temperaturen unter Einhaltung aller der Vorsichtsmaßregeln bestimmt werden, die beim Arbeiten mit diesen leicht veränderlichen Substanzen erforderlich sind. Auch müssen diese Versuche ergänzt werden durch entsprechende Bestimmungen an ähnlich gebauten, konstitutiv unveränderlichen Verbindungen, damit Fehlerquellen nach Möglichkeit erkannt und vermieden werden können. In manchen Fällen werden die technischen Schwierigkeiten voraus-

sichtlich so groß sein, daß es fraglich erscheint, ob ihre restlose Überwindung möglich sein wird. Andere bieten Aussicht auf leichtere Erfolge; zu ihnen dürften z. B. die Ester der Benzoylessigsäure gehören.

Wenn auch die Isolierung der desmotropen Formen in vollkommener Reinheit zu wünschen ist, so würde doch auch die Untersuchung von Präparaten, die etwa noch 1—2 Proz. des Isomeren enthielten, sehr wertvoll sein. Namentlich für die Ketoformen würde dieser Reinheitsgrad häufig genügen, während die Gewinnung völlig reiner Enole, wenigstens vom spektrochemischen Standpunkt aus, wichtiger wäre und unter Umständen schon allein genügen könnte.

Unter den *chemischen* Methoden zur Untersuchung von Keto-Enolgemischen ist neben der Bromtitration die von Scheiber und Herold¹⁾ empfohlene „*Ozonspaltung*“ die aussichtsreichste. In einer Beziehung ist sie sogar allen anderen Verfahren überlegen, denn sie allein vermag etwas über die Struktur der durch Enolisierung entstandenen Produkte auszusagen. Dies ist besonders in den Fällen von Bedeutung, in denen die Gemische neben Keton nicht nur Enol, sondern auch gewisse Mengen von Dienol enthalten, denn es ist klar, daß eine Beimengung von Dienol die Ergebnisse sowohl der titrimetrischen, wie der refraktometrischen Methode in einer nicht ohne weiteres festzustellenden Weise beeinflussen muß.

Nun darf man freilich nicht darauf rechnen, mit Hilfe der Ozonmethode eine genaue quantitative Bestimmung aller Bestandteile tautomerer Gemische leicht durchführen zu können. Dazu werden die Schwierigkeiten der Trennung der entstandenen Reaktionsprodukte in vielen Fällen zu groß sein, zumal die Einwirkung des Ozons je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Verbindungen führen kann. Will man jedoch die Ozon-

¹⁾ Diese Annalen 405, 295 (1914).

methode nur zur Nachprüfung der auf anderen Wegen erhaltenen Ergebnisse benutzen, so wird es in der Regel genügen, erstens die Menge des unveränderten Ausgangsmaterials, die dessen ursprünglichen Gehalt an Keton angibt, zu ermitteln und zweitens möglichst genau festzustellen, ob tatsächlich Dienol vorhanden war, und wie hoch sein Betrag anzusetzen ist. Die erste Aufgabe wird sich voraussichtlich lösen lassen, wobei man z. B. an die schwerlöslichen Kuppelungsprodukte von Diketonen und Ketonsäureestern mit gewissen Diazoverbindungen denken könnte. Schwieriger erscheint die Erfüllung der zweiten Forderung, doch werden die weiteren Versuche von Scheiber hoffentlich diese Zweifel beseitigen. Gelingt es überdies, auch das Hauptspaltungsprodukt der Enolform entweder unmittelbar oder in Form eines passenden Derivats quantitativ abzuscheiden, wie dies den genannten Forschern schon gelegentlich geglückt ist, so ist dies natürlich sehr erwünscht, namentlich dann, wenn die Bestimmung des unveränderten Ketons auf Schwierigkeiten stößt.

Die im Vorstehenden angedeutete physikalische und chemische Kontrolle der Bromtitration wird ein sicheres Urteil darüber ermöglichen, worauf die zurzeit noch bestehenden Verschiedenheiten in den Ergebnissen der einzelnen Verfahren zurückzuführen sind, und in welchem Umfang die titrimetrische Methode genaue Zahlenwerte zu liefern vermag. Je günstiger diese Prüfung für die Bromtitration ausfällt, um so erwünschter wird dies sein, da sie in der Einfachheit der Mittel und der Bequemlichkeit der Ausführung alle anderen Verfahren übertrifft und daher, genügende Genauigkeit vorausgesetzt, besonders zu systematischen Versuchen auf dem Gebiet der Tautomerie sich eignet.

Aber auch die refraktometrische Methode wird aus solchen vergleichenden Untersuchungen Nutzen ziehen. Denn in dem Maße, wie unsere Kenntnisse von den physikalischen Konstanten reiner Ketone und Enole und

von der wahren Zusammensetzung aller Arten Keto-Enol-gemische wachsen, um so sicherer und leichter kann man umgekehrt aus dem spektrochemischen Verhalten solcher Gemische Schlüsse auf das Verhältnis ihrer Bestandteile ziehen. Die Verwendung der refraktometrischen Methode in der Praxis wird wesentlich von dem Grad der Zuverlässigkeit abhängen, den man der Bromtitration zubilligen kann. Genügt diese allen Anforderungen, so wird man, wie ich bereits früher¹⁾ erklärte, auch in Zukunft die Spektrochemie auf diesem Gebiet, von Sonderfragen abgesehen, hauptsächlich zu Kontrollzwecken verwenden, während ihr im anderen Falle eine selbständigere Bedeutung zukommen würde.

Das spektrochemische Material, das über tautomere Verbindungen und deren Abkömmlinge im Laufe der Jahre von mir gesammelt worden ist, gebe ich im folgenden nur so weit wieder, als es sich auf die besprochenen Fragen bezieht und neue Daten bringt. Bestimmungen, die besonderen Zwecken dienen, beispielsweise der Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf Gleichgewichtsgemische, lasse ich fort.

Den Herren Dr. A. Boennecke und Dr. W. Müller, die mich bei dieser Arbeit mit Eifer und Geschick unterstützt haben, sage ich dafür herzlichen Dank; nicht minder den Herren Claisen und Moureu für die freundliche Überlassung einer Anzahl wertvoller Präparate.

Experimentelles.

Die meisten der untersuchten Verbindungen waren bereits bekannt; wenn bei ihrer Darstellung nicht wesentlich von den Literaturangaben abgewichen wurde, wird nur auf diese hingewiesen.

Die Gewinnung der *Äthyläther von Oxymethylenverbindungen* bot anfangs Schwierigkeiten, denn schon Bishop, Claisen und Sinklair²⁾ fanden, daß bei der Methy-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3542 (1911).

²⁾ Diese Annalen **281**, 396 (1894).

lierung des Oxymethylenmenthons mit Natriummethylat und Jodmethyl neben dem gewünschten O-Methylderivat die isomere, am Kohlenstoff methylierte Verbindung entsteht, die dann weiter Spaltung erleidet. Arbeitet man mit größeren Mengen, so lassen sich allerdings die höher siedenden O-Äthylderivate von diesen Spaltungsprodukten durch Fraktionierung trennen, doch muß die Destillation mehrfach wiederholt werden, so daß die Ausbeuten recht mäßig sind; auch bleibt die Einheitlichkeit der schließlich erhaltenen Produkte immer etwas zweifelhaft.

Ich bin daher Herrn Claisen zu besonderem Dank dafür verbunden, daß er mir eine kürzlich von ihm ausgearbeitete neue Arbeitsweise zur Herstellung derartiger Körper mitteilte, nach der alle in dieser Arbeit erwähnten *Äthoxymethylenderivate von Ketonen* in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit gewonnen werden konnten. Die Beschreibung des neuen Verfahrens wird Herr Claisen seinerzeit veröffentlichen.

Für die Gewinnung der *Acetate* von Oxymethylenverbindungen erwies sich in allen Fällen die Pyridinmethode als sehr geeignet. Zur Lösung des Oxymethylenderivats in reinem Pyridin tropfte man unter Eiskühlung frisch über Dimethylanilin destilliertes Acetylchlorid, ließ das Gemisch einige Stunden stehen, verdünnte den entstandenen dicken Krystallbrei mit Äther, saugte das ausgeschiedene salzsaure Pyridin ab und rektifizierte schließlich das Filtrat, nachdem man es nötigenfalls zuvor getrocknet hatte. Ausbeute und Reinheit der Präparate ließen in keinem Fall zu wünschen übrig.

Die *Oxymethylenverbindungen* sind im folgenden stets als solche, nicht als Formylderivate bezeichnet. Doch sind die theoretischen Werte der Molrefractionen und -dispersionen, sowie die Exaltationen bei einigen dieser Verbindungen auch für die Aldehyd- und die Dienolformeln angeführt, weil sie für Vergleichszwecke von Wert sind und den im allgemeinen Teil besprochenen E_N -Werten zugrunde liegen. Damit diese Zahlen von

den praktisch in erster Linie in Betracht kommenden Enolwerten leichter unterschieden werden können, sind sie *kursiv* gesetzt. Die $E\Sigma$ -Werte werden nur für die Enolformeln angeführt.

Wo es sich um *Keto-Enolgemische* handelt, werden beide Formeln nebst den zugehörigen spektrochemischen Werten gegeben. Beim *Acetylaceton* ist außerdem noch die Dienolform berücksichtigt. Die $E\Sigma$ -Werte sind in diesen Fällen weggelassen.

In einer Reihe von Fällen konnte, auch bei wasserhellen Substanzen, die Linie $H\gamma$ nicht sicher abgelesen werden, da die benutzte Wasserstoffröhre nicht mehr ganz leistungsfähig war (vgl. allg. Teil), Ersatz aber nicht beschafft werden konnte. Die betreffenden Bestimmungen sind mit einem Fragezeichen versehen.

Ein Sternchen bei Zahlenangaben bedeutet, daß diese durch Umrechnung aus den von anderen Forschern gegebenen Originaldaten erhalten wurden.

Die Dichtebestimmungen sind auf den luftleeren Raum bezogen.

I. Oxymethylenderivate.

1. Abkömmlinge von Ketonen.

Oxymethylendiäthylketon, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}$, 114,08.

Der Körper wurde nach Claisen und Meyerowitz¹⁾ aus Diäthylketon und Ameisensäureäthylester gewonnen; nur wandte man als Kondensationsmittel statt Natriumäthylat metallisches Natrium an und ersetzte in einem zweiten Versuch den Äthylester durch den Amylester. Aus 25 g Keton, 7,2 g Natrium, 72 g Äther und 22 g Ameisensäureäthylester bzw. 35 g Ameisensäureamylester wurden 12,5 bzw. 16 g reines Oxymethylenderivat gewonnen. Die Präparate schmolzen, wie angegeben, bei 40° und siedeten unter 18 mm Druck bei 54–56°.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3275 (1889).

$d_4^{21,8} = 0,9630$; daraus $d_4^{18,9} = 0,9653$, $d_4^{20} = 0,988(?)$. —
 $n_a = 1,45375$, $n_D = 1,45792$, $n_\beta = 1,46955$, $n_\gamma = 1,47926$
bei $48,9^\circ$. — $n_D^{20} = 1,4709(?)$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\begin{cases} C_8H_{10}O''_2 \\ C_8H_{10}O'O'' \end{cases}$	29,78	29,93	0,49	0,78
$\begin{cases} C_8H_{10}O''_2 \\ C_8H_{10}O'O'' \end{cases}$	30,80	30,98	0,58	0,92
Gef.	31,82	32,02	0,67	1,06
	32,00	32,25	0,95	1,53
EM für $\begin{cases} \text{Ketoaldehyd} \\ \text{Ketoenol} \end{cases}$	+2,22	+2,32	+0,46	+0,75
$\begin{cases} \text{Ketoenol} \\ \text{Dienol} \end{cases}$	+1,20	+1,27	+0,37	+0,61
	+0,18	+0,23	+0,28	+0,47
EΣ für Ketoenol	+1,04	+1,12	+66%	+68%

Eine Kontrollbestimmung, die bei $48,0^\circ$ ausgeführt wurde, gab fast identische Zahlen.

Äthoxymethylendiäthylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C : CH \cdot OC_2H_5$, 142,11.
 CH_3

Aus 10 g Oxymethylenderivat wurden 9–10 g reiner Äther gewonnen, der unter 18 mm Druck bei $104\text{--}106^\circ$ siedete und ein farbloses, angenehm riechendes Öl darstellte.

20,660 mg gaben 50,930 CO_2 und 18,515 H_2O .

	Ber. für $C_8H_{14}O_2$	Gef.
C	67,6	67,2
H	9,9	10,0

$d_4^{18,15} = 0,9446$. — $d_4^{20} = 0,943$. — $n_a = 1,46760$, $n_D = 1,47169$,
 $n_\beta = 1,48289$, $n_\gamma = 1,49325(?)$ bei $18,15^\circ$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_{14}O'O''$	40,11	40,33	0,73	1,15
Gef.	41,79	42,10	1,12	1,90
EM	+1,68	+1,77	+0,44	+0,79
EΣ	+1,18	+1,25	+60%	+69%

Acetoxymethylendiäthylketon,
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C : CH \cdot O \cdot COCH_3$, 156,10.
 CH_3

Aus 9 g Oxymethylenverbindung, 6,2 g Pyridin und 10 g Acetylchlorid wurden bei der zweiten Destillation 7–8 g reines Acetat vom Siedep. $114\text{--}115^\circ$ unter 22 mm

Druck erhalten. Die Substanz ist ein wasserhelles Öl, das bei 0° nicht erstarrt.

22,920 mg gaben 51,660 CO₂ und 16,040 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₃	Gef.
C	61,5	61,5
H	7,8	7,8

$d_4^{15,25} = 1,0342$. — $d_4^{20} = 1,033$. — $n_a = 1,46116$, $n_D = 1,46486$,
 $n_\beta = 1,47488$, $n_\gamma = 1,48438(?)$ bei 18,25°.

	M _a	M _D	M _β —M _a	M _γ —M _a
Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₃	40,12	40,34	0,74	1,17
Gef.	41,43	41,72	1,06	1,78
EM	+1,31	+1,38	+0,32	+0,61
EΣ	+0,84	+0,88	+43%	+52%

Oxymethylenpinakolin, (CH₃)₃C.CO.CH:CH.OH, 128,10.

Man stellte den Körper nach den Angaben von Couturier und Vignon¹⁾ dar. Es wurden zwei verschiedene Präparate untersucht.

I. Siedep.₁₉ = 63,5°. — $d_4^{20,6} = 0,9343$; daraus $d_4^{20,15} = 0,9347$.
 — $d_4^{20} = 0,935$. — $n_a = 1,44834$, $n_D = 1,45263$, $n_\beta = 1,46377$,
 $n_\gamma = 1,47449$ bei 20,15° — $n_D^{20} = 1,4527$.

II. Siedep.₁₃ = 52,3°; C. u. V.: Siedep.₁₃ 53—54°. — $d_4^{17,1} = 0,9371$; daraus $d_4^{17,5} = 0,9368$. — $d_4^{20} = 0,935$. — $n_a = 1,44979$, $n_D = 1,45407$, $n_\beta = 1,46539$, $n_\gamma = 1,47629$ bei 17,5°
 — $n_D^{20} = 1,4529$.

	M _a	M _D	M _β —M _a	M _γ —M _a
Ber. für { C ₇ H ₁₂ O'' ₂	34,38	34,55	0,56	0,90
{ C ₇ H ₁₂ O'O'' ₂	35,40	35,59	0,65	1,04
{ C ₇ H ₁₂ O' ₂	36,42	36,64	0,74	1,17
Gef. { I.	36,71	37,02	1,09	1,84
{ II.	36,73	37,04	1,10	1,86
EM für Ketoaldehyd (Mittel)	+2,34	+2,48	+0,54	+0,95
„ „ Ketoenol	„ +1,32	+1,44	+0,45	+0,81
„ „ Dienol	„ +0,30	+0,39	+0,36	+0,68
EΣ „ Ketoenol	„ +1,03	+1,13	+69%	+78%

Äthoxymethylenpinakolin, (CH₃)₃C.CO.CH:CH.OC₂H₅, 156,13.

Aus 8 g Ausgangsmaterial wurden nach zweimaliger Destillation fast 7 g reiner Äther gewonnen, der unter

¹⁾ Zentralbl. 1905, II, 394.

16 mm Druck bei 103—104° siedete. Er ist ein wasserhelles, leicht bewegliches, fast geruchloses Öl.

21,530 mg gaben 55,005 CO₂ und 20,590 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₃ O ₂	Gef.
C	69,2	69,7
H	10,3	10,7

$d_4^{14,3} = 0,9157$; daraus $d_4^{14,2} = 0,9158$. — $d_4^{20} = 0,911$. — $n_D = 1,45697$, $n_D = 1,46048$, $n_B = 1,47052$, $n_\gamma = 1,47951(?)$ bei 14,2°.

	M _α	M _D	M _β - M _α	M _γ - M _α
Ber. für C ₉ H ₁₆ O·O'' ₁ ⁺	44,71	44,95	0,80	1,27
Gef.	46,43	46,73	1,18	1,96
EM	+1,72	+1,78	+0,38	+0,69
EΣ	+1,10	+1,14	+48%	+54%

Acetoxymethylenpinakolin,

(CH₃)₃C.CO.CH:CH.O.COCH₃, 170,11.

Aus 7 g Oxymethylenderivat, 4,8 g Pyridin und 7,1 g Acetylchlorid erhielt man gegen 6 g Acetat. Der Körper siedete unter 16 mm Druck bei 118—118,5° und erstarrte bereits während der Destillation zu großen, tafeligen Kristallen. Nach dem Abpressen auf Ton schmolzen sie unscharf bei 42—43°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther scharf bei 44—45°. Der Körper bildet glasglänzende, durchsichtige, rhomboedrische Tafeln und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

20,135 mg gaben 46,790 CO₂ und 15,620 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	62,8	63,4
H	8,2	8,7

$d_4^{22,65} = 0,9650$; daraus $d_4^{22,3} = 0,9645$. — $d_4^{20} = 0,992?$ — $n_\alpha = 1,44122$, $n_D = 1,44434$, $n_B = 1,45359$, $n_\gamma = 1,46226(?)$ bei 53,3°. — $n_D^{20} = 1,4593?$.

	M _α	M _D	M _β - M _α	M _γ - M _α
Ber. für C ₉ H ₁₄ O·O'' ₂ ⁺	44,72	44,96	0,81	1,29
Gef.	46,60	46,88	1,12	1,91
EM	+1,88	+1,92	+0,31	+0,62
EΣ	+1,11	+1,13	+38%	+48%

Es wurden mehrere Präparate nach der Vorschrift von Borsche¹⁾ dargestellt. Die Siedepunkte lagen bei 87° unter 10 mm, 87°—89° unter 14 mm und 91° unter 16 mm Druck. Borsche fand Siedep.₁₄ = 87°.

I. $d_4^{14,9} = 1,0894$. — $d_4^{20} = 1,085$. — $n_D = 1,50885$, $n_D = 1,51434$, $n_\beta = 1,52976$, $n_\gamma = 1,54510$ bei 14,9°. — $n_D^{20} = 1,5120$.

II. $d_4^{16,1} = 1,0904$; daraus $d_4^{15,95} = 1,0905$. — $d_4^{20} = 1,087$. — $n_D = 1,50956$, $n_D = 1,51494$, $n_\beta = 1,53014$, $n_\gamma = 1,54536$ bei 15,95° — $n_D^{20} = 1,5131$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O'O''$	33,21	33,39	0,60	0,98
Gef. {	I. 34,55	34,87	1,19	2,05
	II. 34,55	34,86	1,17	2,02
EM (Mittel)	+1,34	+1,48	+0,58	+1,06
EΣ „	+1,06	+1,17	+97%	108%

Aus 14 g Ausgangssubstanz erhielt man nach dem Claisenschen Verfahren ungefähr 13 g Äthyläther, der unter 16 mm Druck bei 128,2—128,4° siedete. In diesem Fall gelang es auch, ein annähernd reines Präparat durch Äthylierung mit Jodäthyl und Natriumäthylat zu gewinnen, doch sollen hier nur die Konstanten der nach Claisen dargestellten Probe wiedergegeben werden.

20,900 mg gaben 54,105 CO₂ und 17,725 H₂O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_2$	Gef.
C	70,1	70,6
H	9,2	9,5

$d_4^{11,0} = 1,0289$; daraus $d_4^{10,8} = 1,0291$. — $d_4^{20} = 1,021$. — $n_D = 1,49615$, $n_D = 1,50019$, $n_\beta = 1,51161$, $n_\gamma = 1,52218$ bei 10,8°. — $n_D^{20} = 1,4961$.

¹⁾ Diese Annalen 377, 84 (1910).

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{11}O \cdot O'' \overline{F}$	42,53	42,75	0,75	1,21
Gef.	43,76	44,06	1,15	1,93
EM	+1,23	+1,31	+0,40	+0,72
EΣ	+0,80	+0,85	+53%	+60%

Aus 5 g Oxymethylenderivat, 3,1 g Pyridin und 4,7 g Acetylchlorid wurden 4—5 g Acetat erhalten. Nach der ersten Destillation war die Substanz stark gelb gefärbt; nach der zweiten war sie farblos, wurde aber beim Stehen an der Luft rasch bräunlich. Der Siedepunkt lag unter 14 mm Druck bei 142—143°.

21,000 mg gaben 49,805 CO₂ und 14,425 H₂O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_3$	Gef.
C	64,2	64,7
H	7,2	7,7

$d_4^{15,8} = 1,1150$; daraus $d_4^{15,6} = 1,1152$. — $d_4^{20} = 1,111$. —
 $n_\alpha = 1,49537$, $n_D = 1,49936$, $n_\beta = 1,51041$ bei 15,6°.¹⁾ —
 $n_D^{20} = 1,4974$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O \cdot O'' \cdot \overline{2} \overline{F}$	42,53	42,76	0,76
Gef.	43,99	44,29	1,12
EM	+1,46	+1,53	+0,36
EΣ	+0,87	+0,91	+45%

Von den beiden untersuchten Präparaten war das eine nach der Vorschrift von Bishop, Claisen und Sinclair²⁾, das andere nach einer neuerdings von Herrn Claisen empfohlenen Abänderung dargestellt worden. Da das letztere anscheinend besonders rein war, sollen

¹⁾ n_γ konnte nicht bestimmt werden.

²⁾ Diese Annalen 281, 394 (1894).

hier nur die Bestimmungen an dieser Probe mitgeteilt werden.

Siedep.₁₆ = 125,8–126°; Claisen: Siedep._{12–13} = 121°. — $d_4^{15,5} = 1,0010$. — $d_4^{20} = 0,997$; Claisen: 0,997*. — $n_a = 1,49556$, $n_D = 1,49997$, $n_\beta = 1,51268$, $n_\gamma = 1,52496$ bei 15,5°. — $n_D^{20} = 1,4980$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{11}H_{18}O''$	51,60	51,87	0,89	1,43
Gef.	53,12	53,52	1,54	2,64
EM	+1,52	+1,65	+0,65	+1,21
EΣ	+0,83	+0,91	+73% ₀	+85% ₀

Ein von Herrn Claisen zur Verfügung gestelltes älteres Präparat wurde durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von geringen Mengen beigemengter Zerstellungsprodukte befreit und nach dem Trocknen über Chlorcalcium zweimal im Vakuum rektifiziert.

Siedep._{13–19} = 148,5°; Claisen: Siedep.₁₄ = 143–145°. — $d_4^{15,15} = 0,9696$. — $d_4^{20} = 0,965$; Claisen: 0,965*. — $n_a = 1,48587$, $n_D = 1,48945$, $n_\beta = 1,49954$, $n_\gamma = 1,50907$ bei 15,15°. — $n_D^{20} = 1,4873$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{22}O''O''$	60,92	61,22	1,03	1,67
Gef.	62,22	62,61	1,49	2,51
EM	+1,30	+1,39	+0,46	+0,84
EΣ	+0,62	+0,66	+45% ₀	+50% ₀

Aus 8 g Oxymethylenmenthon, 3,5 g Pyridin und 5,2 g Acetylchlorid wurden nach zweimaliger Destillation ungefähr 7 g reines Acetat erhalten.

Siedep.₁₅ = 164,6—166°; Claisen: ¹⁾ Siedep._{12–13} = 160—162°.
 — $d_4^{16,0} = 1,0318$. — $d_4^{20} = 1,028$. — $n_a = 1,48415$,
 $n_D = 1,48754$, $n_\beta = 1,49697$, $n_\gamma = 1,50520$ bei 16,0°. —
 $n_D^{20} = 1,4857$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{20}O \cdot O''_2 =$	60,92	61,23	1,04	1,69
Gef.	62,17	62,54	1,40	2,29
EM	+1,25	+1,31	+0,36	+0,60
EΣ	+0,56	+0,58	+35 ⁰ / ₁₀	+36 ⁰ / ₁₀

Ein von Herrn Claisen übersandtes älteres Präparat wurde in der gleichen Weise gereinigt wie das Äthoxymethylenmenthon. Das Präparat wurde in unterkühltem Zustand untersucht.

Siedep.₁₇ = 143—143,5°. — $d_4^{15,2} = 1,0234$. — $d_4^{20} = 1,019$. —
 $n_a = 1,50524$, $n_D = 1,50913$, $n_\beta = 1,51997$, $n_\gamma = 1,52986$
 bei 15,2°. — $n_D^{20} = 1,5070$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}O \cdot O''_1 =$	54,13	54,40	0,92	1,49
Gef.	56,29	56,65	1,38	2,30
EM	+2,16	+2,25	+0,46	+0,81
EΣ	+1,11	+1,16	+50 ⁰ / ₁₀	+54 ⁰ / ₁₀

Ein von Brühl²⁾ untersuchtes Präparat, das etwas abweichende Konstanten besaß, scheint nicht ganz rein gewesen zu sein.

2. Abkömmlinge von Säuren.

Acetoxymethylenessigsäureäthylester,
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH : CH \cdot CO_2 C_2H_5$, 158,08.

Der Körper wurde genau nach v. Pechmanns³⁾ Vorschrift dargestellt.

¹⁾ Diese Annalen **281**, 397 (1894).

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 136, 142, 146 (1894).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1049 (1892).

Siedep.₂₂ = 107°; v. Pechmann: Siedep.₄₆ = 126°. — $d_4^{18,3} = 1,0903$; daraus $d_4^{18,1} = 1,0905$. — $d_4^{20} = 1,089$. — $n_a = 1,44382$, $n_D = 1,44742$, $n_\beta = 1,45601$, $n_\gamma = 1,46382$ bei 18,1°. — $n_D^{20} = 1,4466$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{10}O_2O''_2$ Γ	37,16	37,37	0,68	1,08
Gef.	38,50	38,77	0,91	1,49
EM	+1,34	+1,40	+0,23	+0,41
EΣ	+0,85	+0,89	+34°/o	+38°/o

α-Oxymethylenpropionsäureäthylester,

HO·CH:C·CO₂C₂H₅, 130,08.

CH₃

Die Verbindung wurde nach den Angaben von W. Wislicenus¹⁾ dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Nach der ersten Untersuchung wurde das Präparat nochmals destilliert und erneut untersucht. Der Siedepunkt lag bei 52,5° unter 13 mm Druck.

Ia. $d_4^{15,9} = 1,0271$. — $d_4^{20} = 1,024$. — $n_a = 1,42569$, $n_D = 1,42906$, $n_\beta = 1,43617$, $n_\gamma = 1,44279$ bei 15,9°. — $n_D^{20} = 1,4272$.

Ib. $d_4^{16,1} = 1,0268$. — $d_4^{20} = 1,024$. — $n_a = 1,42559$, $n_D = 1,42876$, $n_\beta = 1,43602$, $n_\gamma = 1,44269$ bei 16,1°. — $n_D^{20} = 1,4270$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O^2O''_2$	31,42	31,57	0,50	0,80
„ „ $C_6H_{10}O^2O^2O''_1$ Γ	32,44	32,62	0,59	0,94
Gef. { Ia.	32,43	32,66	0,70	1,14
Ib.	32,44	32,65	0,69	1,13
EM für Aldehyd (Mittel)	+1,02	+1,09	+0,20	+0,34
„ „ Enol	„	±0,00	+0,04	+0,11
EΣ „ „	„	±0,00	+22°/o	+25°/o

Acetoxymethylenpropionsäureäthylester,

CH₃·CO·O·CH:C·CO₂C₂H₅, 172,10.

CH₃

Nach den Angaben v. Pechmanns²⁾ dargestellt. Siedep.₁₁ = 101—102°; v. P.: Siedep.₄₈ 132°. Nachdem

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2934 (1887).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1051 (1892).

das Präparat (Ia) ungefähr ein Vierteljahr gestanden hatte, wurde es, ohne zuvor nochmals destilliert worden zu sein, abermals untersucht (Ib).

Ia. $d_4^{16,6} = 1,0686$. — $d_4^{20} = 1,066$. — $n_a = 1,44743$, $n_D = 1,45082$, $n_\beta = 1,45939$, $n_\gamma = 1,46678$ bei $16,6^\circ$. — $n_D^{20} = 1,4493$.				
Ib. $d_4^{18,6} = 1,0686$. — $d_4^{20} = 1,067$. — $n_a = 1,44558$, $n_D = 1,44903$, $n_\beta = 1,45760$, $n_\gamma = 1,46501$ bei $18,6^\circ$. — $n_D^{20} = 1,4484$.				
	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_8H_{12}O \cdot O''_2$	41,76	41,98	0,75	1,19
Gef. { Ia.	43,07	43,35	0,99	1,60
{ Ib.	42,91	43,20	1,00	1,61
EM (von Ia)	+1,31	+1,37	+0,24	+0,41
EΣ („ Ib)	+0,76	+0,80	+32 $\frac{0}{10}$	+34 $\frac{0}{10}$

Oxymethylenacetessigsäureäthylester,

Es wurden zwei Präparate, die nach der Claisen-schen¹⁾ Vorschrift über das Kupfersalz dargestellt worden waren, untersucht.

I. Siedep. ₁₈ = 95° ; Claisen: Siedep. ₂₁ = 95° . — $d_4^{17,4} = 1,1334$; daraus $d_4^{16,9} = 1,1338$. — $d_4^{20} = 1,131$; Claisen: $1,135^*$. — $n_a = 1,46925$, $n_D = 1,47376$, $n_\beta = 1,48565$, $n_\gamma = 1,49673$ bei $16,9^\circ$. — $n_D^{20} = 1,4724$.				
II. Siedep. ₁₀ = $76,4-77^\circ$. — $d_4^{15,0} = 1,1397$. — $d_4^{20} = 1,135$. — $n_a = 1,47147$, $n_D = 1,47598$, $n_\beta = 1,48798$, $n_\gamma = 1,49910$ bei $15,0^\circ$. — $n_D^{20} = 1,4737$.				
	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für { $C_7H_{10}O \cdot O''_3$	36,02	36,20	0,58	0,94
{ $C_7H_{10}O \cdot O' \cdot O''_2$	37,04	37,25	0,67	1,08
Gef. { I.	38,85	39,17	1,16	1,94
{ II.	38,80	39,12	1,16	1,93
EM für Aldehyd (Mittel)	+2,81	+2,95	+0,58	+1,00
„ „ Enol „	+1,79	+1,90	+0,49	+0,86
EΣ „ „ „	+1,13	+1,20	+73 $\frac{0}{10}$	+80 $\frac{0}{10}$

¹⁾ Diese Annalen 297, 20 (1897)

Äthoxymethylenacetessigsäureäthylester,

Auch von dieser Verbindung wurden zwei, nach Claisen¹⁾ dargestellte Präparate untersucht.

I. Siedep.₈ = 134°; Claisen: Siedep.₁₅ = 149–151°. — $d_4^{16,6} = 1,0711$; daraus $d_4^{16,9} = 1,0709$. — $d_4^{20} = 1,068$; Claisen: 1,068*. — $n_a = 1,47210$, $n_D = 1,47623$, $n_\beta = 1,48710$, $n_\gamma = 1,49708$ bei 16,9°. — $n_D^{20} = 1,4748$.

II. Siedep.₁₀ = 143–144°. — $d_4^{14,2} = 1,0734$; daraus $d_4^{13,9} = 1,0737$. — $d_4^{20} = 1,068$. — $n_a = 1,47357$, $n_D = 1,47766$, $n_\beta = 1,48865$, $n_\gamma = 1,49905$ bei 13,9°. — $n_D^{20} = 1,4749$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{O}'_2\text{O}''_2$	46,36	46,60	0,82	1,31
Gef. { I	48,67	49,04	1,32	2,19
II	48,68	49,04	1,32	2,22
EM (Mittel)	+2,32	+2,44	+0,50	+0,90
EΣ „	+1,25	+1,31	+61%	+69%

Oxymethylenmalonsäureäthylester.

Wurde durch Verseifen des entsprechenden *Äthoxymethylen derivatives* nach der Vorschrift von Claisen²⁾ dargestellt. Wegen der geringen Menge von Substanz mußte man sich mit einer einmaligen Destillation begnügen, bei der die Verbindung zwischen 100° und 105° unter 10 mm Druck übergang. Claisen fand Siedep.₁₂ 107–109°.

$d_4^{14,25} = 1,1275$. — $d_4^{20} = 1,122$; Claisen: 1,126*. — $n_a = 1,45287$, $n_D = 1,45605$, $n_\beta = 1,46502$, $n_\gamma = 1,47275$ bei 14,25°. — $n_D^{20} = 1,4535$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{O}'_2\text{O}''_2$	43,28	43,51	0,76	1,21
Gef.	45,08	45,35	1,04	1,70
EM	+1,80	+1,84	+0,28	+0,49
EΣ	+0,96	+0,98	+37%	+41%

¹⁾ Diese Annalen 297, 16 (1897).

²⁾ Diese Annalen 297, 78 (1897).

Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester,

Ein von Herrn Claisen stammendes, bereits vor langer Zeit dargestelltes Präparat, das sich gelb gefärbt hatte, wurde im Vakuum rektifiziert. Unter einem Druck von 19 mm ging bei weitem die Hauptmenge als farbloses Öl völlig konstant bei $165,5^{\circ}$ (F. i. D.) über.

$d_4^{15,3} = 1,0811$. — $d_4^{20} = 1,077$. — $n_a = 1,45966$, $n_D = 1,46307$,
 $n_B = 1,47235$, $n_Y = 1,48060$ bei $15,3^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,4620$.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$	52,59	52,86	0,90	1,44
Gef.	54,72	55,07	1,30	2,13
EM	+2,13	+2,21	+0,40	+0,69
EΣ	+0,98	+1,02	+44%	+48%

II. Keto-Enole nebst Derivaten.

Acetylaceton, $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$, 100,08.

Das Präparat war aus dem Kupfersalz gewonnen.

Siedep.₇₆₀ = 137° ; Brühl¹⁾: $138-138,5^{\circ}$ (F. i. D.). — $d_4^{18,5} = 0,9770$; daraus $d_4^{15,5} = 0,9771$. — $d_4^{20} = 0,976$; Brühl: 0,975. — $n_a = 1,44696$, $n_D = 1,45178$, $n_B = 1,46450$, $n_Y = 1,47758$ bei $18,5^{\circ}$. — $n_D^{20} = 1,4510$; Brühl: 1,4526.

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_8\text{O}''_2 \\ \text{C}_5\text{H}_8\text{O}'\text{O}''\text{F} \\ \text{C}_5\text{H}_8\text{O}'_2\text{F}_2 \end{array} \right.$	25,18	25,31	0,42	0,67
	26,20	26,36	0,51	0,81
	27,22	27,40	0,60	0,94
Gef.	27,37	27,62	0,93	1,61
EM für Diketon	+2,19	+2,31	+0,51	+0,94
„ „ Ketoenol	+1,17	+1,26	+0,42	+0,80
„ „ Dienol	+0,15	+0,22	+0,33	+0,67

Methylacetylaceton, $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\}$, 114,08.

Das von Herrn Claisen zur Verfügung gestellte Präparat war über das Kaliumsalz gereinigt worden; es wurde vor der Untersuchung rektifiziert, wobei der aller-

¹⁾ Journ. prakt. Chemie [2] 50, 126 (1894).

größte Teil bei 172° bis 173° (F.i.D.) übergang. In sehr verdünnter Natronlauge löste es sich klar auf, enthielt also kein Dimethylacetylaceton.

$d_4^{13,5} = 0,9775$. — $d_4^{20} = 0,972$; Perkin¹⁾: $0,978^*$. — $n_a = 1,43537$, $n_D = 1,43804$, $n_\beta = 1,44596$, $n_\gamma = 1,45265$ bei 13,5°. — $n_D^{20} = 1,4351$; Perkin: $1,4442^*$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_{10}O''_2 \\ C_6H_{10}O'O'' \end{array} \right\}$	29,78	29,93	0,49	0,78
Gef.	30,80	30,98	0,58	0,92
	30,48	30,64	0,64	1,04
EM für Diketon	+0,70	+0,71	+0,15	+0,26
„ „ Ketoenol	-0,32	-0,34	+0,06	+0,12

Dimethylacetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, 128,10.

Von den beiden Präparaten, die zur Untersuchung kamen, war das eine im Greifswalder Institut durch Methylierung von Acetylaceton dargestellt (I), das andere von Herrn Claisen zur Verfügung gestellt worden (II). Beide erstarrten in der Kälte und schmolzen bei 21° bis 22°.

I. $d_4^{28,0} = 0,9494$; daraus $d_4^{7,8} = 0,9496$. — $d_4^{20} = 0,956$; Perkin²⁾: $0,951$. — $n_a = 1,42386$, $n_D = 1,42615$, $n_\beta = 1,43183$, $n_\gamma = 1,43663$ bei 27,8°. — $n_D^{20} = 1,4297$.

II. $d_4^{22,6} = 0,9559$; daraus $d_4^{3,65} = 0,9635$. — $d_4^{20} = 0,958$. — $n_a = 1,42992$, $n_D = 1,43200$, $n_\beta = 1,43805$, $n_\gamma = 1,44300$ bei 13,65°. — $n_D^{20} = 1,4292$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_7H_{12}O''_2$	34,38	34,55	0,56	0,90
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \end{array} \right.$	34,41	34,58	0,57	0,91
	34,34	34,48	0,57	0,91
EM (Mittel)	-0,01	-0,02	+0,01	+0,01
EΣ „	-0,01	-0,02	+2%	+1%

Äthylacetylaceton, $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) : C(OH) \cdot CH_3 \end{array} \right\}$, 128,10.

Trocknes Natriumsalz des Acetylacetons (1 Molg.) wurde mit Jodäthyl ($1\frac{1}{2}$ Molg.) 5 Std. im Rohr auf 137° erhitzt. Von zwei so dargestellten Präparaten siedete

¹⁾ Journ. chem. Soc. **61**, 850 (1892).

²⁾ Journ. chem. Soc. **69**, 1172 (1896).

das eine bei 76—77° unter 13 mm Druck; das andere bei 77,5° unter 15 mm Druck.

- I. $d_4^{14,3} = 0,9587$; daraus $d_4^{13,1} = 0,9597$. — $d_4^{20} = 0,954$; Perkin¹⁾: 0,957*. — $n_\alpha = 1,43747$, $n_D = 1,44048$, $n_\beta = 1,44799$, $n_\gamma = 1,45504$ bei 13,1°. — $n_D^{20} = 1,4374$.
 II. $d_4^{17,4} = 0,9556$; daraus $d_4^{16,9} = 0,9560$. — $d_4^{20} = 0,953$. — $n_\alpha = 1,43667$, $n_D = 1,43968$, $n_\beta = 1,44736$, $n_\gamma = 1,45447$ bei 16,9°. — $n_D^{20} = 1,4383$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\begin{cases} C_7H_{12}O''_2 \\ C_7H_{12}O'O'' \end{cases}$	34,38 35,40	34,55 35,59	0,56 0,65	0,90 1,03
Gef. $\begin{cases} \text{I.} \\ \text{II.} \end{cases}$	35,00 35,08	35,21 35,29	0,73 0,75	1,22 1,24
EM für Diketon (Mittel)	+0,66	+0,70	+0,18	+0,33
„ „ Ketoenol „	-0,36	-0,34	+0,09	+0,20

O-Methyläther des Acetylacetons,

Präparat von Herrn Claisen. Es wurde einmal im ursprünglichen Zustand (Ia) und einmal nach erneuter Destillation (Ib) untersucht.

- Ia. $d_4^{16,4} = 0,9740$; daraus $d_4^{15,9} = 0,9744$. — $d_4^{20} = 0,971$. — $n_\alpha = 1,46620$, $n_D = 1,47068$, $n_\beta = 1,48267$, $n_\gamma = 1,49367$ bei 15,9°. — $n_D^{20} = 1,4688$.
 Ib. Siedep.₁₀ = 58—59°. — $d_4^{16,2} = 0,9740$; daraus $d_4^{15,7} = 0,9744$. — $d_4^{20} = 0,971$. — $n_\alpha = 1,46531$, $n_D = 1,46979$, $n_\beta = 1,48164$, $n_\gamma = 1,49275$ bei 15,7°. — $n_D^{20} = 1,4679$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_{10}O'O''$	30,92	31,09	0,58	0,93
Gef. $\begin{cases} \text{Ia.} \\ \text{Ib.} \end{cases}$	32,44 32,39	32,71 32,66	0,98 0,97	1,63 1,63
EM (Mittel)	+1,50	+1,60	+0,40	+0,70
EΣ „	+1,31	+1,40	+68%	+75%

O-Äthyläther des Acetylacetons,

Präparat von Herrn Claisen. Untersuchung wie bei der vorhergehenden Substanz.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 61, 851 (1892).

I. $d_4^{16,2} = 0,9483$; daraus $d_4^{15,9} = 0,9485$. — $d_4^{20} = 0,945$. — $n_\alpha = 1,46174$, $n_D = 1,46618$, $n_\beta = 1,47719$, $n_\gamma = 1,48751$ bei $15,9^\circ$. — $n_D^{20} = 1,4643$.

II. Siedep.₁₀ = $69-70^\circ$. — $d_4^{16,3} = 0,9477$. — $d_4^{20} = 0,945$. — $n_\alpha = 1,46204$, $n_D = 1,46648$, $n_\beta = 1,47759$, $n_\gamma = 1,48790$ bei $16,3^\circ$. — $n_D^{20} = 1,4648$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_5O \cdot O''$	35,51	35,71	0,66	1,04
Gef. {	I. 37,11	37,42	1,06	1,77
	II. 37,16	37,47	1,07	1,78
EM (Mittel)	+1,63	+1,74	+0,41	+0,74
EΣ „	+1,27	+1,36	+62 ⁰ / ₁₀	+71 ⁰ / ₁₀

Methylbenzoylacetone, $\left\{ C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \right\}$, 176,10.

Zur Darstellung dieser Verbindung kochte man entsprechend der Vorschrift von Dieckmann¹⁾ eine Auflösung von Benzoylacetone (10 g) und etwas weniger als der berechneten Menge Natrium (1,2 g) in absolutem Alkohol mit überschüssigem Jodmethyl (11 g) 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das unveränderte Benzoylacetone mit der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge entfernt. Bei der Rektifikation ging nach einem kleinen Vorlauf die Hauptmenge des Produkts unter 15 mm Druck bei $147-148^\circ$ über; ein Nachlauf war nicht vorhanden. Nach der optischen Untersuchung wurde das Präparat nochmals destilliert und für Kontrollbestimmungen verwendet. Der Siedepunkt lag bei $145,5^\circ$ unter 13 mm; Dieckmann fand Siedep.₂₀ 150 bis 152° .

Ia. $d_4^{17,9} = 1,0806$; daraus $d_4^{18,1} = 1,0804$. — $d_4^{20} = 1,079$. — $n_\alpha = 1,53335$, $n_D = 1,53902$, $n_\beta = 1,55410$, $n_\gamma = 1,56824$ bei $18,1^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5382$.

Ib. $d_4^{20,6} = 1,0798$. — $n_\alpha = 1,53275$, $n_D = 1,53834$, $n_\beta = 1,55336$, $n_\gamma = 1,56744$ bei $20,0^\circ$.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2686 (1912).

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\left\{ \begin{array}{l} C_{11}H_{12}O'' \overset{\text{I}}{\underset{\text{II}}{\text{I}}} \\ C_{11}H_{12}O'O'' \overset{\text{I}}{\underset{\text{II}}{\text{I}}} \end{array} \right.$	49,09	49,42	1,07	1,73
	50,11	50,46	1,16	1,86
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ia.} \\ \text{Ib.} \end{array} \right.$	50,62	51,06	1,63	2,72
	50,60	51,04	1,62	2,71
EM für Diketon (Mittel)	+1,52	+1,63	+0,56	+0,99
„ „ Ketoenol „	+0,52	+0,59	+0,47	+0,86

O-Methyläther des Benzoylacetons,

Die Darstellung dieses Körpers ist bereits früher beschrieben worden;¹⁾ er wurde aber damals als das

Isomere der Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C \cdot CH_3$ aufgefaßt.
 $\begin{array}{c} \cdot \\ \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$

$d_4^{15,6} = 1,0682$; daraus $d_4^{16,0} = 1,0679$. — $d_4^{20} = 1,065$. —
 $n_\alpha = 1,55296$, $n_D = 1,55981$, $n_\beta = 1,57810$, $n_\gamma = 1,59624$
bei $16,0^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5580$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{12}O'O'' \overset{\text{I}}{\underset{\text{II}}{\text{I}}}$	50,22	50,58	1,17	1,86
Gef.	52,77	53,31	1,96	3,36
EM	+2,55	+2,73	+0,79	+1,50
EΣ	+1,45	+1,55	+68%	+81%

β-Amyl-β-methoxyakrylsäure,

Präparat von Herrn Mouren.²⁾

$d_4^{65,6} = 0,9650$; daraus $d_4^{60,8} = 0,9688$. — $n_\alpha = 1,45506$, $n_D =$
 $1,45876$, $n_\beta = 1,46841$ bei $60,8^\circ$.³⁾

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O'O'O'' \overset{\text{I}}{\underset{\text{II}}{\text{I}}}$	46,23	46,47	0,80
Gef.	48,20	48,54	1,22
EM	+1,97	+2,07	+0,42
EΣ	+1,15	+1,20	+53%

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 996 (1912).

²⁾ Zentralblatt 1904, I, 719.

³⁾ n_γ konnte nicht bestimmt werden.

β -Amyl- β -methoxyakrylsäuremethylester,

Präparat von Herrn Moureu.¹⁾ Wurde vor der Untersuchung frisch destilliert.

Siedep.₁₄ = 114,5°. — $d_4^{23,0}$ = 0,9611; daraus $d_4^{23,1}$ = 0,9610.

— d_4^{20} = 0,964; Moureu: 0,964*. — n_α = 1,45157,

n_D = 1,45494, n_β = 1,46328, n_γ = 1,47076 bei 23,1°. —

n_D^{20} = 1,4563; M.: 1,4574.*

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{O}''\text{F}$	50,95	51,21	0,88	1,40
Gef.	52,20	52,54	1,17	1,91
EM	+1,25	+1,33	+0,29	+0,51
EΣ	+0,67	+0,71	+33%	+36%

 β -Amyl- β -äthoxyakrylsäureäthylester,

Präparat von Herrn Moureu.²⁾ Wurde vor der Untersuchung frisch destilliert.

Siedep.₁₅ = 132,5°. — $d_4^{23,2}$ = 0,9307. — d_4^{20} = 0,933; M.:

0,934*. — n_α = 1,44865, n_D = 1,45179, n_β = 1,45996, n_γ =

1,46716 bei 23,2°. — n_D^{20} = 1,4532; M.: 1,4542.*

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{O}''\text{F}$	60,14	60,44	1,02	1,63
Gef.	61,69	62,06	1,34	2,19
EM	+1,55	+1,62	+0,32	+0,56
EΣ	+0,72	+0,76	+31%	+34%

O-Acetylacetessigsäureäthylester,

Die Substanz wurde nach der Vorschrift von Claisen und Haase³⁾ durch Acetylierung von Acetessigester in Pyridinlösung gewonnen. Kontrollbestimmungen gaben Werte, die mit denen der ersten Beobachtungsreihe so gut

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 31, 511 (1904).

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 31, 512 (1904).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1244 (1900).

Ia. Siedep.₁₃ = 158^{0.1)} — $d_4^{16,0} = 1,1185$. — $d_4^{20} = 1,115$; Perkin²⁾: 1,117. — $n_\alpha = 1,52560$, $n_D = 1,53115$, $n_\beta = 1,54587$, $n_\gamma = 1,55980$ bei 16,0⁰. — $n_D^{20} = 1,5293$.

Ib. $d_4^{5,35} = 1,1296$, $d_4^{6,45} = 1,1286$; daraus $d_4^{6,4} = 1,1286$. — $d_4^{20} = 1,116$. $n_\alpha = 1,53031$, $n_D = 1,53590$, $n_\beta = 1,55083$, $n_\gamma = 1,56492$ bei 6,4^{0.3)} — $n_D^{20} = 1,5298$.

Ber. für	{	$C_{11}H_{12}O \cdot O''_2 \overline{f}_8$	50,73	51,06	1,09	1,74
		$C_{11}H_{12}O \cdot O' \cdot O'' \overline{f}_4$	51,74	52,11	1,17	1,88
Gef. {	{	Ia	52,68	53,15	1,69	2,84
		Ib	52,60	53,06	1,69	2,84
EM für Keton (Mittel)			+1,91	+2,04	+0,60	+1,10
„ „ Enol „			+0,90	+0,99	+0,52	+0,96

Äthylbenzoylessigsäureäthylester,

Der Körper wurde durch Äthylierung des Benzoylessigsäureäthylesters mit Natrium und Jodäthyl in alkoholischer Lösung dargestellt und in üblicher Weise gereinigt. Bei der dritten Destillation ging das Reaktionsprodukt unter 7 mm Druck bei 152⁰ über und wurde darauf untersucht. Ein zweites, in gleicher Weise gewonnenes Präparat siedete unter 13 bis 14 mm Druck bei 164⁰.

¹⁾ Die Angaben über den Siedepunkt des Esters weichen stark voneinander ab. In den Lehrbüchern (vgl. V. Meyer und P. Jacobson, 1. Aufl. II, 757 [1902]; Richter-Anschütz, 11. Aufl. II, 378 [1913]) ist mehrfach eine Beobachtung von Bernhard, (diese Annalen 282, 155 [1894]) aufgenommen worden, nach der die Verbindung unter 10—12 mm Druck bei 147—149⁰ siedet. Bernhard hat jedoch lediglich ein Kahlbaumsches Präparat rektifiziert und jene Fraktion weiterverarbeitet; die Reinheit seines Produktes bleibt somit fraglich. Wesentlich höhere Siedepunkte fand Claisen, nämlich Siedep.₂₀ = 165—175⁰ (Claisen und Lowman, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 651 [1877]) und Siedep.₁₃ = 159—165⁰, (diese Annalen 291, 71 [1896]). Letzterer Befund stimmt zu dem oben angegebenen Siedep.₁₃ = 158⁰, und da das aus dem Kupfersalz abgeschiedene Präparat sehr konstant innerhalb eines Grades übergang, dürfte dies der Siedepunkt der reinen Substanz sein.

²⁾ a. a. O., S. 862.

³⁾ Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen.

I. $d_4^{15,05} = 1,0706$; daraus $d_4^{13,7} = 1,0717$. — $d_4^{20} = 1,066$. —
 $n_a = 1,50663$, $n_D = 1,51103$, $n_\beta = 1,52221$, $n_\gamma = 1,53222$
 bei $13,7^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5082$.

II. $d_4^{15,3} = 1,0671$; daraus $d_4^{15,3} = 1,0669$. — $d_4^{20} = 1,063$. —
 $n_a = 1,50457$, $n_D = 1,50894$, $n_\beta = 1,52007$, $n_\gamma = 1,53000$
 bei $15,5^\circ$. — $n_D^{20} = 1,5069$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\left\{ \begin{array}{l} C_{13}H_{16}O'O'' \end{array} \right\}_3$	59,92	60,30	1,23	1,97
$\left\{ C_{13}H_{16}O'O'' \right\}_4$	60,94	61,34	1,31	2,11
Gef. $\left\{ \begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 61,08 \\ 61,15 \end{array}$	$\begin{array}{l} 61,53 \\ 61,59 \end{array}$	$\begin{array}{l} 1,58 \\ 1,57 \end{array}$	$\begin{array}{l} 2,58 \\ 2,58 \end{array}$
EM für Keton (Mittel)	+1,20	+1,26	+0,35	+0,61
„ „ Enol „	+0,18	+0,22	+0,27	+0,47

Über die gefärbten Säureadditionsprodukte ungesättigter Ketone;

von Fritz Straus (in Gemeinschaft mit Hugo Blankenhorn).

[9. vorläufige Mitteilung über Dibenzalaceton
und Triphenylmethan].¹⁾

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität
Straßburg i. Els.]
(Eingelaufen im März 1917.)

Vor kurzem hat Pfeiffer in einer Abhandlung über farbige organische Molekülverbindungen²⁾ auch die Halochromie der ungesättigten Ketone zusammenfassend besprochen. Eigene Beobachtungen, die unter den gegenwärtigen Verhältnissen vorerst nicht weiter verfolgt werden können, lassen daran zweifeln, ob das Problem wirklich damit eine so restlose Lösung gefunden hat, wie es die Arbeit von Pfeiffer darstellt.

¹⁾ 8. Mitteilung, Diese Annalen **393**, 235, (1912).

²⁾ Diese Annalen **412**, 253 (1916).