

434. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Einfluss der Lösungsmittel auf die Constitution der Acetessigesters und ähnlicher Substanzen.

[Vorläufige Mitth. aus dem chemischen Laborat. der Universität Würzburg.]
(Eingeg. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei Gelegenheit früherer Untersuchungen über die »Isomerie der Formylphenyllessigester« war ein starker Einfluss der Lösungsmittel auf die Constitution des gelösten Esters beobachtet worden¹⁾. So enthält z. B. eine Benzollösung, gleichgültig welche Form aufgelöst wurde, nach kurzer Zeit fast ausschliesslich die α -(Enol-)Form, die chemisch durch die Eisenchloridreaction ausgezeichnet ist. In jenen Lösungsmitteln dagegen, welche eine grössere »dissociirende Kraft« besitzen, tritt unter sonst gleichen Umständen die Enolform immer mehr zurück, was an dem Schwächerwerden der Eisenchloridreaction beobachtet werden kann. In der Reihe: Benzol-Aether-Aethylalkohol-Methylalkohol enthält die methylalkoholische Lösung nach kurzer Zeit am wenigsten Enol. Der Rest des gelösten Esters ist in eine andere, durch den Mangel der Eisenchloridreaction gekennzeichnete Form übergegangen, welche wahrscheinlich die Aldoform ist.

Diese Verhältnisse wurden mit Hülfe einer colorimetrischen Methode näher untersucht und die Resultate in einigen Sätzen (a. a. O., S. 182 — 183) zusammengefasst.

Das Verfahren ist in der erwähnten Abhandlung (S. 177) beschrieben und wurde im Allgemeinen auch für die Untersuchung anderer Ester beibehalten. Einige kleine Abänderungen ermöglichen etwas genauere Bestimmungen und ein Controllverfahren, das etwaige Fehler in der Concentration aufdeckte. Alle Lösungen wurden mit einer gleich concentrirten und gleich alten, äethylalkoholischen verglichen, nachdem sie mehrere Tage gestanden hatten²⁾.

Auf einen wesentlichen Umstand muss hier noch besonders hingewiesen werden. Die zu vergleichenden Lösungen wurden unmittelbar vor dem Eisenchloridzusatz mit Alkohol verdünnt. Wurde z. B. die Benzollösung mit der alkoholischen verglichen, so wurden von jeder 2 ccm abgemessen, der alkoholischen noch 2 ccm Benzol zugesetzt und dann beide mit Alkohol auf 10 ccm verdünnt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 176.

²⁾ Die Veränderungen, die nach etwa 8 Tagen noch eintreten, sind, wenn vorhanden, jedenfalls nur klein, sodass es scheint, als ob in allen Fällen ein Gleichgewichtszustand nach dieser Zeit erreicht wäre. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Endzustand erreicht wird, scheint bei verschiedenen Estern verschieden zu sein. Es sollen über diese Punkte noch Untersuchungen angestellt werden.

Dadurch wurde erreicht, dass die Lösungen beim Hinzufügen je eines Tropfens Eisenchloridlösung sich in garnichts anderem von einander unterschieden, als durch den Zustand, in welchen der gelöste Ester beim Verweilen in den ursprünglich verschiedenen Solventien versetzt war. Nur so erhält man Aufschluss über die Wirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff. Verfährt man dagegen anders, wie dies z. B. I. Traube¹⁾ bei der Untersuchung des Acetessigesters gethan hat, so ist auch das Resultat ein anderes. Traube hat die Lösungen des Acetessigesters in den verschiedenen Medien, sofort nach der Lösung und ohne Verdünnung mit Alkohol, gleich mit ätherischem Eisenchlorid versetzt. So haben die Lösungsmittel gar keine Zeit, auf den Acetessigester umlagernd zu wirken, und es wird ausserdem die Reaction selbst, d. i. die Bildung der farbigen Ferriverbindung von den Lösungsmitteln beeinflusst. Es kommt deshalb auch nur dieser Einfluss der Lösungsmittel auf die Eisenchloridreaction, d. i. die Ferrisalzbildung, zum Ausdruck, und es ist ganz gleichgültig, welche Substanz man aufgelöst hat. Es lässt sich voraussehen, dass die Alkohole die Reaction begünstigen, die schwach dissociirenden Medien sie aber hemmen, dass also die alkoholischen Lösungen am stärksten, die Benzollösung am schwächsten gefärbt werden, umgekehrt, wie bei Anwendung meines Verfahrens. I. Traube's Befund beim Acetessigester ist in der folgenden Tabelle enthalten, neben den Resultaten eines in gleicher Weise von mir mit dem Formylphenylessigester angestellten Versuches:

	Acetessigester (I. Traube)	Formylphenylessigester
Methylalkohol	schwarzroth	tiefblau
Aethylalkohol	dunkelroth	ziemlich intensiv blauviolet
Aether	soeben rosa	weniger intensiv rothviolet
Benzol	farblos	farblos

Abgesehen von den Nuanceunterschieden beim Formylphenylessigester zeigen beide Substanzen das gleiche Verhalten: »In alkoholischen Lösungen erfolgt die Bildung der gefärbten Ferriverbindung leicht und reichlich, in Aether in geringerem Maasse, in Benzol nicht.« Hieraus folgt aber nicht, dass »in verdünnten Lösungen der Alkohole fast ausschliesslich die Enolform, in Benzol die Ketoform vorhanden sei«.

Will man demnach die Eiwwirkung der Lösungsmittel auf die Constitution des Acetessigesters mit Hülfe der Eisenchloridreaction untersuchen, so muss man das von mir eingeschlagene Verfahren be-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1715.

nutzen. Die ersten Versuche in dieser Richtung ergaben nicht nur sehr geringe, sondern auch dem Sinne nach wechselnde Unterschiede, sodass es zweifelhaft erschien, ob beim Acetessigester überhaupt eine Wirkung stattfindet. Erst durch die erwähnte Ausarbeitung der Methode und eine gewisse Einübung auf die colorimetrischen Beobachtungen gelang es, übereinstimmende Ergebnisse bei verschiedenen Versuchsserien zu erzielen.

In der nachstehenden Tabelle sind ausser dem Formylphenylessigester und dem Acetessigester noch eine Auswahl anderer Körper aufgeführt. Die Zahlen, welche aus je 20 – 40 Einzelablesungen errechnet sind, bedeuten Schichthöhen, welche mit der Schicht 1 der äthylalkoholischen Vergleichslösung gleiche Farbintensität zeigten. Je grösser die Zahl, desto schwächer demnach die Färbung, desto weniger Enol enthält mithin die Lösung. Die colorimetrischen Messungen wurden unmittelbar nach dem Eisenchloridzusatz vorgenommen, da sich die Lösungen unter dem Einflusse des Eisenchlorids und der vorgenommenen Verdünnung mit Alkohol bald verändern und nach einiger Zeit (1 bis mehreren Tagen) ganz gleich stark gefärbt sind, was sich nach der Versuchsanordnung von selbst versteht. Zwischen den Zahlen der Tabelle und dem Mengenverhältniss der Formen besteht der Natur der Sache nach keine Proportionalität.

	Formyl- bernsteinester ¹⁾ , CHO CH ₃ CH ₂ COOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	Formyl- phenylessig- ester, CHO CH ₃ C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	Formyl- malonester ²⁾ , CHO CH ₃ COOC ₂ H ₅ COOC ₂ H ₅	α-Phenyl- acetessig- ester ³⁾ , CO ₂ H ₅ CH ₃ C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	Acetessig- ester ⁴⁾ , CO ₂ H ₅ CH ₃ COOC ₂ H ₅
Methylalkohol	∞ ⁵⁾	1.81	1.24	1.14	1.03
Aethylalkohol	1.00 ⁶⁾	1.00	1.00	1.00	1.00
Aether . . .	0.49	0.56	—	0.95	0.96
Benzol . . .	0.24	0.46	0.80	0.88	0.92

¹⁾ Gemeinsam mit Hrn. Boecklen gemessen.

²⁾ Richtiger Oxymethylenmalonester nach dem Entdecker dieses Körpers, L. Claisen (Ann. d. Chem. 297, 78). Dass Namen und Formeln dieser Ester in der Aldoform angegeben sind, soll natürlich nichts über die wirkliche Constitution aussagen und ist lediglich der Gleichförmigkeit wegen geschehen.

³⁾ W. Beckh, diese Berichte 31, 3160.

⁴⁾ Benzoylessigester giebt fast dieselben Zahlen wie Acetessigester.

⁵⁾ Die methylalkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid unter den vorliegenden Bedingungen nicht gefärbt, es muss hier also das Zeichen ∞ stehen, da die Farbintensität 0 ist.

⁶⁾ Für die Vergleichslösung ist willkürlich 1.00 gesetzt.

Aus dieser Tabelle geht zunächst hervor, dass bei allen angeführten Estern ein und dasselbe Gesetz herrscht. Die nicht oder schwach dissociirenden Lösungsmittel begünstigen bzw. erhalten die Enolform in höherem Grade als die Alkohole, und wenn man diese Wirkungsweise der verschiedenen Lösungsmittel vergleicht, so ordnen sie sich in allen Fällen in dieselbe Reihe. Dem Grade nach ist die Wirkung aber sehr verschieden, oder mit andern Worten, die verschiedenen Stoffe zeigen eine sehr verschiedene Empfindlichkeit den Lösungsmitteln gegenüber. Formylbernsteiner und Formylphenylessigester offenbaren eine ausserordentlich grosse Neigung zur Isomerisation in Lösung, die übrigen, namentlich der Acetessigester, eine geringe¹⁾. Daraus geht hervor, dass die colorimetrische Untersuchung ein Mittel ist, um diese Neigung zur Isomerisation (Desmotropie) bei den tautomeren Substanzen systematisch zu untersuchen und auch dann festzustellen, wenn die beiden Formen nicht isolirbar sind. Die wirkliche Trennung desmotroper Formen ist ja bisher nur in jenen Fällen gelungen, wo mindestens eine fest war.

In der Tabelle erkennt man auch bereits constitutive Einflüsse auf die Neigung zur Isomerisation oder, wenn man so will, zur Desmotropie. In der Reihe der Formyl- bzw. Oxymethylen-Verbindungen ist die Gruppe $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ (Formylbernsteinsäureester) der Phenylgruppe (Formylphenylessigsäureester) und diese wieder der Carbäthoxylgruppe (Formylmalonester) überlegen.

Der Formyl- oder Oxymethylen-Malonester war ein willkommenes Object für die Untersuchung, weil in diesem Falle geometrische Isomerie ausgeschlossen ist. Er erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass die Umlagerung in Lösung in der That ein Uebergang von Enol- in Aldo-Form oder umgekehrt ist, und dass die Eisenchloridreaction für diese strukturverschiedenen Formen in der Regel ein sicheres Unterscheidungsmittel ist, wenn sie richtig ausgeführt wird.

¹⁾ Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte man darin finden, dass bei den einen die beiden Formen sich in ihrer Beständigkeit sehr nahe stehen, während bei den anderen, wie beim Acetessigester, die eine vor der anderen Form stark bevorzugt ist. Im ersten Fall würde der Einfluss der Lösungsmittel stärker zur Geltung kommen können, als im letzteren.
