

matischen Ring nach außen, im Falle der Abschwächung sind sie nach dem Innern der Sechsringe gezeichnet.

Die Valenz- und Bindungsverhältnisse in 2,3,6,7-Stellung des Naphthalins und Anthracens bleiben wie bei Flürschein undefiniert, da sich z. B. beim Naphthalin die Einflüsse des 9- und 6-Ringatoms auf Grund des Verteilungsprinzips nicht gegeneinander aufwiegen lassen.

Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Geheimrat Prof. Dr. R. Willstätter und Hrn. Prof. Dr. K. H. Meyer, sowie besonders Hrn. Prof. Dr. K. Fajans wärmstens für die Förderung danken, die sie meiner Untersuchung zuteil werden ließen.

209. W. Dieckmann: Über die isomeren Formen der Mesityloxyd-oxalsäure und ihrer Ester.

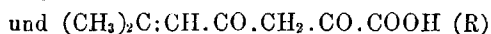
[Mitt. aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. August 1920.)

Die isomeren α - und β -Formen der Mesityloxyd-oxalsäure und ihrer Ester gelten seit ihrer ersten Beschreibung durch Claisen¹⁾ vor etwa 25 Jahren als besonders charakteristische Vertreter der Keto-Enol-Isomerie, denen die Strukturformeln:



α -Säure resp. α -Ester



β -Säure resp. β -Ester

zukommen. Als anscheinend zweifellose Keto-Enol-Isomere haben sie bei fast allen vergleichenden Untersuchungen über Keto-Enol-Isomerie als Versuchsmaterial gedient²⁾.

Die Auffassung der α -Verbindungen als Enolformen steht außer Zweifel, die Auffassung der β -Verbindungen als Ketoformen dagegen erweist sich als unhaltbar. Das zeigt sich darin, daß die Isomeren in Gleichgewichtslage und Umlagerungsgeschwindigkeit vollkommen abweichen von den für Keto-Enol-Isomere der Formel $\text{R}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{R}'$ und $\text{R}.\text{CO}.\text{CH}:\text{C}(\text{OH}).\text{R}'$ allgemein gültigen Gesetzen.

Bezüglich der Gleichgewichtslage bei Keto-Enol-Isomeren der Formel $\text{R}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{R}'$ resp. $\text{R}.\text{CO}.\text{CH}:\text{COH}.\text{R}'$ hat sich die

¹⁾ A. 291, 39, 111 [1896].

²⁾ Vergl. u. a. Dimroth, B. 40, 2408 [1907]; K. H. Meyer, A. 380, 219 [1911]; Michael und Hibbert, B. 40, 3488 [1907]; 41, 1080, 1089 [1908]; Michael und Murphy, A. 363, 104 [1908].

Claisensche Regel¹⁾, nach der die Enolisierungstendenz und der Enolgehalt im Gleichgewicht mit der Acidität der Acylgruppen zunimmt, allgemein bestätigt²⁾. Bei den Oxalylderivaten gesättigter Ketone, d. h. den Keton-oxalsäureestern der allgemeinen Formel $R.CO.CH_2.CO.COOR$ — den nächsten Strukturanalogen der Mesityloxyd-oxalsäureester — wiegen infolge der stark sauren Oxalylgruppe im Einklang mit der Claisenschen Regel die Enolformen im Gleichgewicht weitaus vor. Die Gleichgewichtslösungen enthalten ca. 90% Enol, und bei der Destillation bleiben die Enolformen bestehen.

In auffallendem Gegensatz dazu enthalten die Gleichgewichtslösungen der Mesityloxyd-oxalsäureester³⁾ nur wenige Prozente Enol, und bei der Destillation gehen die Enolformen (α -Ester) ihrer Hauptmenge nach in die neutralen, bisher als Ketoester angesprochenen β -Ester über⁴⁾.

Nicht minder tiefgehend ist der Unterschied im Verhalten der freien Säuren: Gesättigte Keton-oxalsäuren⁵⁾, z. B. Acetophenon-oxalsäure und Methyläthylketon-oxalsäure stellen Enolformen ($R.CO.CH:C(OH).COOH$) dar, die auch beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser nicht in die Ketoformen übergehen. Die α -Mesityloxyd-oxalsäure⁶⁾ dagegen geht durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser fast vollständig in die β -Säure über.

Eine ebenso auffallende Anomalie zeigt der α -Mesityloxyd-oxalsäureester bezüglich der Umwandlungsgeschwindigkeit in alkoholischer Lösung. Bei Verbindungen des Typus $R.CO.CH_2.CO.R'$ (Diacylmethan-Derivaten) ist, wie ich durch eingehende Untersuchungen festgestellt habe, die Umlagerungsgeschwindigkeit in alkoholischer Lösung auch bei Ausschluß aller katalytischen Agenzien so groß, daß bei 25° innerhalb eines Tages das Gleichgewicht wenigstens annähernd erreicht wird. Alkalische Agenzien erhöhen schon in minimaler Konzentration ("/_{10000}) die Umwandlungsgeschwindigkeit enorm, so daß sich unter sonst gleichen Umständen das Gleichgewicht in wenigen Minuten einstellt, Mineralsäure dagegen bewirkt in alkoholischer Lösung nur eine geringe Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit: sie steigt bei einem Säuregehalt von "/_{500} kaum merklich, bei "/_{100} auf das 2—3-fache und wächst bei weiter zunehmender Säurekonzentration etwa proportional dem Säuregehalt.

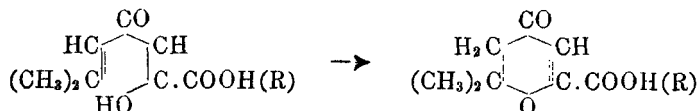
¹⁾ A. 277, 206 [1893]. ²⁾ Vergl. R. H. Meyer, B. 45, 2849 [1912].

³⁾ Federlin, A. 356, 251 [1907]; Knorr und Schubert, B. 44, 2776 [1911]. ⁴⁾ Claisen, A. 291, 119 [1896].

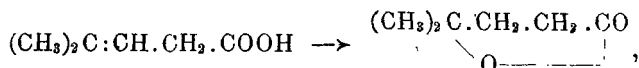
⁵⁾ Claisen, B. 21, 1132 [1888]; Mumm, B. 45, 3040 [1912]; Diels, B. 39, 1333 [1906]. ⁶⁾ Claisen, A. 291, 132 [1896].

Beim α -Mesityloxyd-oxalester dagegen verläuft in alkoholischer Lösung die Umlagerung in β -Ester — wie in Bestätigung früherer Beobachtungen¹⁾ festgestellt wurde — so langsam, daß bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht erst nach Monaten erreicht ist. Alkalische Agenzien erhöhen auch bei merklicher Konzentration ("/_{500}) die Umlagerungsgeschwindigkeit nicht annähernd so stark wie bei anderen Diacyl-methanen, Mineralsäure dagegen bewirkt eine sehr beträchtliche Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit, sie steigt schon bei einem Säuregehalt von "/_{500} auf das etwa 100-fache, bei "/_{100} auf das etwa 200-fache und wächst bei weiter zunehmender Säurekonzentration nicht mehr wesentlich²⁾.

Diese auffallenden Abweichungen von dem normalen Verhalten von keto-enol-isomeren Diacyl-methanen führen zu der Folgerung, daß die isomeren Formen der Mesityloxyd-oxalsäure und ihrer Ester nicht Keto-Enol-Isomere, sondern Isomere anderer Art darstellen. Nun läßt die Strukturformel der Enolformen erkennen, daß bei der ungesättigten Mesityloxyd-oxalsäure und ihren Estern im Gegensatz zu den gesättigten Analogen eine Isomerisierung möglich ist, die unter Ringschluß zu einem Dihydro- γ -pyron-Derivat [α, α -Dimethyl- α, β -dihydro γ -pyron- α_1 -carbonsäure] führen kann im Sinne der Formeln:



An Analogien für diese Isomerisierung fehlt es nicht. In dem Übergang von β, γ -ungesättigten Carbonsäuren in γ -Lactone (z. B. Brenzterebinsäure in Isocaprolacton),



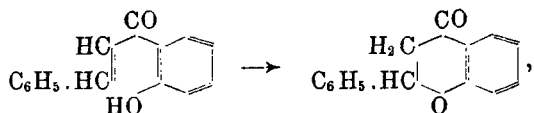
findet sie ein nahes Analogon und entspricht vollkommen der von v. Kostanecki, Lampe und Tambor³⁾ aufgefundenen Isomerisierung

¹⁾ Knorr und Schubert, B. 44, 2776 [1911]; Federlin, A. 256, 251 [1907].

²⁾ Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß es sich hier um eine Isomerisierung zu β -Ester und nicht wie bei Oxal-essigester und Formyl-phenyl-essigester (Dieckmann, B. 49, 2213 [1916]) um eine Addition von Alkohol handelt. Eine ähnliche katalytische Beschleunigung durch Mineralsäuren in alkoholischer Lösung wurde auch beim Übergang des Aceton-dioxalesters in Chelidonsäureester beobachtet.

³⁾ B. 37, 786 [1904]. Ganz analog verläuft auch die Isomerisierung des Kondensationsproduktes von Phenyl-propionsäureester und Aceton zu α -

von *o*-Oxy-chalkonen zu Flavanonen (Dihydro-benzo- γ -pyronen), z. B.:



die ebenso wie die Isomerisierung der α -Mesityloxyd-oxalester durch Mineralsäure katalytisch beschleunigt wird, unter der Einwirkung von Alkali unter Aufspaltung des Dihydro-benzopyron-Ringes umkehrbar ist¹⁾ und eindeutig als Dihydro- γ -pyron-Ringschluß erscheint.

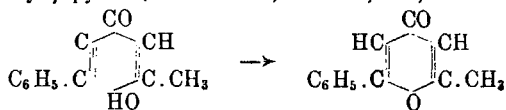
Die Auffassung der β -Mesityloxyd-oxalsäure als Dihydro-pyron-Derivat gibt für die bezüglich der Gleichgewichtsverhältnisse und der Umwandlungsgeschwindigkeit dargelegten Abweichungen eine vollkommen befriedigende Erklärung und steht auch mit dem ganzen chemischen Verhalten der β -Formen besser als die Ketoformel im Einklang:

Das Anilin-Salz der β -Säure geht nach Claisen²⁾ im Gegensatz zu dem der α -Säure beim Erwärmen in alkoholischer Lösung nicht in das Anil über. Dieses Ausbleiben der Anilbildung wird gut durch die Dihydro-pyron-Formel, nicht aber durch die Ketoformel erklärt, da auch nicht-enolisierbare α -Keto-carbonsäuren, wie Phenylglyoxylsäure, in Anile überführbar sind³⁾.

α -Mesityloxyd-oxalsäure und ihre Ester werden ebenso wie andere Keton-oxalsäuren resp. Ester⁴⁾ von Phenyl-hydrazin leicht in Phenyl-pyrazol-Derivate (1-Phenyl-5-[β -dimethyl-äthenyl]-pyrazol-3-carbonsäure resp.-Ester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}:\text{C}:\text{CH}:\text{C}:\text{COOH}(\text{R})$) übergeführt.

β -Mesityloxyd-oxalsäure und -Ester dagegen liefern normale Phenylhydrazone, die auch durch längeres Erwärmen mit Eisessig nicht in Pyrazol-Derivate übergehen und als Phenylhydrazone der Dihydro- γ -pyron-Form aufzufassen sind. Könnte man das Ausbleiben der Pyrazolbildung auf die Langsamkeit der Enolisierung zurückführen

Phenyl- α_1 -methyl- γ -pyron (Ruhemann, Soc. 93, 431):



¹⁾ vergl. Göschke und Tambor, B. 44, 3502 [1911].

²⁾ Claisen, A. 291, 135 [1896].

³⁾ Da nach L. Simon, A. ch. [7] 9, 513 [1896], die Anilbildung bei der Phenylglyoxylsäure in Äthylalkohol viel schwerer eintritt als in Methylalkohol, wurde das Verhalten der β -Säure auch in Methylalkohol geprüft, ohne daß sich eine Aenderung im Verhalten zeigte.

⁴⁾ vergl. Claisen, B. 21, 2185 [1888]; A. 278, 278 [1893].

und so mit der Ketoformel in Einklang bringen¹⁾, so ist nicht mit der Ketoformel vereinbar, daß die β -Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin nicht reagiert, während alle echten α -Keto-carbonsäuren auch in salzsaurer Lösung mit Phenylhydrazin charakteristische, gegen Säuren sehr beständige Phenylhydrazone bilden.

Wie die chemischen Eigenschaften der β -Formen stehen auch die physikalischen mit der Dihydro-pyron-Formel im Einklang. Die Molekular-Refraktion berechnet sich beim β -Methylester für die Keto-Formel zu $M_D = 44.97$, für die Dihydro-pyron-Formel zu $M_D = 44.40$, während Brühl²⁾ $M_D = 46.7$ beobachtet hat. Steht somit der für die Ketoformel berechnete Wert dem beobachteten etwas näher, so kann diese Differenz durch die höhere Exaltation der Dihydro-pyron-Formel sehr wohl ausgeglichen werden.

Zu einer genauen Berechnung der Exaltationen reichen auch die von Auwers und Eisenlohr³⁾ gewonnenen Erfahrungen wohl noch nicht aus, zumal die Messungen Brühls an Lösungen durchgeführt wurden und der Einfluß der Lösungsmittel auf die Molekular-Refraktion noch nicht geklärt ist. Aus den von Auwers⁴⁾ bei dem γ -Äthyläther des Acetyl-acetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, und beim Äthoxymethylen-acetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5}{\overset{\text{C}}{\text{C}}} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, beobachteten Exaltationen $E \Sigma_D = +1.4$ resp. 1.36 läßt sich ein ähnlicher Wert für die Dihydro-pyron-Formel und damit $EM_D = \text{ca. } 2.58$ folgern, der von dem beobachteten Werte von 2.3 nicht zu stark abweicht. Nach Analogie mit Mesityloxyd⁵⁾ ($E \Sigma_D = 0.78$) würde sich für die Ketoformel berechnen $EM_D = \text{ca. } 1.44$ gegenüber der beobachteten Exaltation von 1.73.

Auch die Molekular-Dispersion steht mit der Dihydro-pyron-Formel anscheinend besser als mit der Ketoformel im Einklang. Aus der beobachteten und der berechneten Molekular-Dispersion ($M_{\gamma-\alpha}$) ergibt sich die Exaltation der Dispersion für die Dihydro-pyron-Formel $E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha} = \text{ca. } 86\%$, für die Ketoformel zu ca. 77%. Ersterer

¹⁾ Die Nichtüberführbarkeit des Phenylhydrazons in das Phenyl-pyrazol-Derivat gewinnt als Argument gegen die Ketoformel an Gewicht durch die Beobachtung, daß auch solche 1.3-Dicarbonylverbindungen, die wie das Methyl-dibenzoyl-methan in Gleichgewichtslösungen als fast enolfreie Ketoformen enthalten sind, mit Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur Pyrazolderivate liefern.

²⁾ Brühl. A. 291, 141 [1896]; Ph. Ch. 30, 12 [1899].

³⁾ J. pr. [2] 82, 65 [1910]; 84, 1, 37 [1911]; A. 415, 169 [1918]; B. 43, 806 [1910].

⁴⁾ A. 415, 186, 188 [1918].

⁵⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 124, 141 [1910].

Wert liegt den bei den oben genannten Analogen beobachteten Werten $E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = 75$ resp. 70% nahe, während für die Ketoformel nach Analogie mit dem Mesityloxyd ($E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = 41\%$) wohl ein niedrigerer Wert zu erwarten wäre. Zuverlässigere Schlußfolgerungen werden sich vermutlich ergeben aus einer vergleichenden spektrochemischen Untersuchung der *O*-Äthyläther des Mesityloxyd-oxalesters und der gesättigten Keton-oxalester, die wie z. B. $C_2H_5CO \cdot CH:C(OC_2H_5) \cdot COOR$, als acyclische Analoga der Dihydro-pyron-Formel aufgefaßt werden können.

Die elektrolytische Dissoziationskonstante, die sich bei einer von Hrn. H. Theberath im hiesigen Laboratorium ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmung als sehr hoch: $100\text{ k} = \text{ca. } 0.9\text{--}1$, erwies, läßt eine Entscheidung zwischen den beiden Formulierungen der β -Säure nicht zu. Sie steht mit der Ketoformel im Hinblick auf die hohe Dissoziationskonstante aller α -Keto-carbonsäuren im Einklang, ist aber auch mit der Dihydro-pyron-Formel vereinbar, da auch die γ -Pyron- α -carbonsäure (Komansäure)¹⁾ eine auffallend hohe Dissoziationskonstante ($100\text{ k} = 2.8$) zeigt und der Dihydro-pyron-Ring sehr wohl analog dem Pyron-Ring eine hohe Dissoziationskonstante bedingen kann.

Erst nach Abschluß dieser Untersuchung führte ein genaues Studium der einschlägigen Literatur zu der überraschenden Feststellung, daß auch Claisen die β -Mesityloxyd-oxalsäure und ihre Ester ursprünglich als Dihydro-pyron-Derivate aufgefaßt hat. Erwähnt findet sich diese Auffassung in einer Mitteilung Claisens in diesen »Berichten«²⁾, eingehend diskutiert und begründet wird sie in der unter Claisens Leitung ausgeführten Dissertation von C. Kerstiens³⁾, sie fehlt dagegen ganz in der ausführlichen Abhandlung Claisens in den Annalen⁴⁾. Sie war offenbar unter dem Eindruck der am Acetyl-dibenzoyl-methan entdeckten Keto-Enol-Isomerie völlig verdrängt durch die Auffassung als Keto-Enol-Isomerie und ist seither nicht wieder diskutiert worden.

In ihrer Gesamtheit lassen die mitgetheilten Beobachtungen keinen Zweifel, daß die isomeren Mesityloxyd-oxalester nicht als Keto-Enol-Isomere aufgefaßt werden können, und daß die Keto-Formel durch die Dihydro-pyron-Formel zu ersetzen ist. Scheiden somit die isomeren Formen der Mesityloxyd-oxalsäure und ihrer Ester aus der Reihe der Keto-Enol-Isomeren, so zeigt sich von neuem, daß die Erforschung der Keto-Enol-Isomerie nicht vom Glück begünstigt war. Gerade von den Verbindungen, die als erste Beispiele der von Claisen am Acetyl-

¹⁾ Peratoner, G. 36, I 7 [1906].

²⁾ B. 24, 115 [1891].

³⁾ Dissertat., München 1890.

⁴⁾ A. 291, 111 [1896].

dibenzoyl-methan entdeckten Keto-Enol-Isomerie angesprochen wurden, hat eine ganze Reihe (Formyl-phenyl-essigester¹⁾, Dibenzoyl-methan²⁾, Hagemannscher Ester³⁾ und Mesityloxyd-oxalsäure) im Laufe der Zeit eine andere Deutung gefunden.

Die irrthümliche Einreihung dieser Verbindungen unter die Keto-Enol-Isomeren hat zweifellos die Aufklärung der Tautomerie-Erscheinungen wesentlich erschwert und verzögert. Erst durch ihr Auscheiden gewinnen die früher sehr verwickelt erscheinenden Verhältnisse allmählich an Einfachheit und Klarheit.

Die Untersuchung soll fortgesetzt und auf analoge Verbindungen ausgedehnt werden.

Versuche.

Bei der Titration mit Brom in alkoholischer Lösung nimmt der α -Mesityloxyd-oxalsäure-methylester entsprechend den Beobachtungen K. H. Meyers⁴⁾ mehr als die berechnete Menge Brom (nach K. H. Meyer ca. 1.12 Mol) auf. Die gleiche Erscheinung fand sich bei gesättigten Oxalylketonen und auch beim Oxalessigester wieder, ist also nicht von dem Vorhandensein der zweiten Äthylen-Bindung bedingt. Es zeigte sich weiter⁵⁾, daß die Menge des aufgenommenen Broms bei den Oxalylverbindungen in sehr hohem Grade von den Versuchsbedingungen abhängig ist: sie ist in Äthylalkohol größer als in Methylalkohol, noch größer in 96-proz. Alkohol und wächst mit der Temperatur und Dauer der Bromeinwirkung stark an, während sie beim Acetessigester und analogen Verbindungen von ähnlichen Änderungen der Versuchsbedingungen sehr wenig beeinflußt wird. Diese starke Abhängigkeit des Bromverbrauchs von den Titrationsbedingungen macht es wahrscheinlich, daß der Mehrverbrauch von Brom bei den Oxalylketonen nicht sowohl auf dem Vorliegen von Dienol⁶⁾, sondern darauf beruht, daß das primär entstehende Brom-Additionsprodukt leichter als beim Acetessigester und mit einer vom Lösungsmittel abhängigen Geschwindigkeit unter Abspaltung von Bromwasserstoff zerfällt, und daß das so entstehende Bromsubstitutionsprodukt seinerseits Brom aufnimmt⁷⁾. Infolge dieser Komplikation sind die

¹⁾ W. Wislicenus, A. 413, 222; Dieckmann, B. 50, 1375 [1917].

²⁾ J. Wislicenus, A., 308, 219 [1899]; Ruhemann und Watson, Soc. 85, 456 [1904].

³⁾ Dieckmann, B. 45, 2689 [1912]. ⁴⁾ A. 380, 219 [1911].

⁵⁾ vergl. Scheiber und Herold, A. 405, 320 [1914].

⁶⁾ Scheiber und Herold, A. 405, 306 [1914].

⁷⁾ Noch stärker ausgeprägt findet sich diese Erscheinung bei den Hydroresorcinen, die auch bei Titration in Methylalkohol bei -15° annähernd 2 Mol.

Titrationen mit Brom nicht so scharf wie beim Acetessigester, reichen aber bei Einhaltung genau gleicher Versuchsbedingungen vollkommen aus, um den Enolgehalt annähernd zu bestimmen und die Umlagerungsgeschwindigkeit mit genügender Genauigkeit zu verfolgen.

α -Mesityloxyd-oxalsäure-methylester wurde in wenig Benzol gelöst und sofort mit einem Überschuß alkoholischer Bromlösung übergossen. Nach Entfernung des Bromüberschusses mit Anilin-Chlorhydrat und Zusatz überschüssiger Jodkaliumlösung scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur im Verlauf einiger Minuten die dem verbrauchten Brom äquivalente Menge Jod aus, die durch Titration mit Thiosulfat bestimmt wurde¹⁾. Es wurden verbraucht

in Methylalkohol bei -15° ca. 1.1 Mol Brom,
 in absol. Äthylalkohol bei -15° ca. 1.2 Mol Brom,
 in 96-proz. » bei -15° ca. 1.4 Mol Brom,
 in 96-proz. » bei 0° ca. 1.8 Mol Brom.

Die etwa 1-proz. Lösung des α -Esters in absolutem Alkohol enthielt nach kurzem Stehen ca. 90% Enol und änderte ihren Enolgehalt bei Zimmertemperatur (ca. 25°) sehr langsam. Nach 17 Tagen enthielt sie noch ca. 67% Enol, nach 38 Tagen ca. 35% Enol, woraus sich nach der Gleichung für monomolekulare,

Brom aufnehmen.

0.0321 g Dimethyl-hydroresorcin in ca 1-proz. alkoh. Lösung verbrauchen 9 ccm $\frac{1}{10}$ -Bromlösung (ber. 4.59 ccm) = 1.96 Mol. Brom. In Übereinstimmung damit steht, daß Brom-dimethyl-hydroresorcin bei der Titration 1 Mol. Brom aufnimmt.

Auch die Beobachtung K. H. Meyers (B. 45, 2858 [1912]), daß die Gleichgewichtslösung von Acetyl-aceton in Pyridin nach Übersättigung mit Eisessig bei der Brom-Titration in alkoholischer Lösung annähernd 2 Mol. Brom aufnimmt, ist wohl nicht auf das Vorliegen von Dienol, sondern dahin zu deuten, daß das Brom-Additionsprodukt unter der Einwirkung von Pyridin-acetat Bromwasserstoff abspaltet und in Brom-acetylaceton übergeht, das dann seinerseits Brom addiert. Trägt man nämlich die Pyridinlösung in eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte alkoholische Bromlösung ein, so beträgt der Bromverbrauch nur etwa 1 Mol. Brom.

0.2332 g Acetyl-aceton wurden in 5 ccm Pyridin gelöst. Nach eintägigem Stehen wurden je 0.5 ccm herauspipettiert und mit Brom titriert. Es wurden verbraucht bei Titration in essigsaurer Lösung nach K. H. Meyer 1.93 Mol. Brom (9 ccm $\frac{1}{10}$ -Bromlösung statt ber. 4.66 ccm), bei Titration in salzsaurer Lösung (wie oben angegeben) 1 Mol. Brom (4.7 ccm $\frac{1}{10}$ -Bromlösung statt ber. 4.66 ccm).

Auch eine alkoholische Lösung von Acetyl-aceton verbrauchte bei der Titration mit Brom weit über 1 Mol. Brom, wenn die Titration bei Gegenwart von viel Pyridin und überschüssiger Essigsäure ausgeführt wurde. Ähnlich zeigt auch Acetessigester bei Titration unter analogen Bedingungen einen stark erhöhten Bromverbrauch.

¹⁾ K. H. Meyer, und Kappelmeier, B. 44, 2718 [1911].

umkehrbare Reaktionen¹⁾ $K = 0.4343(k_1 + k_2) = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$ die langsam ansteigende Geschwindigkeitskonstante²⁾ der Umlagerung zu $K = 0.000005 - 0.00001$ berechnet. Der Enolgehalt der alkoholischen Gleichgewichtslösung wurde in annähernder Übereinstimmung mit den Angaben von Knorr und Schubert³⁾ zu ca. 3 % gefunden. Bei Wiederholung des Versuches wurden ähnliche, wenn auch nicht ganz konstante Werte erhalten, die mit den von Knorr und Schubert⁴⁾ beobachteten ziemlich übereinstimmen.

Ein Salzsäure-Gehalt des Alkohols von $\frac{1}{500}$ erhöhte die Konstante der Umlagerungsgeschwindigkeit auf $K = \text{ca. } 0.00075$, d. h. auf etwa das 100-fache, bei $\frac{1}{100}$ Salzsäuregehalt der Lösung wurde sie mit $K = \text{ca. } 0.0015$ und bei $\frac{1}{3}$ Salzsäuregehalt mit $K = \text{ca. } 0.002$, also nur wenig weiter erhöht, gefunden⁵⁾. Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure derselben Konzentration bewirkt etwa die gleiche Beschleunigung. In Methylalkohol verläuft die Umlagerung unter sonst gleichen Verhältnissen mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit wie in Äthylalkohol, auch in 90-proz. Alkohol ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von gleicher Größenordnung.

Alkalische Agenzien wie Piperidin oder Natriumalkoholat erhöhten in einer Konzentration von ca. $\frac{1}{500}$ die Geschwindigkeit auf etwa das Hundertfache. Von einer eingehenderen Untersuchung der Umlagerungsgeschwindigkeit wurde vorläufig abgesehen, da diese orientierenden Beobachtungen den Unterschied gegenüber den keto-Enol-isomeren 1,3-Dicarbonylverbindungen deutlich hervortreten lassen.

¹⁾ k_1 und k_2 sind die Geschwindigkeitskonstanten der umkehrbaren Reaktion, t_1 und t_2 die Zeit (in Minuten), a die Enol-Konzentration im Gleichgewicht, x_1 und x_2 die Enol-Konzentration zur Zeit t_1 und t_2 .

²⁾ Dieses Ansteigen der K -Werte erklärt sich vermutlich durch eine geringfügige Verseifung des Esters und eine beschleunigende Wirkung der entstehenden Säuren.

³⁾ Knorr und Schubert, B. 44, 2777 [1911].

⁴⁾ loc. cit.

⁵⁾ Die schnelle Isomerisierung des α -Esters zu β -Ester in salzsäurehaltigem Alkohol läßt sich mit Vorteil zur Gewinnung des β -Esters verwerten. Durch Lösen des α -Esters in salzsäurehaltigem Methylalkohol und Abdunsten des Alkohols nach kurzem Kochen oder etwa eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt man den β -Ester in reiner Form und guter Ausbeute.

Die β -Mesityloxyd-oxalsäure wird besser als durch alkalische Verseifung, bei der immer ein Teil der weiteren Spaltung anheimfällt, durch kurzes Erhitzen des α - oder β -Esters mit etwa dem gleichen Gewicht konz. Salzsäure bis zur bald eintretenden Lösung gewonnen und scheidet sich beim Erkalten in guter Ausbeute aus.

Propionyl-brenztraubensäure-äthylester (Methyläthylketon-oxalester).

Der nach Diels¹⁾ durch Kondensation von Methyläthylketon und Oxalester gewonnene und wiederholt bei 11 mm destillierte Ester (Sdp. 128—129°, 11 mm) ergab bei der Titration mit Brom folgenden Bromverbrauch:

In Methylalkohol bei -10° ca. 1.2 Mol. Brom. 0.0340 g Sbst. Verbrauch: 4.9 ccm $\frac{n}{10}$ -Bromlösung (ber. 4 ccm).

In 96-proz. Alkohol bei 0° : ca. 1.6 Mol. Brom. 0.0500 g Sbst. Verbrauch: 9.5 ccm $\frac{n}{10}$ -Bromlösung (ber. 5.8 ccm).

Der mit Brom nicht scharf titrierbare Ester zeigt demnach hohen Enolgehalt (ca. 80—90 %).

Seine etwa 1-proz. Lösung in absolutem Alkohol ergab einen ähnlich hohen Enolgehalt und änderte diesen auch bei Gegenwart von Salzsäure ($\frac{n}{10}$) im Verlauf mehrerer Tage nicht merklich²⁾. Der Ester erfährt also weder Isomerisierung noch Alkohol-Anlagerung.

Die Propionyl-brenztraubensäure (Methyläthylketon-oxalsäure) — nach Diels aus dem Ester durch Verseifung mit konz. Salzsäure gewonnen — erwies sich auch nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser als Enol. Beim Übergießen mit überschüssiger stark gekühlter methylalkoholischer Bromlösung ergab sich der Bromverbrauch zu ca. 1.1 Mol. 0.0877 g Sbst.: Verbrauch 13.1 ccm $\frac{n}{10}$ -Bromlösung (ber. 12.8 ccm).

Benzoyl-brenztraubensäure (Acetophenon-oxalsäure) und ihr Äthylester ergaben bei der Titration ähnliche Resultate³⁾. Auch hier behielt die alkoholische Lösung des Esters bei Gegenwart von Salzsäure ihren hohen Enolgehalt fast unverändert bei.

α -Mesityloxyd-oxalsäure-methylester und Phenyl-hydrazin.

Der α -Ester wurde mit einer Lösung von Phenyl-hydrazin (1—2 Mol.) in starker Essigsäure übergossen. Die entstehende gelbgefärbte Lösung schied schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und ebenso auch nach längerem Erwärmen im Wasserbad auf Zusatz von Wasser farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 108° schmelzen und bei der Analyse die auf den Methylester der 1-Phenyl-5-[β -dimethyläthenyl]-pyrazol-3-carbonsäure stimmenden Werte ergaben.

¹⁾ B. 39, 1333 [1906].

²⁾ Eine geringe Abnahme des Enolgehalts bei längerem Stehen der Lösung findet ihre Erklärung in allmählicher Spaltung oder auch in der Bildung von O-Äthylderivat.

³⁾ vergl. Scheiber und Herold, A. 405, 321 [1914].

0.2061 g Sbst.: 0.5323 g CO₂, 0.1189 g H₂O. — 0.0715 g Sbst.: 7.1 ccm N (23°, 724.5 mm).

C₁₅H₁₆O₂N₂. Ber. C 70.31, H 6.25, N 10.94.

Gef. » 70.44, » 6.46, » 10.87.

Verseifung mit Alkali führt zu der 1-Phenyl-5-[β -dimethyl-äthenyl]-pyrazol-3-carbonsäure, die leicht und glatt auch durch Erwärmen der α -Mesityloxyd-oxalsäure mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer oder salzsaurer Lösung gewonnen wird. Durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure wird sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 167° erhalten. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mäßig löslich in Äther.

0.1849 g Sbst. bei 105° getrocknet: 20 ccm N (22°, 720 mm).

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. N 11.56. Gef. N 11.86.

Titration: 0.1591 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 6.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (ber. 6.57 ccm).

β -Mesityloxyd-oxalsäure-methylester und Phenyl-hydrazin.

Die Lösung des β -Esters in starker Essigsäure färbt sich auf Zusatz von Phenyl-hydrazin intensiv gelb und scheidet nach kurzem Erwärmen im Wasserbad oder längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Wasser intensiv gelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 163° schmelzen und die Zusammensetzung des Phenyl-hydrazons des β -Methylesters — Phenylhydrazon des α, α -Dimethyl- α, β -dihydro- γ -pyron- α_1 -carbonsäure-methylesters — zeigen. Auch längeres Erwärmen mit Eisessig im Wasserbad führte nicht in ein Pyrazolderivat über. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther.

0.1886 g Sbst.: 0.4563 g CO₂, 0.1142 g H₂O. — 0.1800 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 720 mm).

C₁₅H₁₆O₃N₂. Ber. C 65.69, H 6.57, N 10.22.

Gef. » 66.01, » 6.78, » 10.35.

Die β -Säure liefert mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung ein gelbgefärbtes Phenyl-hydrazon, das auch bei längerem Erwärmen mit Essigsäure im Wasserbad nicht in das Pyrazolderivat überführbar war. Mit salzsaurem Phenyl-hydrazin trat die β -Säure nicht in Reaktion.