

478. A. Hantzsch: Über die Isomerie-Gleichgewichte des Acetessigesters und die sogen. Isorrhopsis seiner Salze.

(Eingegangen am 5. August 1910.)

Wie die folgende Arbeit zeigt, hat die systematische Untersuchung des Acetessigesters und seiner Homologen auf optischem Wege, und zwar vor allem durch die neuere Methode der exakten Bestimmung von Absorptionsspektren, teilweise auch durch die ältere refraktometrische Methode, verschiedene neue und unerwartete Resultate geliefert und unter Berichtigung gewisser ziemlich verbreiteter Anschauungen dieses älteste und wohl wichtigste Tautomerieproblem wenigstens in den wesentlichsten Punkten aufgeklärt. Bekanntlich hat J. Brühl¹⁾ den freien Acetessigester auf Grund refraktometrischer Bestimmungen für ein reines Keton erklärt, während er nach L. Knorr, W. Wislicenus, H. Stobbe u. a. ein allelotropes Gemisch von Keto- und Enol-Form ist. Daß die Salze aus Acetessigester nicht, wie bisher allgemein und auch von Brühl angenommen wurde, einfache unveränderte Enol-Salze sind, haben Baly und Desch durch ihre bekannten wichtigen Untersuchungen der Absorptionsspektren im Ultraviolett nachgewiesen²⁾. Acetessigester absorbiert im Ultraviolett sehr schwach, Äthoxy-crotonester viel stärker, aber gleich ersterem nur allgemein; die Alkalilösungen des Acetessigesters absorbieren aber nicht nur wieder viel stärker als die im Äthoxy-crotonester festgelegte Enolform, sondern vor allem ausgesprochen selektiv und steigern die Intensität der Absorption in Lösung mit zunehmender Menge des Alkalis bis zu einem Maximum. Da nun diese starke optische Differenz zwischen Äthoxy-crotonester $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und dem Natriumsalz des Acetessigesters durch dessen übliche Strukturformel als Salz des Oxy-crotonsäureesters $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O Na}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ nicht zu erklären ist, führen Baly und Desch das Auftreten des chinoiden Bandes bei der Salzbildung auf einen rhythmischen Wechsel elektromagnetischer intramolekularer Beziehungen zurück, der mit Zunahme des Alkalis ebenfalls zunehmen soll. Dieser eigenartige, durch die selektive Absorption sich äußernde Schwingungszustand ist von ihnen als Isorrhopsis bezeichnet und seitdem mutatis mutandis bereits wiederholt zur Erklärung ähnlicher Phänomene herangezogen worden.

Meine Resultate lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 50, 1 und 51, 1 [1905].

²⁾ Ztschr. phys. Chem. 55, 317 [1906] u. a. O.

Die bisher im Ultraviolett noch nicht untersuchten Dialkylacetessigester, also die strukturell unveränderlichen Ketoformen, absorbieren in Lösung nur sehr schwach, und zwar noch schwächer als fast alle Acetessigester-Lösungen, aber in allen Medien nicht wesentlich verschieden. Äthoxy-crotonester, die strukturell festgelegte Enolform, absorbiert in der gleichen Spektrafregion sehr viel (je nach der Wellenlänge 100- bis über 300-mal) stärker, aber ebenfalls in allen Medien nicht wesentlich verschieden.

Acetessigester absorbiert dagegen in allen Medien verschieden stark, jedoch stets innerhalb der Grenzen seiner eben erwähnten strukturell unveränderlichen Keto- und Enolderivate. Er ist in Wasser und noch mehr in verdünnter Salzsäure sehr durchlässig; er absorbiert in indifferenten Medien um so stärker, je kleiner deren Dielektrizitätskonstante wird und erreicht also in Hexanlösung das Absorptions-Maximum. Auch durch Temperatursteigerung steigt die Absorption (wenigstens in wäßriger Lösung) sehr stark; ebenso steigt sie (besonders in Hexanlösung) merklich auch mit der Verdünnung, so daß derartige Lösungen dem Gesetz von Beer nicht folgen.

Diesen Veränderungen der Absorption gehen völlig parallel die Veränderungen der Molrefraktion. Die »Exaltationen« von J. W. Brühl, die von ihm auf die Wirkung der konjugierten Doppelbindungen zurückgeführt werden, sind um so größer, je stärker der Acetessigester unter denselben Bedingungen absorbiert, und nähern sich damit der Molrefraktion des von Brühl leider nicht untersuchten Äthoxy-crotonesters, der aber seinerseits wieder die abnorm hohen Werte der Salzlösungen bei weitem nicht erreicht.

Ganz ähnlich variiert die Absorption von Methyl- und Äthylacetessigester in verschiedenen Lösungsmitteln.

Homogener Acetessigester absorbiert stärker als seine Lösungen.

Aus diesen Resultaten und ihrer genaueren Begründung im experimentellen Teile lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen: Acetessigester und seine Monosubstitutionsprodukte sind in homogenem Zustand und in indifferenten Medien Keto-Enol-Gleichgewichte. Diese werden mit Zunahme der Temperatur nach der Seite der stärker absorbierenden und brechenden Enolformen und mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel nach der Seite der viel schwächer absorbierenden und brechenden Ketoformen verschoben. Auch innerhalb ein und desselben Mediums können sich diese Keto-Enol-Gleichgewichte (zufolge der erst jetzt entdeckten Ungiltigkeit von Beers Gesetz und der ihr entsprechenden Variabilität der Molrefractionen mit der Verdünnung) verschieben; so nimmt die Konzentration der Enolform in Hexanlösungen mit der Verdünnung zu. Homogener Acetessigester ist sehr stark enolisiert und vielleicht außerdem noch schwach assoziiert.

Die Lage der Keto-Enol-Gleichgewichte in Acetessigester-Lösungen hat sich durch die verschiedene Lage der Absorptionskurven (Intensität der Absorption im Ultraviolett) unter der im experimentellen Teil begründeten Voraussetzung mit einiger Genauigkeit ermitteln lassen, daß die schwächst absorbierende Lösung in verdünnter Salzsäure praktisch nur die reine Ketoform, die stärkst absorbierende Lösung in Hexan aber fast nur die *enol*-Form enthält, weil sie optisch mit Lösungen von Äthoxy-crotonester fast identisch ist. Daraus ergibt sich z. B., daß wäßrige Lösungen bei mittlerer Temperatur etwa zu $\frac{1}{3}$, methylalkoholische Lösungen aber bereits etwa zu $\frac{9}{10}$ enolisiert sind. Genaueres findet sich im experimentellen Teil.

Auch die bekannte Eisenchlorid-Reaktion verläuft in den wäßrigen, enolarmen Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer meßbaren Geschwindigkeit, während in alkoholischen Medien das Zeitphänomen nicht bei gewöhnlicher, sondern, wie H. Stobbe fand, erst bei tiefer Temperatur zu beobachten ist. Dadurch wird chemisch bestätigt, daß auch das von der *enol*-Form derivierende Eisensalz um so rascher gebildet wird, je enolreicher die betreffende Lösung ist.

Die am stärksten und außerdem ausgesprochen selektiv absorbierenden Salze aus Acetessigester unterscheiden sich optisch vom Äthoxy-crotonester, der stärkeren und prinzipiell andersartigen Absorption entsprechend, auch durch stärkere Molrefraktion. Für die sogen. Isorrhopsis, bezw. die mit steigender Konzentration des Alkalis steigende Intensität der selektiven Absorption gelten aber folgende wichtige Tatsachen. Das Maximum der selektiven Absorption wird um so rascher erreicht, je geringer die Verdünnung und je stärker der betreffende Ester ist, also z. B. unter sonst gleichen Bedingungen in Lösungen von Acetessigester rascher als in solchen von Äthyl-acetessigester, da ersterer eine stärkere Säure ist, als letzterer. Ähnliche Phänomene treten auch bei Alkalilösungen nicht isomerisierbarer schwacher Säuren, z. B. bei Phenolen, auf. Hieraus folgt, wie im experimentellen Teil ausführlich bewiesen werden wird: Die sogenannte Isorrhopsis der Salze des Acetessigesters beruht nicht auf einem Schwingungszustand zwischen Keto- und Enolform, dessen Intensität mit der Konzentration des Alkalis zunehmen soll, sondern ist rein chemisch viel einfacher zu erklären. Die sogenannte Isorrhopsis ist hier, wenigstens primär, kein physikalisches, sondern ein chemisches Phänomen; die Steigerung der selektiven Absorption mit steigender Alkali-Konzentration bedeutet keine Zunahme der Schwingung zwischen Keto- und Enolform, sondern hängt mit unvollständiger Salzbildung, also mit der Hydrolyse des spektral festgelegten Alkalisalzes, zusammen. Die sehr schwach sauren Ester werden in ihren zur Absorptionsbestimmung stark ver-

dünnten Lösungen erst durch einen großen Überschuß von Alkali vollständig in die Salze übergeführt. Das Absorptionsmaximum bedeutet also einfach den Zustand der totalen Salzbildung; die Salze aus Acetessigester sind als solche von der *enol*-Form optisch und somit auch chemisch verschieden.

Die von der *enol*-Form verschiedene neue Form könnte, weil sie in den Salzen ausschließlich vorhanden ist, als die »Salzform« des Acetessigesters bezeichnet werden; sie wird indessen zweckmäßiger »*aci*-Form« genannt, da sie nicht nur in den Salzen, sondern in geringer Konzentration auch in enolreichen Lösungen des freien Acetessigesters aufzutreten scheint. Denn die über 99% Enol enthaltenden verdünnten Hexanlösungen absorbieren im oberen Gebiet der Kurven noch etwas stärker als Äthoxy-crotonester, also im Sinne der Alkalilösungen.

Konstitution des *aci*-Acetessigesters und der Salze. Bei der starken optischen Verschiedenheit der *aci*-Form von der echten *enol*-Form muß erstere von der letzteren auch chemisch, also konstitutiv verschieden sein. Die erste Möglichkeit ist die Annahme von Strukturverschiedenheit im Sinne der schon von A. Michael¹⁾ diskutierten Formel (1) oder der neuen Formel (2):



Erstere ist indes dadurch ausgeschlossen, daß sie als ungesättigte Verbindung der üblichen Enolsalzformel überaus ähnlich ist, also die prinzipielle optische Verschiedenheit der Salze von der *enol*-Form nicht zu erklären vermag; letztere dadurch, daß sie kein Carbonyl enthält, also gesättigter ist, und damit der abnorm großen Molrefraktion der Salze widerspricht.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit böte die Annahme, daß *enol*- und *aci*-Form stereoisomerer seien im Sinne der Formeln

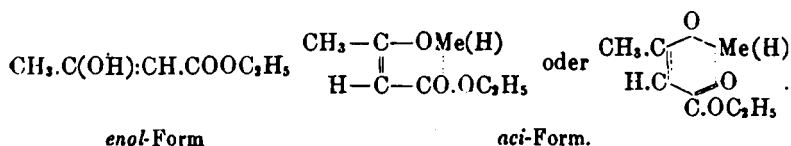


Diese Auffassung ist aber ebenfalls ausgeschlossen, und zwar durch die neuerdings vielfach nachgewiesene, große optische Ähnlichkeit von Stereoisomeren, die sogar bis zur optischen Identität (Homochromie) führen kann²⁾.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 488 [1888].

²⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 43, 1651 [1910].

Die dritte und letzte, allein wahrscheinliche Erklärungsmöglichkeit beruht auf der Annahme, daß der *aci*-Acetessigester (bezw. dessen Salze) aus dem *enol*-Acetessigester durch Beteiligung des Carbonyls der COOC_2H_5 -Gruppe an der Salzbildung hervorgegangen ist, und zwar durch eine Nebenvalenzbindung zwischen dem Metall und diesem Carbonylsauerstoff; hiernach sind *enol*-Form und *aci*-Form Valenzisomere:



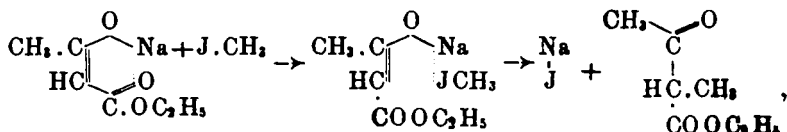
Diese Auffassung stimmt mit den optischen Eigenschaften der *aci*-Salze deshalb sehr gut überein, weil letztere hiernach zu den ringförmigen »inneren Komplexsalzen« gehören, die sich nach A. Werner, W. Dilthey, H. Ley, G. Bruni und L. Tschugaeff durch besondere optische Eigentümlichkeiten auszeichnen, und weil danach speziell die Alkalisalze aus Acetessigester durch den analog absorbierenden und zu formulierenden Aluminiumacetessigester mit den sehr beständigen Be-, Al-, Fe-Salzen aus β -Diketonen verwandt werden. Denn nunmehr sind alle Salze aus β -Ketonsäureestern und Diketonen innere Komplexsalze, und der Hauptunterschied zwischen den beständigeren Erdmetallsalzen und den unbeständigeren Alkalisalzen ist nur eine Konsequenz der bekannten Eigenschaft der positivsten Metalle, am leichtesten abzu dissoziieren. Hervorzuheben ist nur noch, daß zufolge der optischen Identität der wäßrigen und alkoholischen Salzlösungen auch hier der dissoziierte Anteil, also das Ion des *aci*-Acetessigesters, mit dem undissoziierten Natriumsalz optisch identisch ist. Wenn dies nicht formuliert bzw. noch nicht erklärt werden kann, so liegt dies nur daran, daß von der chemischen Natur der Ionen fast noch nichts bekannt ist. In der obigen *aci*-Formel ist auch das Prinzip der Vorstellungen von Baly und Desch über das Auftreten der selektiven Absorption durch Isorrhopsis in modifizierter Form enthalten; denn die elektromagnetischen Beziehungen innerhalb der Salz-moleküle können danach ebenfalls wechseln; allerdings nicht zwischen Metall, Kohlenstoff- und Sauerstoffatom, wohl aber zwischen dem Metall und zwei Sauerstoffatomen; und diese eigentümliche Bindungsart könnte die selektive Absorption, also die Isorrhopsis hervorrufen. Man kann diese Oscillations-Hypothese sogar noch weiter ausbilden, wie folgt:

Wie sich aus dem gewöhnlichen *enol*-Salz $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, das obige *aci*-Salz ableitet, so könnte auch ein strukturisomeres *enol*-Salz $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} : \text{CH} : \text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ existieren und aus diesem ein dem gewöhnlichen *aci*-Salz (1) valenzisomeres *aci*-Salz (2) abgeleitet werden:



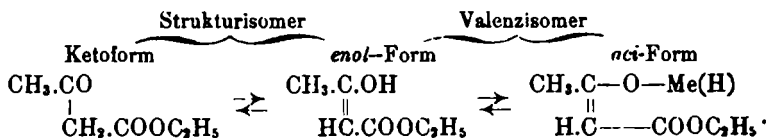
Beide Salze würden sich nur durch Bindungswechsel zwischen Haupt- und Nebenvalenzen, also durch Allodesmie, unterscheiden und könnten ein dynamisches Gleichgewicht bilden, dessen Bindungswechsel dem des Benzols (nach Kekulé's Formel und Oszillationshypothese) entsprechen und hier wie dort die selektive Absorption verursachen könnte.

Bei diesem Anlaß sei bemerkt, daß die vielfach diskutierte Reaktion von Natriumacetessigester mit Alkyljodiden danach vielleicht etwa folgendermaßen verlaufen könnte:



wonach also primär ein Additions-Zwischenprodukt dadurch gebildet werden würde, daß die Nebenvalenzbindung des Metalls vom Sauerstoff zum Jod übergeht.

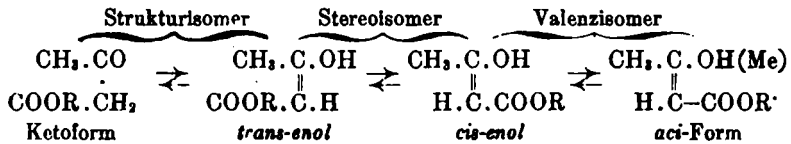
Durch diese Untersuchung sind also für den Acetessigester und seine Monosubstitutionsprodukte drei verschiedene Formen nachgewiesen worden, die durch zwei Gleichgewichte mit einander verbunden sind:



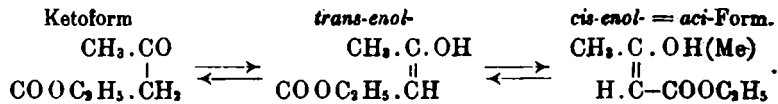
Die säurestabile Ketoform ist in sauren Lösungen, die alkali-stabile *aci*-Form in alkalischen Lösungen ausschließlich, die zwischen beiden stehende *enol*-Form vorwiegend in nicht wäßrigen Lösungen

vorhanden. In indifferenten Medien bestehen Keto-Enol-Gleichgewichte, die sich mit Zunahme der Dielektrizitätskonstante der Medien zugunsten der Ketoform, mit Zunahme der Temperatur und bisweilen auch mit Zunahme der Verdünnung zugunsten der *enol*-Form verschieben.

Offen bleibt nur noch die folgende Frage: Außer dem Gleichgewicht der strukturisomeren (Keto- und Enol-) Formen und dem der valenzisomeren (*enol*- und *aci*-) Formen wäre noch ein Gleichgewicht der stereoisomeren (*cis*- und *trans-enol*-) Formen zu berücksichtigen, das sich zwischen die beiden erstgenannten einschließen würde:



Die Existenz und Lage dieses mittleren Gleichgewichts läßt sich aber optisch deshalb nicht nachweisen, weil Stereoisomere bekanntlich äußerst ähnliche Absorptionsspektren besitzen. Daß die *enol*-Form nur durch Alkali total in die *aci*-Form übergeht, bedeutet natürlich, daß letztere zwar die negativste, zugleich aber auch die unbeständigste Atomgruppierung besitzt. Und daß von der freien *enol*-Form auch in den *enol*-reichsten (Hexan-) Lösungen nur ein sehr kleiner Teil durch Betätigung von Nebervalenzen zur *aci*-Form wird, hängt ebenfalls mit dieser Unbeständigkeit, außerdem aber zweifellos auch mit der Existenz der zwei stereoisomeren Enole zusammen. Denn da die *aci*-Form einen Sechsring darstellt, wird nur das *cis-enol* in die *aci*-Form übergehen können. Es wäre sogar möglich, obgleich nicht gerade wahrscheinlich, daß das *cis-enol* praktisch nur in der *aci*-Form bestehen könnte, und daß sich hierdurch die Acetessigester-Gleichgewichte auf die folgenden, weit einfacheren Verhältnisse reduzieren könnten:



Die letzte Komplikation, die das System durch Bildung von Gleichgewichten zwischen dissoziierten und undissoziierten Enol- und *aci*-Estern (namentlich natürlich in alkalischen Lösungen) erfährt, ist wegen der hier wieder bestätigten optischen Identität des undissoziierten Salzes mit dessen Ionen durch optische Methoden natürlich ebenfalls nicht zu ermitteln, aber gerade wegen dieser Ursache für die hier behandelte Frage auch belanglos.

Experimenteller Teil.

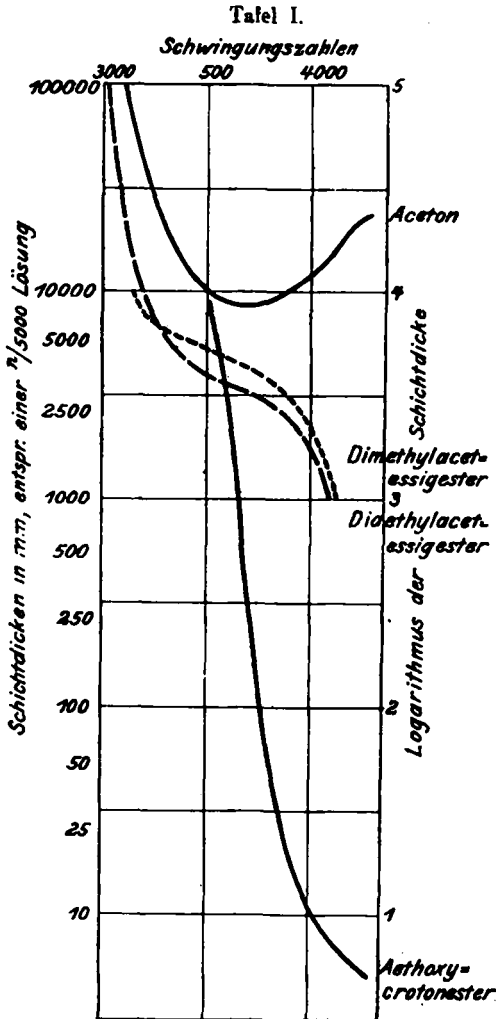
Alle Ester und Lösungsmittel wurden sorgfältigst gereinigt, erstere durch Vakuumdestillation im Bad von Woodschem Metall, wobei nur die zwischen einigen Zehntelgraden übergehenden Anteile verwendet wurden; Dimethyl-acetessigester außerdem durch Schütteln mit wäßrigem Kupferacetat und Diäthyl-acetessigester durch Schütteln mit Natron¹⁾. Käufliches Hexan, das stets absorbierende Kohlenwasserstoffe (Hexylen oder Benzol?) enthält, wurde so lange mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, bis es nach dem Trocknen erst über Pottasche und dann über Natrium in 300 mm Schichtdicke erst nach 4200 Schwingungszahlen absorbierte. Die über Natrium getrockneten Lösungsmittel (Hexan und Äther), sowie die über Bariumoxyd entwässerten Alkohole mußten in einem Kolonnenapparat mit Glaswollefüllung destilliert werden, da sie sonst von Spuren von Alkali oder Bariumoxyd nicht sicher befreit werden konnten. Photographiert wurde mit orthochromatischen Colorplatten von Westendorp-Wehner und Metol-Aduroil als Entwickler. Außer dem meist benutzten, möglich konstanten Eisenbogen wurde als gleichmäßigere Lichtquelle bisweilen auch das Nickel-Eisen-Funkenspektrum bei 4 Minuten Belichtungszeit oder das der Ederschen Legierung verwendet. Lösungen, die sich durch Verseifung verändern, wurden nach Herstellung der Photographie in den verschiedenen Schichtdicken stets nochmals in der anfänglichen Schichtdicke aufgenommen und die Resultate nur dann verwertet, wenn die Lösungen hierbei optisch konstant geblieben waren.

Messungen von stark absorbierenden Flüssigkeiten, z. B. von homologem Acetessigester in sehr kleinen Schichtdicken, sowie solche bei höherer Temperatur wurden mit den von K. Schaefer konstruierten Apparaten²⁾ ausgeführt; Dichten und Brechungsexponenten wurden stets bei +20° bestimmt, erstere in Pyknometern, die in Dewar-Gefäßen auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Der Temperaturfehler betrug höchstens einige Hundertstel Grad.

Dimethyl- und Diäthyl-acetessigester, die strukturell unveränderlichen Ketone, sind nach Tafel I sehr durchlässig; viel durchlässiger als nach Baly und Desch Äthyl-acetessigester in Alkohol, der von ihnen ohne Untersuchung der Dialkylester irrthümlich für ein reines Keton angesehen worden ist. Ferner sind die beiden Dialkyl-acetessigester einander sehr ähnlich. Danach wird die Absorption auch in dieser homologen Reihe mit steigendem Molegewicht nur

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte 40, 626 [1907].

²⁾ Ztschr. wissenschaftl. Photogr. 8, 222 [1910].



Den relativ sehr geringen optischen Einfluß selbst so verschiedener Lösungsmittel wie Wasser und Hexan auf die Absorption der strukturell unveränderlichen Ketoester und Enolester zeigt Tafel II; derselbe reduziert sich beim Aceton nach K. Schaefer bis zur fast völligen optischen Konstanz¹⁾.

Acetessigester als isomerisierbare Verbindung absorbiert dagegen nach Tafel III in allen Lösungsmitteln sehr verschieden, wird

sehr wenig verstärkt, woraus geschlossen werden darf, daß der homogene Keto-Acetessigester ganz ähnlich schwach, ja eher noch etwas schwächer absorbieren sollte. Der Verlauf der Kurven weist optisch auf die Verwandtschaft dieser Ester mit dem Aceton hin, dessen zum Vergleich mit angeführtes Band in den stärker absorbierenden Acetoncarbon säureestern geschwächt oder ganz verdeckt ist.

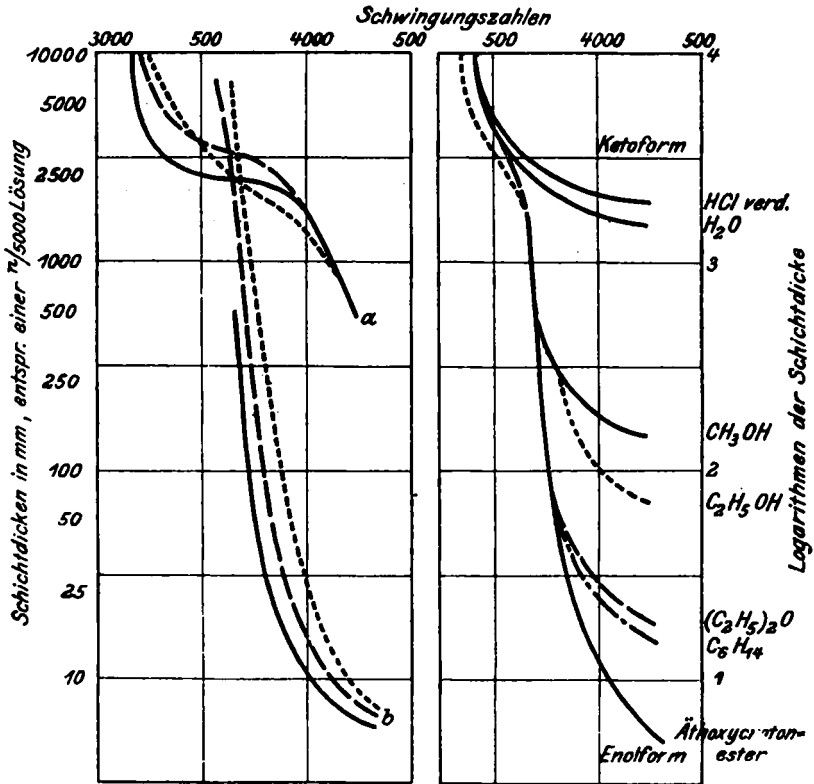
Äthoxy-crotonensäureester, die strukturell unveränderliche Enolform, absorbiert nach Tafel I zwar auch nur allgemein, aber außerordentlich viel stärker, als die reinen Ketoester, ein Unterschied, der in der üblichen logarithmischen Verkürzung des Kurvennetzes natürlich weit weniger zum Ausdruck kommt, als er tatsächlich ist.

¹⁾ Ztschr. wissenschaftl. Photograph. 8, 286 [1910].

also durch jedes Medium verschieden stark verändert. In verdünnter Salzsäure absorbiert er etwa so schwach, wie seine Dialkylderivate,

Tafel II.

Tafel III.



a) Dimethylacetessigester

b) Äthoxy-crotonester

— Hexan
 - - - Alkohol
 ····· Wasser

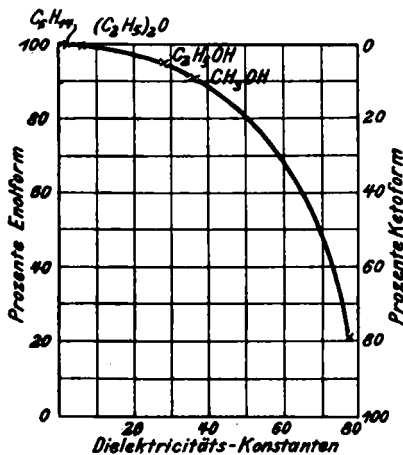
— Hexan
 - - - Na-Äthylat
 ····· Wasser

in Äther und vor allem in Hexan fast so stark wie Äthoxy-crotonester, in Wasser und Alkoholen zeigt er ein mittleres Verhalten. Daraus geht mit Sicherheit hervor: Acetessigester-Lösungen enthalten Gleichgewichte der Keto- und der Enol-Form; diese sind in Wasser weitgehend, in verdünnten Säuren praktisch fast vollständig zugunsten der Ketoform, dagegen in Hexan fast vollständig zugunsten der Enolform verschoben und nehmen in Alkoholen mittlere Lagen ein. Be-

merkwürdig ist der Einfluß von Säuren auf das Gleichgewicht. Daß die in rein wäßriger Lösung noch vorhandene Enolmenge schon durch kleine Mengen starker Säuren praktisch vollständig ketisiert wird, zeigt sich erstens daran, daß eine solche Lösung optisch mit denen der Dialkylester fast identisch ist, und zweitens dadurch, daß weiterer Säureüberschuß optisch nicht mehr wirksam ist. Da nun die Enolform des Acetessigesters bekanntlich eine sehr schwache, phenolartige Säure ist, verschwindet durch die H-Ionen der starken Säure gleichzeitig mit den Ionen der Enolform auch ihr mit letzterem im Gleichgewicht stehender undissoziierter Anteil. Hexanlösungen des Acetessigesters werden dagegen durch Salzsäureregas optisch kaum merklich verändert, obgleich in ihnen fast nur Enol vorhanden ist. Diese prinzipiell verschiedene Empfindlichkeit von Hexan- und Wasserlösungen gegen Chlorwasserstoff ist natürlich so zu erklären, daß nur H-Ionen, nicht aber undissoziierte Säuren Gifte für die Enolform sind.

Daß das Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigesters in indifferenten Lösungsmitteln mit Zunahme ihrer Dielektrizitätskonstanten zugunsten der schwach absorbierenden Ketoform, also mit deren Abnahme zugunsten der stark absorbierenden Enolform verschoben wird,

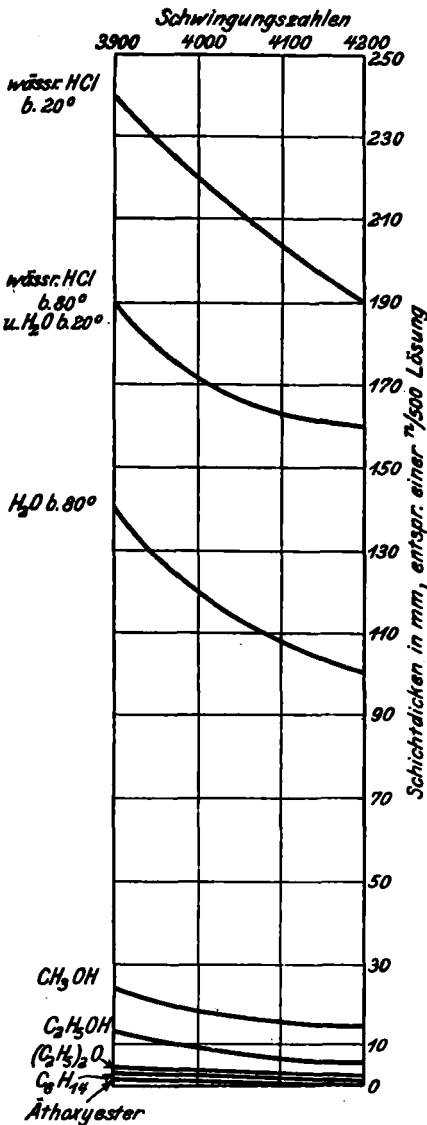
Tafel IV.



zeigt sich dadurch, daß die Durchlässigkeit der Esterlösungen in derselben Reihenfolge zunimmt, wie die Dielektrizitätskonstanten der Medien. Diese Zunahmen sind jedoch erwartungsgemäß einander nicht proportional, wie die graphische Darstellung von Tafel IV zeigt.

Wie groß die wirklichen Unterschiede der Absorption dieser Lösungen sind, wird durch die logarithmische Darstellung der Kurven

Tafel V.



Acetessigester-Lösungen.

säure für die Schnittpunkte jeder Wellenlängen-Ordinate fest, ermittelt dann die dazwischenliegenden Durchlässigkeiten der übrigen

natürlich nicht veranschaulicht, wohl aber durch Tafel V, auf der die Absorptionen der strukturell fixierten Keto- und Enolform, sowie die dazwischenliegenden Absorptionsintensitäten des Acetessigesters in den verschiedenen Medien für das äußerste Ultraviolett von 3900—4200 Schwingungszahlen in linearem Maßstab eingetragen sind. Die Keto-Enol-Gleichgewichte der Acetessigesterlösungen lassen sich danach auch annähernd quantitativ folgendermaßen berechnen, freilich unter Vernachlässigung der spezifischen Einflüsse der Lösungsmittel: Die Kurven bedeuten die Absorptionsgrenzen der Lösungen von bekannter Konzentration und Schichtdicke. Da durch jede solche Lösung eine konstante Lichtquelle bis auf einen sehr kleinen, aber für jede Wellenlänge konstanten (durch die Grenze der Platten-Empfindlichkeit fixierten) Betrag geschwächt wird, so kann man die Durchlässigkeiten dieser Lösungen für jede Wellenlänge zahlenmäßig mit einander vergleichen. Zunächst legt man die relativen Durchlässigkeiten der reinen Enolform am Äthoxy-crotonester und der reinen Ketoform an der Acetessigester-Lösung in Salz-

Lösungen aus Kurvenschnittpunkt, Konzentration und Schichtdicke und berechnet endlich aus den beiden Grenzdurchlässigkeiten nach der Mischungsregel den Gehalt an Keton und Enol für jede dazwischenliegende Lösung. Setzt man die geringste Durchlässigkeit, d. i. die der reinen Enolform, für verschiedene Wellenlängen jedesmal willkürlich = 1 und drückt die entsprechende Durchlässigkeit der Ketoform in denselben Einheiten aus, so erhält man die Prozentzahl p des Enols nach der Formel $p = 100 \cdot \frac{D_K - 1}{D_L - 1}$, in der D_K die relative Durchlässigkeit der reinen Ketoform und D_L die der betreffenden Lösung bedeutet.

Berechnet man hiernach z. B. die relativen Durchlässigkeiten für die Schwingungszahlen 4200, 4000 und 3900 auf die verdünntesten ($1/5000$ -Mol.) Lösungen, so erhält man für die einzelnen Lösungen annähernd gleiche Prozentgehalte. Diese Übereinstimmung bestätigt, daß die Fehler der Methode nicht beträchtlich sind.

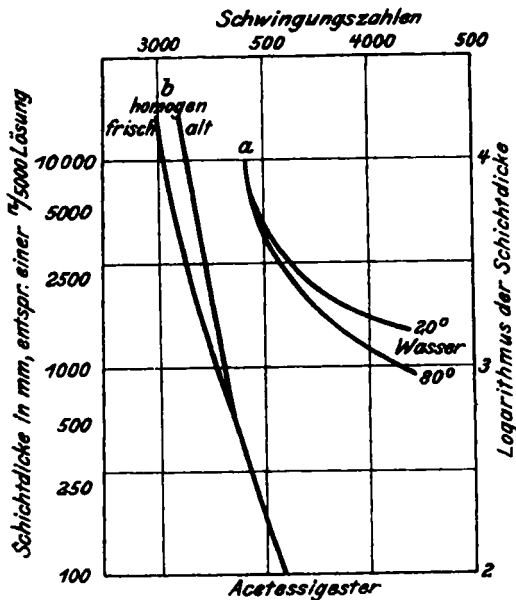
	Schwingungszahl 3900		Schwingungszahl 4000		Schwingungszahl 4200	
	Durchlässigkeit	Prozente Keton	Durchlässigkeit	Prozente Keton	Durchlässigkeit	Prozente Keton
Athoxy-crotonester (Enol)	1.0	0	1.0	0	1.0	0
Acetessigester in C_6H_{14}	1.6	0.5	1.9	0.5	2.15	0.5
$C_7H_{10}O$	1.8	0.7	2.2	0.7	3.16	0.7
C_8H_6O	6.2	4.6	7.3	3.7	10.8	2.3
CH_4O	11.4	9.2	14.2	7.8	23.2	6.7
H_2O	91	80	131	77	266	79
verd. HCl	114	100	170	100	334	100

Berechnet man hieraus umgekehrt die Prozente Enol in den betreffenden Acetessigester-Lösungen, so erhält man für

Acetessigester in	Prozente Enol				Prozente Keton Mittel
	bei 3900	bei 4000	bei 4200	Mittel	
C_6H_{14}	99.5	99.5	99.5	99.5	0.5
$C_7H_{10}O$	99.3	99.3	99.3	99.3	0.7
C_8H_6O	95.4	96.3	97.1	96.3	3.7
CH_4O	90.8	92.2	93.3	92.1	7.9
H_2O	20.0	23.0	20.9	21.0	79.0
verd. HCl	0	0	0	0	100.0

Danach besteht also Acetessigester in Wasser etwa zu $\frac{1}{3}$ aus Enol und zu $\frac{2}{3}$ aus Keton, aber schon in Methylalkohol reichlich zu $\frac{9}{10}$ aus Enol und zu weniger als $\frac{1}{10}$ aus Keton, und in sehr verdünnten Hexanlösungen nur noch zu etwa $\frac{1}{2}$ % aus Keton. Die Menge des letzteren ist sogar wahrscheinlich noch geringer. Denn da die Voraussetzung dieser Berechnungen, nämlich die optische Identität von Äthoxy-crotonester mit Oxy-crotonester (der Enolform) nicht absolut richtig sein kann, vielmehr der Äthoxyester doch etwas stärker absorbieren dürfte, so ist die geringe optische Differenz zwischen Acetessigester in Hexan und Äthoxy-crotonester vielleicht auch diesem spezifischen Unterschiede zuzuschreiben, also Acetessigester in Hexan nicht nur zu 99.5 %, sondern praktisch vollständig enolisiert.

Tafel VI.



Acetessigester homogen und in Wasser.

Den Einfluß der Temperatur auf das Lösungsgleichgewicht zeigt Tafel VI; danach wird bei steigender Temperatur erheblich mehr Enol erzeugt, und letzteres dadurch als das im Vergleich zum Keton labilere Isomere mit größerem Energiegehalt gekennzeichnet. Auch hier läßt sich die Menge des Enols nach obiger Rechnung annähernd ermitteln, obgleich die hierbei zu berücksichtigende spezifische optische Veränderung der reinen Ketoform sich

leider deshalb nicht ermitteln ließ, weil Dimethyl-acetessigester in wäßriger Lösung beim Erwärmen sehr rasch verseift wird und Diäthyl-acetessigester sich in Wasser nicht genügend löst.

Acetessigester in Wasser bei 80°.

Durchlässigkeit	bei 3900	bei 4000	bei 4200	im Mittel
(reines Enol = 1)	61	100	167	
Prozente Keton	53.0	54.0	49.8	52
" Enol	47.0	46.0	50.2	48

Da nun in Wasser von 20° nur 21 % Enol, bei 80° aber ca. 48 % vorhanden sind, so sind durch den Temperaturzuwachs von 60° etwa 27 %, also für je 1° 0.45 % Keton in Enol verwandelt worden. Dieselbe Wirkung der Temperatur zeigt sich auch in verdünnten Säuren. Während Acetessigester in verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar kein Enol enthält, sind bei 80° bereits etwa 20 % Enol vorhanden. Denn die Absorption von Acetessigester + 3HCl bei v_{50} ist bei 80° fast identisch mit der des Acetessigesters in reinem Wasser bei 20°. Hierbei war der Acetessigester bei raschem Arbeiten ganz unverändert geblieben, da die erkaltete Lösung genau die ursprüngliche Absorption zeigte.

Die Absorption des homogenen Acetessigesters ist ebenfalls auf Tafel VI dargestellt. Da er etwa 7.8-fach normal ist und sehr stark absorbiert, konnten nur sehr dünne Schichtdicken bis zu höchstens 0.02 mm photographiert und daher nur der oberste Teil der Kurve konstruiert werden. Homogener Acetessigester absorbiert also stärker als in irgend einem Lösungsmittel und kann schon danach unmöglich nur aus der Ketoform bestehen, sondern muß stark enolisiert sein, also weitgehend der alten Geutherschen Formel entsprechen. Vielleicht ist die starke Absorption des homogenen Esters auch ein Anzeichen dafür, daß er partiell assoziiert ist; denn die Berechnungen von Ramsay und Shields der Molgewichte aus der Oberflächenspannung¹⁾ zeigen mit Sicherheit nur, daß homogener Acetessigester nicht weitgehend assoziiert ist.

Endlich ist nach Tafel VI frisch destillierter Acetessigester mit alten Präparaten auch optisch nicht identisch, sondern absorbiert noch stärker, enthält also das Maximum an Enol. Das Altern des frisch destillierten Esters bedeutet also eine langsam verlaufende partielle Ketisierung bei gewöhnlicher Temperatur und bestätigt wieder, daß

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 12, 433 [1893].

die Enolform das bei höherer Temperatur begünstigtere Isomere darstellt. Den optischen Veränderungen des Acetessigesters durch Erhitzen und Wiedererkalten entsprechen übrigens die von I. Traube¹⁾ beobachteten und von mir bestätigten geringen Veränderungen der Dichte des erhitzten und wieder abgekühlten Esters, die der Entdecker dieser thermischen Nachwirkungen ebenfalls auf primäre Enolisierung und langsame Ketisierung bei gewöhnlicher Temperatur zurückgeführt hat.

Die Unhaltbarkeit der ausschließlich aus den refraktometrischen Bestimmungen gefolgerten Ansicht, daß Acetessigester im homogenen und gelösten Zustande die reine Ketoform sein solle, ist zwar nach obigem durch die Untersuchung der Absorptionsspektren bereits sicher erwiesen. Aber auch der anscheinende Widerspruch zwischen den aus den beiden optischen Methoden erhaltenen Resultaten hat sich beseitigen lassen durch eine erneute systematische Untersuchung der Molrefraktionen des Acetessigesters und seiner Derivate; danach hat sich ergeben, daß ein solcher Widerspruch überhaupt nicht besteht, sondern daß sich die Molrefraktionen unter gleichen Bedingungen auch gleichartig wie die Absorptionsspektren verändern, und daß die noch verbleibenden geringen Differenzen nur von der geringeren Genauigkeit der refraktometrischen Methode herrühren, während die Salzlösungen durch ihre nach Brühl noch größeren Werte ebenso wie durch ihre selektive Absorption eine später zu erklärende Sonderstellung einnehmen.

Begonnen werde mit den Molrefraktionen des homogenen Acetessigesters und seiner Derivate. Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen die neuen, von Dr. Chr. Hansen ausgeführten Bestimmungen mit den älteren von J. W. Brühl ausnahmslos vorzüglich überein. Erstere sind mit (H), letztere mit (B) bezeichnet.

Molrefraktionen.

Molekular-Refraktionen	rot	gelb	grün	violett	Mol- dis- persion
	C = 656	D = 589	F = 486	G = 410	
Acetessigester (B)	31.82	31.96	—	32.69	0.87
» (H)	31.80	31.98	32.36	32.67	0.87
Methyl-acetessigester (H)	36.18	36.35	36.77	37.12	0.94
Dimethyl-acetessigsäures Methyl (B)	36.39	36.56	—	37.29	0.90
Diäthyl-acetessigsäures Äthyl (B) .	49.51	49.73	—	50.73	1.22
» (H) .	49.55	49.78	50.49	50.78	1.23

¹⁾ Diese Berichte 29, 1715 [1896].

Aus den Werten der Dialkylacetessigester erhält man durch Subtraktion von n_{CH_2} nach Brühl die Refraktion der reinen Ketoform, und zwar aus Dimethyl- und Diäthylester völlig identische Werte:

Acetessigester ber.	M.-R. rot	M.-R. violett	M.-Dispers.
aus Methyl-acetessigester	31.81	32.68	0.87
» Dimethyl-acetessigester	32.03	32.81	0.78
» Diäthyl-acetessigester	32.03	32.81	0.78

Die berechneten Werte für die Enolform, den Oxy-crotonester, erhält man aus denen des Äthoxy-crotonesters durch Subtraktion von $2CH_2$. Wie nach Brühl zu erwarten, ist die so erhaltene Molrefraktion und die Moldispersion des ungesättigten Enols viel größer als die des Ketons¹⁾.

	M.-R. rot	M.-R. gelb	M.-R. grün	M.-R. violett	M.-Dispersion
Äthoxy-crotonester	43.32	43.68	44.44	45.22	1.90
in Hexan (H)	43.31	43.69	44.55	45.23	1.92
ber. Oxy-crotonester (Enolform)	34.17	34.48	35.68	35.81	1.68

Bemerkenswert sind nun die Veränderungen der Molrefraktion des Acetessigesters durch Lösungsmittel, die Brühl zwar auch zum Teil bereits beobachtet, aber ohne Erkenntnis ihres Zusammenhanges

¹⁾ Berechnet man aber die Werte der Enolform aus der Brühlschen Atomrefraktionen, so erhält man wieder andere, und zwar die folgenden Werte: $M.-R._C = 32.73$, $M.-R._D = 33.51$, $M.-R._G = 33.66$, $M.-Disp. = 0.94$. Ferner sei auch auf eine andere, vorläufig nicht erklärliehe Unstimmigkeit aufmerksam gemacht. Die für homogenen Acetessigester gefundenen Molrefraktionen ($M.-R._A = 31.81$; $M.-R._G = 32.68$), noch mehr aber die von Brühl additiv berechneten Werte ($M.-R._A = 31.53$; $M.-R._G = 32.31$) sind erheblich kleiner als die oben aus den Dialkylacetessigestern substraktiv berechneten ($M.-R._A = 32.03$; $M.-R._G = 32.81$). Diese Abweichungen können nicht auf einen Enolgehalt des homogenen Esters zurückgeführt werden, da ja der Enolgehalt noch größere Werte zukommen, aber auch nicht, wie Brühl glaubt, auf Versuchsfehlern beruhen, da die Zahlen hier nur um höchstens ± 0.05 Einheiten von einander abweichen und nie die nach Auwers gestattete Abweichung von ± 0.25 Einheiten erreichten. Die erwähnten Unstimmigkeiten hängen vielmehr sicher mit der namentlich von R. Rudolf (Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 7, 38—122) hervorgehobenen Inkonzanz der Refraktionsäquivalente im allgemeinen und mit ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Aggregatzustand zusammen, wonach es fast hoffnungslos erscheint, die Refraktionsäquivalente der Elemente zu berechnen.

mit der Natur der Medien als Versuchsfehler angesehen hat, zumal er leider den Äthoxy-crotonester als Repräsentanten der wahren Enolform überhaupt nicht untersucht, sondern die Salze als solche angesehen hat.

Tatsächlich verändern sich nach der folgenden Tabelle die Molrefraktionen des Acetessigesters in Lösungen im ganzen sichtbaren Spektralgebiet genau wie die Absorptionsspektren im unsichtbaren Spektralgebiet; beide nehmen mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten der Medien regelmäßig zu¹⁾ und nähern sich damit den Werten der am stärksten brechenden (und absorbierenden) Enolform, die im Äthoxy-crotonester fixiert ist. Dies kommt in folgender Tabelle zur Darstellung.

Molrefraktionen.

Acetessigester	M.-R. _C (rot)	M.-R. _D (gelb)	M.-R. _G (violett)	Mol-Dispersion	
in H ₂ O	{ B	31.66	31.82	32.45	0.79
	{ B	31.61	31.76	32.38	0.77
in CH ₃ .OH	{ B	31.87	32.05	32.76	0.89
	{ B	31.83	31.98	32.69	0.86
in CHCl ₃	B	31.89	32.05	32.77	0.88
		31.93	32.11	32.83	
in C ₆ H ₁₄	H	32.82	33.14	34.19	1.37
Enolform nach oben ber. .		34.17	34.48	35.81	1.68

Auffallend ist nur eins: daß die gefundenen Molrefraktionen selbst der fast nur aus Enol bestehenden Hexanlösungen weit kleiner sind als die additiv für Enol aus Äthoxy-crotonester berechneten Werte. Dies hängt jedoch wenigstens zum Teil mit einem bisher nicht zu vermeidenden Fehler der refraktometrischen Methode zusammen: die Molrefraktionen in Lösung mußten nach der Biot-Aragoschen-Mischungsregel berechnet werden; denn die korrigierten Formeln, durch welche die nachgewiesene Veränderlichkeit der Molrefraktion mit der Konzentration und mit dem Lösungsmittel mehr oder minder vollständig eliminiert werden soll²⁾, lassen sich hier deshalb nicht anwenden, weil in all diesen

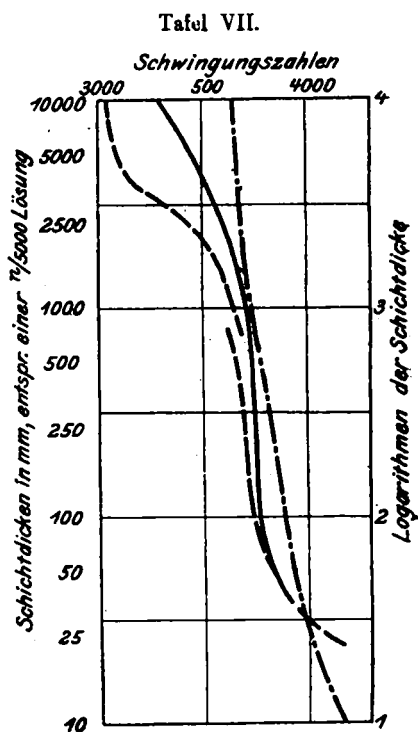
¹⁾ Nur die von Brühl bestimmten Werte in Äthylalkohol fügen sich insofern nicht ein, als sie in der letzten Dezimale um einige Einheiten kleiner sind, als die in Methylalkohol, während sie entsprechend der kleineren Dielektrizitätskonstante des Äthylalkohols etwas größer sein sollten. Da aber die Differenzen zwischen den Zahlen und den Dielektrizitätskonstanten nur gering sind, handelt es sich hier zweifellos um sehr kleine Versuchsfehler, oder um sehr geringe spezifische Wirkungen des Lösungsmittels.

²⁾ Vgl. Rudorff, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 7, S. 92 [1910].

Formeln die Dichte und der Brechungsindex der reinen Enolform nicht eingesetzt werden können; denn diese Werte sind natürlich ebenso unbekannt wie die freie Enolform. So kann man, zumal wegen der großen Veränderlichkeit der Dichte des Acetessigesters in Hexan mit der Konzentration nicht absolut richtige, sondern nur relativ vergleichbare Werte erhalten.

Wie sich die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters mit der Natur der Lösungsmittel verschieben, so werden sie sich auch entsprechend dem Massenwirkungsgesetz innerhalb ein und desselben Mediums je nach der Konzentration verändern können. In der Tat hat sich auch diese Veränderung optisch nachweisen lassen, und zwar sowohl durch die Absorptions-, als auch durch die Refraktionsmethode. Am deutlichsten in den Lösungen Acetessigester-Hexan; wozu nur zu bemerken ist, daß sich die beiden Flüssigkeiten nicht unbegrenzt mischen, daß also eigentlich Lösungen des Esters in Hexan und solche von Hexan in dem Ester zu unterscheiden sind.

Die Veränderlichkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts mit der Konzentration gibt sich nach der Absorptionsmethode durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz zu erkennen; praktisch also dadurch, daß Lösungen von verschiedener Konzentration beiegleichwertigen Schichtdichten verschieden stark absorbieren, und graphisch dadurch, daß die Absorptionskurven derartig verschiedener Lösungen nicht identisch sind. Tafel VII zeigt nun, daß verdünntere Hexanlösungen des Esters ($v = 50$) in größerer Schichtdicke erheblich stärker absorbieren, als konzentriertere Lösungen ($v = 1.3$) in entsprechend kleineren Schichten. Das bedeutet unzweifelhaft, da das Enol weit stärker absorbiert als das Keton, daß mit Zunahme der Hexanmenge auch die Menge



Acetessigester in Hexa $v = 1.3$ $v = 50 - 600$

Äthoxy-crotonester in Hexan -----

des Enols zunimmt. Und wieder in vollständiger Übereinstimmung mit diesem Ergebnis wächst auch die Molrefraktion und -dispersion des Esters in Hexanlösung mit wachsender Verdünnung, zeigt also gleichfalls die Zunahme der stärker brechenden Enolformel an:

Acetessigester + Hexan.

Prozente Ester	M.-R. rot	M.-R. gelb	M.-R. grün	M.-R. violett	Mol-Dispersion
93.0	31.86	32.03	32.36	32.74	0.88
15.0	32.49	32.70	33.23	33.70	1.21
13.80	32.52	32.82	33.31	33.78	1.26
9.12	32.61	32.88	33.49	33.82	1.21
6.49	32.63	32.96	33.53	(33.99)	(1.37)
5.22	32.69	32.98	33.68	33.94	1.25
4.68	32.82	33.14	33.83	34.19	1.37

In anderen Medien ist der Einfluß der Verdünnung auf die Gleichgewichtslage weit geringer, aber doch stets, so z. B. in Alkohol-lösungen (vergl. Methyl-acetessigester, Taf. X) noch deutlich nachweisbar. Sehr geringe Verschiebungen des Gleichgewichts, d. i. sehr geringe Abweichungen von Beers Gesetz, gaben sich bei der Photographie der Absorptionsspektren immer noch dadurch zu erkennen, daß die Absorptionsgrenzen der Lösungen von verschiedener Konzentration (z. B. v_{50} , v_{500} , v_{5000}), aber von Schichtdicken mit gleicher Zahl absorbierender Moleküle, nicht zusammenfallen, sondern einen gewissen Abstand von einander behalten. So ist auch in Äthylalkohol-Lösungen von Acetessigester eine Zunahme der stärker absorbierenden Enolformel mit zunehmender Verdünnung dadurch nachgewiesen worden, daß eine Lösung von v_{500} um etwa 50 Schwingungszahlen stärker absorbiert als eine Lösung von v_{50} . Derartige, meist noch geringere Abweichungen sind überhaupt bei verschiedenen Absorptionsspektren beobachtet, aber bei deren graphischer Darstellung durch Ausgleichung der Kurven korrigiert worden, um die Übersichtlichkeit nicht zu stören.

Der zeitlich verschiedene Verlauf der Eisenchlorid-Reaktion in verschiedenen Medien ist nach den Resultaten der optischen Untersuchung nunmehr mit Sicherheit zu deuten.

Daß die Geschwindigkeit der Eisenchlorid-Reaktion bei sehr tiefen Temperaturen in verschiedenen Alkoholen mit Zunahme ihrer Dielektrizitätskonstante zunimmt, hat bereits H. Stobbe¹⁾ festgestellt und daraus die Existenz von Keto-Enol-Gleichgewichten — im Gegensatz zu Brühl — gefolgert. Eigentümlicherweise ist aber bisher von

¹⁾ Ann. d. Chem. 352, 132.

allen Beobachtern dieser so häufig angestellten Reaktion nicht beachtet worden, daß sie unter gewissen Bedingungen sogar bei gewöhnlicher Temperatur, noch deutlicher bei 0° mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Versetzt man nämlich eine wäßrige Lösung von Acetessigester oder Methyl-acetessigester mit etwas Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und schüttelt sofort kräftig, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst nur sehr schwach und erreicht das Maximum der bekannten kirschroten Farbe nach fast einer, bei 0° erst nach ca. zwei Minuten, was also anzeigt, daß in dem durch das hydrolysierte Eisenchlorid sofort sauer werdenden Wasser nur sehr geringe Mengen des direkt salzbildenden Enols vorhanden sind. Ebenso langsam geht auch die Farbe nach Zusatz von Salzsäure wieder zurück.

In alkoholischer und ätherischer Lösung tritt das Farbmaximum allerdings bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend momentan auf, was aber deshalb nicht zu verwundern ist, weil in Alkohol bereits über 90 % und in Äther noch mehr Ester enolisiert ist.

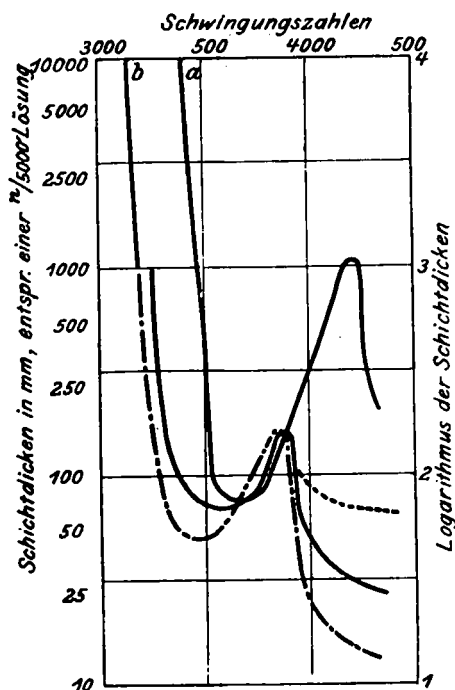
Diese Reaktionen eignen sich übrigens durch die Einfachheit ihrer Versuchsbedingungen zu Vorlesungsversuchen, um Zeitphänomene und speziell die Verschiebung von Gleichgewichten durch Lösungsmittel zu veranschaulichen. Als Parallelversuch ist alsdann zu zeigen, daß erwartungsgemäß die nicht isomerisierbaren Phenole unter allen Bedingungen momentan mit Eisenchlorid reagieren. Allerdings ist hinzuzufügen, daß sich durch Zusatz des Ferrichlorids und durch die bei der Bildung des Ferri-Acetessigesters freiwerdende Salzsäure die Zusammensetzung der Lösung verändert und hierdurch bereits vor der Bildung des Eisensalzes die Lage des Ester-Gleichgewichts verändert werden wird. Somit kann durch die Farbenreaktion allein nicht wie durch die optischen Methoden das Vorhandensein und die Veränderung dieser Gleichgewichte nachgewiesen, sondern nur bestätigt und vor allem anschaulich gemacht werden¹⁾.

Die von Baly und Desch (l. c.) an Lösungen von Acetessigester in wäßrigem Natron beobachtete, stark selektive und mit der Menge des Alkalis an Intensität zunehmende, charakteristische Absorption zeigt sich auf Tafel VIII genau so in Natriumäthylat-Lösung, ja sogar auch in der allerdings sehr zersetzlichen Lösung von Kaliumäthylat

¹⁾ Die Beobachtungen von W. Wislicenus über den Wechsel der Intensität der Eisenchlorid-Reaktion des Formyl-phenyl-essigesters mit der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration, sowie die Deutung dieser Phänomene (z. B. Ann. d. Chem. 312, 36 u. a. O.) stehen in völliger Übereinstimmung mit den hier optisch am Acetessigester nachgewiesenen Veränderungen des Keto-Enol-Gleichgewichtes durch Lösungsmittel und Konzentration.

in absolutem Ather. Die »Isorrhopesis« nimmt bei v_{5000} durch Zusatz von Natriumäthylat zu, um optisch ihr Maximum praktisch bei 8 Molekülen (vielleicht schon etwas vorher) zu erreichen.

Tafel VIII.



a) Äthoxy-crotonester in Alkohol.

b) Acetessigester in NaOC_2H_5 .

--- $v = 50 + 1.1 \text{ NaOC}_2\text{H}_5$.

— $v = 5000 + 1.2$ und $8 \text{ NaOC}_2\text{H}_5$.

hervorgerufen werden soll, da doch nach gut begründeter Auffassung gerade hierdurch Sauerstoffsalze gebildet werden, also der Enoltypus fixiert wird, während nach Baly und Desch in den Salzen ein Schwingungszustand zwischen Keto- und Enolform vorhanden sein soll. Die eingehende optische Untersuchung dieser Phänomene hat nun zunächst ergeben, daß die Absorption der Alkalilösung bei konstantem Alkaligehalt von der Verdünnung abhängig ist. Dies ist in Tafel VIII bereits dadurch angezeigt, daß die Absorptionskurven gleichmolekularer Schichtdicken von den Konzentrationen v_{50} , v_{500} und v_{5000} nicht zusammenfallen, sondern in dem Sinne von einander abweichen, daß die Lösungen um so schwächer absorbieren, je verdünnter sie sind. Noch deutlicher zeigt sich das dadurch, daß das Maximum der Absorption bei v_{5000} erst durch etwa 8 Moleküle Natriumäthylat, aber bei v_{50}

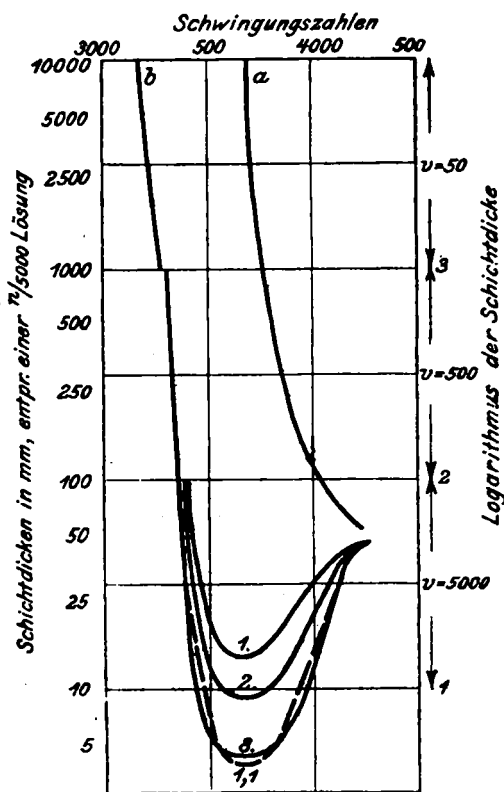
Gegen die auf diesem Phänomen begründete Auffassung der »Isorrhopesis« von Baly und Desch lassen sich jedoch schon von vornherein schwere Bedenken geltend machen, namentlich, wenn man ihre sehr allgemein gehaltenen physikalischen Vorstellungen bestimmter und mehr chemisch zu präzisieren versucht. Erstens sind nach vorliegender Untersuchung schon die Lösungen des Acetessigesters in indifferenten Medien Keto-Enol-Gleichgewichte; sie sollten danach ähnlich selektiv absorbieren, wie die Alkalilösungen, was aber niemals beobachtet worden ist. Zweitens ist es chemisch nicht zu erklären, daß die Isorrhopesis gerade durch Salzbildung beziehungsweise durch Alkalimetalle

schon durch 1.1 Molekül erreicht wird (siehe Strichkurve von Fig. VIII). Diese Erscheinungen, die mit der Isorrhopsis-Theorie von Baly und Desch meines Erachtens unvereinbar sind, weisen vielmehr sicher darauf hin, daß dieses optische Phänomen mit dem Grade der Salzbildung, also mit der Hydrolyse bzw. Alkoholylse der optisch durch das Maximum der Absorption festgelegten Salzbildung zusammenhängt. Hydrolyse und Alkoholylse müssen bei der schwach sauren Natur des Acetessigesters mit zunehmender Verdünnung zunehmen und können bei den großen, für die Bestimmung der Absorptionsgrenzen zweckmäßigen bzw. erforderlichen Verdünnungen erst durch einen sehr großen

Überschuß von Alkali völlig zurückgedrängt werden. Danach ist also das Absorptionsspektrum von der Hydrolyse abhängig, obgleich dies nach Baly und Desch nicht der Fall sein soll (l. c., S. 495 und 500). Ferner wurde auch die Abhängigkeit des Spektrums von der Hydrolyse dadurch nachgewiesen, daß Methyl- und namentlich Äthyl-acetessigester, die noch schwächer als Acetessigester sind, erst durch einen noch größeren Überschuß von Alkali das

Absorptionsmaximum der Salzkurven ergeben (siehe Tafel XI), und endlich auch dadurch, daß ähnlich schwache, aber nicht isomerisierbare Säuren, die also zufolge ihrer Konstitution gar keine Isorrhopsis zeigen können, sich in alkalischer Lösung prinzipiell gleich verhalten.

Tafel IX.



o-Kresol.

- a) In Alkohol
 b) In Natriumäthylat
 + 1.1 NaO C₂H₅; $\nu = 50$ u. $\nu = 500$.
 " " " " $\nu = 500$.
 8 NaO C₂H₅.

So wird *o*-Kresol, obgleich dessen Affinitätskonstante ($K = 0.42 > 10^{-7}$) viel größer als die des Acetessigesters ($K = 2 \times 10^{-11}$) ist¹⁾, doch nach Tafel IX mit zunehmender Alkalimenge ganz ähnlich wie Acetessigester bis zu einem der totalen Salzbildung entsprechenden Maximum optisch verändert.

Für die Konstitution der Salze des Acetessigesters ergibt sich aus diesen Versuchen zunächst Folgendes:

Da diese Lösungen nach Beseitigung des hydrolytischen Gleichgewichtes, also durch einen entsprechenden Alkaliüberschuß weder durch Lösungsmittel (Wasser, Alkohol), noch durch weiteren, auch noch so starken Alkaliüberschuß optisch verändert werden, so enthält die Alkalilösung kein Gleichgewicht zweier Salze, sondern ein einheitliches Salz. Dies ist deshalb zu betonen, weil danach die auf den bekannten Alkylierungen basierten Ansichten von S. F. Acree²⁾, wonach in Alkalilösungen des Acetessigesters und verwandter Pseudosäuren Gleichgewichte von Sauerstoff- und Kohlenstoffsalzen vorhanden sein sollen, sicher für den Acetessigester insofern unrichtig sind, als nachweisbare Mengen des Kohlenstoffsalzes (Ketonsalzes) nicht vorhanden sind. Dies stimmt mit von A. Michael kürzlich entwickelten Anschauungen³⁾ überein.

Die Salze aus Acetessigester sind also einheitliche Salze, aber nicht einfache Enolsalze, sondern wegen ihrer großen optischen und auch refraktometrischen Verschiedenheit vom Äthoxy- und Oxy-crotonester konstitutiv veränderte Enolsalze. Ihre Auffassung als Salze des *aci*-Acetessigesters und deren Nebenvalenz-Formel ist im allgemeinen Teil begründet (S. 3052 ff) worden.

Daß im Acetessigester außer dem Keto-Enol-Gleichgewicht untergeordnet noch ein Gleichgewicht zwischen *enol*- und *aci*-Form besteht, wird durch das optische Verhalten der fast völlig (bis zu 99.5 %) enolisierten Hexanlösungen wahrscheinlich gemacht. Wie Tafel V zeigt, absorbieren letztere in derselben Spektralregion, in der das Maximum des selektiven Bandes der *aci*-Salze auftritt, noch stärker, als Äthoxy-crotonester, jedoch erst bei viel größeren Konzentrationen. Da nun zufolge einer mit Hrn. K. Voigt zu publizierenden Arbeit sich das selektiv absorbierende *aci*-Dinitroäthan in geringer Konzentration optisch ganz ähnlich zu erkennen gibt, weist die oben erwähnte optische Anomalie auf das Vorhandensein von etwas selektiv absorbierendem *aci*-Acetessigester in Hexanlösung hin.

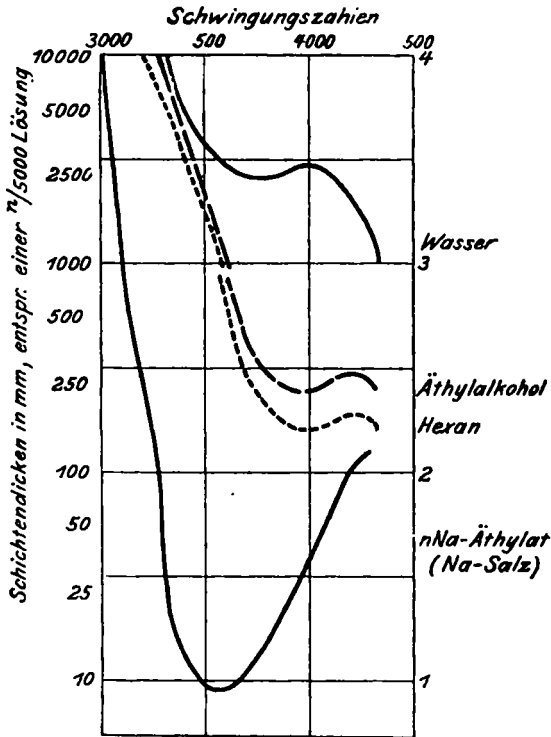
¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte **33**, 1146 [1900].

²⁾ Diese Berichte **41**, 3210 [1908].

³⁾ Amer. Chem. Journ. **43**, 322 [1910].

Methyl-acetessigester wird durch Lösungsmittel und Salzbildung nach Tafel X ähnlich verändert, obgleich natürlich die Gleichgewichte des Esters in Lösungsmitteln zufolge der etwas anderen Kurven eine andere Lage haben, als beim Acetessigester. Da Methyl-acetessigester nach H. Goldschmidt (l. c.) noch viel schwächer ist als Acetessigester, wird das Absorptionsmaximum der vollendeten Salzbildung bei jenem erst durch noch größeren Alkaliüberschuß erreicht.

Tafel X.

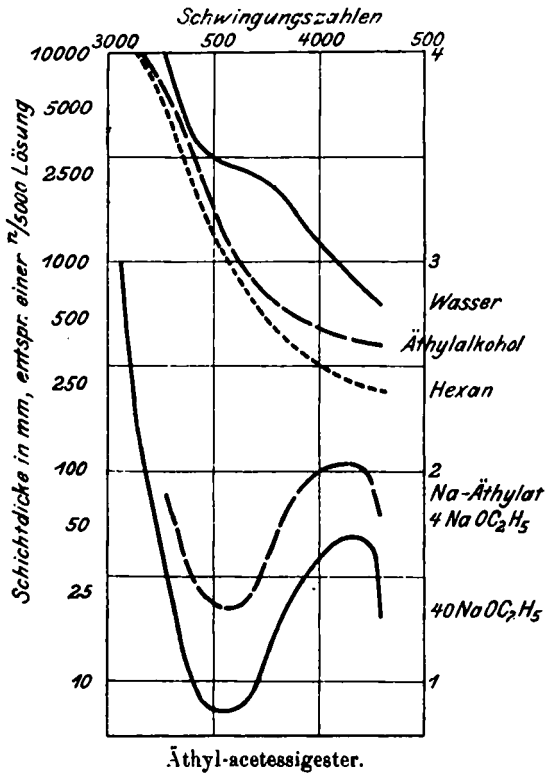


Methyl-acetessigester.

Hervorzuheben ist auch, daß hier die Ungültigkeit von Beers Gesetz bereits in Alkohollösung durch das Nichtzusammentreffen der beiden Kurven für v_{300} - und v_{500} -Normalösungen sehr deutlich zum Ausdruck kommt, daß also Äthyl-acetessigester auch in Alkohol als ein Keto-Enol-Gleichgewicht und nicht, wie Baly und Desch annehmen, als reines Keton vorhanden ist. Merkwürdig ist endlich, daß das im Acetessigester aus unbekanntem Gründen fast verdeckte Acetonband beim Methyl-acetessigester in allen Lösungen wieder deutlich auftritt.

Äthyl-acetessigester verhält sich nach Tafel XI analog, wird aber als die schwächste Säure erst durch noch größeren Alkaliüberschuß vollständig in die Salzform verwandelt und zeigt nur noch schwache Andeutungen des Acetonbandes.

Tafel XI.



Monochlor-acetessigester, der nicht ganz rein erhalten werden konnte¹⁾, scheint dagegen zufolge seiner viel stärkeren Absorption erheblich mehr Enol, und außerdem sogar zufolge seiner deutlich selektiven Absorption bereits in indifferenten Medien merkliche Mengen

¹⁾ Auch der wiederholt im Vakuum destillierte und durch das aus Ätherlösung gefällte Ammoniumsalz gereinigte Monochlor-acetessigester färbt sich beim Erwärmen und im Lichte gelb, um beim Erkalten und im Dunkeln langsam wieder farblos zu werden; da diese Veränderungen aber an verschiedenen Präparaten verschieden intensiv und verschieden schnell eintreten, dürften sie wohl durch eine Verunreinigung (vielleicht eines Diacetylderivates) hervorgerufen werden, die sich nicht entfernen ließ.

der *aci*-Form zu enthalten. Seine alkalischen Lösungen zersetzten sich so rasch, daß sie optisch nicht untersucht werden konnten.

Zum Schluß seien die Bedeutung und die Leistungsfähigkeit der beiden optischen Methoden für Konstitutionsbestimmung, sowie deren gegenseitigen Beziehungen noch kurz charakterisiert.

Durch die ältere refraktometrische Methode sind zwar von J. W. Brühl die Grundlagen für die Konstitutionsbestimmung gesättigter und auch ungesättigter organischer Verbindungen geschaffen worden. Ihre Resultate werden aber bei tautomeren oder isomerisierbaren Stoffen, z. T. aus den oben angedeuteten und von G. Rudolf ausführlich entwickelten Gründen¹⁾ mehr oder minder unsicher, wie sich gerade durch diese Arbeit für den Acetessigester gezeigt hat. Bei noch komplizierteren, namentlich stickstoffhaltigen Verbindungen hat sie bisweilen völlig versagt. Demgegenüber ist ihr in vielen Fällen, namentlich für die Lösung von Tautomerieproblemen die zweite, neuere Methode der Konstitutionsbestimmung durch Lichtabsorption entschieden überlegen. Wie hier am Acetessigester und nach früheren Publikationen, z. B. über Oxy- und Amino-Azokörper und ihre Salze, nachgewiesen worden ist, geben sich gewisse konstitutive Veränderungen (Anlagerungen und Umlagerungen) durch Veränderung der Spektren namentlich im Ultraviolett einfacher, übersichtlicher und exakter zu erkennen, als durch die experimentell und rechnerisch mühevollere refraktometrische Methode, deren Resultate zudem nur für bestimmte, willkürlich herausgegriffene Wellenlängen gültig, also diskontinuierlich sind und selbst als Moldispersionen auf das sichtbare Spektralgebiet beschränkt bleiben²⁾. Namentlich das Vorhandensein und die Lage von Lösungsgleichgewichten läßt sich durch die Absorptionsmethode weit einfacher und sicherer als auf irgend einem anderen Wege nachweisen, und zwar durch Ungültigkeit des Beer'schen Gesetzes. Derartige Isomeriegleichgewichte organischer Verbindungen geben sich also optisch dadurch zu erkennen, daß gleichmolekulare Schichtdicken von verschiedener Konzentration verschieden absorbieren, also nicht identische Kurven, sondern solche von verschiedener Lage ergeben. Daß analoge Erscheinungen auch bei Elektrolyten analog, also nicht durch Veränderung des Dissoziationsgrades, zu erklären sind, wird auch hier durch die bereits in zahl-

¹⁾ Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 7, S. 38—122 [1910].

²⁾ Es ist daher auch nicht mehr angängig, unter »Konstitutionsbestimmungen« auf spektrochemischem oder optischem Wege ausschließlich Untersuchungen über Molrefraktionen zu verstehen, was Auwers noch kürzlich in zwei derartig betitelten Arbeiten (diese Berichte 48, 806 und 827) getan hat.

reichen anderen Fällen nachgewiesene optische Identität der Ionen mit dem undissoziierten Stoff erwiesen.

Refraktion und Absorption hängen auch, wenigstens bei organischen Verbindungen, innig mit einander zusammen. Eine Verstärkung (Exaltation) der Molrefraktion entspricht einer Verstärkung der Absorption, und namentlich einem Auftreten selektiver Absorption oder deren Verschiebung nach dem Gebiete längerer Wellen — was nicht nur für den Acetessigester und seine Verwandten, sondern auch für Nitrophenole, Oxybenzaldehyde, Oxyazobenzol u. a. gilt¹⁾. Derartig ausgesprochene optische Änderungen durch Lösungsmittel und Salzbildung sind also auf chemische Veränderungen zurückzuführen und zwar teils auf wirkliche strukturisomere Umlagerungen durch Hauptvalenzen, teils aber auch auf konstitutive Veränderungen durch Nebervalenzen.

Die vorliegende Arbeit ist von meinen Privatassistenten Dr. E. Hartmann und Dr. Chr. Hansen ausgeführt worden. Letzterem bin ich durch seine selbständige Mitwirkung auch bei der Entwicklung der leitenden Gesichtspunkte zu besonderem Danke verpflichtet.

479. K. Auwers und G. Peters:

Zur Kenntnis mehrfach ungesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe mit semicyclischen Doppelbindungen.

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

In ihrer kürzlich erschienenen²⁾ ausführlichen Untersuchung über das spektrochemische Verhalten von Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen wiesen Auwers und Eisenlohr darauf hin, daß gerade auf dem besonders interessanten Gebiete der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe die optischen Verhältnisse noch wenig geklärt seien und daher hier weitere Arbeit erforderlich sei. In erster Linie galt es, mit möglicher Sicherheit »Normalwerte« für die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion solcher cyclischer Diene zu ermitteln, die ein ungestörtes konjugiertes System enthalten, und weiter, den Einfluß der verschiedenen Arten von Störungen festzustellen. Auch war dabei zu prüfen, ob und welche optische Unterschiede auftreten, wenn sich das eine Mal beide Doppel-

¹⁾ Hantzsch und Meisenburg, diese Berichte **43**, 95 [1910].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **82**, 65 [1910].