

354. Kurt H. Meyer: Die Eisenchlorid-Reaktion der Enole. Über Keto-Enol-Tautomerie. IV.

[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die Eisenchlorid-Reaktion der Enole ist besonders von Hantzsch und Desch¹⁾ ausführlich untersucht worden. Sie maßen die Leitfähigkeit einer Lösung von Eisenchlorid, die mit Acetessigester versetzt wurde. Durch die Bildung des Eisenenolats wird nämlich Salzsäure in Freiheit gesetzt, die sich in einer erhöhten Leitfähigkeit des Systems anzeigt. Da in der Regel die Leitfähigkeit langsam ansteigt, kann man schließen, daß sich das Enolat langsam bildet. Später hat Stobbe²⁾ die Eisenchlorid-Reaktion bei tiefer Temperatur in verschiedenen Alkoholen als Lösungsmittel studiert und gefunden, daß die Farbe des Enolats erst nach meßbar langer Zeit auftritt. Quantitative Daten über die Geschwindigkeit der Enolbildung und über die Menge der gebildeten Enoleisenverbindung liegen aber bis jetzt nicht vor. Allerdings schließen Hantzsch und Desch aus ihren Messungen, daß in einer Eisenenolatlösung des Acetessigesters trotz der intensiven Farbe nur sehr wenig Enolat vorhanden ist; doch wird dieser Schluß durch die folgende Untersuchung nicht bestätigt.

A. Das Gleichgewicht.

Ebenso, wie man im Acetessigester das Enol durch das Titrieren mit Brom quantitativ bestimmen kann, gelingt dies auch bei Gegenwart von Eisenchlorid, wobei man einfach so lange mit Bromwasser titriert, bis die violette Farbe des Enolats eben verschwunden ist.

Dieses Wegtitrieren der Enolat-Farbe läßt sich zu einem sehr schönen Demonstrationsversuch verwerten. Eine kalte, wäßrige Lösung des Acetessigesters gibt, worauf kürzlich Hantzsch³⁾ aufmerksam gemacht hat, zunächst fast gar keine Eisenchlorid-Reaktion, vielmehr bildet sich das tieffarbige Enolat langsam. Wenn die Farbe intensiv genug geworden ist, gibt man einige Tropfen Bromwasser hinzu; die Farbe verschwindet sofort, kehrt aber — durch weitere Enolisation — sehr bald wieder, läßt sich durch Bromwasser wieder vernichten und kommt abermals wieder.

Zur quantitativen Bestimmung muß man daher, um einigermaßen genaue Resultate zu erzielen, sehr rasch titrieren und bei 0° arbeiten, um eine Enolisation während der Titration selbst möglichst auszuschließen. Zur quantitativen Bestimmung des Gleichgewichts wurden

¹⁾ A. 323, 1 [1902]. ²⁾ A. 352, 123 [1907]. ³⁾ B. 48, 3068 [1910].

wechselnde Mengen von wäßriger Lösung von Acetessigester mit verschiedenen Mengen $\frac{1}{10}$ -Eisenchloridlösung versetzt, die aus sublimiertem Eisenchlorid frisch bereitet war (1.6 g in 100 ccm). Die Lösungen wurden auf 40 ccm mit Wasser aufgefüllt, eine Stunde zur Einstellung des Gleichgewichts bei 0° stehen gelassen, dann durch Hineingeben von viel Eisstückchen abgekühlt und mit $\frac{1}{10}$ -Bromwasser titriert.

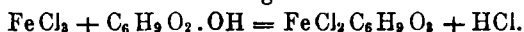
Angewandt $\frac{1}{10}$ -Ester in ccm	20	20	20	20	15	10	5
Angewandt FeCl_3 in ccm.	2	2.5	5	10	10	15	20
Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -Bromwasser	1.8	2.1	3.0	3.6	2.8	2.3	1.2
FeCl_3 in Mol-Proz. des angew. Esters	10	12	25	50	66	150	400
Gebildetes Enol in %	4.5	5.2	7.5	9.0	9.1	11.5	12
$1.4 \sqrt{C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{FeCl}_3}}$ ¹⁾	4.7	5.2	7.5	10.5	12	17	30
Ester in ccm	20	20	20	20	10	5	2
FeCl_3 in ccm	2	5	10	20	20	20	20
Bromwasser	1.6	2.9	3.2	4.0	2.2	1.2	0.6
FeCl_3 in Mol-Proz. des Esters	10	25	50	100	200	400	1000
Gebildetes Enol in %	4	7.2	8	10	11	12	12
$1.4 \sqrt{C_{\text{Ester}} \cdot C_{\text{FeCl}_3}}$	4.7	7.5	10.5	15			

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß das Eisenchlorid direkt enolisierend wirkt und daß die Menge des gebildeten Enols von der Menge des Eisenchlorids abhängig, aber ihr nicht proportional ist. Offenbar wird ein Teil des Enols komplex gebunden und dem Gleichgewicht entzogen. Versucht man, eine Formel für die Menge des gebildeten Enolates aufzustellen, so lassen sich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes die folgenden Gleichungen ansetzen; C_{Enol} und C_{Keton} bedeuten die Konzentrationen von Enol, Keton usw.

$$\frac{C_{\text{Enol}}' \cdot C_{\text{Fe}}}{C_{\text{Eisenenolat}}} = K_1, \quad \frac{C_{\text{Enol}}' \cdot \text{CH}}{C_{\text{undiss. Enol}}} = K_2, \quad \frac{C_{\text{Enol}}}{C_{\text{Keton}}} = K_3,$$

$$C_{\text{Enolat}} = K \cdot C_{\text{Enol}}' \cdot C_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Keton}}}{\text{CH}} \cdot K.$$

Die Menge des gebildeten Enolats ist hiernach von der Anzahl der vorhandenen Wasserstoffionen abhängig; in der Tat kann man ja durch Zusatz von Säure das komplexe Salz spalten und die Lösung entfärben. Bei geringer Konzentration des Eisenchlorids kann man nun dessen Hydrolyse und damit die im Eisenchlorid vorhandene freie Säure vernachlässigen und annehmen, daß beim Gleichgewicht gerade soviel Wasserstoffionen vorhanden sind, als Salzsäure durch das Enol aus dem Eisenchlorid in Freiheit gesetzt worden ist:



¹⁾ 1.4 ist eine willkürlich gewählte Konstante.

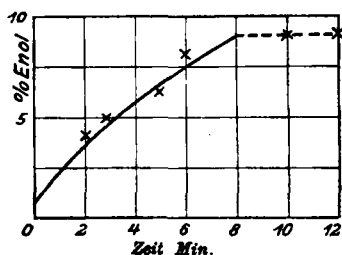
reitere wäßrige Lösung. Auch färben sich die wäßrigen Lösungen von Acetylaceton, die auch beim Gleichgewicht noch Enol enthalten, sofort intensiv mit Eisenchlorid. Dies ließ darauf schließen, daß die Bildung des Enolats selbst sehr schnell verläuft, und daß die Langsamkeit der Bildung beim Acetessigester auf die Enolisierung zurückzuführen ist.

Eine genaue Entscheidung war durch Folgendes zu erwarten: Beruhte die Langsamkeit der Enolatbildung auf der Bildung eines Komplexes, so ist die Reaktion bimolekular, beruht sie auf der Umlagerung, so ist sie monomolekular. Im ersten Falle muß die ein der Zeiteinheit gebildete Menge Enolat von der Konzentration des Enols und des Eisenchlorids abhängig sein; im zweiten dagegen war sie von der des Eisenchlorids unabhängig.

Zur Entscheidung wurden je 20 ccm wäßrige $\frac{1}{10}$ -Esterlösung mit verschiedenen Mengen Eisenchloridlösung bei 0° versetzt und die nach 5 Minuten gebildete Menge Enol titriert.

Angewandt Ester in ccm . . .	20	20	20
Angewandt Eisenchlorid in ccm	5	10	20
Titer	2.8	2.7	3.2
Prozente Enol	7	7	8

Die gebildete Menge Enolat ist also von der Konzentration des Eisenchlorids nahezu unabhängig; die Reaktion ist monomolekular. Übereinstimmend hiermit erhält man die Kurve einer monomolekularen Reaktion, falls man die Enolatbildung bis zu Ende verfolgt, indem man gleiche Mengen Ester mit der gleichen Menge Eisenchlorid versetzt und nach verschiedenen Zeiten titriert.



Enolisierung durch Eisenchlorid.

T = 0°	Zeit Min.	Ester	FeCl ₃	Titer	Enol in %	K
	2	20	10	1.6	4	0.019
	3	20	10	2.0	5	0.018
	5	20	10	2.7	6.8	0.015
	6	20	10	3.4	8.5	0.015
	10	20	10	3.6	9	
	3 Stdn.	20	10	3.6	9	

Man erhält dann: $C_H = C_{\text{Enolat}}$.

$$C_{\text{Enolat}} = K \sqrt{C_{\text{Fe}} \cdot C_{\text{Keton}}}$$

Setzt man ferner die Konzentration der Fe-Ionen gleich der Konzentration des Eisenchlorids, so ergibt sich die folgende Gleichung:

$$C_{\text{Enolat}} = K \cdot \sqrt{C_{\text{FeCl}_3} \cdot C_{\text{Keton}}}$$

In den obigen Tabellen ist zum Vergleich unter die gebildete Enolmenge diejenige Menge gesetzt, die sich nach der Formel

$$1.4 \sqrt{C_{\text{FeCl}_3} \cdot C_{\text{Keton}}}$$

berechnen würde. Wie man sieht, stimmen die Zahlen bei geringen Konzentrationen des Eisenchlorids leidlich überein, divergieren dagegen sehr stark bei höheren Konzentrationen. Dies dürfte darauf beruhen, daß in letzterem Falle die freie Säure im Eisenchlorid das Gleichgewicht beeinflußt; ferner vielleicht auch darauf, daß bei höheren Enolkonzentrationen, die mehr Bromlösung verbrauchen, der freiwerdende Bromwasserstoff etwas Enolat zerstört.

In alkoholischer Lösung ist die Menge des gebildeten Enolats sehr viel schwerer zu bestimmen, da der Titerumschlag erheblich undeutlicher ist und nach Vernichtung der Enolfarbe noch die tiefgelbe Farbe des Eisenbromids in Alkohol bestehen bleibt, die leicht zu Verwechslungen führen kann. Auch ist anscheinend die Umlagerungsgeschwindigkeit in Alkohol durch Eisenchlorid katalytisch stark vergrößert, da die Enolat-Farbe nach dem Wegtitrieren sehr rasch wiederkommt. Man muß hier also mit einem Fehler von bis zu 10% rechnen.

Titration in Alkohol bei 0°.

Angewandt $\frac{n}{10}$ -Ester in ccm	20	20	20	10	5
Angewandt $\frac{n}{10}$ -Eisenchlorid.	2	5	10	10	10
Gef. $\frac{n}{10}$ -Bromwasser	7	12	14	6	4
FeCl ₃ in % des Esters	10	25	50	100	200
Prozente Enol.	18	30	35	30	40

B. Die Bildungsgeschwindigkeit des Enolats.

Wie oben erwähnt, bildet sich das Enolat langsam aus den Komponenten. Dies kann sowohl darauf beruhen, daß das in wäßriger Lösung allein enthaltene Keton sich langsam enolisiert als auch darauf, daß die Bildung des komplexen Enolats selbst Zeit beansprucht. Aus den erwähnten Versuchen von Stobbe geht hervor, daß in alkoholischer Lösung bei der Temperatur des Äther-Kohlensäure-Gemisches das Enolat sich langsam bildet; denn die alkoholischen Lösungen, die bereits Enol enthalten, färben sich nur langsam mit Eisenchlorid. Anders bei gewöhnlicher Temperatur. Enolhaltige Lösungen geben sofort die Eisenchlorid-Reaktion, z. B. die alkoholische und eine ganz frisch be-

Das Enolat bildet sich also in der folgenden Weise: Das Keton enolisiert sich dauernd und das gebildete Enol, das sich sonst sofort zurückketisieren würde, wird durch das Eisenchlorid sofort komplex gebunden, gewissermaßen weggefangen, und dieser Prozeß geht so lange vor sich, als noch Eisenchlorid verfügbar ist. Der Vorgang ist also vollkommen analog der Enolisierung durch Halogen. Für diesen hat schon Lapworth gezeigt, daß es sich um eine monomolekulare Reaktion handelt.

Die oben ermittelte Geschwindigkeitskonstante $K = 0.017$ ist etwa dieselbe, wie ich sie früher für die Umlagerung des Esters in $\frac{2}{10}$ -Salzsäure erhielt. Die katalytische Wirkung des Eisenchlorids in Wasser ist also eben so stark, oder richtiger ebenso schwach, wie die von freier Salzsäure.

In alkoholischer Lösung dagegen scheint Eisenchlorid die Umlagerungsgeschwindigkeit stark katalytisch zu beeinflussen. Eine genaue Messung der Geschwindigkeit wurde durch den unscharfen Titerumschlag vereitelt. Immerhin läßt sich zeigen, daß das Gleichgewicht nicht momentan eingestellt wird; denn wenn man zu einer alkoholischen Lösung die äquivalente Menge Eisenchlorid hinzufügt und sofort titriert, so erhält man den unveränderten Wert des Esters in alkoholischer Lösung, nämlich etwa 12%. Nach einigen Minuten jedoch sind bereits 30% Enol vorhanden.

355. Kurt H. Meyer: Die Desmotropie des Benzoylessigsäure-methylesters.

Über Keto-Enol-Tautomerie. V.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Während die desmotropen Formen des Acetessigesters bei gewöhnlicher Temperatur nur als Öle zu erhalten sind, kann man das Enol des nahe verwandten Benzoylessigesters leicht krystallisiert bekommen. Benzoylessigsäuremethylester bildet ein dickflüssiges Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Zufolge der Titration, die nach der oben beschriebenen Methode mit überschüssigem Brom und