

155. Ludwig Knorr: Studien über Tautomerie¹⁾.
IV. Mitteilung²⁾: L. Knorr, O. Rothe und H. Averbek:
Desmotropie beim Acetessigester.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 22. April 1911.)

Die Frage nach der Konstitution des Acetessigesters ist seit der Entdeckung dieser interessanten Substanz durch A. Geuther³⁾ ununterbrochen bis in die jüngste Zeit hinein Gegenstand einer lebhaften Diskussion gewesen.

Die Lösung dieses wichtigsten Problems der Keto-Enol-Tautomerie gelang uns auf der Grundlage der Erfahrungen, welche bei dem Studium der desmotropischeren Diacetbernsteinsäureester (*Bis-Acetessigester*) gewonnen worden sind.

Das Studium dieses Desmotropiefalles führte Knorr⁴⁾ zu der Auffassung, daß »die flüssigen und gelösten tautomeren Substanzen im allgemeinen als allelotrope Gemische der Desmotropischeren« anzusehen sind.

Wenn diese Annahme richtig ist, muß auch der Acetessigester⁵⁾ ein Gemenge der Keto- und Enolform im Gleichgewichte⁶⁾ sein, ebenso wie der geschmolzene *Bis-Acetessigester*, für den Knorr ein

¹⁾ Ich hatte die Absicht, den Inhalt dieser Mitteilung im Zusammenhang mit anderen Ergebnissen meiner Tautomeriestudien im Rahmen einer umfassenden Abhandlung in den *Annalen der Chemie* zu veröffentlichen. Durch die soeben erschienene Arbeit von Kurt H. Meyer (*A.* **380**, 212) bin ich genötigt, die bei der Untersuchung des Acetessigesters gewonnenen Ergebnisse sofort mitzuteilen, obschon sie noch nicht nach allen Richtungen zum Abschluß gekommen sind.

Knorr.

²⁾ Frühere Mitteilungen siehe *A.* **279**, 188 [1896]; **303**, 133 [1898]; **306**, 332 [1899]. *B.* **30**, 2387 [1897]; **37**, 3488 [1904]; **89**, 2255 [1906].

³⁾ A. Geuther, *Göttlinger Anzeigen* [1863]; *J.* **1863**, 323, **1865**, 302; *Jenaer Ztschr. f. Med. und Naturw.* **2**, 387.

⁴⁾ Knorr, *A.* **306**, 344 [1899]; *B.* **80**, 2287 [1897].

⁵⁾ Knorr, *B.* **30**, 2287 [1897]; **37**, 3488 [1904].

⁶⁾ Diese Auffassung ist wohl von den meisten Chemikern angenommen worden, nur Brühl, der hartnäckigste Verteidiger der Ketoformel des Acetessigesters, ist ihr auf Grund seiner sorgfältigen optischen Untersuchungen sehr bestimmt entgegengetreten. Er schreibt z. B. in der *Ph. Ch.* **51**, 522: »Wir sehen also die Lösungsmittel Wasser, Methylalkohol und Chloroform . . . auf das optische Verhalten des in diesen Medien gelösten Acetessigesters . . . so gut wie gar keinen Einfluß ausüben. Kann man es da noch für möglich halten, daß, nach der Doktrin des Hrn. Knorr, der Acetessigester im flüssigen, unvermischten Zustande aus einem im Gleichgewichte befindlichen Gemenge beider tautomeren Formen besteht?« Und S. 518: »Wir

Gleichgewicht nachgewiesen hat, in dem die beiden stereoisomeren Di-Ketoformen zu je 33 % die beiden *cis-trans*-isomeren Keto-Enol-Formen zu je 17 % vertreten sind. Es tritt somit im allelotropen Gemisch die Enol-Gruppierung mit 17 % gegen die Keto-Gruppierung mit 83 % stark zurück, und die von Knorr aus den Salzen isolierte Di-Enol-Form (α -Ester, Schmp. 45°) kann in der Schmelze überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Dies führt zu dem Analogieschluß, daß auch das Acetessigester-Gleichgewicht sehr günstig für die Ketoform liegen dürfte, eine Folgerung, die sich, wie wir zeigen werden, in der Tat als richtig erwiesen hat.

Die isomeren Diacetbernsteinsäureester sind im festen Zustande beständige Substanzen, und auch im Schmelzfluß und in einigen Lösungen verlaufen ihre wechselseitigen Umwandlungen so langsam, daß eine Trennung der Isomeren leicht ausgeführt werden konnte. Die von uns daraus gezogene Schlußfolgerung, daß auch die Umlagerungsgeschwindigkeiten der beiden desmotropisomeren Acetessigester nicht allzu groß sein könnten, und daß deshalb eine Trennung beider Formen bei tiefen Temperaturen möglich sein müsse, ist durch den Versuch bestätigt worden.

Es hat sich gezeigt, daß schon bei der Temperatur der Äther-Kohlensäure-Mischung (—78°) die wechselseitigen Umwandlungen der beiden Acetessigester praktisch so gut wie zum Stillstand kommen, und daß die Isolierung der beiden Isomeren dementsprechend bei dieser Temperatur nach den bekannten Methoden, welche zur Trennung von Desmotropisomeren dienen, ohne allzu große Schwierigkeit bewerkstelligt werden kann.

1. Keto-Ester.

Acetyl-essigester.

Der Keto-Acetessigester¹⁾ erwies sich bei der Temperatur der Äther-Kohlensäure-Mischung als *schwer löslich* in den meisten orga-

halten nach alledem den Schluß: daß die primären Acetessigester . . . obwohl flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur reine, einheitliche Ketoformen darstellen, und keine experimentell nachweisbaren Mengen der tautomeren Enolform enthalten, für strenge bewiesen. Solange in den exakten Wissenschaften Tatsachen, Maß und Zahl mehr Vertrauen genießen als auf Analogieschlüsse gegründete Verallgemeinerungen, solange wird der Glaubenssatz: daß alle flüssigen tautomerisierbaren Gebilde unter allen Umständen im Gleichgewichtszustande befindliche Gemenge sein müßten, für nichts weiter zu gelten haben, als eben für ein Dogma.«

¹⁾ Im Folgenden meist der Kürze halber als β -Ester bezeichnet.

nischen Lösungsmitteln¹⁾ und kann deshalb aus seinen Lösungen in

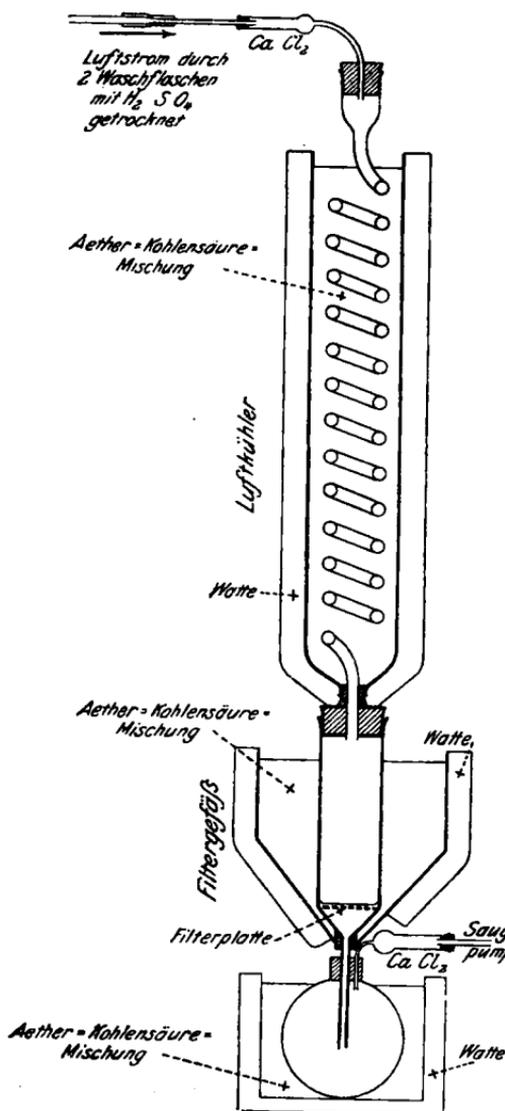


Abbildung 1.

Methyläther (Sdp. -23.7°). Diese lassen sich bei -78° im hohen Vakuum leicht abdunsten und hinterlassen den Keto-Acetessigester als Krystallmasse in völlig reinem Zustande.

¹⁾ In Alkohol z. B. lösen sich bei -78° nur 6—7%; noch geringer ist die Löslichkeit in Hexan und Petroläther, erheblich größer in Äther und Methyläther.

bei -78° nicht erstarrenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Methyläther, Hexan, Ligroin u. s. f. leicht krystallisiert erhalten werden. Man braucht nur die genügend konzentrierten Lösungen in Äther-Kohlensäure-Mischung abzukühlen. Der β -Ester krystallisiert meist in Prismenform. Wir erhielten ihn aus Äther oder Äther-Alkohol-Mischung häufig in Krystallnadeln von 1—2 cm Länge. Die Krystalle ließen sich in einem besonders für diesen Zweck konstruierten Apparat leicht auf der Filterplatte bei Abschluß der Luftfeuchtigkeit absaugen und durch Auswaschen vollkommen von der enolhaltigen Mutterlauge befreien.

Die beim Absaugen durch den Apparat streichende Luft muß natürlich sehr sorgfältig getrocknet und durch eine Kühlschlange ebenso wie der Filtrierapparat auf -78° abgekühlt werden.

Zum Auswaschen der Krystalle bedienen wir uns sehr leicht verdunstender Lösungsmittel wie Petroläther (Sdp. unter 20°) oder

In Äther-Kohlensäure-Mischung oder flüssiger Luft aufbewahrt, ist der β -Acetessigester sehr lange Zeit ohne merkliche Veränderung haltbar und bildet auch bei Zimmertemperatur den Gleichgewichts-Acetessigester nur langsam, im Verlaufe von Wochen und Monaten, zurück, falls katalytische Einflüsse ferngehalten werden, von denen weiter unten noch die Rede sein wird.

In kleinen Mengen läßt sich der Ester sogar im hohen Vakuum rasch überdestillieren, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden.

Ein Präparat, das einige Zeit im Vakuum über Schwefelsäure gestanden hatte und bei 40—41° im Kathodenlicht-Vakuum überdestilliert worden war, wurde analysiert.

0.2622 g Sbst.: 0.5286 g CO₂, 0.1808 g H₂O.

C₆H₁₀O₃. Ber. C 55.34, H 7.76.

Gef. » 54.92, » 7.84.

Der β -Acetessigester unterscheidet sich nur wenig vom gewöhnlichen Ester, wie z. B. aus dem Vergleich der Siedepunkte, Erstarrungspunkte und Brechungsponenten ersichtlich ist.

	β -Ester	Gleichgewichts-Ester
Sdp. (2 mm)	40—41°	39—40°
E . . .	—39° (scharf)	—45 bis —43° (unscharf)
n_D^{10} . . .	1.4225	1.4230—1.4232

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß die Unterschiede in den Konstanten beider Substanzen äußerst gering sind. Es erklärt sich dies daraus, daß im Gleichgewichts-Acetessigester, wie wir im Folgenden zeigen werden, nur etwa 2% Enolester enthalten sind.

Während sich die Reinheit von Ketoformen gewöhnlich durch das Ausbleiben der Eisenreaktion zu erkennen gibt, zeigt der Keto-Acetessigester bei Zimmertemperatur gegenüber Eisenchloridlösungen das gleiche Verhalten wie der Gleichgewichts-Ester, weil in den Lösungen beider, wie wir nachweisen konnten¹⁾, beim Zusatz des Eisenchlorids Enol sofort in reichlicher Menge (in Alkohol z. B. ca. 75%, in Holzgeist ca. 27%) gebildet wird.

Dagegen läßt sich bei tiefen Temperaturen ein deutlicher Unterschied zwischen dem reinen Keto-Ester und dem Gleichgewichts-Ester erkennen, wie folgendes Beispiel zeigt:

Gleich konzentrierte Lösungen der beiden Präparate in verschiedenen, —78° kalten Lösungsmitteln wurden mit gleichen Mengen kalter, ätherischer Eisenchlorid-Lösung bei —78° versetzt. Die Lösungen wurden dann aus der Äther-Kohlensäure-Mischung herausgenommen

¹⁾ Man vergleiche eine nachfolgende Mitteilung: »Über die Eisenreaktion des Acetessigesters«.

und erwärmten sich im Verlauf von 2 Minuten bis auf -40° . Zum Vergleich haben wir unter denselben Versuchsbedingungen auch Lösungen der *Enolform des Mesityloxyd-oxalsäuremethylesters* untersucht, um den *langsamen Verlauf der Eisenreaktion bei der tiefen Temperatur* zu messen.

Die erste schwache Rotfärbung¹⁾ zeigte sich in den Lösungen nach folgenden Zeiten:

Tabelle 1.

	α -Mesityloxyd-oxalsäureester	Gleichgewichts-Acetessigester	Keto-Acetessigester
in Äther	—	sofort	1' 20''
» Butylalkohol	4''	6''	—
» Propylalkohol	4''	8''	2'
» Äthylalkohol	10''	14''	1' 20''
» Methylalkohol	1' 20''	1' 20''	1' 30''

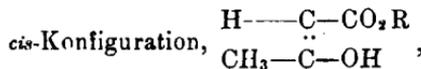
Die Anwesenheit von Enol im gewöhnlichen Acetessigester gibt sich deutlich durch den schnelleren Eintritt der Eisenreaktion zu erkennen. Der enolfreie Keto-Ester zeigt die Färbung erheblich später, nachdem mit zunehmender Temperatur die Enolisierung begonnen hat. Noch deutlicher tritt der Unterschied beider Präparate hervor, wenn man ihre mit Eisenchlorid versetzten Lösungen in der Äther-Kohlensäure-Mischung stehen läßt.

Während der Gleichgewichts-Ester in alkoholischer Lösung nach etwa 10 Minuten den Beginn der Reaktion deutlich zeigt, ist die gleiche Erscheinung in der Ketonlösung erst nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden zu bemerken.

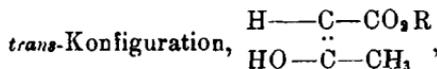
2. Enol-Ester.

(*cis-Oxy-crotonsäureester*.)

Den α -Acetessigester erhielten wir bei der Zerlegung des Natriumacetessigesters mit trockenem Salzsäuregas. Dementsprechend dürfte dem Ester die



zukommen, weil diese wegen der Nachbarstellung der sauerstoffhaltigen Gruppen²⁾ saurer sein muß als die



und deshalb in den Salzen enthalten sein muß.

¹⁾ Man vergleiche die Beobachtungen von Stobbe, A. 352, 132.

²⁾ Man vergleiche Claisen, A. 291, 35 [1896].

Die Isolierung des α -Esters

in reinem Zustande bot viel größere Schwierigkeiten als die des β -Esters, weil die etwa 50-mal größere Umwandlungsgeschwindigkeit des α -Isomeren und ihre häufig beobachtete Steigerung durch oft unberechenbare katalytische Einflüsse die strengste Einhaltung der erforderlichen Versuchsbedingungen (tiefe Temperatur, Ausschluß der Feuchtigkeit und rasches Arbeiten) nötig macht.

Als Ausgangsmaterial diente gut getrocknetes analysenreines Natriumsalz.

0.20 g Sbst.: 0.0923 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 15.13. Gef. Na 14.96.

Das Salz wurde in kleinen Portionen in *Petroläther* (Siedepunkt unter 20°) oder *Methyläther*¹⁾ (Sdp. -23.7°) suspendiert und mit einer *zur völligen Zersetzung nicht ganz zureichenden Menge*²⁾ trocken Salzsäuregases umgesetzt. Nach dem Abfiltrieren des Kochsalzes wurde der α -Ester durch Eindunsten des Filtrats im hohen Vakuum *so rasch als möglich* isoliert. Alle Operationen wurden *bei -78° und bei vollkommenem Abschluß von Luftfeuchtigkeit* ausgeführt und beanspruchten bei der Verarbeitung kleinerer Mengen und der Verwendung von Petroläther etwa $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, bei Verwendung von Methyläther noch kürzere Zeit.

Zum Filtrieren diente ein geschlossener Apparat, in den die Emulsion von Kochsalz und Esterlösung durch eine Rohrleitung übergeführt wurde (s. Abbildung 2). Die Verdunstung des Lösungsmittels, die bei der tiefen Temperatur³⁾ *selbst im hohen Vakuum* nur langsam erfolgt, wurde dadurch be-

¹⁾ Bei der Verwendung von Äthyläther erhielten wir mehr oder weniger enolreiche Präparate, aber bei oft wiederholten Versuchen niemals den reinen α -Ester. Methyläther ist sehr hygroskopisch, bietet aber den Vorteil, daß er sehr rasch auch bei tiefer Temperatur abgedunstet werden kann. Petroläther nimmt so wenig Salzsäuregas auf, daß wir auf die Verwendung titrierter Lösungen verzichteten und das Gas direkt in die Suspension des Salzes einleiten mußten.

²⁾ Ein Überschuß von Salzsäure muß wegen der starken katalytischen Wirkung dieser Säure vermieden werden. Auch das Salz wirkt katalytisch beschleunigend, doch wird der Überschuß des Salzes bei der Filtration vollständig entfernt.

³⁾ Versucht man, bei höheren Temperaturen die Lösungsmittel abzutreiben, so hinterbleiben Gemenge beider Isomeren oder der Gleichgewichtsester. In Petroläther verläuft die Ketisierung des α -Esters verhältnismäßig langsam (cfr. S. 1155 dieser Mitteilung). Es gelingt deshalb, enolreiche Präparate auch darzustellen durch Zerlegung des Natriumacetessigesters mit verdünnten Mineralsäuren und sofortiges Ausschütteln mit Petroläther. Wir erhielten auf diese Weise einmal ein Präparat mit 39% Enolester.

schleunigt, daß der Destillierkolben durch eine Schüttelmaschine in der Äther-Kohlensäure-Mischung beständig in lebhafter Bewegung gehalten wurde.

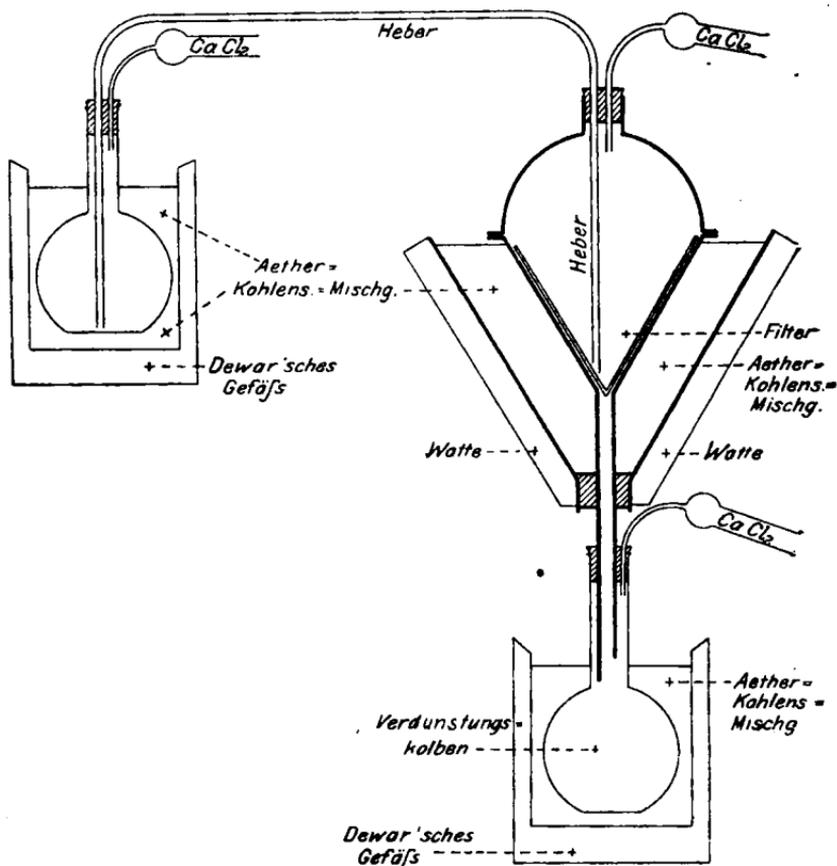


Abbildung 2.

Der so dargestellte α -Ester ist ein farbloses Öl von kräftigem, angenehmem Fruchtgeruch, das in Äther-Kohlensäure-Mischung nicht fest wird, aber in flüssiger Luft zu einer glasigen, bald krystallinisch werdenden Masse erstarrt und im hohen Vakuum in sehr kleinen Quantitäten ohne wesentliche Veränderung bei ca. 33° überdestilliert werden kann.

0.1898 g Subst. (vakuumtrocken): 0.3825 g CO_2 , 0.1304 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 55.34, H 7.76.

Gef. » 54.90, » 7.70.

$d_4^{10} = 1.0119$.

Vom Keto-Isomeren und dem gewöhnlichen Acetessigester unterscheidet sich der α -Ester namentlich durch das *viel stärkere Lichtbrechungsvermögen*.

	α -Ester	Gleichgewichts-Ester	β -Ester
n_D^{10}	1.4480	1.4230	1.4225

Als Enol verrät sich der α -Ester auch durch das rasche Auftreten der Eisenreaktion bei tiefer Temperatur.

Kalt bereitete $\frac{1}{50}$ -Lösungen von α - und β -Ester in gleichen Teilen Äther und Alkohol wurden bei -78° mit äquivalenten Mengen Eisenchlorid versetzt und sogleich aus der Kältemischung herausgenommen.

	Beginn der Rotfärbung nach	Höchste Intensität der Farbe nach	Temp.
Lösung des α -Esters	30—45''	5—6'	(nach 6') -50°
Lösung des β -Esters	6' 20''	ca. 30'	(" 30') ca. 0°

In ätherischer Lösung mit ätherischer Eisenchloridlösung versetzt, gibt der α -Ester schon bei -78° *sofort* eine sehr intensive Eisenreaktion.

Methode zur quantitativen Bestimmung von Keto-Enol-Gemischen.

Durch Mischen der beiden Isomeren wurde eine größere Zahl von Gemengen mit bekannter prozentischer Zusammensetzung möglichst *exakt* hergestellt und die Brechungsexponenten dieser Gemische bestimmt. Die Zwischenwerte wurden durch Extrapolieren auf graphischem Wege ermittelt; z. B.:

Tabelle 2.

Enol %	n_D^{10}
0	1.4225
2	1.4230
25	1.4287
50	1.4352
75	1.4417
100	1.4480

Dadurch wurde es uns möglich, in der einfachsten Weise durch Refraktionsbestimmungen, wozu bei Verwendung des Abbeschen Ap-

parates nur zwei Flüssigkeitstropfen erforderlich sind, das Prozentverhältnis beliebiger Mischungen, die wir bei unseren Versuchen erhielten, rasch und mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen.

Mit Hilfe dieser Methode war es uns möglich, nicht nur die Zusammensetzung des Acetessigesters im Gleichgewicht, sondern auch die Umwandlungsgeschwindigkeit der beiden Isomeren und den Einfluß katalytisch wirkender Substanzen auf diese Geschwindigkeiten festzustellen und dadurch ein anschauliches Bild von dem Verhalten der desmotropisomeren Acetessigester zu gewinnen.

Wie obige Tabelle zeigt, enthält der Acetessigester im Gleichgewicht nur 2 % Enol auf 98 % Keton.

In diesem Verhältnis hergestellte Gemische zeigten uns stets genau den Brechungsexponenten des reinen Acetessigesters $n_D^{10} = 1.4230$.

Der Wert von 2 % Enol dürfte eher noch zu groß als zu klein sein, denn er würde sich noch erniedrigen, falls das von uns zur Feststellung benutzte Enolpräparat mit $n_D^{10} = 1.4480$ bereits eine in Betracht kommende Menge des Ketons enthalten haben sollte¹⁾. Dies halten wir aber nicht für wahrscheinlich, denn das Präparat zeigte nach wiederholtem Eindampfen mit Petroläther bei -78° noch denselben Brechungsexponenten, ein Beweis, daß bei -78° die Ketisierung so träge verläuft, daß sie bei der verhältnismäßig kurzen Zeit, welche die Herstellung des α -Esters erfordert, keine erhebliche Veränderung bewirken kann.

Ketisierung des α -Esters.

Der α -Acetessigester kann nur bei tiefen Temperaturen längere Zeit aufbewahrt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu zeigen. Präparate, die in flüssiger Luft oder Äther-Kohlensäure-Mischung einige Tage gestanden hatten, zeigten den gleichen Brechungsexponenten wie vorher.

Bei Zimmertemperatur dagegen macht sich die Ketisierung bald bemerkbar, und unsere reinsten Präparate verwandelten sich im Laufe von etwa 10—14 Tagen in den gewöhnlichen Acetessigester zurück. Wir konnten den Verlauf der desmotropen Umwandlung mit Hilfe

¹⁾ Der von K. H. Meyer (A. 380, 222 [1911]) soeben angegebene Wert von 7.71 % Enol im Gleichgewichts-Acetessigester ist demnach sicher zu hoch, denn ein von uns aus den Komponenten hergestelltes Gemisch mit 7.7 % Enol zeigte $n_D^{10} = 1.4245$. Auch die von Meyer in den Lösungen des Acetessigesters aufgefundenen Enolmengen sind alle beträchtlich höher als die entsprechenden von uns festgestellten Mengen.

des Abbeschen oder Pulfrichschen Refraktometers bequem verfolgen, wie folgende Beispiele zeigen:

Freiwillige Ketisierung des α -Esters

in einem mit Salzsäure vorbehandelten Pyknometer aus Jenaer Geräteglas.

Das Präparat enthielt bei Beginn der Ablesungen noch 50% Enol ($n_D^{10} = 1.4352$). Es war aus dem Natriumsalz in Methyläther-Suspension dargestellt worden.

Tabelle 3.

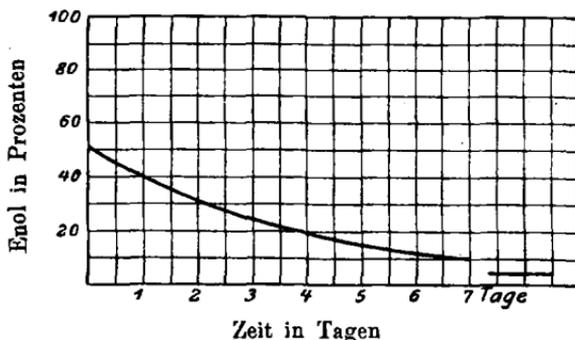
Zeit in Tagen	n_D^{10} (Abbesches Refraktometer)	Enol %	$K_1 + K_2$
0	1.4352	50	0.000162
1	1.4327	40	0.000162
3	1.4284	24	0.000172
5	1.4260	14	0.000192
7	1.4250	10	0.000177
∞	1.4230	2	—
Mittel			0.000176

$$K_1 = 0.000172 \text{ (Ketisierung).}$$

$$K_2 = 0.00000376 \text{ (Enolisierung).}$$

Aus diesen Konstanten berechnet¹⁾ sich, daß ein Molekül im homogenen Acetessigester ca. $\frac{1}{2}$ Jahr zu einer »Oszillation« Keto \rightarrow Enol \rightarrow Keto brauchen würde.

Kurve zu Tabelle 3.



Mit dem gleichen Präparate waren auch die fortschreitende Ketisierung im Pulfrichschen Refraktometer verfolgt und die Werte für die Molekularrefraktion und Molekular-Dispersion bestimmt worden. Das Präparat zeigte bei Beginn der Ablesungen $n_D^{10} = 1.4386$; es enthielt noch 63% Enol. Im Glastrog dieses Apparates erreichte das Enol-Präparat das Gleichgewicht schon nach etwa $1\frac{1}{2}$ Tagen.

¹⁾ Man vergleiche Dimroth, A. 335, 7.

Zum Vergleich sind die von uns bei frischem und altem Keto-Ester gefundenen Werte angefügt worden. Die von beiden Seiten her erreichten (durch den Druck hervorgehobenen) Endwerte zeigen gute Übereinstimmung.

Tabelle 4.
Enol-Ester (63-proz.).

Zeit	n_D	$n_{G'} - n_c$
Anfangswert	33.65	1.30
3 ^b 15'	33.49	1.26
14 ^b 15'	32.95	1.09
24 ^b 15'	32.32	0.94
30 ^b 30'	32.10	0.87
Endwerte		
34 ^b 45'	32.06.	0.86
45 ^b 45'	dieselben Werte	
Keto-Ester.		
Anfangswert	32.01	0.83
Endwert	32 07	0.87

Noch raschere Ketisierung des α -Esters beobachteten wir in einem neuen Abbeschen Refraktometer. Die Brechungsexponenten sanken hier im Laufe von etwa $\frac{3}{4}$ Stunden zum Endwert. Die Umwandlungen wurden offenbar durch die Berührung mit den Glasprismen katalytisch beschleunigt.

Die Geschwindigkeit der Umwandlungen wurde etwa 100-mal so groß wie folgendes Beispiel im Vergleich mit Tabelle 3 zeigt.

Aus dem Salz in Petroläther dargestelltes Präparat (n_D^{10} anfangs 1.4480, bei Beginn der Ablesungen 1.4450, entsprechend 88 % Enol).

Tabelle 5.

Zeit	n_D^{10}	Enol %	$K_1 + K_2$
0	1.4450	88	—
4.25'	1.4440	84	0.0110
6.5	430	80	0.0149
9.17	420	76.3	0.0160
12.0	410	72.5	0.0166
14.17	1.4400	69	0.0176
17.5	1.4390	65	0.0178
20.83	380	61	0.0180
24.25	370	57	0.0184
27.5	360	53	0.0190
31.5	1.4350	49	0.0192
∞	1.4230	2	—

Mittel: 0.0178.

Mittel aus Tabelle 3: 0.000176.

Der Vergleich zeigt, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung durch den katalytischen Einfluß des Glases auf das Hundertfache beschleunigt ist.

Die im Kathodenlicht-Vakuum rasch destillierten Präparate des α -Esters zeigen einen noch schnelleren Verlauf der Kettisierung.

Als Beispiel sei die Umwandlung desselben Präparates wie beim vorhergehenden Versuch im Abbeschen Refraktometer nach erfolgter Destillation angeführt. Es zeigte nach der Destillation noch $n_D^{10} = 1.4450$, entsprechend 88 % Enol.

Tabelle 6.

Zeit	n_D^{10}	Enol %	$K_1 + K_2$ ¹⁾
0	1.4450	88	—
0' 30"	1.4418	76	—
40"	1.4400	69	0.595
50"	1.4383	62	0.580
1'	367	56	0.625
10"	354	51	0.617
20"	341	45	0.648
30"	330	41	—
50"	315	35	0.495
2'	308	32.8	0.445
30"	1.4293	26.7	0.413
3'	282	21.9	0.498
4'	269	17.6	0.415
5'	263	15.4	0.348
6'	261	14.2	0.0935
8'	255	11.7	0.107
10'	252	10.6	0.0887
15'	250	10.0	0.0516
25'	249	9.6	0.0284
55'	248	9.2	0.0124
—	230	2.0	—

1. Mittel $K_1 + K_2$ aus Tabelle 6 = 0.613.

Mittel aus Tabelle 3 = 0.000176.

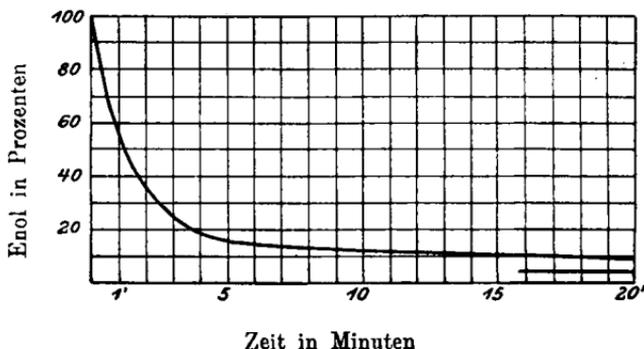
Mittel aus Tabelle 5 = 0.0178.

Nach dem Destillieren ist also die Umwandlungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß des Glases etwa 3500-mal so groß geworden, wie die des un-

¹⁾ Der auffallende, stufenweise Gang der Konstanten würde darauf schließen lassen, daß sich der Enol-Ester nach der Destillation nicht mehr nach den Gesetzen einer monomolekularen Reaktion umlagert. Es gewinnt den Anschein, als ob zuerst eine rasche und dann eine langsame Umlagerung stattfindet. Eine Erklärung dieser auffallenden Tatsache würde vielleicht die Annahme der Bildung eines zweiten Enols (*trans*-Enols) von größerer Umwandlungsgeschwindigkeit beim Destillieren bieten. Es würde also anfangs die Umwandlung des *trans*-Enols, später die des *cis*-Enols vorherrschen. Man vergleiche S. 1154 dieser Mitteilung.

destillierten unter besonderen Vorsichtsmaßregeln aufbewahrten Präparates, und etwa 35-mal so groß als vor der Destillation.

Kurve zu Tabelle 6.



Eine größere Zahl solcher Versuchsreihen ließ uns erkennen, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit der desmotropisomeren Acetessigester durch

katalytische Einflüsse

erheblich gesteigert wird.

Aus diesem Grunde fanden wir bei unseren Bemühungen, den Temperaturkoeffizienten für 10° zu bestimmen, sehr schwankende Werte und mußten deshalb vorläufig auf eine exakte Feststellung dieser Konstante verzichten.

Es sei hier angeführt, daß der α -Ester sich beim Erwärmen natürlich sehr rasch in den Gleichgewichts-Ester verwandelt.

In kochendes Wasser eingetauchte Proben zeigen nach 1' schon den Endwert $n_D^{10} = 1.4230$.

Wir bemühten uns, die Ursachen der beobachteten katalytischen Einflüsse zu ermitteln, und fanden, daß sowohl Säuren als Basen einen starken Einfluß ausüben. Es genügt z. B. die Berührung mit etwas Salzsäuregas oder Tripropylamin-Dampf, mit Zigarettenrauch oder weichem, alkalihaltigen Glase, manchmal schon das Umfüllen in unreiner Laboratoriumsluft, um die Enol-Präparate in wenigen Sekunden oder Minuten in den Gleichgewichts-Ester zu verwandeln.

Besonders störend war bei unseren Versuchen die Wirkung des Glases. Wir benutzten deshalb Glasgefäße aus Jenaer Geräteglas, die mit Salzsäure ausgekocht waren oder wochenlang in Salzsäure gelegen hatten.

Es sei hier bemerkt, daß Knorr die gleichen katalytischen Einflüsse auch bei den isomeren Diacetbernsteinsäureestern seit Jahren beobachtet

und genau studiert hat, was uns die Untersuchung der desmotropen Acetessigester sehr erleichtert hat.

Ketisierung des α -Esters in Lösungen.

Die Umwandlung des α -Esters in Lösungen kann auch mit Hilfe des Refraktometers bequem verfolgt werden.

Die Brechungsexponenten sinken bei Zimmertemperatur bei alkoholischen Lösungen z. B. im Laufe von einigen Minuten auf Endwerte herab; das Gleichgewicht stellt sich in solchen Lösungen also sehr schnell ein. Dagegen verlangsamten sich die Umwandlungen bei tiefen Temperaturen auch in den Lösungen so sehr, daß z. B. beim raschen Eindunsten der Methyläther- und Petrolätherlösungen bei -78° im hohen Vakuum eine Änderung des Brechungsvermögens enolreicher Öle nicht nachzuweisen war. Diese Beständigkeit bei tiefer Temperatur ist es, welche uns ja die Isolierung des α -Esters überhaupt möglich machte.

Auch beim kalten Abdunsten der vom krystallisierten β -Ester kalt abgesogenen, konzentrierten Mutterlaugen hinterblieben Öle mit beträchtlich höheren Brechungsexponenten als 1.4230. Es kann dies als weiterer Beweis für die Anwesenheit von α -Ester im gewöhnlichen Acetessigester gelten.

Auch *colorimetrisch* läßt sich die Umlagerung des α -Esters in Lösungen quantitativ verfolgen; ein Beispiel für eine solche Umwandlung bei tiefer Temperatur wird in einer besonderen V. Mitteilung über die Eisenreaktion des Acetessigesters angeführt werden.

3. Der Gleichgewichts-Ester.

Im 2. Kapitel ist gezeigt worden, daß im Acetessigester-Gleichgewicht nur ca. 2% Enol vorhanden sind. Durch diesen geringen Gehalt erklärt es sich, daß aus dem in Äther-Kohlensäure-Mischung erstarrten Ester, wie wir mit Hilfe eines besonders für diesen Zweck konstruierten Apparates festgestellt haben, bei -78° und einem Druck von 50 Atmosphären der ölige α -Ester nicht ausgepresst werden kann.

Eine Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur konnten wir nicht¹⁾ feststellen.

Proben, die auf verschiedene Temperaturen bis zum Sdp. 181° erhitzt und dann rasch abgekühlt worden waren, zeigten alle überein-

¹⁾ Man vergl. R. Schenck und E. Ellenberger, B. 87, 3443 [1904]. Aus Messungen der molekularen Oberflächenenergie wurde gefolgert, daß der Acetessigester bis 140° nicht wesentliche Beimengungen einer zweiten Form enthält. — F. Giolitti (G. 34, II, 208; C. 1904, II, 1455) fand durch dilatometrische Messungen des Esters zwischen -10° und 100° das Gleiche.

stimmend den Brechungsexponenten 1.4230 des Gleichgewichts-Esters. Die Umwandlungen $\beta \rightleftharpoons \alpha$ scheinen somit ohne merkliche Wärmetönung zu verlaufen.

Unterhalb des Erstarrungspunktes wird sich der Acetessigester infolge der Ausscheidung des β -Esters aus dem Gleichgewicht allmählich in reinen Ketoester verwandeln müssen.

Um diese Annahme experimentell zu prüfen, haben wir einen Versuch angesetzt, der indessen sehr lange Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Das Gleichgewicht im Dampf

ergab sich je nach Temperatur und Druck verschieden. Wir fanden je nach den Versuchsbedingungen 10–30% Enol. Mit einer genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse sind wir noch beschäftigt.

Der destillierte Acetessigester

zeigt je nach den Versuchsbedingungen denselben oder einen höheren Enolgehalt als der flüssige Gleichgewichts-Ester.

Destilliert man bei gewöhnlichem Atmosphärendruck in der Weise, daß der Dampf sich im Ansatzrohr des Destillierkolbens durch Luftkühlung kondensiert, so daß das Destillat für kurze Zeit noch heiß in Berührung mit Glas bleibt, so zeigt es im Refr. $n_D^{10} = 1.4230$, besitzt also die Zusammensetzung des Gleichgewichts-Esters. Sorgt man dagegen für gute Kühlung des Ansatzrohres, so daß der Dampf bei seinem Eintritt in das Rohr sofort stark abgekühlt wird, so zeigt das Destillat Werte um $n_D^{10} = 1.4250$, enthält demnach ca. 10% Enol. Enolreichere Destillate erhält man bei der Destillation im Vakuum (10–11 mm), falls der Ester aus einem Wasserbade langsam abgedunstet und für rasche Abkühlung des Dampfes und niedrige Temperatur der Vorlage (am besten -78°) gesorgt wird.

Wir haben in dieser Weise Destillate mit 27–39% Enol gewinnen können. Der Enolgehalt des Destillats bleibt bis zur Beendigung der Destillation konstant. Nochmaliges Destillieren der Destillate gibt keine weitere Vermehrung des Enolgehaltes.

Die Erklärung für diese Erscheinung ist wohl darin zu suchen, daß der α -Ester vermöge seines größeren Dampfdruckes aus dem Gemisch abgedunstet und im Destillierkolben während der Destillation sogleich wieder nachgebildet wird, da ja bei der Siedetemperatur von 71° (bei 11 mm) das Gleichgewicht sich sehr rasch wieder einstellt.

Mit dieser Annahme steht in guter Übereinstimmung, daß wir bei der Destillation im Kathodenlicht-Vakuum (bei ca. 40°) ein Destillat mit nur 18% Enol erhielten, wahrscheinlich infolge der langsamere Rückbildung des gestörten Gleichgewichts bei 40° .

Das Verhalten des destillierten Esters

ist insofern interessant, als die Destillate den Gleichgewichts-Ester viel rascher zurückbilden, als die im 2. Kapitel beschriebenen, aus dem Natriumsalz dargestellten Präparate.

Der Brechungsexponent der Destillate erreicht den Endwert 1.4230 zwischen den Glasflächen des Abbeschen Refraktometers schon nach etwa 1—2 Minuten, in vorbehandelten Gefäßen schon nach etwa 1—2 Tagen (der *cis*-Oxy-crotonsäureester dagegen in denselben Gefäßen erst nach 1—2 Wochen)¹⁾.

Ein durch Destillation hergestelltes Präparat wurde in demselben Pyknometer aufbewahrt, wie das zu dem Versuch, Tab. 3, benutzte Präparat. Der Prozentgehalt wurde von Zeit zu Zeit durch die Refraktion bestimmt. Es ergibt sich, daß die Umwandlung $5\frac{1}{2}$ -mal so schnell verläuft, als die des Enolpräparates aus dem Salz (Tabelle 3).

Tabelle 7.

Zeit	n_D^{10}	Enol %	$K_1 + K_2$
0h	1.4287	25	—
6h	1.4271	18	0.001004
18h	1.4250	10	0.000977
—	1.4230	2	—
	Mittel		0.000991

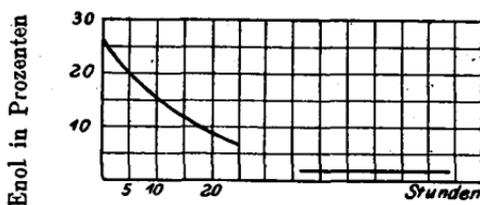
$$K_1 = 0.000970 \text{ (Ketisierung)}$$

$$K_2 = 0.000021 \text{ (Enolisierung)}$$

$$\text{Mittel von } K_1 + K_2 = 0.000991$$

$$\text{Mittel aus Tabelle 3} = 0.000176$$

Kurve zu Tabelle 7.



Zeit in Stunden

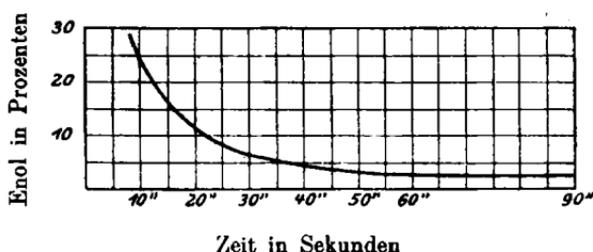
Zwischen den Glasflächen des Abbeschen Apparates zeigt dieses Präparat einen noch weit rascheren Verlauf der Umwandlung.

¹⁾ Man vergl. Tabelle 3 im 2. Kapitel dieser Mitteilung.

Tabelle 8.

Zeit	n_D^{10}	Enol %	$K_1 + K_2$
10"	1.4290	25.5	—
17"	1.4260	13.8	6.46
25"	1.4245	8	6.36
36"	1.4239	5.2	5.26
45"	1.4236	4.3	5.69
58"	1.4233	3.5	—
97"	1.4233	3.5	—
Mittel			6.05

Kurve zu Tabelle 8.



Diese merkwürdige Erscheinung deutet darauf hin, daß sich bei der Destillation entweder ein Katalysator oder eine dritte Form des Acetessigesters mit großer Umwandlungsgeschwindigkeit bildet.

Die Entstehung eines Katalysators bei der Vakuumdestillation ist nicht wahrscheinlich, weil diese eher ein reineres Produkt erwarten läßt.

Wir glauben deshalb annehmen zu dürfen, daß bei der Destillation neben dem *cis-Oxy-crotonsäureester* auch der *trans-isomere*¹⁾ α -Ester in erheblicher Menge entsteht und die Ursache der raschen Ketisierung ist.

Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß im Schmelzfluß des Diacetbernsteinsäureesters, wie Knorr exakt nachweisen konnte, die beiden *cis-trans-isomeren Halb-enol-formen* [*cis-Form* (F_{200}) und *trans-Form* (flüssig)] in gleichen Mengenverhältnissen auftreten.

Gleichgewichte in Lösungen.

Die Mengenverhältnisse der beiden desmotropisomeren Acetessigesters in Lösungen lassen sich entsprechend den bereits mitgeteilten Beobachtungen für niedrig siedende Lösungsmittel leicht in der Weise bestimmen, daß man die Lösungen im Vakuum bei -78° abdunstet

¹⁾ Man vergleiche S. 1149 dieser Mitteilung.

und den Prozentgehalt des zurückbleibenden Gemenges nach eingetretener Gewichtskonstanz mit Hilfe des Brechungsexponenten ermittelt.

Es läßt sich nach dieser Methode das Schicksal des Acetessigesters in Lösungen exakt verfolgen wie folgendes Beispiel zeigt.

3-proz. Lösung in Petroläther (Sdp. 20°) bei 15°. Von Zeit zu Zeit werden Proben entnommen und bei -78° eingedunstet.

Tabelle 9.

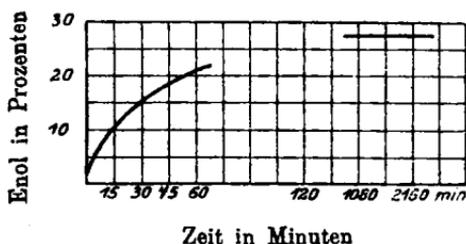
Zeit	n_D^{10} des Rückstandes	Enol %	$K_1 + K_2$
0	1.4230	2	—
15'	1.4253	11	0.0289
30'	1.4265	16	0.0276
60'	1.4280	21.5	0.0241
18 ^h	1.4295	27.5	—
36 ^h	1.4295	27.5	—
Mittel			0.0265

$K_1 = 0.0192$ Ketisierung.

$K_2 = 0.0073$ Enolisierung.

Kurve zu Tabelle 9.

Eine gesättigte Petrolätherlösung wurde bei 15° stehen gelassen und ein Teil von Zeit zu Zeit eingedunstet



Es wird also in Petrolätherlösung nach einigen Stunden ein Gleichgewicht mit 27.5% Enol erreicht.

In der folgenden Tabelle sind die nach dieser Methode von uns in 5 Lösungsmitteln festgestellten

Endgleichgewichte

zusammengestellt.

Die Prozentzahlen sind die Mittelwerte aus je zwei Versuchen¹⁾.

¹⁾ Um bei diesen Versuchen zuverlässige Resultate zu erhalten, muß man auf die Fernhaltung katalytischer Einflüsse, besonders auf Abschluß der Luftfeuchtigkeit, sorgfältig achten.

Tabelle 10.

			n_D^{10}	Enol %
Äthyläther	Lösung	30-prozentig	{ 1.4255 1.4252	11
Schwefelkohlenstoff	»	30- »	{ 1.4290 1.4285	25
Chloroform	»	50- »	{ 1.4231 1.4230	2
Petroläther	»	3- »	{ 1.4295 1.4295	27.5
Hexan	»	3- »	{ 1.4310 1.4298	31

Wir beabsichtigen, die Versuche auf eine größere Zahl von Lösungsmitteln auszudehnen, um eventuelle Gesetzmäßigkeiten klarlegen zu können.

In einer interessanten Studie »über die Isomerie-Gleichgewichte des Acetessigesters und die sogenannte Isorrhöphesis seiner Salze« hat A. Hantzsch¹⁾ kürzlich den Versuch gemacht, auf optischem Wege²⁾ die Gleichgewichte des Acetessigesters und einiger seiner Lösungen quantitativ zu ermitteln.

Hantzsch schließt aus seinem experimentellen Material, daß in den Lösungsgleichgewichten in organischen Lösungsmitteln mehr als 90% Enol (92.1 im Holzgeist bis 99.5 im Hexan) vorhanden sein müssen, und zieht bezüglich des homogenen Acetessigesters, weil er stärker absorbiert als in irgend einem Lösungsmittel, den Schluß, daß er »stark enolisiert sein, also weitgehend der Geutherschen Formel entsprechen müsse«.

Mit diesen Ergebnissen stehen unsere Erfahrungen wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist im Widerspruch.

Dagegen hat Kurt H. Meyer³⁾ soeben die Ergebnisse einer vortrefflichen Arbeit veröffentlicht, welche in vielen Punkten mit unsern Feststellungen übereinstimmen. Nur sind die von Meyer für alle Gleichgewichte gefundenen Enol-Werte nicht unerheblich höher als die von uns ermittelten.

Im Folgenden stellen wir einige der von Hantzsch, Meyer und uns gefundenen Ergebnisse tabellarisch zusammen, um den Vergleich zu erleichtern.

¹⁾ B. 43, 3049 [1910].

²⁾ Man vergleiche Hartley und Huntington, Phil. Trans. 170, 257 [1879]; Proceed. Roy. Soc. 31, 1 [1880], Baly und Desch, Ph. Ch. 55, 485 [1906] (durch von Halban übersetzt).

³⁾ A. 380, 220 (Heft vom 11. April 1911).

Tabelle 11.
Die Zahlen bedeuten Enol in Prozenten.

	Homogener Ester	Äther	Lösungen in Schwefelkohlenstoff	Hexan
Hantzsch	fast nur Enol	99.3	—	99.5
Meyer	7.71	27.1	32.4	46.4
Knorr, Rothe, Averbek	2	9.5	24.5	31

Nach den Methoden, welche uns zur Isolierung und Untersuchung der desmotropisomeren Acetessigester gedient haben, sind in meinem Laboratorium von mir und meinen Schülern Vorversuche mit anderen tautomeren Verbindungen in großer Zahl ausgeführt worden. Es hat sich ergeben, daß viele dieser Substanzen, wie z. B. Acetylaceton, Benzoylessigester, einige substituierte Acetessigester u. a., aus Lösungen beim starken Abkühlen ebenso wie Acetessigester *einen* Gemengteil auskristallisieren lassen.

Bei einigen tautomeren Substanzen, wie beim Acetylaceton, konnte schon *durch Ausfrieren und Auspressen* eine Trennung in zwei Bestandteile von sehr verschiedenem Brechungsvermögen bewirkt werden.

Ich teile diese Vorversuche mit, um mir und den bei diesen Arbeiten beteiligten Herren eine ungestörte Weiterführung dieser Untersuchungen zu sichern.

K n o r r.

156. G. Stadnikoff:

Über den Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von magnesium-organischen Verbindungen.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 22. April 1911.)

In meinen früheren Abhandlungen¹⁾ habe ich gezeigt, daß für die Entstehung und die Umwandlungen von Derivaten der Amino-, Imino- und Nitrilo-säuren eine intermediäre Bildung von Verbindungen des Ammoniumtypus angenommen werden muß. Es war sehr interessant, parallel mit den Versuchen auf diesem Gebiet auch Umwandlungen von organischen Sauerstoffverbindungen zu studieren, um eine experimentelle Stütze für die Ansicht zu finden, daß einige, wenn nicht

¹⁾ B. 41, 4365 [1908]; 44, 38 [1911].