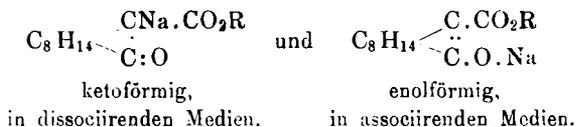


43. J. W. Brühl und H. Schröder: Ueber
 Natracetessigester und Bildung analoger Salze in Lösungen.

(Eingeg. am 29. Decemb. 1904, mitgeth. i. d. Stzg. v. Hrn. W. Marekwald.)

Vor kurzem haben wir über die Natriumsalze mehrerer Ester der Camphocarbonsäure berichtet¹⁾. Dieselben sind merkwürdig, weil sie sowohl in wässrigen und alkoholischen Lösungen, als auch in Aether, Benzol, Ligroin etc. entstehen, und weil sie in diesen so verschiedenartigen Solventien löslich sind. Nicht minder bemerkenswerth ist es aber, dass die in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol gebildeten Estersalze sich von den innerhalb Aether, Benzol, Ligroin u.s.w. hergestellten Salzen in ihrem chemischen Verhalten, in der Reactionsfähigkeit principiell unterscheiden. Eine genügend begründete Erklärung dieser neuen und eigenartigen Erscheinungen war zuerst nicht beizubringen. Man war vorläufig auf die Vermuthung angewiesen, dass diese Natriumestersalze, je nach dem Typus des Lösungsmittels, in den desmotrop-isomeren Formen:



existiren.

Erst eine umfassende physikalisch chemische Untersuchung brachte hier Klarheit und Gewissheit. Die spectrochemische Prüfung lehrte, dass alle diese Estersalze von gleicher desmotroper Form sind, mögen sie nun in dissociirenden oder in associirenden Medien gelöst sein, und zwar sind es unter allen Umständen enolförmige Sauerstoffsalze. Die osmotischen und elektrochemischen Versuche zeigten aber, dass sowohl diese Estersalze als auch die Camphocarbonsäure selbst und deren Salze in dissociirenden Lösungsmitteln monomolar und mehr oder weniger ionisirt, in associirenden Medien dagegen polymolar und nicht ionisirt sind. Hierauf ist die verschiedene Reactionsfähigkeit zurückzuführen, indem die monomolaren und ionisirbaren Verbindungen die chemisch activeren sind.

Es war nun von besonderem Interesse, zu prüfen, ob diese prompte Umlagerung der ketoförmigen β -Ketonsäureester in enolförmige Salze auch bei dem einfachsten und typischen Vertreter dieser Klasse von Körpern, dem Stammvater der »tautomeren« Verbindungen, nämlich bei dem Acetessigester, stattfindet, und sich ebenso

¹⁾ J. W. Brühl und H. Schröder, diese Berichte 37, 3943 [1904].

sicher, wie in den früher untersuchten Fällen, experimentell nachweisen lässt.

Das Princip der Untersuchung war das auch bei den Camphorcarbonsäureestern angewandte. Das heisst, es wurde der Acetessigester mit der äquimolaren Menge von absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung vermischt und die spectrochemischen Functionen der Bestandtheile der Lösung vor und nach der Vermischung (Salzbildung) ermittelt. Durch Vergleichung dieser physikalischen Functionen musste sich ergeben, ob der Acetessigester im gelösten Zustande (resp. sein Radical in dem gelösten Salze) die gleiche chemische Constitution besitzt, wie im homogenen, ungelösten Zustande, oder ob durch die Salzbildung eine wesentliche Aenderung und event. welcher Art stattgefunden hat.

Aus der folgenden Tabelle, welche zunächst unter No. 1 die Constanten des gelösten Acetessigesters, ermittelt aus den Salzlösungen, enthält, ist der, wenn auch schwache, Einfluss des Lösungsmittels doch unverkennbar. Bei sämtlichen Constanten ist eine Tendenz zur Abnahme mit wachsender Concentration zu bemerken: das schwache Ansteigen vom zweiten zum dritten Gliede, welche im Verdünnungsgrade nur wenig von einander abweichen, dürfte wohl Versuchsfehlern zuzuschreiben sein.

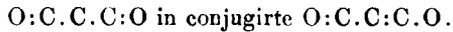
No.		Gelöster Ester in Procenten	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)_d^P = M$			
			M_x	M_D	M_T	$M_T - M_D$
1.	Acetessigester, gelöst in äthyl-alkoholischem Natriumäthylat	7.53	35.66	35.97	38.23	2.57
		11.58	35.53	35.83	37.97	2.44
		13.42	35.62	36.03	38.06	2.44
		19.29	35.38	35.77	37.83	2.45
2.	Acetessigester, homogen	--	31.80	31.96	32.67	0.87

Ganz ausserordentlich viel grösser als diese secundären physikalischen Einflüsse der Concentration sind aber die chemischen Einflüsse der Salzbildung auf die optischen Functionen des in dem Natriumalkoholat aufgelösten Acetessigesters. — Denn vergleicht man die Constanten des gelösten Acetessigesters mit den am Fusse der Tabelle unter No. 2 verzeichneten Constanten des homogenen, ungelösten Esters, so ergibt sich in allen Fällen eine sehr grosse Differenz zu Gunsten des gelösten Esters, welche hinsichtlich der Dispersion geradezu enorm genannt werden kann. Denn die Moldispersion

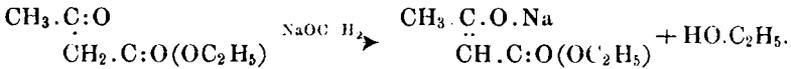
$M_1 - M_2$ ist bei dem gelösten Ester in allen Concentrationen fast dreimal so gross als bei dem homogenen.

Aus allem Vorstehenden ergibt sich mit voller Bestimmtheit, dass der Acetessigester — wie es auch bei den Camphocarbonsäureestern der Fall ist —, bei der Salzbildung total umgewandelt — enolisirt — wird.

Die Differenzen zwischen den Constanten des gelösten und denen des ungelösten Acetessigesters stellen, wie leicht ersichtlich, auch die optischen Incremente des salzbildenden Radicals gegenüber dem esterbildenden Radical dar. Diese grossen und insbesondere hinsichtlich der Dispersion colossalen Incremente des Radicals beim Uebergang des freien Acetessigesters in sein Natriumsalz stimmen wieder überein mit den bei der Bildung der Estersalze der Camphocarbonsäure gemachten Erfahrungen¹⁾, bei welchen Salzbildungen eine Enolisation und Umwandlung nicht conjugirter Doppelbindungen:



stattindet und ein ausserordentliches Anwachsen des optischen Effectes zur Folge hat. Im hier vorliegenden Falle findet die nämliche Art des Bindungswechsels statt:



Dass diese optischen Incremente nicht etwa der blossen Salzbildung, d. h. der Vereinigung eines Metalls mit der Carbonylgruppe, sondern gerade und lediglich der Enolisirung resp. Conjugation entspringen, ist leicht nachzuweisen. — Denn die nämlichen optischen Erscheinungen finden auch bei den tautomeren Umlagerungen keto-enol-desmotroper Körper in neutralen Lösungsmitteln statt²⁾, wo also eine Salzbildung überhaupt nicht vorliegt. Und ferner ist durch sehr zahlreiche Beobachtungen festgestellt, dass die enolförmigen (und conjugirten) Derivate ketoförmiger Grundkörper auch im homogenen, nicht gelösten Zustande die nämlichen grossen optischen Incremente aufweisen, wie die enolförmigen Estersalze der Camphocarbonsäure und Acetessigsäure in Lösungen; so unter anderen die Carbäthoxylderivate des Acetessigesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{C}:\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ³⁾,

¹⁾ J. W. Brühl und H. Schröder, diese Berichte 37, 3943 [1904]; Verhandlungen des Naturhist.-Medicin. Vereins in Heidelberg, VIII, 119 [1904]; Zeitschr. für physik. Chem. 50, 1 [1904].

²⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 1 [1899]; 34, 31 [1900].

³⁾ J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 166 ff. [1894].

und Camphocarbonsäureesters, $C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} C:C:O(OC_2H_5) \\ C.O.CO_2C_2H_5 \end{array} \right\rangle^1$, die *O*-Acyl-
abkömmlinge der Camphocarbonsäureester, wie z. B.

$C_8H_{14} \left\langle \begin{array}{l} C:C:O(OCH_3) \\ C.O.C_2H_5O \end{array} \right\rangle^2$, und noch viele derartige Körper³). — Es

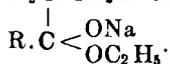
ist nach alledem eine absolut unanfechtbare Thatsache, dass der Zu-
wachs der optischen Functionen bei der Salzbildung der β -Ketonsäure-
ester in Lösungen ausschliesslich durch die stattfindende Enolisation
und die Bildung conjugirter Doppelbindungen zu Stande kommt.

Bisher war über die Constitution der Salze der 1,3-Diketone, der
 β -Ketonsäureester und der *C*-Alkyl- β -Ketonsäureester (Camphocarbon-
säureester) nichts Bestimmtes bekannt. Während man früher diesen
Körpern meist die Ketoform zuschrieb, neigte man in den letzten
Jahren mehr und mehr zur Annahme der Enolform. Aber mit vollem
Rechte wird in den Lehrbüchern, z. B. noch in der jüngsten Auflage
von Richter-Anschütz (1903, S. 442), diese Frage offen gelassen,
und der Natracetessigester ausdrücklich als $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$
oder $CH_3.C(ONa):CH.CO_2C_2H_5$ formulirt. Denn in der That konnte
zwischen diesen entgegengesetzten Auffassungen bis jetzt nicht experi-
mentell entschieden werden.

Wie wenig dieses Problem noch bis auf den heutigen Tag als
gelöst gilt, ergibt sich daraus, dass erst vor wenigen Wochen eine
neue Ansicht aufgestellt werden konnte. R. Willstätter und R.
Pummerer haben Verbindungen des Pyrons mit Alkoholaten im
Molverhältniss 1:1 erhalten, welchen die Constitution



zugeschrieben wird. In Folge dessen wird die Vermuthung ausgesprochen:
»dass die nämlichen Additionen auch bei Ketonen allgemeiner auf-
treten, und dass sich auch bei der Salzbildung der Verbindungen vom
Typus des Acetessigesters mit Natriumäthylat die Bildung von Addi-
tionsproducten der Formel $H_2C.CO_2R$ constatiren lassen wird«⁴):



In der That würde eine solche Auffassung der Salzbildung in al-
koholischen Lösungen mit den rein chemischen, synthetischen Erfah-

¹) J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3709 [1891].

²) J. W. Brühl, diese Berichte 35, 4031 ff. [1902].

³) J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 119 ff. [1894]; diese
Berichte 37, 766 [1904] u. s. w.

⁴) R. Willstätter und R. Pummerer, diese Berichte 37, 3743 [1904].

rungen durchaus vereinbar sein. Denn es ist ohne weiteres ersichtlich, dass alle Umsetzungen des in Alkohol gelösten Natracetessigesters sich mit dieser Formel ebensogut ausdrücken lassen, als mit den bisher üblichen, um 1 Mol $C_2H_5.OH$ ärmeren Formeln. Auch die Tatsache, dass die dem Acetessigester oder vielmehr Alkylacetessigester entsprechenden Camphocarbonsäureester nicht nur in Alkoholen, sondern auch in Benzol, Aether, Ligroin etc. lösliche, mittels metallischem Natrium hergestellte Estersalze liefern, welche also sicher alkoholfrei sind, widerlegt noch nicht die Auffassung, dass die in alkoholischen Lösungen gebildeten Salze um 1 Mol Alkohol reichere Additionsproducte sein könnten. Denn selbst wenn diese in Benzol u. s. w. gebildeten Estersalze enolförmig sind — was so gut wie sicher ist¹⁾ — könnten doch in alkoholischen Lösungen gebildete *Additionsproducte* ähnliche chemische Reactionen zeigen, wie in benzolischen und dergl. Lösungen bestehende enolförmige *Substitutionsproducte*. Hier findet eben die rein chemische Methodik der Constitutionsbestimmung ihre natürlichen Grenzen.

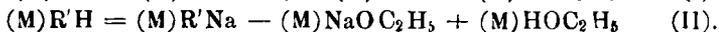
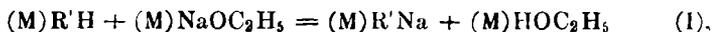
Die Nichtexistenz solcher Additionsverbindungen in alkoholischen Lösungen ist aber sowohl für den Natracetessigester, als auch für die Natrium-Camphocarbonsäureester auf optischem, spectrochemischem Wege leicht und sicher nachweisbar, wie hier in möglichster Kürze gezeigt werden soll.

Wir haben vorher die spectrochemischen Functionen des gelösten, salzbildenden Acetessigesters angegeben. Dieselben sind, wie erwähnt, abgeleitet worden aus den Functionen der Estersalzlösungen und der Natriumalkoholatlösungen, nach der Mischungsgleichung von Biot und Arago, also aus der Relation:

(M) Ester-Lösung + (M) Natriumäthylat-Lösung = (M) Estersalzlösung,

wo (M) die optischen Functionen (Refractions- resp. Dispersions-Constanten) bedeuten.

Uebertragen wir diese für Mischungen oder Lösungen geltende Relation auf die gelösten Körper, und bezeichnen wir mit R' das salzbildende Radical des gelösten, mit R aber dasjenige des ungelösten, homogenen Acetessigesters, so können wir die Estersalzbildung in folgender Weise optisch formuliren:

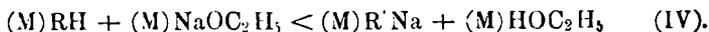


¹⁾ J. W. Brühl und H. Schröder, diese Berichte 37, 3954 [1904].

Wir haben nun vorher gezeigt, dass

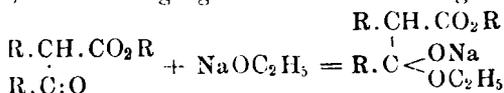


und zwar sind die Functionen des gelösten Esters R'H enorm viel grösser als die des homogenen RH. Aus (I) und (III) ergibt sich nun unmittelbar:



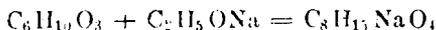
Die Relation (IV) sagt aus, dass die Functionen des gelösten Salzes, vermehrt um die Functionen von 1 Mol Alkohol: (M)R'Na + (M)HOC₂H₅, grösser sein müssen, als die summirten Functionen des ungelösten (homogenen) Esters RH und des gelösten Natriumalkoholats. Dieses Postulat wird auch durch alle Beobachtungen, an den Lösungen des Natracetessigesters wie an denen der verschiedenen Natrium Camphocarbonsäureester, erfüllt, und zwar sind die Differenzen, namentlich in Bezug auf die Dispersion, ganz colossal¹⁾.

Das Postulat der obigen Relationen wäre nun aber eine völlige Unmöglichkeit, falls der Vorgang dieser Estersalzbildungen dem Schema:



entsprechen würde. Denn bei dieser Condensation würde eine sogenannte Doppelbindung (C:O) gelöst und durch einfache Bindungen ersetzt werden. Unter solchen Umständen nimmt aber die optische Function bekanntlich nie zu, sondern immer ab. In den verschiedenartigsten und sehr zahlreich untersuchten Fällen von Condensationen ist das Gegentheil niemals beobachtet worden²⁾. Das bei den Estersalzbildungen thatsächlich stattfindende enorme Anwachsen der optischen Functionen kann also nicht durch Condensation und auch ebenso wenig, wie schon vorher nachgewiesen wurde, durch die blosse „Metallolbildung“ an sich erklärt werden.

Die Annahme, dass die Körper vom Typus des Natracetessigesters in alkoholischen Lösungen aus Additionsproducten bestehen könnten, gebildet nach dem Schema:

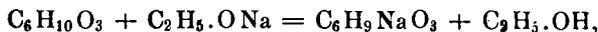


ist also mit den Thatsachen gänzlich unvereinbar. Alle Beobachtungen bestätigen vielmehr die bisherige Auffassung, dass die Reaction auch

¹⁾ Der zahlenmässige Nachweis ist enthalten in einer noch nicht erschienenen Abhandlung in der Zeit.-chr. f. physikal. Chem. und in den gleichfalls noch nicht ausgegebenen Verhandlungen des Naturhist.-Medicin. Ver. in Heidelberg 8. 194 ff. [1904].

²⁾ Siehe unter anderem: J. W. Brühl, Ueber den Einfluss der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper, Zeitschr. physik. Chem. 1, 307 [1887].

in alkoholischen Lösungen keine additive, sondern eine substitutive ist, nämlich:



wobei also das gebildete Mol Alkohol nicht einen Bestandtheil des Salzes selbst bildet. Dieses muss vielmehr auch in alkoholischen Lösungen die nämliche empirische Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_3$ besitzen, die ihm bei der Bildung in benzolischen oder dergl. Lösungen mittels metallischem Natrium zukommen würde. Bei den in Benzol, Aether, Ligroin dargestellten löslichen Natriumestersalzen der Camphocarbon-säure ist ja die entsprechende Zusammensetzung in der That direct quantitativ festgestellt worden.

Das gesammte optische Verhalten des Natracetessigesters und der Natrium-Camphocarbon-säureester in alkoholischen Lösungen lässt sich also nach allem Vorstehenden leicht, aber nur so erklären, dass in den Salzlösungen nicht Additionsproducte, sondern Umsetzungsproducte von enolartigem Charakter, und daher von höheren optischen Functionen, enthalten sind.

Durch die in dieser und in unserer vorhergehenden Mittheilung¹⁾ beschriebenen Versuche ist demnach der Vorgang der Salzbildung in Lösungen bei Körpern vom Typus der β -Ketonsäureester vollständig festgestellt, und es ist gezeigt worden, dass in allen Fällen eine momentane und totale Umlagerung dieser als Pseudosäuren fungirenden, tautomerisirbaren Gebilde stattfindet. Damit ist eine Jahrzehnte alte Streitfrage, welche in ungezählten Arbeiten hervorragender Chemiker behandelt worden ist, zu einer endgültigen Entscheidung gebracht worden.

Heidelberg, December 1904.

44. K. Auwers und Th. v. Markovits:

Ueber *vic. m*-Xylenol und ein Tetramethyldiphenochinon.

(Eingegangen am 4. Januar 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei der Darstellung eines Nitroderivates des *vic. m*-Xylenols, das wir für eine Untersuchung brauchten, beobachteten wir die Entstehung eines Nebenproductes, dessen bemerkenswerthe Eigenschaften zu einem näheren Studium der Verbindung einluden. Es war ein intensiv roth gefärbter, schwer löslicher, gut krystallisirender Körper von chinon-artigem Habitus, der sich bei der qualitativen Prüfung als stickstoff-

¹⁾ J. W. Brühl und H. Schröder, diese Berichte 37, 3943 [1904].