

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

β -Naphthol ausgeführt wurde, enthält er bei Zimmertemperatur 16.7 % Enol.

	Ester	Titer	Enol
Benzoylessigsäures Methyl	0.4728 g	8.91 ccm	16.78 %
	0.3812 »	7.13 »	16.66 »
		Mittel:	16.7 %
Benzoylessigsäures Äthyl	0.3750 g	11.33 ccm	29.02 %
	1.077 »	33.0 »	29.45 »
		Mittel:	29.2 %

Löst man den Ester in stark gekühlter Natronlauge und fällt mit stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure aus, so fällt das freie Enol ölig aus und erstarrt beim heftigen Umschütteln krystallinisch. Das Enol läßt sich abfiltrieren, auf Ton streichen und im absoluten Vakuum trocknen. Bald zerfließt es jedoch zu einem Öl und wird allmählich zu dem ursprünglichen Gemenge von Enol und Keton. Dieses Verhalten erinnert somit lebhaft an die Eigenschaften des Isophenylnitromethans, dessen krystallisierter Acikörper bald zu dem öligen Nitrokörper zerfließt.

Das Enol des Benzoylessigesters, β -Oxy-zimtsäure-methylester, schmilzt unscharf zwischen 30° und 40°, um nach raschem Abkühlen wieder zu erstarren. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid intensiv rotviolett gefärbt; sie reagiert ferner sehr schnell mit *anti-p*-Nitrophenyl-diazohydrat.

Die auf Ton gestrichenen Krystalle des frisch dargestellten Enols wurden zur Analyse eine Stunde lang im absoluten Vakuum von Feuchtigkeit befreit; ein geringer Teil an den Rändern war bereits etwas ölig geworden.

0.1808 g Subst.: 0.4449 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 67.38, H 5.66.

Gef. » 67.11, » 5.78.

Ferner wurden 0.3 g der getrockneten Substanz in einem Uhrgläschen im Vakuum aufgehoben. Nach einem Tage war der größte Teil, nach 2 Tagen alles zerflossen; das Gewicht war dabei vollkommen konstant geblieben.

Die Titration des krystallisierten Enols mit Brom in Alkohol ergab nach zweistündigem Trocknen:

0.1478 g Subst. verbrauchten 15.10 ccm $\frac{1}{10}$ -Br, enthielten also 89.1 % Enol.

Das Gleichgewicht des Esters in Lösungen wurde nur in einigen wenigen Lösungsmitteln bestimmt, indem Lösungen zwei Tage stehen gelassen, dann mit Alkohol verdünnt und rasch titriert wurden. Die Verhältnisse liegen ganz ähnlich wie beim Acetessigester.

T = 20° Lösungsmittel	Ester g	Titer ccm	Enol %
Eisessig	0.6328	9.97	14
Alkohol	0.3700	8.86	21
Schwefelkohlenstoff	0.2335	14.70	56
Hexan	0.1615	12.50	69

Auch die Umlagerungsgeschwindigkeit ist von derselben Größenordnung wie die des Acetessigesters, wie die folgende Bestimmung zeigt. Je 10 ccm einer bei 0° hergestellten Lösung von Benzoylessigester in absolutem Alkohol wurden nach verschiedenen Zeiten titriert.

T = 0° Zeit Min.	Ester g	Titer ccm	Enol %	K ₁ + K ₂
0	—	—	16.7	—
3	0.328	7.5	19.8	0.12
6	0.328	8.4	22.8	0.15
13	0.328	9.2	24.9	0.14
20	0.328	9.7	26.3	—
30	0.328	9.7	26.3	—

Hieraus und aus $\frac{K_1}{K_2} = \frac{74}{26}$ berechnet sich:

K₁ = Ketisierung = 0.10, . . .

K₂ = Enolisierung = 0.04.

Der Temperaturkoeffizient des Gleichgewichts.

Wie früher gezeigt worden ist, verschiebt sich das Gleichgewicht des Acetessigesters in alkoholischer Lösung mit steigender Temperatur zugunsten des Ketons; das Gleiche ist auch beim Benzoylessigester der Fall. Die alkoholische Lösung wurde zum Sieden erhitzt, in viel kalten Alkohol gegossen und sofort titriert.

Ester	Titer	Enol
0.6270 g	9.6 ccm	13.6 %.

Die siedende alkoholische Lösung enthält also nur etwa halb soviel Enol wie die auf 0° abgekühlte.

In homogenem Zustande ist das Gleichgewicht des Acetessigesters von der Temperatur unabhängig. Dem gegenüber zeigt Benzoylessigester einen deutlichen Temperaturkoeffizienten: Das Gleichgewicht verschiebt sich mit der Temperatur zugunsten des Ketons. Der Ester wurde längere Zeit auf 100° erwärmt und dann titriert; eine andere Portion wurde kurz zum Sieden erhitzt und dann quantitativ bestimmt.

Temperatur °	Ester g	Titer ccm	Enol %
18	—	—	16.7
100	0.619	10.5	15.2
200	0.859	13.3	13.8
200	0.556	8.8	14.1

Ebenso zeigt auch das Acetylaceton einen Temperaturkoeffizienten; es enthält bei höherer Temperatur ebenfalls etwas mehr Keton als bei tiefer. Wenn also beim Acetessigester das Gleichgewicht von der Temperatur unabhängig ist, so ist dies nicht in seiner Natur als Keto-Enol-desmotroper Körper begründet, sondern eine konstitutive Eigenschaft des Acetessigesters selbst.

356. Hans Stobbe: Isomerie und Polymorphismus.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

In seiner letzten Abhandlung erwähnt E. Biilmann¹⁾ meine neulichen theoretischen Betrachtungen²⁾ über »Isomerie und Polymorphismus«. Ich ersehe daraus, daß unsere Anschauungen über diesen Gegenstand nicht völlig übereinstimmen, und daß ich auch in einem nicht unwesentlichen Punkte mißverstanden worden bin. Dies veranlaßt mich, noch einmal meinen Standpunkt in etwas veränderter Form klarzulegen.

¹⁾ B. 44, 827 [1911]. ²⁾ A. 374, 257 [1910].