

Diese Reduktionswirkung, die geringe Löslichkeit und der hohe Schmp. gegen 221° beweisen neben der Analyse die Gegenwart einer Bromvinyl- statt einer Bromoxyäthylgruppe.

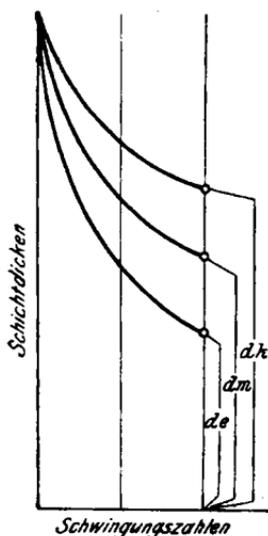
Die α -Stellung des Bromatoms erscheint uns wahrscheinlich, weil kochende Silbernitratlösung nicht weiter einwirkt, so wie dies auch am α -Jodmethyl-trimethyl-ammoniumperchlorat von uns beobachtet wurde. Auch nach 10-tägigem Digerieren mit Silberoxyd unter Wasser wird das Brom nicht eliminiert.

238. A. Hantzsch: Bemerkungen über die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters.

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

In zwei kürzlich erschienenen wichtigen Arbeiten von Kurt H. Meyer¹⁾ »über Keto-Enol-Tautomerie« und von L. Knorr²⁾ »über Desmotropie beim Acetessigester« sind die vorher von mir³⁾ optisch festgestellten Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters in verschiedenen Lösungsmitteln quantitativ bestimmt worden. Während sich diese Gleichgewichte, wie Kurt H. Meyer bereits bemerkt hat, nach seinen und meinen Resultaten zwar qualitativ in derselben Reihenfolge verschieben, differieren meine quantitativen Angaben über die Lage des Gleichgewichts von denen der beiden anderen Autoren teilweise sehr erheblich. Wie in der Arbeit von Kurt H. Meyer, der sich wegen dieser Differenz mit mir vorher ins Vernehmen gesetzt hat, auf meinen Wunsch bereits erklärt worden ist (l. c. S. 227—228), sind die von mir l. c. S. 3061 angegebenen Zahlen unrichtig; sie beruhen aber nicht auf unrichtigen Bestimmungen, sondern auf einem Irrtum, der meinem damaligen Privatassistenten Dr. Chr. Hansen beim Ansatz der Berechnung leider untergelaufen und auch mir bei der Revision entgangen war: bei der Berechnung der Gleichgewichte nach der Mischungsregel ist von ihm nicht die Absorption, sondern ihr reziproker Wert, d. i. die Durchlässigkeit der Enol- bzw. Ketoform, eingesetzt worden. Dies ist natürlich nicht zulässig und hat namentlich für enolreiche Lösungen zu ganz unrichtigen Werten geführt. Leider hat L. Knorr diese Erklärung, durch die ich mich einer sofortigen Korrektur in diesen Berichten entheben zu haben glaubte, übersehen, da er sich am Schlusse seiner Arbeit mit meinen indirekt bereits richtig gestellten Werten nochmals beschäftigt.

¹⁾ A. 380, 212 [1910]. ²⁾ B. 44, 1138 [1911]. ³⁾ B. 43, 3049 [1910].



Figur I.

Ich gebe im Folgenden zunächst die früher (l. c, S. 3061) nur flüchtig skizzierte und daher vielleicht nicht allgemein verständliche Berechnungsart. Zur Erklärung diene zunächst Figur I, die drei in linearem Maßstabe gezeichnete Absorptionskurven darstellt. Die Ordinaten entsprechen den Schichtdicken für je eine bestimmte Wellenlänge einer Lösung von jedesmal gleicher Konzentration. Die obere und untere Kurve mögen die Absorptionen je einer einheitlichen Lösung zweier isomerer Stoffe (Keton und Enol), die mittlere dagegen die eines Gemisches dieser beiden Stoffe von gleicher Gesamtkonzentration, also von gleichem absoluten Gehalt an beiden zusammen, darstellen. Es sei nun von den drei Schichtdicken mit gleich starker Absorption

- d_e = Schichtdicke der Enollösung E,
 d_k = » » Ketonlösung K,
 d_m = » » Mischung von $p\%$ E + $100 - p\%$ K.

Dann ergibt sich nach der Mischungsregel für die Absorption der Mischung von $\frac{p}{100}$ E und $\frac{100-p}{100}$ K, die ja der Schichtdicke umgekehrt proportional ist:

$$\frac{1}{d_m} = \frac{p}{100} \cdot \frac{1}{d_e} + \frac{100-p}{100} \cdot \frac{1}{d_k}$$

und hieraus der Prozentgehalt p an Enol:

$$p = \frac{100 d_e (d_k - d_m)}{d_m (d_k - d_e)}$$

Für den Fall, daß die Absorption von E sehr viel größer ist als die von K, vereinfacht sich, so lange der Gehalt an K gering ist, die obige erste Gleichung dadurch, daß in ihr das zweite Glied vernachlässigt werden kann. Es gilt also für enolreiche Lösungen:

$$\frac{1}{d_m} = \frac{p}{100 d_e}; \text{ oder } p = \frac{100 d_e}{d_m}$$

Hiernach sind die Prozente Enol aus den in der ersten Arbeit mitgeteilten Schichtdicken für die drei Schwingungszahlen 3000, 4000 und 4200 (l. c. S. 3060, Figur) berechnet und bereits dort der Einfachheit halber für jede Wellenlänge auf die Schichtdicke des Äthoxycrotonesters (der reinen Enolform) = 1 bezogen worden. Wenn man

$d_0 = 1$ setzt, so vereinfachen sich die obigen Formeln noch mehr; alsdann gilt

$$a) \text{ für alle Lösungen } p = \frac{100 (d_k - d_m)}{d_m (d_k - 1)},$$

$$b) \text{ für enolreiche Lösungen } p = \frac{100}{d_m}$$

also unter Vernachlässigung der 114–334-mal so schwachen Absorption des Ketons.

Die für die drei Schwingungszahlen hiernach berechneten Einzelwerte weichen allerdings meist erheblich von einander ab. Diese Abweichungen beruhen natürlich auf Ungenauigkeiten der optischen Methode. Durch die verschiedene Intensität und die Diskontinuität der Eisenbogenlinien, sowie durch den steilen Verlauf der Absorptionskurven nach dem sichtbaren Spektralgebiet werden die Fehler bei der Ablesung der Absorptionsgrenzen und bei der Zeichnung der Kurven in dieser Region verstärkt; umgekehrt fallen nach dem Ultraviolett zu die Verunreinigungen durch Fremdkörper und die Eigenabsorption der Lösungsmittel mehr ins Gewicht. Danach sind natürlich auch die in folgender Tabelle allein angeführten Mittelwerte nur Annäherungswerte, doch sind danach die Unstimmigkeiten mit den von Kurt H. Meyer und L. Knorr erhaltenen Werten jetzt weitaus geringer und für enolarme Lösungen sogar ganz unbedeutend:

Prozente Enol in	C_6H_{14}	$C_4H_{10}O$	C_2H_6O	CH_4O	H_2O	verd. HCl
nach A. Hantzsch ca.	54	44	13	6	0.1	0.0
» Kurt H. Meyer .	46.4	27.1	12	6.9	0.4	0.3
» L. Knorr . . .	31	9.5	—	—	—	—

Für die enolreichen Hexan- und Ätherlösungen haben alle drei Methoden stark abweichende Resultate zu verzeichnen. Hierbei ist indes zu berücksichtigen, daß K. H. Meyer und L. Knorr relativ konzentrierte Lösungen untersucht haben, während nach meiner optischen Methode schon wegen der starken Ultraviolett-Absorption des Enols meist viel verdünntere Lösungen, bis zu $\frac{n}{5000}$ gemessen werden mußten. Da nun nach meinen optischen Messungen die Konzentration der Enolform gerade in Hexanlösung mit der Verdünnung steigt, so sind die obigen Werte der enolreichen Lösungen überhaupt nicht direkt vergleichbar.

Ferner, wenn nach Knorr, l. c. S. 1155 Anm., katalytische Einflüsse, namentlich Luftfeuchtigkeit, das Endgleichgewicht sehr erheblich verändern können, so ist diese vorher unbekannte Fehlerquelle natürlich bei meinen früher ausgeführten Versuchen nicht berücksichtigt worden. Für die großen Differenzen in ätherischen Lösungen kann

schon jetzt dieses sehr schwer rein zu erhaltende Lösungsmittel zum Teil verantwortlich gemacht werden. Selbst der optisch reinste, in 100 mm Schichtdicke noch durchlässig erscheinende Äther absorbiert nämlich doch im äußersten Ultraviolett ganz schwach und wird dadurch die Absorption ätherischer Acetessigesterlösungen und die daraus berechnete Menge Enol etwas zu stark erscheinen lassen. Auch Kurt H. Meyer hat zufolge gefälliger Privatmitteilung in Ätherlösung die höchsten Differenzen (25.5—29 %) Enol erhalten, was wohl auch auf katalytisch wirkende Verunreinigungen des Äthers zurückzuführen ist.

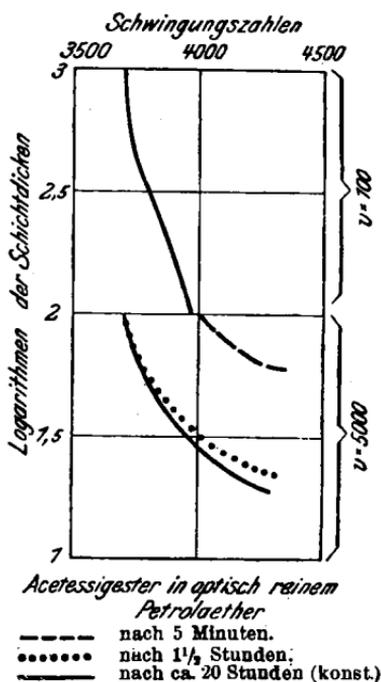
Sicher unrichtig ist natürlich nach Knorrs Untersuchung meine Annahme, daß der homogene Acetessigester, weil er stärker als in irgend einem Lösungsmittel absorbiert, »stark enolisiert sein muß«. Da er wegen der starken Absorption nur in sehr dünnen Schichten bis zu 0.02 mm photographiert werden konnte, und da aus gleichem Grunde die Absorptionskurven nicht bis in das für sie charakteristische Gebiet verfolgt werden konnten, so ist die optische Methode in diesem Fall besonders ungenau und irreführend. Wie die abnorm starke Absorption des homogenen Esters zu erklären ist, muß also dahingestellt bleiben. Aber außerdem habe ich nirgends behauptet, wie Knorr irrtümlich l. c. S. 1157 angibt, daß »homogener Ester nach Hantzsch fast nur Enol« sei. Vielmehr ist von mir l. c. S. 3063 in erster Linie gegenüber J. Brühl nur hervorgehoben worden, daß homogener Ester »unmöglich nur aus der Ketoform bestehen kann«. Ich habe die Frage nach dem quantitativen Enolgehalt ausdrücklich offen gelassen.

Für den Temperaturkoeffizienten des Acetessigesters in wäßriger Lösung ergibt sich aus den oben korrigierten optischen Werten jetzt Folgendes: Acetessigester in Wasser bei 80° ergab die Schichtdickenwerte 61 für $1/\lambda = 3900$, 100 für $1/\lambda = 4000$ und 167 für $1/\lambda = 4200$, bezogen auf d_0 des Äthoxycrotonesters = 1. Daraus berechnet sich jetzt die Menge Enol in Wasser bei 80° zu 0.77 %, 0.42 % und 0.30 %, also im Mittel rund zu 0.5 % gegen 0.14 % Enol bei 20° nach meinen Versuchen und von 0.4 % Enol nach K. H. Meyer. Danach nimmt bei einer Temperatursteigerung um 60° die Enolkonzentration zwar relativ stark zu; doch sind alle absoluten Werte so klein, daß sie eine sichere Berechnung des Temperaturkoeffizienten nicht gestatten, zumal auch die Absorption des nicht enolisierten Esters etwas mit der Temperatur steigen wird.

Die von K. H. Meyer und L. Knorr nachgewiesenen Zeitphänomene, wonach der homogene Acetessigester beim Lösen in ver-

schiedenen Medien erst mit meßbarer Geschwindigkeit das Lösungsgleichgewicht erreicht, konnten auch optisch in optisch reinem Petroläther, und zwar sogar bei sehr großer Verdünnung ($v = 5000$), nachgewiesen werden, was die beifolgende Figur II für die in der unteren Hälfte enthaltenen drei Kurven zeigt.

Hiernach wird in guter Übereinstimmung mit Kurt H. Meyers Befund das enolreichere (stärker absorbierende) Gleichgewicht in diesem Medium erst etwa nach $1\frac{1}{2}$ Stunden bei gewöhnlicher Temperatur nahezu erreicht, während frische Hexanlösungen noch relativ viel von der schwächer absorbierenden Ketoform enthalten. Die Figur bestätigt aber auch durch Nichtanschluß der beiden Vollkurven von optisch-konstanten Lösungen von verschiedener Konzentration die Ungültigkeit von Beers Gesetz, woraus von mir auf die Zunahme der Enolkonzentration mit Zunahme der Verdünnung geschlossen worden ist. Durch die von Knorr angekündigte Fortsetzung seiner ausgezeichneten Untersuchung werden wohl die hier berührten, noch offenen Fragen und Unstimmigkeiten erledigt werden. Hierzu sei nur noch bemerkt, daß Knorrs Molekularrefraktionen für den Gleichgewichts-Acetessigester, die auf S. 1148 zu 32.06 und 32.07 bestimmt worden sind, relativ stark (etwa das Dreifache der erlaubten Fehlergrenze) von den untereinander vorzüglich stimmenden Werten von Brühl und von Hansen (gef. 31.96 und 31.98) differieren — was für die genaue Ermittlung des Keto-Enol-Gleichgewichts nicht ohne Belang ist. Die von Dr. Hansen ohne Kenntnis der Zeitphänomene ermittelten Molekularrefraktionen sind jedenfalls ebenso wie die betreffenden Absorptionskurven richtig, weil die betreffenden Lösungen erst 1—2 Stdn. nach der Bereitung, also mit bereits eingestelltem Gleichgewicht, optisch untersucht wurden. Nur die Molekularrefraktionen in Hexanlösungen mußten wegen der Flüchtigkeit des Mediums etwas rascher ermittelt werden und sind danach mit kleinen, aber meist so gut wie belanglosen Fehlern behaftet. Die



Figur II.

erledigt werden. Hierzu sei nur noch bemerkt, daß Knorrs Molekularrefraktionen für den Gleichgewichts-Acetessigester, die auf S. 1148 zu 32.06 und 32.07 bestimmt worden sind, relativ stark (etwa das Dreifache der erlaubten Fehlergrenze) von den untereinander vorzüglich stimmenden Werten von Brühl und von Hansen (gef. 31.96 und 31.98) differieren — was für die genaue Ermittlung des Keto-Enol-Gleichgewichts nicht ohne Belang ist. Die von Dr. Hansen ohne Kenntnis der Zeitphänomene ermittelten Molekularrefraktionen sind jedenfalls ebenso wie die betreffenden Absorptionskurven richtig, weil die betreffenden Lösungen erst 1—2 Stdn. nach der Bereitung, also mit bereits eingestelltem Gleichgewicht, optisch untersucht wurden. Nur die Molekularrefraktionen in Hexanlösungen mußten wegen der Flüchtigkeit des Mediums etwas rascher ermittelt werden und sind danach mit kleinen, aber meist so gut wie belanglosen Fehlern behaftet. Die

z. B. auf S. 3068 l. c. angeführten und daselbst eingeklammerten, geringen Unstimmigkeiten einiger weniger Zahlen sind zweifellos darauf zurückzuführen, daß sich das Gleichgewicht bei Bestimmung des Brechungsexponenten noch nicht völlig eingestellt hatte.

**239. A. Hantzsch und O. K. Hofmann:
Über den Molekularzustand organischer Ammoniumhaloide
in nicht dissozzierenden Medien.**

(Eingegangen am 1. Juni 1911.)

Die von mir und H. Leupold entdeckte Tatsache, daß die Methylphenylacridoniumhaloide sehr verschiedene Farbe, aber in Chloroformlösung auch sehr verschiedene Molekulargrößen besitzen, hat uns zur Annahme von »Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit« geführt¹⁾. Etwas später hat Ch. K. Tinkler²⁾ auf Grund ähnlicher Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform und Diphenylamin das in beiden Medien anscheinend trimolekulare Jodid analog den schon vorher bekannten Additionsprodukten von Di- und Trijodmethan an Chinolin³⁾ durch eine eigenartige Strukturformel mit dreiwertigem Jod dargestellt. Derartige, auf der Annahme wirklicher Polymerie basierte Strukturformeln sind jedoch nicht haltbar; denn es wird gezeigt werden, daß diese vermeintlichen Polymerien tatsächlich nur Molekular-Assoziationen sind, die bei allen Ammoniumsalzen, auch bei den gesättigten Tetralkylderivaten, in indifferenten Medien auftreten, und die sich als Assoziationen, also nicht als Polymere, dadurch charakterisieren, daß die Molekulargewichte aller dieser Haloidsalze nach der Natur der Anionen in demselben Medium derart variieren, daß die Chloride stets das geringste, die Bromide und Rhodanide steigende, und die Jodide die größten Molekulargewichte aufweisen. Ferner ist Polymerie auch dadurch ausgeschlossen, daß ein und dasselbe Salz in verschiedenen, nicht dissozzierenden Lösungsmitteln je nach deren größerer oder geringerer »assoziierenden Kraft« größere oder geringere Molekulargewichte aufweist, wie denn z. B. das in Chloroform und Diphenylamin sehr stark assoziierte Methylphenylacridoniumjodid in Pyridin und Phenol monomolekular ist. Endlich ist auch bisweilen das sicherste Charakteristikum der Assoziation, nämlich Steigen der Molekulargewichte mit Steigen der Konzentration in demselben Lösungsmittel, nachgewiesen worden.

¹⁾ B. 42, 68 [1909]. ²⁾ Soc. 95, 921 [1909]. ³⁾ B. 16, 202, 880 [1883].