

drigeren Brechungsexponenten zeigen als das gewöhnliche Acetylaceton und sich in dieses allmählich zurückverwandeln.

Diese kurze vorläufige Mitteilung ist durch den Wunsch veranlaßt worden, Hrn. Fischer eine ungestörte Bearbeitung seines Themas zu sichern.

362. Ludwig Knorr: Studien über Tautomerie.

VI. L. Knorr und H. Schubert: Über eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allelotropen Gemischen.

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

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die Eisenreaktion der Enole

hat bekanntlich beim Studium der Keto-Enol-Tautomerie und bei der Auffindung von Desmotropiefällen eine außerordentlich wichtige Rolle gespielt. Sie gestattet in der einfachsten Weise die Unterscheidung der desmotropisomeren Enol- und Ketoformen, läßt den Eintritt der Enolisierung von Ketoformen beim Schmelzen oder Auflösen leicht erkennen und ermöglicht bei vielen tautomeren Substanzen die Feststellung der Konstitution.

So z. B. gaben sich das Benzoylaceton, Dibenzoylmethan, Triacetylmethan, Diacetylbenzoylmethan, der Isocarbopyrotritarensäureester und andere tautomere Substanzen, welche bisher nur in einer Form erhalten werden konnten, durch die Eisenchlorid-Reaktion als Enolformen zu erkennen.

W. Wislicenus war der Erste, der die Intensität der Eisenreaktion im Colorimeter messend verfolgt hat¹⁾.

Er benutzte keine Vergleichslösungen von bestimmtem Enolgehalt. Deshalb erlaubte seine Methode keine quantitative Bestimmung der in den Lösungen vorhandenen Enolmengen, ließ aber immerhin die Entstehung von Gleichgewichten und den spezifischen Einfluß der Lösungsmittel auf die desmotropen Umwandlungen deutlich erkennen.

Die colorimetrische Untersuchung der Formylphenylessigester führte Wislicenus zu der wichtigen Feststellung, daß die größere dissoziierende Kraft die β -Form zu begünstigen scheint und umgekehrt, so daß in Alkohol die β -Form vorherrscht, in

¹⁾ Wislicenus, A. 291, 177 [1896]. B. 82, 2857 [1899]. Vergl. auch Federlin, A. 356, 251.

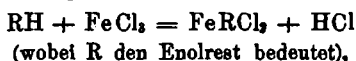
Benzol und Chloroform die α -Form allein zu existieren scheint.

Auf die Eisenchlorid-Reaktion gegründete quantitative Bestimmungen sind wohl zuerst mit der Salicylsäure ausgeführt worden.

Der Gehalt von Nahrungsmitteln, Verbandwatten und dergleichen an Salicylsäure läßt sich mit Hilfe der Eisenreaktion bekanntlich mit großer Genauigkeit quantitativ bestimmen¹⁾.

Wir haben die Methode zu einer brauchbaren quantitativen Bestimmung der Enole ausgebildet und konnten mit ihrer Hilfe bei einigen Desmotropiefällen die Geschwindigkeit der desmotropen Umwandlungen im Schmelzfluß und in Lösungen, sowie das Mengenverhältnis der Isomeren in den Gleichgewichten exakt bestimmen.

In allen von uns untersuchten Fällen konnte colorimetrisch festgestellt werden, daß bei der Umsetzung von 1 Mol. Enol mit 1 Mol. FeCl_3 , also entsprechend der Gleichung



die größte Farbenintensität erreicht wird²⁾.

Wir benutzten deshalb als Vergleichslösungen bei einem Teil unserer Bestimmungen frisch bereitete Lösungen der reinen Enolformen, welche mit molekularen Mengen von sublimiertem trockenem Eisenchlorid versetzt worden waren. Diese Lösungen sollen im Folgenden als Vergleichslösungen I bezeichnet werden.

Mit diesen Testlösungen von bekanntem Enolgehalt wurden die gleich konzentrierten Lösungen, in denen das Verhältnis Enol : Keto zu bestimmen war und denen die gleiche Menge FeCl_3 wie den Vergleichslösungen zugefügt wurde, colorimetrisch verglichen.

Wir benutzten bei diesen colorimetrischen Bestimmungen ein von der Firma Pellin in Paris bezogenes verbessertes Duboscqsches Colorimeter und einen von Hrn. Dr. Löwe der Firma Zeiß in Jena neu konstruierten Apparat. Aus den abgelesenen Schichthöhen ergab sich in bekannter Weise die Enolmenge in den untersuchten Lösungen mit einer Genauigkeit von ca. 1%.

Die Vergleichslösungen I leisten in allen den Fällen gute Dienste, in denen sich die Enolformen in reinem Zustande isolieren lassen und

¹⁾ Krüss, Colorimetrie S. 92 [1909].

²⁾ Man vergleiche Claisen, A. 281, 343 [1894]; Morell und Crofts, Soc. 73, 345 [1898]; Hantzsch und Desch, A. 323, 4 und 26 [1902]; Stobbe, A. 326, 353 [1903]; Wislicenus, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge II, S. 241.

so haltbar sind, daß sie während der Herstellung und Verwendung der Vergleichslösungen keine bemerkbare Ketsisierung erleiden.

In anderen Fällen, in denen, wie z. B. beim Tribenzoylmethan, das Enol nicht in trockenem Zustand rein erhalten werden kann, benutzten wir Vergleichslösungen, in der Folge als Lösungen II bezeichnet, welche wir aus den leicht isolierbaren Salzen der Formel FeR_3 ¹⁾ herstellten.

¹⁾ Die ersten derartigen Salze sind von Claisen dargestellt worden (A. 281, 340 [1894]). Eine Literaturzusammenstellung dieser organischen Ferriverbindungen findet sich in der interessanten Arbeit von Hantzsch und Desch (A. 323, 1 [1902]).

Wir haben einige neue Ferrisalze dargestellt, um sie zur Herstellung von Vergleichslösungen für unsere colorimetrischen Untersuchungen zu verwenden.

Von besonderem Interesse ist die Darstellung des *Ferriacetessigesters*, dessen Isolierung bisher nicht geglückt war. (Man vergleiche Hantzsch und Desch, A. 323, 3, 9 und 19 [1902]). Wir erhielten das Salz in folgender Weise:

Die konzentrierte, absolut-alkoholische Lösung des Natriacetessigesters wird mit der äquivalenten Menge ätherischer Eisenchloridlösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kochsalzes und kaltem Abdunsten der Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum scheidet sich allmählich das Ferrisalz in derben, roten Kryställchen aus, die bei 99–100° schmelzen und in Benzol, Äther, Chloroform und Acetessigester leicht, in Alkohol schwer und in Wasser unlöslich sind.

0.2900 g Sbst.: 0.5180 g CO_2 , 0.1563 g H_2O . — 0.4321 g Sbst.: 0.0790 g Fe_2O_3 .

$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3$. Ber. C 48.9, H 6.1, Fe 12.6.

Gef. > 48.7, > 6.0, > 12.8.

Die Lösungen des Salzes sind orangefarben. Durch Zusatz von FeCl_3 vertieft sich die Farbe zu dem für die bekannte Eisenreaktion charakteristischen Kirschrot. Das Maximum der Intensität wird auf Zusatz von 2 Mol. FeCl_3 , entsprechend der Gleichung $\text{FeR}_3 + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2\text{R}$, erreicht. Es bildet sich bei der Eisenreaktion also das intensiv gefärbte, chlorhaltige Salz $\text{FeCl}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$.

Die Darstellung des in der Literatur ebenfalls noch nicht beschriebenen

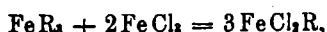
Ferri-[formyl-phenyl-essigesters]

gelang in folgender Weise:

Die Lösung von 25 g Ester in 100 ccm Äther wurde mit Natriumäthylatlösung (aus 3 g Natrium), 7 g FeCl_3 in 50 ccm Alkohol und 17.7 g Natriumacetat, gelöst in wenig verdünntem Alkohol, versetzt. Die Lösung wurde im Vakuum verdunstet, der zerriebene Rückstand getrocknet und mit Benzol-Äther-Mischung extrahiert. Diese Lösung wurde mit Ligroin vermischt und das Gemisch soweit durch kaltes Absaugen an der Pumpe cingeengt, bis sich

Die Lösungen dieser Salze sind relativ schwach gefärbt; sie nehmen auf Zusatz von Salzsäure oder Eisenchlorid die intensive Farbe der chlorhaltigen Eisensalze an.

Das Maximum der Farbintensität wurde in allen von uns untersuchten Fällen bei dem Zusatz von 2 Mol. FeCl_3 auf 1 Mol. FeR_3 , entsprechend der Gleichung



erreicht.

Auf weiteren Zusatz von FeCl_3 vertieft sich die Farbe nicht mehr. Um diese Lösungen II mit den aus den reinen Enolen bereiteten Vergleichslösungen (I) identisch zu machen, wurden ihnen pro Mol. FeR_3 -Salz noch 3 Mol. Salzsäure zugefügt.

Manche Eisensalzlösungen sind gegen Säuren sehr empfindlich. Zusatz von Salzsäure bewirkt in solchen Fällen, wie z. B. beim Acetessigester und besonders beim Benzoylessigester, eine nicht unerhebliche Aufhellung der gefärbten Salzlösungen. In anderen Fällen, z. B. beim Tribenzoylmethan, zeigen sich die Chloreisensalze so wenig empfindlich gegen Salzsäure, daß der Zusatz von 1 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. FeCl_2R -Salz keine merkliche Änderung in der Intensität der Farbe hervorruft.

Diese aus den Salzen FeR_3 nach der Gleichung:



bereiteten Vergleichslösungen (II) zeigen, wie durch zahlreiche Versuche festgestellt werden konnte, bei gleicher Konzentration genau die gleiche Farbenintensität, wie die aus reinen Enolen hergestellten Testlösungen (I); sie sind mit diesen identisch.

Die Lösungen II gestatten also exakte quantitative Bestimmungen allelotroper Gemenge auch in solchen Desmotropiefällen, in denen die Herstellung der reinen Enole Schwierigkeiten bereitet oder unmöglich

das Ferrisalz als Krystallbrei ausschied. Die Krystalle wurden mit wenig Alkohol und dann mit Petroläther gewaschen und nochmals in der soeben beschriebenen Weise aus Benzol-Äther-Ligroin umkrystallisiert.

0.2733 g Sbst.: 0.6293 g CO_2 . 0.1270 g H_2O .

$\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3$. Ber. C 62.9, H 5.2, Fe 8.9.

Gef. > 62.8, > 5.2, • 8.6.

Das Salz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die weinrote, alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Salzsäure blaviolett. Überschüssige Säure entfärbt.

Diese Farbumschläge sind schon von Wislicenus beobachtet worden.

ist, und erlauben in gewissen speziellen Fällen sogar quantitative Enolbestimmungen bei tautomeren Substanzen.

Manchmal erwies es sich bei größeren Versuchsreihen als zweckmäßig, mit 1 Mol. Eisenchlorid versetzte, alte, haltbare Gleichgewichtslösungen, deren Enolgehalt durch Vergleich mit den Testlösungen I oder II genau ermittelt worden war, als Vergleichslösungen zu verwenden. Derartige Testlösungen, welche wir als Vergleichslösungen III bezeichnen wollen, zeigen oft monatelang die gleiche Intensität der Farbe. Sie enthalten offenbar sehr komplizierte Gleichgewichte zwischen Enol, Keton, Eisensalzen, Salzsäure und deren Ionen. Wir haben als Testlösungen III meist alkoholische Lösungen benutzt.

Es sei noch bemerkt, daß die aus den reinen Enolen oder aus den Eisensalzen mit organischen Lösungsmitteln hergestellten Testlösungen (I und II), welche bei unseren Messungen als 100% Enol haltend angenommen wurden, ihre Farbenintensität mit der Zeit nicht erheblich verändern, falls nicht Zersetzungsreaktionen eintreten, wie das z. B. bei den Lösungen des Acetyldibenzoylmethans der Fall ist. In Form der Eisensalze können demnach die Enole in den Lösungen fixiert, d. h. vor der sonst eintretenden Ketisierung bewahrt werden.

Die Genauigkeit dieser colorimetrischen Methode ist bereits an einer größeren Zahl von Beispielen geprüft und auch durch Methoden anderer Art kontrolliert worden. Es ließen sich beim Diacetbernsteinsäureester, bei den Mesityloxyd-oxalestern und den Claisenschen Triketonen die desmotropen Umwandlungen und die Gleichgewichte in den Schmelzflüssen und Lösungen mit hinreichender Genauigkeit colorimetrisch bestimmen, so daß sich ein genaues Bild von dem Verhalten der isomeren Formen gewinnen ließ. Das ziemlich umfangreiche experimentelle Material soll im Zusammenhang mit anderen, zum gleichen Zweck ausgeführten Methoden in den Annalen d. Chem. veröffentlicht werden.

Wir teilen deshalb hier nur als Beispiele einige, beim Mesityloxyd-oxalsäure-methylester gefundene Werte in Tabellenform mit, um daran die Methode zu illustrieren.

*1. Beispiel. Wechselseitige Umwandlungen
der desmotropisomeren Mesityloxyd-oxalsäure-methylester
im Schmelzfluß bei 98°.*

Die beiden Isomeren wurden in Reagiergläsern aus Jenaer Geräteglas, welche zur Vermeidung katalytischer Einflüsse mit Salzsäure vorbehandelt worden waren, im Wasserbade geschmolzen.

Von Zeit zu Zeit wurden den Schmelzen Proben von ca. 0.2 g entnommen, genau gewogen, mit der äquivalenten Menge sublimierten, in Alkohol gelösten Eisenchlorids versetzt und mit Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt.

In gleicher Weise wurden aus frisch dargestelltem α -Ester die Vergleichslösungen (I) mit bekanntem Enolgehalt hergestellt.

Aus dem Verhältnis der Schichthöhen beim colorimetrischen Vergleich beider Lösungen ergab sich der Enolgehalt der Schmelzproben.

Zeit in Stunden	Enol in %	
	Schmelze des α -Esters	Schmelze des β -Esters
0	100	0
2	30	—
5	—	2
6	13	—
10	5	2.2
25	4	3
50	4	3.5
200	—	4
750	—	4.3
1000	—	4.3

2. Beispiel. Umwandlungen der desmotropisomeren *Mesityloxydoxalsäure-methylester* in absolutem Alkohol bei 78°.

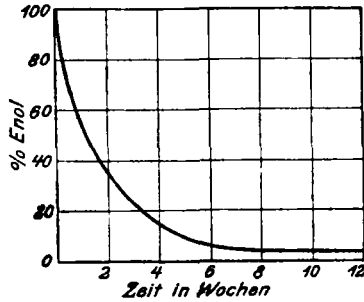
Lösungen der beiden Ester von bekanntem Gehalt wurden erhitzt und von Zeit zu Zeit je 10 ccm entnommen und mit frisch aus α -Ester bereiteten Vergleichslösungen colorimetrisch bestimmt.

Zeit in Tagen	% Enol	
0	100	0
1	55	—
2	34	—
3	21	1.2
5	9.8	1.6
6	7.6	—
8	5.3	2.3
10	3.6	—
12	3.7	—
14	—	3.4
20	—	3.9
24	—	3.8
45	—	3.8

3. Beispiel. Umwandlung des α -*Mesityloxydoxalsäure-methylesters* in absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur.

Zeit in Wochen . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Enol in %	54	35	22	15	9.5	7	5	4	4

Die Versuchsreihe zeigt, daß die Umwandlung bei Zimmertemperatur sehr langsam erfolgt, so daß sich das Gleichgewicht mit 96% Keton und 4% Enol vom α -Ester aus erst nach etwa 8 Wochen einstellt.



4. Beispiel. Gleichgewichte, die sich in verschiedenen Lösungen der Mesityloxydowalsäureester nach 14-tägigem Erhitzen auf 80° einstellen.

Lösungsmittel	Ausgangsmaterial	% Enol im Gleichgewicht
Absoluter Äthylalkohol	α -Ester	2.9
	β - »	3.0
Benzol	α - »	3.3
	β - »	3.5
Äther	α - »	4.2
	β - »	4.5
Chloroform	α - »	3.1
	β - »	3.3
Schwefelkohlenstoff	α - »	4.0
	β - »	4.2
Aceton	α - »	3.2
	β - »	4.2