

Gleichgewichte in absolutem Methylalkohol.

Acetylaceton, 0.9643 g per 100 ccm.				Benzoylaceton, 0.8104 g per 100 ccm.			
Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K	Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	14.83	76.96		0°	9.20	92.0	
	14.97	76.69	3.41		9.10	91.0	10.8
25°	13.64	70.78		25°	8.73	87.3	
	13.77	71.45	2.46		8.71	87.1	6.81
40°	12.98	67.36		40°	8.48	84.8	
	---	65.28	1.97		8.42	84.2	5.45

Acetyl-dibenzoyl-methan, 1.3306 g per 100 ccm.

Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	(α) 8.73	87.3	
	(β) 8.70	87.0	6.78
25°	(α) 8.52	85.2	
	(β) 8.55	85.5	5.83
40.5°	(α) 8.42	84.2	
	(β) 8.40	84.0	5.29
53°	(α) 8.25	82.5	
	(β) 8.28	82.8	4.76

121. Kurt H. Meyer und Francis G. Willson: Über den Keto-Acetessigester. (Über Keto-Enol-Tautomerie. XI.)

(Eingegangen am 26. Februar 1914.)

Die Ketonform des Acetessigesters wurde zuerst von K. H. Meyer¹⁾ dargestellt, dadurch, daß gewöhnlichem Acetessigester durch Ausschütteln mit Petroläther das Enol entzogen wurde. Das so gewonnene Keton enthielt noch 1½% Enol, während der Gleichgewichtsester 7.4% Enol enthielt. Die Bestimmung der physikalischen Konstanten des Ketons sollte später ausgeführt werden, wurde jedoch unterlassen, da Knorr, Rothe und Averbek²⁾ einige Zeit darauf ebenfalls den Ketoester, und zwar durch Ausfrieren bei tiefer Temperatur, darstellten und seinen Schmelzpunkt, Brechungsindex und die Molrefraktion bestimmten. Sie isolierten gleichzeitig in äußerst mühevoller Weise das Enol des Acetessigesters, so daß sie nunmehr aus beiden Formen beliebige Mischungen darstellen und diese Mischungen mit dem gewöhnlichen Acetessigester vergleichen konnten. Sie schlossen aus ihren Versuchen, daß der Gleichgewichtsester 2% Enol und 98% Keton enthielt.

¹⁾ A. 380, 231 [1911]. ²⁾ B. 44, 1138 [1911].

Dies Resultat wich so erheblich von dem Resultat der Titration ab, daß Meyer und Kappelmeier¹⁾ dadurch veranlaßt wurden, die Fehlergrenzen der Titrationsmethode genau zu bestimmen. Sie kamen dabei zu dem Schluß, daß die Fehler nicht mehr als etwa 0.2% betragen. Trotzdem hat die Differenz mehrfach zu Zweifeln an der Titration Anlaß gegeben, und die Lehrbücher von Holleman und Meyer-Jacobson lassen die Frage nach dem genauen Enolgehalt des Gleichgewichtsesters noch offen.

Wir haben nun, um die Sachlage zu klären, den Ketoester sowohl nach Meyers, wie nach Knorrs Methode dargestellt und sein Brechungsvermögen bestimmt. Dabei war es für uns sehr wichtig, von einem Kunstgriff Gebrauch zu machen, den Prof. Dieckmann gefunden hat²⁾. Um nämlich die Präparate einigermaßen haltbar zu bekommen, ist es nötig, Katalysatoren und insbesondere jede Spur Alkali auszuschalten. Dies gelingt am besten durch Zusatz von einer Spur Oxalsäure zu den Lösungsmitteln. Auf diese Weise konnten wir nach beiden Methoden Keton-Präparate darstellen, die sich so lange hielten, daß sie erst titriert, dann im Pulfrichschen Apparat gemessen und dann wieder titriert werden konnten.

Der Brechungsindex des Gleichgewichtsesters

wurde an vier verschiedenen Präparaten, zwei alten und zwei durch Destillation im absoluten Vakuum gereinigten bestimmt. Jedes Präparat wurde vorher durch Titration analysiert, der destillierte Ester hatte nach 4 Tagen den Wert des Gleichgewichtsesters erreicht. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß wir u. a. ein Präparat von Kahlbaum erhielten, welches etwa 9% Enol enthielt und erst im Lauf von 6 Wochen sich in Gleichgewichtsester verwandelte.

Wir erhielten im Pulfrichschen Apparat, dessen sämtliche Konstanten nachkontrolliert wurden, folgende Werte:

$$n_D^{10} = 1.4236, 1.4235, 1.4235, 1.4234. \text{ Mittel } 1.4235.$$

Die Dichte betrug $d_4^{10} = 1.0357$, so daß sich für die Molrefraktion berechnet $M_D = 32.02$ in Übereinstimmung mit Auwers³⁾.

Ketoester, gewonnen durch Ausschütteln.

Sämtliche Gefäße wurden mit alkoholischer Salzsäure ausgespült und direkt getrocknet (Vorschrift von Prof. Dieckmann); der zum Ausschütteln verwendete Petroläther wurde einige Zeit mit wasserfreier Oxalsäure an der Maschine geschüttelt, zu dem Acetessigester wurde

¹⁾ B. 44, 2718 [1911].

²⁾ Privatmitteilung von Prof. Dieckmann.

³⁾ B. 44, 3525 [1911].

ebenfalls eine Spur Oxalsäure gefügt. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln erhielten wir meist hochprozentige Keton-Präparate, während wir sonst häufig nur Gleichgewichtsester erhielten. Wir schüttelten 5 ccm Acetessigester mit etwa 20 ccm Petroläther (Sdp. 35°) 2-mal aus und befreiten den Ester, der natürlich etwas Petroläther aufgenommen hatte, in einer kleinen Saugflasche, die heftig geschüttelt wurde, bei Zimmertemperatur durch Evakuieren im absoluten Vakuum vom Petroläther. Wir benutzten eine kräftig wirkende Kapselölpumpe. Bei Zimmertemperatur ist der Petroläther in wenigen Minuten verdampft, nach 10 Minuten langem Evakuieren wurde eine Probe abgewogen und titriert. Einige Male enthielt der Ester 7.4% Enol, bei der Messung im Pulfrich ergab er dann den Wert von 1.4235. Meist jedoch enthielten die Präparate nur 1—3% Enol, sie wurden dann gemessen, nach der Messung aus dem Napf des Pulfrichschen Apparates, der selbstverständlich ebenfalls mit alkoholischer Salzsäure vorbehandelt war, in einen gewogenen Erlenmeyer-Kolben gegossen, rasch abgewogen und wieder titriert ¹⁾.

Titration vor der Messung	1.56	2.39	2.95	3.05	3.09	7.4%
Brechungsindex	1.4222	1.4224	1.4228	1.4228	1.4229	1.4235
Titration nach der Messung	1.60	2.47	3.31	3.05	—	7.4%

Diese Methode der Keton-Darstellung ist nun anscheinend auch in den Fällen anzuwenden, in denen die andern Methoden, besonders das Ausfrieren versagen. Wenigstens gelang es uns, aus Benzoylessigsäure-methylester durch zweimaliges Ausschütteln mit Petroläther ein keton-reicheres Präparat zu erhalten. Ester sowohl wie Petroläther waren mit Oxalsäure vorbehandelt. Die Brechungsindices und die durch Titration gefundenen Enolprocente sind die folgenden:

Gleichgewichtsester	ausgeschüttelter Ester
17% Enol $n_D^{10} = 1.5422$.	9.8% $n_D^{10} = 1.5404$.

Ketoester, gewonnen durch Ausfrieren.

Durch Abkühlen einer Lösung von Acetessigester in Äther-Petroläther auf -80° erhielten wir reichlich Krystalle, die in dem von Knorr beschriebenen Apparate abgesaugt und im absoluten Vakuum vom Petroläther befreit wurden. Zuletzt evakuierten wir noch

¹⁾ Beim Ausschütteln nimmt der Acetessigester etwas Petroläther auf. In einer solchen Lösung (ca. 90% Ester, 10% Petroläther) liegt das Gleichgewicht bei 9% Enol. Wenn sich durch irgendwelche Katalysatoren das Gleichgewicht einstellt, so erhält man bei raschem Abdampfen unter Umständen anstatt des Ketoesters einen Ester von 8—9% Enol und vom Index $n_D^{10} = 1.4238$.

10 Minuten lang bei Zimmertemperatur, wobei der Ester sich in einer kleinen Saugflasche befand und geschüttelt wurde. Darauf wurde titriert, die Refraktion gemessen und wieder titriert. Zunächst erhielten wir dabei mehrfach Gleichgewichtsester von 7.4% Enol und einem Brechungsindex von 1.4235. Erst als wir Äther, der über Phosphorpentoxyd getrocknet und Petroläther, der mit etwas Oxalsäure vorbehandelt war, verwandten, erhielten wir sofort ein fast reines und genügend haltbares Keton.

5 g Acetessigester wurden in 15 g Äther und 15 g Petroläther gelöst und unter Abschluß von Feuchtigkeit in einem großen Reagenzglas im Äther-Kohlensäure-Gemisch abgekühlt. Die Krystalle wurden im Knorr'schen Apparate abfiltriert und dreimal mit abgekühltem, sehr niedrig siedenden Petroläther gewaschen. Darauf wurde eine frische Saugflasche an die Nutsche angeschaltet und die Nutsche mit den Krystallen $\frac{1}{2}$ Stunde lang an der Ölpumpe evakuiert. Dann wurden die Krystalle in eine Saugflasche gegeben und der nun geschmolzene Ester während 10 Minuten unter dauerndem Schütteln bei Zimmertemperatur evakuiert. Bereits nach 2 Minuten entwichen keine Blasen mehr und das Manometer blieb konstant bei etwa $\frac{1}{4}$ mm. Dann wurde titriert, im Pulfrich'schen Apparate gemessen, die Flüssigkeit aus dem Napf dieses Apparates ausgegossen und wieder titriert. Ferner wurde in einem kleinen Pyknometer die Dichte bestimmt.

Titration vor der Messung	Brechungsindex	Titration nach der Messung
0.35% Enol	1.42177	0.88% Enol

Dichte $D_4^{10} = 1.0368$.

Berücksichtigt man, daß der Ester noch 0.4% Enol enthielt, so kommt man zu einem Brechungsindex von $n_D^{10} = 1.4217$ für reines Keton. Wie man sieht, stimmt dieses Resultat ausgezeichnet zu den Werten, die wir für den durch Ausschütteln gewonnenen Ketoester erhielten (siehe oben).

Dieser Wert weicht erheblich von dem Knorr'schen ab, was nach unserer Meinung wohl am besten dadurch zu erklären ist, daß Knorr zwar ein reines Keton krystallisiert erhielt, aber stets ein bereits enol-haltiges Präparat im Abbé'schen Apparat gemessen hat. Das ist bei der enormen Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von Katalysatoren sehr leicht möglich, zumal es Knorr an jeder Kontrolle zur Prüfung der Reinheit seines Präparates fehlte. Bei erneuten Messungen, auch an andren desmotropen Verbindungen, müssen fortan nach unserer Ansicht stets die Präparate vor und nach der Messung auf ihren Enolgehalt hin titriert werden.

Im Folgenden stellen wir die Werte nach Knorr und die unserigen zusammen:

	Dichte	Brechungsindex		Molrefraktion
		Knorr	Meyer	
Keton	1.0368	1.4225	1.4217	31.87 (M. u. W)
Gleichgewichtsester	1.0357	1.4230	1.4235	32.02
Enol	1.0119	1.4480		34.42 (Knorr).

Die Differenz des Brechungsindex zwischen Enol und Keton beträgt nach Knorr 0.0255, diejenige zwischen Keton und Gleichgewichtsester 0.0005, so daß sich daraus durch Interpolation 2% Enol für den Gleichgewichtsester berechnen. Die von uns gefundene Differenz zwischen Keton und Gleichgewichtsester beträgt 0.0018 und so berechnen sich aus ihr durch Interpolation 7% Enol für Gleichgewichtsester. Dieser Wert stimmt befriedigend mit dem Resultat überein, welches der eine von uns bereits in seiner ersten Arbeit über Tautomerie angab, und das von Knorr bestritten wurde. Es ist somit mit aller Sicherheit bewiesen, daß der Acetessigeste über 7%, und zwar genauer 7.4%, Enol enthält.

122. Arthur Stähler: Zur Reduktion des fünfwertigen Niobs.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. März 1914.)

Vor einiger Zeit berichtete Friedrich Ott¹⁾ über die elektrolytische Reduktion des fünfwertigen Niobs. Mit derselben Aufgabe hatte ich mich bereits vor mehreren Jahren beschäftigt, die Untersuchung jedoch anderer Arbeiten wegen liegen lassen. Da ich auch seit dem Erscheinen der Arbeit von Ott den Gegenstand nicht wieder aufnehmen konnte, so sollen im Folgenden einige ergänzende Bemerkungen gemacht werden.

Es kam darauf an, festzustellen, ob man aus fünfwertigem Niob, von dem seit langem bekannt ist, daß es zum Unterschied von Tantal zu gefärbten Verbindungen reduzierbar ist, Salze der dreiwertigen Form etwa analog den Vanadin- und Titansalzen herstellen kann. Zu diesem Zweck wurden Tantalrückstände, die ich der Güte der Firma Siemens und Halske verdanke, auf Niobsäure verarbeitet, und letztere z. T. in Salzsäure bezw. Schwefelsäure gelöst, z. T. auch durch Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff in Niobpentachlorid übergeführt und dieses in Salzsäure gelöst.

¹⁾ Z. El. Ch. 18, 349 [1912].