

Welches Interesse diese Beobachtungen für die Pflanzenphysiologie haben könnten, möchten wir hier nicht näher erörtern.

Zum Schluß wollen wir nicht unterlassen, Hrn. Mario Forni, der uns bei dieser Untersuchung wirksam unterstützte, unsern Dank auszusprechen.

Bologna, Februar 1908.

201. Arthur Michael und Harold Hibbert: Über die vermeintliche Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und isomerisierender Kraft organischer Lösungsmittel bei Enol-Keton-Desmotropen.

(Eingeg. am 9. März 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Aus refraktometrischen Untersuchungen mit den Äthyl- und Methylestern der Mesityloxydoxalsäure unter Anwendung von sechs organischen Solvenzien schloß Brühl¹⁾, daß die organischen Lösungsmittel sich bezüglich ihrer Fähigkeit, Enol-Keton-Desmotrope zu isomerisieren, im Wesentlichen in zwei Gruppen einreihen lassen: einmal solche mit großen Dielektrizitätskonstanten resp. Dissoziationsvermögen, die eine schnelle Umlagerung veranlassen, und zweitens in solche mit kleinen Konstanten, die nur langsam isomerisierend wirken. Brühl meinte auch: »Die aggregatspaltende, ionisierende und tautomerisierende Kraft der Lösungsmittel — die Medialenergie — ist mit Wärmeenergie zwar nicht identisch, steht aber zu derselben in naher Beziehung«²⁾. Ein solcher Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante resp. Dissoziationsvermögen und isomerisierender Fähigkeit eines Lösungsmittels wurde durch eine Reihe von Untersuchungen verschiedener Forscher³⁾ mit anderen desmotropen Substanzen anscheinend bestätigt. Erst in der Triazolreihe fand Dimroth⁴⁾ desmotrope Verbindungen, in deren Verhalten die entgegengesetzte Beziehung auftrat. Dieser Forscher faßte die damals bekannten Tatsachen in folgendem Satze zusammen: »Bei den meisten der bis jetzt studierten Verbindungen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissoziierenden Medien, Wasser, Alkohol usw. am größten und nimmt im allgemeinen in derselben Reihenfolge ab wie die dissoziierende Kraft abnimmt. Bei einer zweiten Gruppe von Verbindungen aber ist die Umlagerungs-

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **30**, 1 [1899]. ²⁾ *ibid.* **30**, 42.

³⁾ Eine Zusammenstellung der Literatur findet sich bei Stobbe, *Ann. d. Chem.* **326**, 359 [1903].

⁴⁾ *Ann. d. Chem.* **335**, 1 [1904]; **338**, 143 [1904].

geschwindigkeit in gut dissoziierenden Medien am kleinsten und steigt mit abnehmender Dielektrizitätskonstante an¹⁾.

Bei der vorliegenden Untersuchung führten uns vornehmlich zwei leitende Gedanken: erstens, eine viel größere Anzahl organischer Lösungsmittel anzuwenden²⁾, und zweitens solche desmotropen Substanzen zu untersuchen, deren zwei Formen sich leicht und annähernd quantitativ bestimmen lassen. Diese letzteren Bedingungen sind erfüllt beim Dibenzoylacetylmethan und Diacetbernsteinsäureäthylester, zwei Verbindungen, welche als typische Repräsentanten von zwei Hauptklassen in der Enol-Keton-Desmotropie gelten können; denn bei der ersten liegen die Energiegehalte der beiden Formen nahe zusammen, während bei der letzteren das Enolderivat weit reicher an Energie als das Ketoderivat ist.

Versuche mit Dibenzoyl-acetyl-methan.

Nach Claisen³⁾ kann man ein Gemisch von Keto- und Enol-Dibenzoylacetylmethan durch Ausschütteln mit 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung fast quantitativ trennen, da das neutrale, in Wasser

¹⁾ Ann. d. Chem. **335**, 11 [1904]. Nach neueren Versuchen von Stobbe (Ann. d. Chem. **352**, 132 [1907]) ist auch ein stabiles Keton, der Acetessigester, in letztere Gruppe einzureihen. Diesen Schluß aber können wir aus folgenden Gründen nicht für bewiesen halten: Stobbe führt zwei Versuchsreihen bei -80° aus; einerseits wird einer Mischung von Acetessigester und Carbinol nach zwanzig Minuten eine ätherische Lösung von Eisenchlorid zugefügt, andererseits Acetessigester zu einer Mischung ätherischer Eisenchloridlösung und Alkohol gegeben. Da sich die violette Eisenenolatfarbe schneller in der ersten als in der zweiten Versuchsreihe zeigt, führt er diese Differenz auf eine vorangehende Enolisierung des Acetessigesters durch Alkohol zurück, und das Zeitintervall im Auftreten der violetten Farbe soll Aufschluß über das enolisierende Vermögen der angewandten Alkohole geben. Da aber die Alkohole sich mit Eisenchlorid unter Wärmentwicklung vereinigen (vergl. Kuhlmann, Ann. d. Chem. **33**, 106, 107 [1840]), handelt es sich bei der zweiten Versuchsreihe nicht um die Einwirkung von Eisenchlorid auf Acetessigester, sondern um diejenige einer Doppelverbindung aus dem betreffenden Alkohol und Eisenchlorid. Es ist daher möglich, daß bei Stobbes Versuchen das Reagens auf Enol in den beiden Versuchsreihen nicht dasselbe ist und außerdem noch in der zweiten je nach der Natur des Carbinols variiert; die beobachteten Unterschiede sind vielleicht auf diesen Umstand zurückzuführen.

²⁾ Bei den bisherigen Untersuchungen war nur mit 7 Solvenzien, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, gearbeitet worden.

³⁾ Ann. d. Chem. **291**, 81 und 88 [1896].

unlösliche Ketoderivat dabei nur sehr langsam enolisiert wird. Anschließend an dieses wandten wir folgende Versuchsmethode an: 0.3 g des Ketoderivats wurden bei gewöhnlicher Temperatur in wenig Lösungsmittel¹⁾ gelöst, die Lösung 3 resp. 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann das Lösungsmittel in einer flachen Glasschale im evakuierten Exsiccator durch fortwährendes Absaugen abgedunstet. Der Rückstand wurde fein gepulvert, mit 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung eine Minute lang geschüttelt²⁾, das zurückbleibende Ketoderivat auf ein gehärtetes Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen³⁾. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I (S. 1083) zusammengestellt, und zwar die Lösungsmittel nach der Größe ihrer Dielektrizitätskonstanten geordnet; außer den letzteren sind auch solche physikalische Konstanten der angewandten Lösungsmittel angeführt, die in einer Beziehung zu ihrem Isomerisierungsvermögen stehen sollen⁴⁾.

Aus den nach drei Stunden erhaltenen Resultaten ergibt sich, daß, abgesehen von Blausäure, die zwei Solvenzien mit den größten Dielektrizitätskonstanten resp. Dissoziationsvermögen, nämlich Nitromethan ($\epsilon = 38.2$) und Methylcyanid ($\epsilon = 35.8$), die geringsten Enolisierungsgeschwindigkeit veranlassen, und daß dem Ameisensäureäthylester ($\epsilon = 8.2$), der eine kleine Konstante besitzt, die größte Enolisierungsgeschwindigkeit zukommt; dagegen besitzen Methylalkohol ($\epsilon = 32.5$) und Blausäure ($\epsilon = 95$) große ϵ -Werte und bewirken eine große Geschwindigkeit, und beim Chloroform ($\epsilon = 4.9$) fällt eine kleine Konstante mit geringer Geschwindigkeit zusammen. Man kann allerdings aus der Tabelle eine kleine Reihe von Lösungsmitteln herauswählen, bei denen die Enolisierungsgeschwindigkeiten einigermaßen den ϵ -Werten proportional sind, aber wenn man unter allen Solvenzien diejenigen mit annähernd gleich großen ϵ -Werten zusammenstellt, so

¹⁾ Alle angewandten Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt und wemöglich zuletzt durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

²⁾ Es geht allerdings ein wenig Keton in Lösung, dessen Menge aber durch Vorversuche bestimmt und stets in Rechnung gebracht wurde. Die Genauigkeit der Methode liegt innerhalb 5%.

³⁾ Betreffs etwaiger Einwände, die gegen diese Methode zur Bestimmung der Menge der in Lösung sich befindenden Desmotropen erhoben werden könnten, sei Folgendes bemerkt: erstens wurde nur mit niedrig-siedenden Lösungsmitteln gearbeitet, so daß die für das Abdunsten beanspruchte Zeit ohne wesentlichen Einfluß auf die gewonnene Enolmenge war; zweitens zeigte es sich, daß die Menge des Lösungsmittels ohne merklichen Einfluß auf das Versuchsergebnis ist. (vergl. Knorr, Ann. d. Chem. **306**, 361 [1899].)

⁴⁾ Vergl. Brühl, Ztschr. für physik. Chem. **30**, 1 [1899] und Traube, diese Berichte **30**, 272 [1899].

Tabelle 1.

	Lösungsmittel	Sdp. °	Dielektrizitäts-	enolisiert	enolisiert	Dissoziations-	Verdampfungs-	Assoziations-	Menge des
			konstante ¹⁾	während 3 Stdn. %	während 48 Stdn. %				
1.	Blausäure	26.1	95	75	80	sehr stark ⁵⁾	210.7	—	3
2.	Nitromethan	101	38.2	19	76	92	114.7	1.88	4
3.	Methylcyanid	81.5	35.8	22	31	90	173.6	1.57	5
4.	Methylalkohol	66	32.5	89 ¹²⁾	89	88	261	1.79	21
5.	Äthylcyanid	98	27.2	45	80	84	134.4	1.14	5
6.	Aldehyd	20.8	21.2	80	80	84	136.4	—	6
7.	Aceton	56.3	20.7	81	85	74	125.3	1.53	4
8.	Salpetersäureäthylester	87.5	19.4	22	47	58	82	1.22	3
9.	Äthylbromid	38.4 —38.9	9.7	28	48	schwach ⁶⁾	60.37	1.28	14
10.	Ameisensäureäthylester	54.4	8.27	95	95	sehr schwach ⁷⁾	105.3	1.39	7
11.	Äthyljodid	72—73	7.4	46	98	» ⁸⁾	46.9	1.19	8
12.	Essigsäureäthylester	77.5	5.85	55	96	» ⁷⁾	88.4	1.25	12
13.	Chloroform	61	4.95	25	36	äußerst schwach ⁹⁾	58.5	1.00	7
14.	Methylal	42—43	2.7	63	97	» ¹⁰⁾	89.9	1.26	7 ¹³⁾
15.	Schwefelkohlenstoff	46	2.6	45	73	»	83.8	—	12 ¹⁴⁾
16.	Benzol	80.4	2.26	56	100	» ¹¹⁾	93.5	1.18	12 ¹³⁾

¹⁾ Drude, Ztschr. f. physikal. Chem. **23**, 208 [1897]; Turner, Ztschr. f. physikal. Chem. **35**, 385 [1900]; Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 503 [1901]; Walden, Ztschr. f. physikal. Chem. **46**, 181 [1903].

²⁾ Es sind die Zahlen gegeben, die Walden (Ztschr. f. physikal. Chem. **54**, 129) unter Anwendung des Triäthylammoniumjodids als Elektrolyt bei einer Verdünnung von $\frac{1}{1000}n$ bekommen hat.

³⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen; Walden u. Centnerszwer, Ztschr. f. physikal. Chem. **39**, 561 [1901].

⁴⁾ Traube, diese Berichte **30**, 273 [1897].

⁵⁾ Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **6**, 447 [1902]; Centnerszwer, Ztschr. f. physikal. Chem. **39**, 217 [1901].

⁶⁾ Timmermanns, Bull. soc. chim. **20**, 305 [1906]; Chem. Ztrbl. **78**, I, 1006.

⁷⁾ Kahlenberg u. Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 27 f. [1899]; Lincoln, Journ. Phys. Chem. **3**, 465 [1899].

⁸⁾ Dutoit u. Aston, Compt. rend. **125**, 243 [1897].

⁹⁾ Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **7**, 167 [1903]. ¹⁰⁾ Timmermanns, ibid.

¹¹⁾ Beckmann u. Lockemann, Ztschr. f. physikal. Chem. **60**, 398 [1907].

¹²⁾ 0.3 g des Ketons wurden mit 21 ccm des Alkohols mehrere Stunden geschüttelt, um alles in Lösung zu bringen; Dauer des Versuchs 10 (statt 3) resp. 48 Stunden.

¹³⁾ Das Keton löste sich erst durch 12—14-stündiges Schütteln vollständig auf. Im ersten Experiment wurde nach 3 Stdn. abfiltriert und das Filtrat verarbeitet.

¹⁴⁾ Das Keton ist in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich, und sogar nach 48-stündigem Schütteln hatte sich nur ein sehr kleiner Teil aufgelöst.

tritt der Mangel an einer einfachen Beziehung unzweideutig hervor. Z. B. sind beim Methylcyanid ($\epsilon = 35.8$), Methylalkohol ($\epsilon = 32.5$) und Äthyleyanid ($\epsilon = 27.2$), 22%, 89%, 45% resp. enolisiert; beim Äthylbromid ($\epsilon = 9.7$), Ameisensäureäthylester ($\epsilon = 8.2$), Äthyljodid ($\epsilon = 7.4$) und Essigester ($\epsilon = 5.8$) sind 28%, 95%, 46%, 55% resp. und beim Chloroform ($\epsilon = 4.9$), Methylal ($\epsilon = 2.7$) und Schwefelkohlenstoff ($\epsilon = 2.6$) sind 25%, 63%, 45% resp. ins Enolderivat verwandelt. Dasselbe zeigen uns auch die Resultate nach 48-stündigem Stehen; z. B. die kleinsten Umlagerungsgeschwindigkeiten treten einerseits beim Methylcyanid ($\epsilon = 35.8$), andererseits beim Chloroform ($\epsilon = 4.95$) auf, während das Benzol ($\epsilon = 2.26$), welchem von allen untersuchten Lösungsmitteln der kleinste ϵ -Wert zukommt, mit 100% an der Spitze steht. Diese Resultate stehen weder mit dem Brühl-schen, noch mit dem Dimrothschen Satz in Übereinstimmung, denn sie zeigen, daß für Keto-Dibenzoylacetylmethan kein einfacher Zusammenhang zwischen den Dielektrizitätskonstanten und Dissoziationsvermögen organischer Lösungsmittel und den von ihnen bewirkten Enolisierungsgeschwindigkeiten besteht.

Anschließend an diese haben wir eine andere Versuchsreihe ausgeführt, um die Gleichgewichte der Desmotropen in Lösungsmitteln zu ermitteln, und sind dabei von beiden Formen ausgegangen: Je 0.3 g wurden in wenig Lösungsmittel gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und nach fünf Wochen in angegebener Weise verarbeitet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle II.

Lösungsmittel	ϵ Dielek- trizitäts- konstante	Versuche mit dem Keton		Versuche mit dem Enol		Dauer des Versuches
		Enol	Keton	Enol	Keton	
		%	%	%	%	
Nitromethan . . .	38.2	77	23	80	20	5 Wochen
Methylcyanid . . .	35.8	75	25	79	21	»
Methylalkohol . . .	32.6	89	11	89	11	50 Stunden
Äthylcyanid . . .	27.2	72	28	67	33	5 Wochen ¹⁾
Aceton	20.7	74	26	77	23	» ¹⁾
Äthylbromid . . .	9.7	96	4	96	4	»
Chloroform	4.93	—	—	100	—	»
Äther	4.37	—	—	100	—	»
Schwefelkohlenstoff	2.6	—	—	100	—	»
Benzol	2.26	—	—	100	—	»

¹⁾ Daß die bei diesen Versuchen gewonnene Ketonmenge etwas kleiner ist als die nach 48 Stunden (Tabelle I) erhaltene, ist wohl auf Unterschiede in der Temperatur zurückzuführen; erstere Versuche wurden nämlich im Winter, letztere im Sommer ausgeführt.

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß in einer Lösung von Nitromethan, Methylalkohol, Methylcyanid, Äthylcyanid, Aceton und Äthylbromid ein Gleichgewichtszustand zwischen der Enol- und Ketoform sich einstellt, und ferner, daß dieser der gleiche ist, wenn von dem Enol wie dem Keton ausgegangen wurde¹⁾. Es fällt sofort auf, daß eine Beziehung zwischen den Mengenverhältnissen im Gleichgewichtszustand und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel vorhanden ist, insofern die Bildung der Enolformen um so mehr begünstigt wird, je kleiner die Konstante ist. Es ist dies ein Verhältnis, welches dem von Dimroth²⁾ in der Triazolreihe gefundenen gerade entgegengesetzt ist. Offenbar ist anzunehmen, daß in allen untersuchten Lösungsmitteln ein Gleichgewicht erreicht wird, das aber bei denen mit sehr kleinen ϵ -Werten außerordentlich zugunsten der Enolform verschoben ist³⁾.

Die in Tabelle I und II zusammengefaßten Resultate zeigen außerdem noch, daß auch die Fähigkeit eines Lösungsmittels, eine möglichst weitgehende Enolisierung zu bewirken, weder mit der Enolisierungsgeschwindigkeit, noch mit der Dielektrizitätskonstante in einem erkennbaren Verhältnis steht; z. B. wird in Methylalkohol ($\epsilon = 32.5$) und Blausäure ($\epsilon = 95$) das Gleichgewicht (89 % resp. 80 % Enol) schnell, in Äthyljodid ($\epsilon = 7.4$) und Schwefelkohlenstoff ($\epsilon = 2.6$) dagegen viel langsamer erreicht; jedoch liegt die Enolisierungsgrenze der beiden letzteren (100 % Enol) höher. Dieselbe Regellosigkeit der Beziehung tritt auch zwischen Enolisierungsvermögen und Verdampfungswärme resp. Assoziationsfaktor eines Solvens auf: z. B. sind in Nitromethan, Methylcyanid, Methylalkohol, Methylal, Ameisensäureäthylester und Essigsäureäthylester mit den Verdampfungswärmen 114.7, 173.6, 261, 89.9, 105.3, 88.4, und den Assoziationsfaktoren 1.88, 1.57, 1.79, 1.26, 1.39, 1.25, nach 48 Stunden 76 %, 31 %, 89 %, 97 %, 95 %, 96 % enolisiert.

Versuche mit Diacetbersteinsäureäthylester.

Nach Knorr⁴⁾ existiert diese Verbindung in drei Enol- (α_1 , α_2 , α_3) und zwei Ketoformen (β und γ); da das γ -Keton in allen Lösungs-

¹⁾ Solche Gleichgewichte sind zuerst von Claisen (Ann. d. Chem. **291**, 88 [1896]) in Äthylalkohol und Aceton bestimmt worden, allerdings unter etwas anderen Versuchsbedingungen.

²⁾ Ann. d. Chem. **335**, 6 [1904].

³⁾ Es fällt hiermit die Verallgemeinerung Brühls (Ztschr. für physikal. Chem. **30**, 62 [1899]) hinweg: »Ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden desmotropen Formen in Lösungen existiert nicht; der Vorgang der tautomeren Umwandlung in Lösung strebt vielmehr einer vollkommenen Umagerung der Enol- in die Ketoform zu.«

⁴⁾ Ann. d. Chem. **306**, 332 [1899].

mitteln schnell in das Enolgemisch übergeht, so handelt es sich in Lösungen schließlich um ein Gleichgewicht zwischen dem β -Ketoderivat und Enolgemisch. Knorr¹⁾ ermittelte die Enolisierungsgeschwindigkeit des β -Ketons bei gewöhnlicher Temperatur in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Äther und Benzol annähernd mittels der Eisenchloridreaktion und fand, daß sich diese Solvenzien nach ihren Dielektrizitätskonstanten ordnen. Unter Anwendung einer größeren Anzahl Lösungsmittel und Gebrauch folgender Methode haben wir diese Versuche ergänzt: 0.2 g des β -Ketoderivats wurden in je 1 ccm Solvens²⁾ gelöst, nach bestimmten Zeiten der durch Verdampfung einiger Tropfen gewonnene Rückstand in Äthylalkohol aufgelöst und mittels alkoholischen Eisenchlorids auf die Gegenwart von Enol geprüft.

Tabelle III.

Solvens	ϵ	Zeit in Stunden	Farbe
Nitromethan	38.2	114	schwach braun
Methylcyanid	35.8	114	» »
Methylalkohol	32.5	7	violett
Äthylcyanid	27.2	40	»
Äthylalkohol	23.0	7	»
Aceton	20.7	12	»
Ameisensäureäthylester	8.27	26	»
Äthyljodid	7.4	114	braunviolett
Essigsäureäthylester	5.85	40	violett
Chloroform	4.95	114	schwach braun
Methylal	2.7	26	tief violett
Benzol	2.26	114	violett

Bei den von Knorr angewandten Lösungsmitteln stimmen unsere Versuchsergebnisse mit den seinigen überein; aus den mit anderen Solvenzien gewonnenen aber geht die Unhaltbarkeit einer Verallgemeinerung jener Beziehung zwischen Enolisierungsgeschwindigkeiten und ϵ -Werten unzweideutig hervor; z. B. weisen Nitromethan und Methylcyanid die größten ϵ -Werte und die kleinsten Enolisierungsgeschwindigkeiten auf; in Ameisensäureäthylester ($\epsilon = 8.2$) und in Methylal ($\epsilon = 2.7$) sind kleine ϵ -Werte mit sehr großen Geschwindigkeiten, und in Äthyljodid ($\epsilon = 7.4$) und Chloroform ($\epsilon = 4.9$) sind kleine ϵ -Werte mit sehr kleinen verbunden. Auch in Verbindungen mit fast gleichen ϵ -Werten, z. B. Essigester und Chloroform, Methylalkohol und Methylcyanid, liegen die Enolisierungsgeschwindigkeiten weit auseinander.

¹⁾ Ibid. 306, 357 [1899].

²⁾ Mit Ausnahme der beiden Alkohole, von denen wegen der geringeren Löslichkeit 3 ccm zur Anwendung kamen.

Tabelle IV.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	Gleichgewichtszustand, vom Enolgemisch ausgehend		Gleichgewichtszustand, vom β -Keton ausgehend		Dauer des Versuches in Wochen		Schmelzpunkt von aus Keton (K) resp. Enol (E) erhaltenen Rückständen
		% Enol	% Keton	% Enol	% Keton	Enol	Keton	
1 Methylcyanid	35.8	59	41	58	42	7	7	86—89°
2 Methylalkohol	32.5	99(?)	— ¹⁾	89	11	7	4	K 70—72°
3 Äthylcyanid	27.2	58	42	59	41	7	4	78—82°
4 Äthylalkohol	23.0	42	58	16	84 ²⁾	7	4	79—81°
5 Aceton	20.7	55	45	59	41	7	4	82—85°
6 Salpetersäureäthylester	19.4	77	23	53	47	7	7	} E 78—81° } K 82—84°
7 Äthylbromid	9.7	—	—	60	40	—	7	} E 84—86° } K 76—80°
8 Ameisensäureäthylester	8.27	56	44	60	40	9	4	} E 86—88° } K 86—89°
9 Essigsäureäthylester	5.85	42	58	35	65	9	4	86—88°
10 Chloroform	4.95	88	17	—	—	7	—	86—88°
11 Äther	4.37	73	22	70	30	7	7	82—85°
12 Methylal	2.7	66	34	65	35	7	4	86—88°
13 Benzol	2.26	—	—	55	45	—	7	

¹⁾ In diesem Versuch blieb nach Abdunsten des Solvens ein dickes Öl, ohne Beimengung von fester Substanz, zurück. Dieses löste sich in Ligroin nur schwer auf, wobei, anders als beim entsprechenden Versuch mit dem Ketonderivat, kein kristallinisches Produkt sich ausschied.

²⁾ Diese Resultate zeigen, daß die Enolisierung in Äthylalkohol langsamer als die Ketsierung vor sich geht.

³⁾ Der Schmelzpunkt der Rückstände liegt in vielen Fällen bedeutend niedriger als der des reinen β -Derivats (89—90°). Sehr bemerkenswert ist der große Unterschied im Verhalten von Methyl- und Äthylalkohol, von denen der erstere die Enolform, der letztere die Ketoform begünstigt. Auch Chloroform verhält sich insofern anormal, als das Enolisierungsprodukt verhältnismäßig viel mehr vom α -Enolderivat enthält, das aus jenem leicht in reinem Zustand gewonnen werden kann. Wir beabsichtigen, diese Versuche fortzusetzen.

Es wurden sowohl mit dem Enolgemische als auch mit dem β -Ketoderivat quantitative Versuche angestellt, um die bei gewöhnlicher Temperatur in den verschiedenen Lösungsmitteln sich einstellenden Gleichgewichte zu ermitteln. Nach Knorr¹⁾ ist das β -Derivat in kaltem Ligroin sehr schwer, das Enolgemisch dagegen sehr leicht löslich, und, wie er andeutet, läßt sich darauf eine Trennungsmethode begründen. Da nach unseren Versuchen die Löslichkeit des β -Derivats in einer Lösung des Enolgemisches in Ligroin nicht wesentlich verändert wird, so konnten wir folgendes Verfahren anwenden:

0.5 bis 0.8 g des β -Ketons resp. Enolgemisches²⁾ wurden in wenig Lösungsmittel aufgelöst³⁾; nach mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Solvens im Vakuumexsiccator unter fortwährendem Absaugen verdunstet und das Enolgemisch aus dem Rückstande mittels Ligroin ausgezogen. Die Ketonmenge, die sich dabei auflöste, wurde ermittelt⁴⁾ und der stets geringe Betrag in Rechnung gebracht. Die Resultate sind in Tabelle IV auf S. 1087 zusammengestellt.

Augenscheinlich findet mit Abnahme der Dielektrizitätskonstante beim Diacetbernsteinsäureäthylester keine regelmäßige Änderung des Gleichgewichtszustandes statt⁵⁾; z. B.: ein großes Enolisierungsvermögen zeigt sich beim Äthylnitrat ($\epsilon = 19.4$), Chloroform ($\epsilon = 4.95$) und Äther ($\epsilon = 4.37$), ein sehr kleines beim Essigester ($\epsilon = 5.85$), während dem Methylcyanid ($\epsilon = 35.8$), Äthylcyanid ($\epsilon = 27.2$), Aceton ($\epsilon = 20.7$), Äthylbromid ($\epsilon = 9.7$), Methylal ($\epsilon = 2.7$) und Benzol ($\epsilon = 2.26$) fast dasselbe Enolisierungsvermögen zukommt.

Beim Dibenzoylacetylmethan ließen sich die Lösungsmittel annähernd so einreihen, daß diejenigen mit den kleinsten ϵ -Werten die

¹⁾ Ann. d. Chem. **306**, 352 [1899].

²⁾ Das Enolgemisch wurde nach der Methode von Knorr (ibid. **306**, 367) aus dem β -Keton durch Erhitzen mit Äther auf 100° gewonnen; die Darstellung aus dem Natriumsalz führte uns trotz peinlicher Beachtung der Angaben Knorrs (ibid. S. 363) stets zu unbefriedigenden Resultaten.

³⁾ Die Versuche wurden in sorgfältig mit Mineralsäure ausgekochten Probierröhrchen aus Jenaglas ausgeführt, was wegen der gegen die geringsten Spuren Alkali empfindlichen Enole durchaus notwendig ist.

⁴⁾ Dies geschah in der Weise, daß aus Mischungen von dem β -Keton und Enolgemisch letzteres durch Ligroin entfernt und das Gewicht des zurückbleibenden Ketons bestimmt wurde.

⁵⁾ Die Gleichgewichtszustände des Diacetbernsteinsäureesters sind auch schon von Knorr (Ann. d. Chem. **306**, 361) für einige Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin) bestimmt worden; da dies aber bei 100°, also über den Stabilitätsgrenzen der betreffenden Verbindungen, geschah, so sind seine Resultate mit den unseren nicht vergleichbar.

Enolform am stärksten begünstigen; daß ein solches Verhältnis beim Diacetbernsteinsäureäthylester nicht besteht, zeigt die folgende Tabelle, in der die Enolmengen beim Gleichgewicht für beide Verbindungen mit den physikalischen Konstanten der Lösungsmittel zusammengestellt sind.

Tabelle V.

Lösungsmittel	ϵ	Dibenzoyl- acetyl- methan (% Enol)	Diacet- bernstein- säure- äthylester (% Enol)	Asso- ziations- faktor	Verdam- pfungswärme
Methylecyanid	35.8	77	58	1.57	173.6
Methylalkohol	32.6	89	89	1.79	261
Äthylecyanid	27.2	70	58	1.14	134.4
Aceton	20.7	76	57	1.53	125.3
Salpetersäureäthylester	19.4	91	77	1.22	82
Äthylbromid	9.7	96	60	1.28	60.4
Ameisensäureäthylester	8.27	95	58	1.39	105.3
Essigsäureäthylester .	5.85	95	38	1.25	88.4
Chloroform	4.95	100	83	1.00	58.5
Äther	4.37	100	74	1.04	88.4
Methylal	2.7	97	65	1.26	89.9
Schwefelkohlenstoff . .	2.6	100	65	—	83.8
Benzol	2.26	100	55	1.18	93.5

Diese Tabelle zeigt nicht nur, daß die beiden Verbindungen sich gegen ein und dasselbe Lösungsmittel verschieden verhalten — als einzige, annähernde Regelmäßigkeit erscheint die Tatsache, daß die prozentuale Enolmenge beim Dibenzoylacetylmethan im allgemeinen größer ist —, sondern bringt auch den Mangel an einer Beziehung zwischen Assoziationsfaktor resp. Verdampfungswärme der Lösungsmittel und ihrem Enolisierungsvermögen für die beiden Verbindungen zum Ausdruck.

Versuche mit Mesityloxyd-oxalsäuremethylester.

Brühl¹⁾ und Federlin²⁾ haben das Verhalten des Ketoderivats in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Benzol und Chloroform untersucht und konnten nach mehrwöchentlichem Stehen der Lösungen keine Enolisierung nachweisen; zu demselben Resultat gelangten wir, als Nitromethan, Methyl- und Äthylcyanid, Aceton, Äthylbromid und -jodid, Methylal, Ameisensäure- und Essigsäureäthylester angewandt wurden, wobei Eisenchlorid als Reagens auf Enol diente.

¹⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **30**, 1 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. **356**, 251 [1907].

Schlußbetrachtungen.

In Betreff des Dibenzoylacetylmethans und Diacetbernsteinsäureäthylesters führen uns die vorliegenden Resultate zu den folgenden Sätzen:

1. Zwischen Dielektrizitätskonstante resp. Dissoziationsvermögen, Assoziationsfaktor, Verdampfungswärme, Medialenergie eines organischen Lösungsmittels und der Isomerisierungsgeschwindigkeit in demselben besteht keine einfache Beziehung.

2. Die Geschwindigkeit und die Grenze der Isomerisierung in einem organischen Lösungsmittel sind von einander unabhängig; auch letztere steht nicht in einem einfachen Verhältnis zu den obigen physikalischen Konstanten.

3. Das Isomerisierungsvermögen eines organischen Lösungsmittels bildet keine konstante Eigenschaft desselben, sondern ist von der chemischen Natur des betreffenden desmotropen Körpers abhängig. Dieses gilt sowohl von der Richtung, indem das gleiche Solvens bald enolisieren, bald ketisieren kann, als auch von dem relativen Werte dieses Vermögens.

Diese Sätze glauben wir in der Weise verallgemeinern zu dürfen, daß jene Beziehungen überhaupt im Desmotropiegebiet nicht existieren. Die Resultate bieten ein wesentliches Interesse bezüglich der von Knorr¹⁾, W. Wislicenus²⁾, Brühl³⁾, Lapworth und Hann⁴⁾ vertretenen Ansicht über den Verlauf der desmotropen Umlagerung, der Ansicht nämlich, daß die bei diesem Vorgang stattfindende Verschiebung der Doppelbindung nur in einem dissoziierten Molekül vor sich gehe, in anderen Worten: es sei die elektrolytische Dissoziation als wesentlicher Faktor bei der Erscheinung zu betrachten. Dies schien durch den früher angenommenen Zusammenhang zwischen isomerisierender und dielektrischer resp. dissoziierender Kraft der Lösungsmittel eine experimentelle Grundlage zu besitzen. Mit dem Nachweis aber, daß Beziehungen nicht existieren, verschwindet nicht nur die experimentelle Grundlage jener Auffassung, sondern wird zugleich ihre

¹⁾ Diese Berichte **28**, 708, Anm. [1895]; **30**, 2388 [1897]; Ann. d. Chem. **293**, 34 und 100 [1896]; **306**, 342 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. **291**, 176 [1896]; Sammlung Chem.-techn. Vorträge II, 230 [1898].

³⁾ Diese Berichte **32**, 2326 [1899]; Ztschr. f. physik. Chem. **30**, 38 [1899].

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 1508 [1902]; **85**, 48, Anm. [1904].

Unhaltbarkeit bewiesen; denn wenn sie richtig wäre, müßte zwischen Dissoziationsvermögen und Isomerisierungskraft eine einfache Korrelation bestehen.

Unsere Resultate machen auch die mehrfach vertretene Anschauung¹⁾ sehr unwahrscheinlich, daß die elektrolytische Dissoziation eine Vorbedingung auch bei solchen Reaktionen sei, in welchen an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch ein anderes Atom oder eine Gruppe ersetzt wird. Gerade bei den Desmotropen liegt eine Klasse von organischen Verbindungen vor, in welchen beim Übergang eines Nicht-elektrolyten (Ketoform) in einen Elektrolyten (Enolform) die Abspaltung und Wanderung von Wasserstoff leicht stattfinden kann, und diese Umlagerung stellt einen durch den Einfluß des Lösungsmittels bewirkten chemischen Vorgang dar. Wenn nun bei diesen Verbindungen keine Beziehung zwischen dem Dissoziationsvermögen der Lösungsmittel und der Isomerisierung besteht, so ist es sehr fraglich, ob bei solchen organischen Verbindungen, bei welchen die Wasserstoffabspaltung weit schwieriger vor sich geht, elektrolytische Dissoziation als Vorstufe der Umsetzung anzunehmen ist.

Eine Vorstellung von dem Verlauf der desmotropen Umlagerung in Lösungsmitteln, bei der unter anderen sicherlich chemische Kräfte ins Spiel kommen, liegt in der Annahme von der Bildung lockerer Komplexe aus Lösungsmittel und Gelöstem, wobei ein fortwährender Wechsel zwischen den gebundenen und nicht gebundenen Molekülen des Solvens vor sich geht. Ist die Änderung dieses Komplexes, z. B. der Übergang von Keton + Lösungsmittel in Enol + Lösungsmittel mit Entropiezunahme verbunden, so helfen die Moleküle des Solvens, eine solche Umlagerung zu bewirken. Je nach der Größe der Entropiezunahme, die nach dieser Auffassung durch die sämtlichen, im Verlaufe der Reaktion sich verändernden physikalischen und chemischen Kräfte bestimmt ist, kommt eine größere oder geringere Isomerisierung des Desmotropen in Lösung zustande. Es ist demnach fraglich, ob jemals eine einfache Beziehung zwischen einer einzelnen physikalischen Konstante des Lösungsmittels und seinem Isomerisierungsvermögen ermittelt werden kann.

¹⁾ Literatur bei Walden, Ztschr. f. physikal. Chem. **43**, 385 [1903].