

Grade unter 17° liegend, Merrill¹⁾ zu $4.5-5.5^{\circ}$ und Pierre²⁾, sowie Pierre und Puchot³⁾ zu 13° an —, haben wir denselben nachgeprüft. Nach unseren Beobachtungen beruhen die Angaben höherer Siedepunkte nicht auf der Anwesenheit von Wasser, wie Merrill¹⁾ behauptet, sondern auf fehlerhafter Versuchsanordnung. Denn wenn wir Brommethyl aus einem gewöhnlichen Fractionirkölbchen destillirten, in welchem sich die Thermometerkugel einige Centimeter über der Flüssigkeit befand, erhielten wir ebenfalls Werthe von $13-17^{\circ}$. Wurde aber das ganze Destillirgefäss in Wasser von 6° gebracht, sodass sich der Dampf nicht an der umgebenden Luft erwärmen konnte, so wurde stets ein constanter Siedepunkt von 4.5° bei 758 mm Druck beobachtet.

In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether, in der das Brommethyl eine Temperatur von -84° annahm, blieb es vollkommen flüssig und leicht beweglich. In flüssiger Luft erstarrte es zu einer weissen, krystallinen Masse.

323. J. W. Brühl und H. Schröder: Ueber die desmotrope Form der Körper vom Typus des Acetessigesters in homogenem Zustande und gelöst in neutralen Medien.

(Eingegangen am 1. Mai 1905.)

Inhalt: I. Desmotrope Formen der homogenen Acetessigesters und Camphocarbonsäureester und ihrer C-Alkylderivate. — II. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Acetessigesters und Camphocarbonsäuremethyl-esters. — III. Ueber die chemischen Desmotropie-Diagnostica und insbesondere das Eisenchlorid.

L. Claisen spricht sich in einer Abhandlung über 1,3-Diketone bezüglich des Acetessigesters folgendermaassen aus: . . . »ich möchte nochmals betonen, dass die Frage nach der Constitution des *freien* Aethers durchaus zu trennen ist von der nach der Constitution seiner *Salze*. Ich habe . . . darauf hingewiesen, dass gemäss meiner Ansicht über den Vorgang bei der Acetessigätherbildung primär das Natriumsalz, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COO} \text{C}_2 \text{H}_5$, entstehen sollte; die Frage, ob dieses Salz als solches bestehen bleibt oder sich secundär in die andere Form umlagert, habe ich stets . . . als eine offene behandelt⁴⁾«.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 18, 293 [1878].

²⁾ Ann. chim. phys. [3] 15, 373 [1845].

³⁾ Compt. rend. 75, 1442 [1872].

⁴⁾ L. Claisen, Ann. d. Chem. 277, 163 [1893].

Diese letztere Frage, nämlich nach der Constitution der Salze vom Typus des Natracetessigesters, ist erst vor kurzem durch eine eingehende Untersuchung dieses Körpers selbst, sowie der Natriumsalze mehrerer Ester der Camphocarbonsäure, aus dem Stadium der blossen Vermuthungen, in welchem sie sich noch immer bis jetzt befunden hatte, herausgetreten und zur Gewissheit geworden. Es liess sich zahlenmässig der unumstössliche Nachweis führen, dass alle diese Natriumverbindungen aus den enolförmigen Sauerstoffsalzen bestehen¹⁾.

Die *erstere* Frage, nach der Constitution des *freien* Acetessigesters und seiner nächsten Analoga, galt ebenfalls, ungeachtet der zahllosen Bearbeitungen dieses Gegenstandes, noch bis in die jüngste Zeit als unentschieden, wie aus den neusten Publicationen hervorgeht²⁾.

Wir haben daher auch diese Frage einer nochmaligen Untersuchung für werth erachtet und sie von neuen Seiten angegriffen. Sie liess sich mit gleicher Sicherheit beantworten, wie irgend ein Structurproblem der organischen Chemie. Im Folgenden wollen wir die Resultate kurz mittheilen³⁾.

I. Desmotrope Formen der homogenen Acetessigester und Camphocarbonsäureester und ihrer C-Alkylderivate.

Die *zweifach* alkylierten Acetessigester sind bekanntlich reine Ketoformen, neutrale, in Alkalien unlösliche Verbindungen, ohne Eisenchloridreaction. Zu demselben Typus gehören und die nämlichen Eigenschaften besitzen die alkylierten Camphocarbonsäureester, da die Camphocarbonsäureester selbst den *einfach* substituerten Acetessigestern entsprechen:



Es ergab sich nun pro Zusammensetzungs-Differenz CH_2 zwischen äthylcamphocarbonsaurem Aethyl und camphocarbonsaurem Aethyl sehr annähernd das nämliche Increment für Mol-Refraction resp. -Dispersion, wie zwischen den homologen Methyl-, Aethyl- und Amyl-Estern der Camphocarbonsäure selbst. Aethylcamphocarbonsaures

¹⁾ J. W. Brühl und H. Schröder, diese Berichte 37, 2512, 3943 [1904]; 38, 220 [1905]. Verhandl. Naturhist.-medic. Ver. Heidelberg 8, 119, 182 [1904]. Zeitschr. für physik. Chem. 50, 1 [1904]; 51, 1 [1905].

²⁾ L. Knorr, diese Berichte 37, 3488 [1904], R. Schenck und E. Ellenberger, a. a. O. 3443 [1904].

³⁾ J. W. Brühl und H. Schröder, Verb. Naturhist.-med. Ver. Heidelberg 8, 246 [1905]; Zeitschr. für physikal. Chem. 51, 513 [1905].

Aethyl und camphocarbonsaures Aethyl sind demnach gleichfalls wahre Homologe, und da der erstgenannte Ester überhaupt nur in einer Form auftritt und absolut sicher die nicht tautomerisierbare Ketoform darstellt, so sind auch das camphocarbonsaure Aethyl- und alle anderen Ester der Camphocarbonsäure selbst einheitliche Ketoformen.

Hieraus ergibt sich schon mit Wahrscheinlichkeit, dass die den Camphocarbonsäureestern entsprechenden Acetessigestern ebenfalls aus reinen Ketoformen bestehen. Zahlreiche Beobachtungen haben dies bestätigt. Für den Unterschied von je CH_2 ergaben sich nämlich nahezu identische Differenzen der Mol-Refraction resp. -Dispersion zwischen allen dialkylirten, monalkylirten und nicht substituirten Acetessigestern — Differenzen, welche vollkommen übereinstimmen mit den bei sämtlichen Camphocarbonsäure Derivaten gefundenen optischen Incrementen der Gruppe CH_2 . Es sind demnach sowohl die einfach alkylirten als auch die nicht alkylirten Acetessigestern wahre Homologe der dialkylirten, also rein ketoförmigen Acetessigestern.

Wir halten nach alledem den Schluss: Dass die primären Acetessigestern ebenso wie ihre secundären und tertiären Alkylsubstitutionsproducte, und die Camphocarbonsäureester ebenso wie deren Alkylderivate, obwohl flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur reine, einheitliche Ketoformen darstellen, und keine experimentell nachweisbare Mengen der tautomeren Enolformen enthalten, für streng bewiesen. Die von Knorr und Anderen ausgesprochene Ansicht, dass alle flüssigen tautomerisierbaren Gebilde unter allen Umständen im Gleichgewichtszustande befindliche Gemenge der desmotropen Formen sein müssten, ist damit ein für allemal widerlegt.

II. Verhalten des in neutralen Medien gelösten Acetessigesters und Camphocarbonsäure-methylesters.

In der folgenden kleinen Tabelle sind die spectrochemischen Mol-Functionen des Acetessigesters, gelöst in Wasser, Methylalkohol oder Chloroform, zusammengestellt, ferner die Constanten des homogenen, ungelösten Esters und endlich diejenigen des in äthylalkoholischem Natriumäthylat gelösten Esters.

Ein Blick auf die Tabelle lehrt, dass die aus allen Lösungen in neutralen Medien ermittelten Functionen des gelösten Acetessigesters praktisch identisch sind

Von fundamentaler Bedeutung ist nun die Thatsache, dass die Constanten des homogenen, flüssigen Acetessigesters, wie sich aus der Tabelle ergibt, auf das genaueste übereinstimmen mit den Werthen

des gelösten Esters; aber nur mit denen des in den neutralen Medien: Wasser, Methylalkohol, Chloroform gelösten Esters. Denn die Functionen des in einem alkalischen Medium, nämlich in äthylalkoholischem Natriumäthylat, gelösten Acetessigesters sind total verschieden. Diese letzteren Constanten sind aber, wie wir wissen, die des enolisirten Esters.

Acetessigester	Gelöster Ester in pCt.	$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = M$		
		M_z	M_D	$M_T - M_z$
gelöst in Wasser	6.960	31.61	31.76	0.77
	8.895	31.66	31.82	0.79
gelöst in Methylalkohol	30.20	31.87	32.05	0.89
	56.68	31.83	31.98	0.86
gelöst in Chloroform	22.50	31.93	32.11	0.90
	44.61	31.89	32.05	0.88
homogen	100	31.80	31.96	0.87
gelöst in 12.68-procentigen Natriumäthylat	19.29	35.38	35.77	2.45

Wir sehen also die Lösungsmittel Wasser, Methylalkohol und Chloroform, welche in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften die denkbar grössten Verschiedenheiten zeigen, auf das optische Verhalten des in diesen Medien gelösten Acetessigesters, bei Concentrationsunterschieden von ca. 7 bis ca. 57 pCt., so gut wie gar keinen Einfluss ausüben. Kann man es da noch für möglich halten, dass der Acetessigester im flüssigen, unvermischten Zustande aus einem im Gleichgewichte befindlichen Gemenge beider tautomerer Formen besteht? Ist es nicht vielmehr in allerhöchstem Grade wahrscheinlich, wenn nicht gewiss, dass in solchem Falle beim Auflösungs Vorgange die so gänzlich verschiedenartigen Medialenergien der drei Lösungsmittel das labile Gleichgewicht zu Gunsten der einen oder der anderen Form verschieben würden? Nichts dergleichen ist aber beim Acetessigester zu bemerken.

Die an den Lösungen des Acetessigesters in neutralen Medien gemachten Erfahrungen bestätigen somit auf das vollkommenste den vorher an der Hand der Homologie begründeten Satz: dass der unvermischte Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur aus einem einheitlichen Körper besteht, und zwar aus der Ketoform. An diesem homogenen desmotropen Zustande des Acetessigesters wird durch Auflösung in *neutralen* Medien nichts geändert. Dagegen wird eine totale und momentan verlaufende Enolisation durch die Lösung in

alkoholischem Natriumäthylat bewirkt, welche Umwandlung sich aber lediglich durch den Einfluss des alkalischen, salzbildenden, Natriumäthylats vollzieht; der als neutrales Lösungsmittel dienende Alkohol ist hierbei nachgewiesenermassen ohne jede merkliche Mitwirkung.

Wir verzichten darauf, an dieser Stelle auch die entsprechenden Beobachtungen für den Camphocarbonsäuremethylester zu tabelliren. Es genüge die Bemerkung, dass dieser Ester einerseits gelöst in neutralen Medien und im homogenen Zustande, andererseits gelöst in methylalkoholischem Natrium sich genau so verhält wie der Acetessigester.

Nach alledem sind also sowohl die primären Acetessigester, als auch ihre secundären monalkylirten Derivate und die diesen analogen Camphocarbonsäureester in unvermischem Zustande, wie auch gelöst in neutralen Medien, reine, homogene Ketoformen — ganz entsprechend den tertiären dialkylirten Acetessigestern und alkylirten Camphocarbonsäureestern, — und sie sind nicht weniger einheitliche Verbindungen als Wasser, Methylalkohol oder Chloroform.

III. Ueber die chemischen Desmotropie-Diagnostica und insbesondere das Eisenchlorid.

Es giebt kein chemisches Reagens, welches als zuverlässiges Diagnosticum auf die eine oder die andere desmotrope Form eines tautomerisirbaren Körpers gelten könnte. Denn gerade so wie sich die Natriumalkoholate aus den unzweifelhaft ketoförmigen Acetessigestern und Camphocarbonsäureestern erst die zur Salzbildung erforderliche Enolform dieser Ester katalytisch erzeugen, können sich unter Umständen auch andere Hydroxylreagentien die zu der betreffenden Umsetzung geeignete Enolform ad hoc herstellen. Und dem entsprechend vermögen auch, wie zahlreiche Erfahrungen lehren, Keton- und Aldehyd-Reagentien aus umwandlungsfähigen Enolen die tautomere Keto- oder Aldo-Form zu bilden. — Aber auch das Eisenchlorid, das Tautomeriereagens par excellence, unterscheidet sich in der erwähnten Eigenschaft in nichts wesentlichem von den anderen Reagentien.

Eine Vergleichung der optischen Eigenschaften der Lösungen tautomerisirbarer Ketoformen in neutralen Medien mit den Eisenchloridreactionen dieser Lösungen ergab speciell bei den am genauesten studirten Camphocarbonsäureestern die Unzuverlässigkeit dieser Reactionen. Denn in wässrig-alkoholischen Medien gelöst, liefern diese Ester mit Eisenchlorid die charakteristischen Farbreactionen der Enole, in nicht dissociirenden Medien bleibt dagegen diese Reaction ganz aus, obwohl die Lösungen zufolge der optischen Analyse in einem wie im anderen Falle die reine Ketoform und gar keine Enolform

enthalten. Die eingehende Untersuchung hat gerade hier bei den Camphocarbonsäureestern den Vorgang bei der Eisenchloridreaction erst eigentlich ganz aufgeklärt. Es folgt aus den betreffenden, hier nicht näher zu erörternden Beobachtungen, dass auch das Eisenchlorid die zur Farberscheinung (Eisensalzbildung) erforderliche Enolform sich aus Ketoformen katalytisch erst selbst zu erzeugen vermag, dass es aber hierzu nicht unter allen Umständen gleich befähigt ist. Je nach dem Grade der Labilität des tautomerisirbaren Objects und der Medialenergie des betreffenden Lösungsmittels muss das Eisenchlorid mehr oder weniger activirt — nämlich dissociirt werden. Wo dem Eisenchlorid die Aufgabe zufällt, verhältnissmässig stabile ketoförmige Gebilde zu enolisiren, wie gerade die Camphocarbonsäureester, da kommt die Farbreaction nur in den gut dissociirenden, wässrigen oder alkoholischen Lösungsmitteln zustande und versagt in den schlecht dissociirenden, z. B. benzolischen Lösungen. Aber auch in diesen, also mit undissociirtem Eisenchlorid, vollzieht sie sich, wenn eine Enolisation, z. B. durch metallisches Natrium, eingeleitet wird. Bei leichter als die Camphocarbonsäureester umlagerungsfähigen Ketoformen wird die Reaction daher unter Umständen auch mittels nicht oder wenig dissociirtem Eisenchlorid, also in schwach dissociirenden Lösungsmitteln, auftreten können.

Die so viel benutzte Eisenchloridreaction hat oft zu Trugschlüssen geführt, weil sie eben bisher niemals in ihrem Wesen genau studirt und namentlich niemals zugleich mit den physikalischen Eigenschaften des Beobachtungsmaterials untersucht worden ist. Es ist hier zum ersten Male eine solche sowohl chemische als auch physikalische Analyse dieser wichtigen Reaction ausgeführt worden. — Der heuristische Werth derselben wird durch das Vorstehende natürlich in keiner Weise gemindert, sondern, da ihr Zustandekommen vollständig aufgeklärt ist, eher gemehrt. — Da das Eisenchlorid ebenso wie alle anderen Tautomeriereagentien fähig ist, sich die ihm entsprechende Enolform aus reinen Ketoformen katalytisch herzustellen, da es ferner in manchen Fällen¹⁾ aus notorischen Enolen Eisensalze zu bilden nicht geneigt ist, so kann es auch ebenso wenig als zuverlässiges diagnostisches Mittel auf vorliegende, fertig gebildete Enolformen gelten. Dagegen ist und bleibt es ein schätzbares, wenn auch nicht untrügliches Hilfsmittel zur Constatirung von Umwandlungsvorgängen und zur Auffindung tautomerisirbarer Körper.

Heidelberg, April 1905.

¹⁾ L. Knorr, Ann. d. Chem. 306, 376 [1829]; J. W. Brühl, Zeitschr. für physik. Chem. 30, 56 [1899]; 34, 46 ff. [1900].