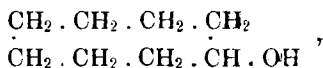


Mit einem mir noch verbliebenen Reste des annähernd reinen Azelaons ist es mir gelungen, noch den cyclischen Alkohol,



das Azelaol oder normale Cyclooctanol darzustellen.

Azelaon vom Sdp. 80—91° bei 22 mm Druck wurde in der 4-fachen Menge auf dem Wasserbade siedenden, absoluten Alkohols gelöst und am Rückflusskühler ziemlich schnell das doppelte Gewicht Natrium zugegeben. Sobald sich Natriumäthylat abzuscheiden begann, wurde Alkohol bis zur Lösung zugefügt. Später wurde Letzterer abdestillirt und im Oelbade bei 150° möglichst vollständig verjagt. Dem trocknen gelblich-weißen Rückstande wurde Wasser bis zur vollständigen Lösung zugesetzt und das abgeschiedene Oel abgehoben. Ausäthern der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Flüssigkeit lieferte noch etwas mehr desselben. Ueber frisch geglühter Pottasche getrocknet, wurde es dann destillirt. Bei 749 mm Druck gingen bis 187° nur wenige Tropfen, dann zwischen 187 und 188° Alles bis auf einen geringen, nicht flüchtigen Antheil über. Bei wiederholter Rectification änderte sich der Siedepunkt nicht.

Das erhaltene farblose Oel war in der That der erwartete Alkohol, $\text{C}_8\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$, das Azelaol, in reinem Zustande.

Ber. C 75.00, H 12.50.
Gef. » 74.93, 75.11, » 12.55, 12.55.

330. Karl Schaum: Zur Tautomerie des Acetessigesters.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Vor Kurzem hat Robert Schiff¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass Acetessigester sich bei Gegenwart einer Spur von Natriumäthylat an Benzalanilin unter Bildung einer Enolverbindung addirt, dass dagegen bei Anwesenheit einer geringen Menge von Piperidin die entsprechende Ketoform gebildet wird, während beim Fehlen dieser Zusätze eine Mischform entsteht. Diese Form wird von Schiff als ein Gleichgewichtszustand aufgefasst; sie entsteht auch aus den beiden anderen Formen durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol oder durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt. Die Ketoform des Additionsproductes soll durch Natriumäthylat in die Enolverbindung, diese durch Piperidin in die Ketoform übergeführt

¹⁾ Diese Berichte 31, 601.

werden; desgleichen soll man die Mischform je nach dem Zusatz der einen oder der anderen Substanz in das Keto- oder in das Enol-Derivat überführen können.

Schiff vermuthet, dass auch der Acetessigester durch diese Zusätze in der gleichen Weise beeinflusst werde, und findet diese Ansicht durch die Beobachtung bestätigt, dass frisch bereiteter Acetessigester, bei dessen Darstellung Natriumäthylat entsteht, mit Benzalanilin nur das Enolproduct gab; er soll demnach reinen Enolester repräsentiren. Die Wirkungsweise des Natriumäthylats resp. des Piperidins bezeichnet Schiff als eine »fermentartige« und stellt die Sätze auf: »Spuren von Piperidin ketisiren die Enolform; Spuren von Natriumäthylat enolisiren die Ketoform«; ferner machen die Reagentien es möglich, »die Mischformen in beliebiger Weise zu transformiren«.

Ist nun wirklich die Verschiebung eines im Gleichgewicht befindlichen Systems durch eine fermentartige Wirkung möglich? Kann beispielsweise das Gleichgewicht im Acetessigester, der bekanntlich ein Gemisch der Ketoform mit der Enolform repräsentirt, durch eine katalytisch wirkende Substanz nach der einen oder der anderen Seite verschoben werden? Man fasst gewöhnlich den Gleichgewichtszustand dynamisch auf, d. h. man betrachtet ihn als dadurch bedingt, dass in der Zeiteinheit eben so viel vom Stoff A in den Stoff B umgewandelt wird, als vom Stoff B in den Stoff A¹⁾.

Bei oberflächlicher kinetischer Betrachtung, ohne energetische Prüfung, könnte man auf den Gedanken kommen, dass ein Ferment die Umwandlungsgeschwindigkeit von A nach B beschleunigen könne, während die von B nach A unverändert bleibe. Die Folge davon wäre eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu Gunsten der Form B. Folgende, kurze, energetische Betrachtung zeigt die Unmöglichkeit eines derartigen Vorgangs.

Der Gleichgewichtszustand des Acetessigesters ist mit der Temperatur veränderlich, denn der Acetessigester zeigt thermische Nachwirkungen; so nimmt er beispielsweise die ihm bei 20⁰ zukommende Dichte nach vorhergehendem Erhitzen nicht gleich beim Abkühlen auf 20⁰, sondern erst allmählich wieder an. Die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes ist also nach thermodynamischen Gesetzen mit einer Wärmetönung verbunden. Wir fügen dem im Gleichgewicht befindlichen Acetessigester ohne Arbeitsleistung einen Katalysator zu; das Gleichgewicht verschiebt sich unter Wärmetönung; wir entfernen denselben dann wieder ohne Energieaufwand; alsdann

¹⁾ Diese Vorstellung liegt der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes zu Grunde, während die energetische Ableitung auf dieselbe verzichtet (vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., II (2), 309).

stellt sich unter entgegengesetzter Wärmetönung der ursprüngliche Gleichgewichtszustand wieder her. Diesen Vorgang können wir beliebig oft wiederholen und die positive Wärmetönung zum Betreiben einer Maschine verwenden; das heisst, wir könnten ein dem zweiten Hauptsatz widersprechendes Automobile construiren.

Eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes im Acetessigester durch den Zusatz von Natriumäthylat resp. von Piperidin müsste sich auf physikalischem Wege erkennen lassen. Setzt man so kleine Mengen dieser Körper zu, dass die Dichte und die Lichtbrechung des Esters an sich nicht wesentlich geändert würden, so müssten diese Constanten in Folge der Gleichgewichtsverschiebung ziemliche Aenderungen aufweisen, besonders beim Zusatz von Natriumäthylat; denn da die Molekularrefraction (R) des reinen Acetessigesters gleich 31.93 ist, sich für die Ketoform zu 31.77, für die Enolform zu 32.71 berechnet, darf man schliessen, dass Acetessigester vorwiegend aus der Ketoform besteht¹⁾.

Durch mehrfaches Destilliren im luftverdünnten Raum habe ich Acetessigester gereinigt und je 51.4 g desselben mit 0.014 g Natriumäthylat resp. 0.043 g Piperidin versetzt. Nach längerem Stehen wurden Dichte und Brechung bestimmt. Der mit Piperidin versetzte Ester hatte sich grünlich gefärbt. Es ergaben sich folgende Werthe bei 20°:

	d(4°)	n(Na-Licht)	R
reiner Ester	1.0282	1.41937	31.93
Ester + Aethylat nach 3 Tagen	1.0286	1.41967	31.99
" " nach 5 Tagen	1.0286	1.41967	31.99
Ester + Piperidin nach 3 Tagen	1.0283	1.41987	32.01

Eine Aenderung der Werthe für reinen Ester, wie sie besonders die Enolisirung durch Natriumäthylat verlangen würde, hat sich also nicht ergeben.

Thermische Nachwirkungen (die schon von anderen Forschern beobachtet wurden) zeigten sich bei der Dichtebestimmung deutlich; unter I sind die Dichten bei 20° (auf Wasser von 4° bezogen) angegeben, welche der Ester gleich nach dem Destilliren, unter II diejenigen, welche er nach 6 Stunden, und unter III diejenigen, welche er nach 24 Stunden zeigte.

	I.	II.	III.
A.	1.0278	1.0282	1.0282
B.	1.0278	1.0284	1.0284
C.	1.0265	1.0269	1.0270

Die unter A angeführten Werthe beziehen sich auf Acetessigester, der durch mehrmaliges Destilliren im luftverdünnten Raum ge-

¹⁾ Vgl. I. Traube, diese Berichte 29, 1721.

reinholt war. Zur Reihe B wurde ein Ester verwendet, welcher durch Zerlegen der mit Aether behandelten Bisulfiterbindung mit Kaliumcarbonat und wiederholtes Fractioniren im luftverdünnten Raum gereinigt wurde. Da nämlich die Dichte des Esters A um 3 Einheiten der dritten Decimale gegenüber den Bestimmungen von Brühl¹⁾ und Traube²⁾ zu gross gefunden wurde, vermuthete ich eine Verunreinigung und schlug jenes von Elion³⁾ angegebene Reinigungsverfahren ein; doch zeigte der so erhaltene, jedenfalls sehr reine Ester eine noch etwas grössere Dichte. Da Brühl und Traube den Ester durch Destillation bei Atmosphärendruck gereinigt haben, bestimmte ich die Dichte eines so behandelten Esters und fand die Werthe unter C. Das Sinken der Werthe beruht meiner Ansicht nach auf der Zersetzung, welche Acetessigester bei längerem Kochen erleidet.

Eine Verschiebung des Gleichgewichts durch eine katalytische Wirkung jener Substanzen findet also nicht statt; wenn diese überhaupt auf eine tautomere Form einwirken, so kann es nur in der Weise geschehen, dass sie die Geschwindigkeit der Herstellung des Gleichgewichtes beeinflussen, und zwar muss alsdann sowohl die Geschwindigkeit der Umwandlung von A nach B, als auch der von B nach A in gleicher Weise geändert werden. Mit Versuchen in dieser Richtung bin ich beschäftigt.

Die Auffassung, dass bei dem Additionsvorgang der Zusatz von Natriumäthylat die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der Enolform und dem Benzalanilin, der Zusatz von Piperidin dagegen die Additions geschwindigkeit des Anilins an die Ketoverbindung stark beschleunigt, würde die Bildung der verschiedenen Formen aus den Componenten, nicht aber die eigenthümliche Umwandlung der Additionsproducte unter dem Einfluss jener Körper erklären. Sehr räthselhaft erscheint mir die Beobachtung, dass destillirter Acetessigester, der doch kein Natriumäthylat mehr enthält, das Enoladditionsproduct giebt. Bei weiteren Versuchen über die sehr interessanten Vorgänge wird man die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Additionsproducte genau berücksichtigen müssen.

Marburg a. L. Chemisches Institut.

¹⁾ Ann. d. Chem. 203, 26.

²⁾ Diese Berichte 29, 1720.

³⁾ Nach Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., Bd. I, 591.