

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ($K = 51.2$):

Substanzmenge	Benzolmenge	Gefrierpunkts- Erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
0.1576 g	18.736 g	0.199°	216 ¹ / ₂
0.3413 »	» »	0.423°	220 ¹ / ₂
0.5407 »	» »	0.656°	225

Sehr leicht löslich in den üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln. Nur kaltes Gasolin löst schwerer; eine Reinigung durch Umkrystallisieren aus Gasolin haben wir wieder aufgegeben, da der Körper teilweise schmierig ausfiel. Wasser und feuchte Luft zersetzen rasch unter Salzsäure-Bildung. Alkoholisches Kali löst mit roter Farbe.

256. W. Dieckmann: Über die Bestimmung von Enolen nach der Kupferacetat-Methode W. Hiebers.

[Mitteil. aus d. Chem. Laboratorium d. bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni 1921.)

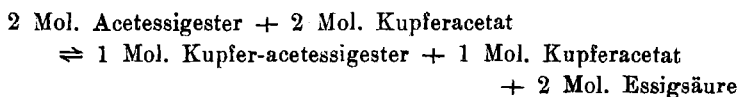
Die vor kurzem von W. Hieber¹⁾ vorgeschlagene Methode der Enolbestimmung mit Kupferacetat hält der Prüfung nicht stand. Sie beruht auf der Voraussetzung, daß die komplexen Kupfersalze der Enole unter den Versuchsbedingungen (in alkoholisch-chloroformischer Lösung bei Gegenwart der molekularen Menge Kupferacetat) durch die äquivalente Menge Essigsäure keine Spaltung erfahren. Diese Voraussetzung trifft zwar für die Kupfersalze stark saurer Enole, z. B. des α -Mesityloxyd-oxalesters, nicht aber für die Kupfersalze des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen von schwächer sauren Eigenschaften zu:

Versetzt man Kupfer-acetessigester (1 Mol.) in alkoholisch-chloroformischer Lösung mit den äquivalenten Mengen Kupferacetat-Lösung (1 Mol.) und Essigsäure (2 Mol.), gießt in Wasser und hebt die abgeschiedene Chloroform Schicht ab — verarbeitet also nach den Angaben Hiebers —, so finden sich in der Chloroform-Schicht nur ca. 15% des angewandten Kupferacetessigesters wieder.

Kupfer-acetessigester, Kupferacetat und Essigsäure können also in äquivalenten Mengen in der alkoholisch-chloroformischen Lösung nicht nebeneinander bestehen, sondern reagieren miteinander unter Einstellung eines Gleichgewichts, in dem nur ca. 15% des vorhandenen Acetessigesters in Form des Kupfersalzes vorhanden sind.

¹⁾ B. 54, 902 [1921].

Zunächst folgt aus dieser Beobachtung, daß selbst reiner Enol-Acetessigester unter der Einwirkung der gleichmolekularen Menge Kupferacetat in alkoholisch-chloroformischer Lösung nicht mehr als ca. 15 % der theoretischen Menge an Kupfer-acetessigester bilden kann, da die reziproken Reaktionen:



zu demselben Gleichgewichtszustand führen müssen. Nun zeigte sich, daß nicht nur ein Acetessigester von hohem (ca. 38 %) Enolgehalt, sondern auch »Gleichgewichts-Acetessigester« von 7.4 % Enolgehalt mit der molekularen Menge Kupferacetat ca. 15 % der theoretischen Menge an Kupfer-acetessigester ergeben. Weitere Versuche ließen erkennen, daß allgemein die Menge des entstehenden Kupfer-acetessigesters unabhängig vom Enolgehalt¹⁾ des angewandten Acetessigesters, abhängig dagegen von der Menge des Kupferacetats ist.

Wiederholt man die von Hieber mit dem »Gleichgewichts-Acetessigester« ausgeführten Versuche mit enolreichem Acetessigester, so erhält man hier wie dort ca. 7.5 % Kupfer-acetessigester. Mit der doppelten Menge Kupferacetat entstehen — wieder unabhängig vom Enolgehalt des Acetessigesters — ca. 11 %; mit der vierfachen Menge Kupferacetat ca. 14 % Kupfer-acetessigester.

Es handelt sich nach diesen Beobachtungen bei der Reaktion zwischen Acetessigester und Kupferacetat nicht um ein Abfangen der Enolform, sondern um die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Kupfer-acetessigester, Kupferacetat und Essigsäure, und dieses Gleichgewicht ergibt sich — jedenfalls infolge schneller Keto-Enol-Umlagerung — unabhängig von dem Enolgehalt des angewandten Acetessigesters. Die nach Hiebers Interpretation auffällige Unabhängigkeit der Resultate von der Versuchsdauer und Versuchstemperatur findet ihre befriedigende Deutung.

Wenn der von Hieber nach seiner Methode bei dem »Gleichgewichts-Acetessigester« gefundene Enolwert mit dem Enolgehalt des Gleichgewichtsesters übereinstimmt, so erweist sich jetzt diese Übereinstimmung als zufällig und ist dahin zu deuten, daß unter den Bedingungen und Mengenverhältnissen, die Hieber auf Grund irriger

¹⁾ Nur bei sehr starker Kühlung und sofortigem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser wurden bei enolreichem und enolarmem Acetessigester unter gleichen Versuchsbedingungen kleine Unterschiede in den entstehenden Mengen von Kupfer-acetessigester beobachtet, die auf eine nicht momentan verlaufende Keto-Enol-Umlagerung hindeuten.

Voraussetzungen über das Wesen der Reaktion wählte, das sich in der Lösung einstellende Gleichgewicht gerade bei einem Gehalt von ca. 7.5 % Kupfer-acetessigester liegt. Daß eine ähnliche merkwürdige Übereinstimmung sich auch in andern Fällen wiederfindet, erklärt sich vermutlich daraus, daß gemäß der Claisenschen Regel Acidität und Enolisierungstendenz meist parallel gehen.

Die Kupfersalze anderer Enole zeigen ein dem Kupfer-acetessigester analoges, aber graduell verschiedenes Verhalten. Bei Behandlung mit 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Kupferacetat in alkoholisch-chloroformischer Lösung bleiben unverändert: beim Kupfer-benzoylessigsäure-äthylester ca. 38 %, beim Kupfer-acetylaceton ca. 60 %¹⁾, beim Kupfer-oxalessigsäure-äthylester ca. 85 %, beim Kupfer-benzoylaceton und Kupfer- α -mesityloxyd-oxalsäure-methylester ca. 100%. Es soll geprüft werden, wie weit sich dieses Verhalten der Kupfersalze zur Bestimmung der Acidität der zu grundlegenden Enole verwerten läßt.

Für die Enol-Bestimmung in Keto-Enol-Isomeren wird die von Hieber vorgeschlagene Kupferacetat-Methode nur in den seltenen Fällen brauchbar sein, in denen das Kupfersalz durch Essigsäure nicht angegriffen wird und zugleich die Geschwindigkeit der Keto-Enol-Umlagerung so klein ist, daß während der Versuchsdauer eine Änderung des Enolgehalts nicht eintritt.

Versuche.

Kupfer-acetessigester: 0.8 g Kupfer-acetessigester ($\frac{1}{100}$ g-Mol.) in 10 ccm Chloroform wurden mit ca. 30 ccm Alkohol, 10 ccm Kupferacetat-Lösung (1:20) und 2.5 ccm 2-%-Essigsäure versetzt. Nach Eingießen in etwa 200 ccm Wasser wurde die abgehobene Chloroform-Schicht²⁾ mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt und das Kupfer jodometrisch bestimmt. Verbrauch wurden 3.75 ccm Thiosulfat, entsprechend 15 % des angewandten Kupfer-acetessigesters. Bei Fortlassung der Kupferacetat-Lösung fanden sich ca. 14 % des angewandten Acetessigesters (entsprechend 3.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat) in der Chloroform-Schicht vor.

Acetessigester + Kupferacetat: Der genau nach Hiebers Angaben bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführte Versuch [0.5 g Gleichgewichts-

¹⁾ Bei Einwirkung von Essigsäure (2 Mol.) ohne Zusatz von Kupferacetat-Lösung wurden ca. 80 % Kupfer-acetylaceton erhalten (vergl. unten).

²⁾ Wenn die abgeschiedene Chloroform-Schicht mit der überstehenden wäßrigen Schicht durchgeschüttelt wird, so werden wesentlich niedrigere Werte gefunden, da ein Teil des Kupfer-acetessigesters durch Umsetzung mit der verdünnten wäßrigen Essigsäure herausgelöst wird. Dadurch erklären sich kleine Differenzen in Parallelversuchen, die oft beobachtet wurden.

Acetessigester mit 1.25 ccm Kupferacetat-Lösung (1:20) ergab 7.5 % Kupferacetessigester (entsprechend 1.45 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat). Mit der doppelten Menge Kupferacetat-Lösung (2.5 ccm) wurden ca. 11%, mit der vierfachen Menge ca. 14 % Kupferacetessigester erhalten. Enolreicher Acetessigester (von ca. 38 % Enolgehalt) ergab unter gleichen Verhältnissen dieselben Mengen Kupferacetessigester wie der Gleichgewichtsester. Bei sehr guter Kühlung und sofortigem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser wurden die Werte bei enolreichem Ester unverändert, bei enolarmem Gleichgewichtsester (bei Anwendung von 2.5 und 5 ccm Kupferacetat-Lösung) um etwa 1% niedriger gefunden (s. oben).

Kupfer-benzoylessigsäure-äthylester: 0.445 g ($\frac{1}{1000}$ g-Mol.) wurden in alkoholisch-chloroformischer Lösung mit 4 ccm Kupferacetat-Lösung (1:20) und 2 ccm $\frac{1}{1}$ -Essigsäure versetzt und nach Hieber verarbeitet. Die Chloroform-Lösung enthielt ca. 38 % unverändertes Kupfersalz (entsprechend 3.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat). Ohne Zusatz von Kupferacetat wurden ca. 35 % des Kupfersalzes unverändert zurückerhalten.

Kupfer-acetylaceton: 0.261 g ($\frac{1}{1000}$ g-Mol.) mit 2 ccm $\frac{1}{1}$ -Essigsäure unter gleichen Verhältnissen behandelt, ergaben ca. 80 % unverändertes Kupfersalz (entsprechend 8 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat). Bei Zusatz von 5 ccm Kupferacetat-Lösung (1:20) wurden nur ca. 60 % des angewandten Kupferacetylacetons in der Chloroform-Lösung wiedergefunden. Es hat den Anschein, als ob Kupferacetylaceton in überschüssiger Kupferacetat-Lösung merklich löslich ist.

Kupfer-oxalessigsäure-äthylester: 0.268 g ($\frac{1}{1000}$ g-Mol.) mit 2 ccm Kupferacetat-Lösung und 1 ccm $\frac{1}{1}$ -Essigsäure ergaben ca. 85 % unverändertes Kupfersalz. Ohne Kupferacetat, nur mit 1 ccm $\frac{1}{1}$ -Essigsäure wurden ca. 80 %, mit 2 ccm $\frac{1}{1}$ -Essigsäure (4 Mol.) ca. 75 % des Kupferoxalessigesters in der Chloroform-Lösung zurückgewonnen. Vielleicht ist der von Hieber bei der Bestimmung nach dem Kupferacetat-Verfahren beobachtete niedrige Wert (52 %) auf mangelnde Reinheit des angewandten Esters zurückzuführen.

Kupfer-benzoylaceton und Kupfer- α -mesityloxyd-oxalsäuremethylester fanden sich nach Behandlung mit 2 Mol. Essigsäure in alkoholisch-chloroformischer Lösung annähernd quantitativ in der Chloroform-Lösung wieder.