

177. A. Hantzsch: Über die Keto-Enol-Gleichgewichte
der Oxalessigsäure, ihrer Ester und Salze.

(Eingegangen am 26. Juli 1915.)

Obgleich die Existenz von Keto-Enol-Gleichgewichten bei den Derivaten der Oxalessigsäure bereits von Kurt H. Meyer¹⁾ mit Hilfe seiner bekannten Brom-Methode nachgewiesen worden ist, und im Anschluß hieran auch über die Lage dieser Gleichgewichte quantitative Angaben gemacht worden sind, so hat doch die vorliegende, bereits vordem begonnene Behandlung derselben Frage mit Hilfe der Absorptionsmethode in manchen Punkten zu abweichenden Resultaten geführt, die auch deshalb nicht ohne eine gewisse allgemeine Bedeutung sind, weil sie die größere Genauigkeit dieser von mir zuerst beim Acetessigester erfolgreich angewandten optischen Methode²⁾ beim Oxalessigester besonders deutlich erkennen lassen. Die in Folgendem mitgeteilten Versuche sind von Hrn. Dr. Gerhard Meinke ange stellt worden.

1. Die Ester der Oxalessigsäure wurden als die einfachsten und zugleich dem Acetessigester ähnlichen Verbindungen zuerst untersucht und ihre Lösungsgleichgewichte nach dem bei diesem erprobten Verfahren ermittelt: Die Ultraviolett-Absorption der Oxalessigester in verschiedenen Medien wurde mit der eines strukturell unveränderlichen Enol-Esters, und zwar des Äthoxy-fumarsäureesters $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, einerseits, und mit der von strukturell unveränderlichen Ketoderivaten, den Dialkyl-oxalessigestern, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, anderseits optisch verglichen; alsdann wurde unter der annähernd gültigen Voraussetzung der optischen Identität der Enolform des Oxalessigesters mit Äthoxy-fumarsäureester und der Ketoform des Oxalessigesters mit seinen Dialkylderivaten der Prozentgehalt an Enol (p_e) mit Hilfe der Mischungsregel berechnet nach der Gleichung:

$$p_e = \frac{100 d_e (d_k - d_m)}{d_m (d_k - d_e)},$$

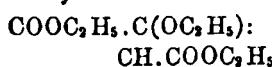
wobei d_e = diejenige Schichtdicke in mm, bezogen auf 0.0001 norm. Lösung, bei welcher die Enolform (Äthoxy-fumarsäureester) durchlässig wird, d_k die entsprechende Schichtdicke für die Ketoform (Dialkyl-acetessigester) und d_m die Schichtdicke einer zu berechnenden Mischung beider in dem betreffenden Medium bedeutet.

Der feste Oxalessigsäure-dimethylester vom Schmp. 74° und der ölige Diäthylester, der teils durch Vakuumdestillation gereinigt,

¹⁾ B. 45, 2860 [1912].

²⁾ B. 43, 8049 [1910]; 44, 1778 [1911].

teils in wäßrigen und alkoholischen Lösungen indirekt, d. i. als reines Natriumsalz nach Zusatz von 1 Mol. Salzsäure untersucht wurde, sind in allen Lösungsmitteln mit einer einzigen später zu behandelnden Ausnahme optisch so gut wie identisch. Deshalb brauchen auf Tafel I nur die Absorptionskurven des Methylesters wiedergegeben zu werden. Zunächst ist zu berichtigen, daß die Oxalessigester nicht nach der Angabe von Baly und Desch¹⁾ allgemein, sondern in allen Medien schwach selektiv absorbieren; und zweitens ist zu erwähnen, daß sie durchweg stärker absorbieren, als die entsprechenden Acetessigester, weil sie sich von letzteren durch Einführung des ungesättigten und deshalb an sich absorbierenden Carboxäthyls COOR an Stelle des Methyls ableiten. Dies gilt natürlich auch für Äthoxyfumarester:

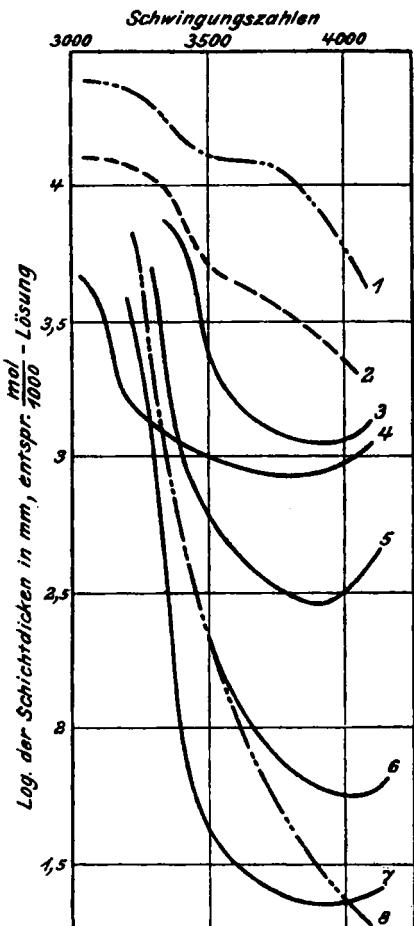


im Vergleich mit Äthoxy-crotonester:



und für die Dialkyl-oxalessigester im Vergleich mit den Dialkyl-acetessigestern. Im übrigen sind Oxalessigester und seine

Tafel I.
Freie Oxalessigester.



1. Dimethyl-oxalessigester in $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$.
2. Diethyl-oxalessigester in $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$.
3. Oxalessigsäure-dimethylester in $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$.
4. " " " in H_2O .
5. " " " in $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$.
6. " " " in $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$.
7. " " " in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und Petroläther.
8. Äthoxy-fumarsäureester in $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$.

¹⁾ Soc. 89, 502 [1906].

Derivate dem Acetessigester und seinen Derivaten optisch überaus ähnlich.

Die strukturell fixierte Enolform, der Äthoxy-fumarsäureester, den ich Hrn. W. Wislicenus zu verdanken habe, absorbiert sehr stark und zwar im Gebiete von ca. 4000 Schwingungszahlen mehr als hundertmal stärker als die strukturell fixierten Ketoformen, der Dimethyl- und der Diäthyl-oxalessigester, die von B. Rassow und R. Bauer¹⁾ dargestellt und mir von ersterem freundlichst übergeben worden sind. Auch hier absorbieren die beiden *gem*-Dialkylderivate nicht wie bei Homologen zu erwarten, fast identisch; denn der Diäthylester $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CO.C(C}_2\text{H}_5)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ist weniger durchlässig als der Dimethylester $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CO.C(CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Die zwei Homologen verhalten sich also ähnlich optisch abnorm, wie Diäthyl- und Dimethyl-acetessigester, was von mir zuerst spektroskopisch beobachtet und von v. Auwers²⁾ sodann refraktometrisch genauer untersucht worden ist. Auch hier fallen aber diese optischen Differenzen wegen der im Vergleich mit den Enolformen sehr geringen Absorption der Ketoformen bei der Berechnung der Keto-Enol-Gleichgewichte nicht erheblich ins Gewicht.

Die eben erwähnten strukturell unveränderlichen Stoffe absorbieren in allen Medien nicht oder nur gerade nachweisbar verschieden. Dagegen wird die Absorption der freien (enolisierbaren) Oxalessigester genau wie die der Acetessigester durch die Natur der Lösungsmittel außerordentlich stark verändert, bewegt sich aber, wie die Tafel I zeigt, stets innerhalb der der beiden Extreme, also der Absorption des am stärksten absorbierenden Enolesters, des Äthoxy-fumarsäureesters und der der am schwächsten absorbierenden Ketoformen, der Dialkyl-oxalessigester.

Diese große optische Veränderlichkeit der freien Oxalessigester kann also, wie die der Acetessigester, nur auf einer chemischen Veränderung, also auf dem wechselseitigen Übergang zwischen Keto- und Enol-Formen, bzw. auf dem Vorhandensein von Lösungsgleichgewichten zwischen echten oder Keto-Oxalessigestern und Enol-Oxalessigestern oder Oxy-fumarsäureestern beruhen. Diese Keto-Enol-Gleichgewichte verschieben sich, wie die Verschiebung der Absorptionskurven veranschaulicht, wieder genau wie beim Acetessigester mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel zugunsten der Ketoformen, also in der Reihenfolge:



¹⁾ J. pr. [2] 80, 87 [1909].

²⁾ B. 43, 3037 [1910]; 46, 494 [1913].

Das Absorptionsmaximum zeigen die Lösungen in Petroläther und Äther. Deren Kurven sind praktisch identisch und der des Äthoxyfumaresters sehr ähnlich; diese Lösungen werden daher fast nur Oxy-fumarester, d. i. Oxalessigester-Enol enthalten. Dies folgt auch daraus, daß die Absorption des Oxalessigesters sich nicht, wie die des Acetessigesters beim Übergang von der Lösung in Äther zu der in Petroläther oder Hexan steigert; während also Acetessigester das Maximum der Absorption und damit der Enol-Konzentration erst in Petroläther erreicht, weist die Konstanz der Absorption der Oxalessigester in beiden Medien darauf hin, daß ihre Enol-Konzentration schon in Äther so groß ist, daß sie durch den an sich noch stärker enolisierenden Petroläther nicht mehr merklich gesteigert werden kann, d. i. daß bereits im Äther praktisch fast nur die Enolform vorhanden sein dürfte.

Das Absorptionsminimum, also das Konzentrationsmaximum der Keto-Oxalessigester, liegt in verdünnter Salzsäure, fällt aber wie die Tafel zeigt, nicht mit der Absorption des Diäthyl-oxalessigesters, also einer reinen Ketoform zusammen. Doch darf aus der etwas stärkeren Absorption des Oxalessigesters in verdünnten Säuren schwerlich noch auf einen merklichen Enolgehalt geschlossen werden. Im Gegenteil spricht Folgendes dafür, daß in diesen Medien praktisch nur der Keto-Ester vorhanden ist: Die Absorption der rein wäßrigen Lösung geht, wie die Tafel zeigt, durch schwaches Ansäuern allerdings noch etwas zurück, bleibt aber bei weiterem Säurezusatz konstant; was nur so zu deuten ist, daß die in der rein wäßrigen Lösung noch vorhandene geringe Enol-Konzentration schon durch etwas freie Säure praktisch gleich Null wird, und deshalb bei noch stärkerem Ansäuern nicht mehr abnehmen kann. Außerdem ist auch die danach anzunehmende optische Differenz zwischen dem Keto-Oxalessigester und seinen im Dimethyl- und Diäthyl-Derivat fixierten echten Homologen darum nicht auffallend, weil bereits zwischen diesen beiden *gem.-Dialkylestern* trotz ihrer Keton-Natur eine ähnliche optische Anomalie besteht, wie bereits oben erwähnt wurde. Auch sind die optischen Unterschiede dieser drei sehr durchlässigen Keto-Formen nur im Vergleich mit einander erheblich, aber im Vergleich mit den sehr viel stärker absorbierenden Enolformen unwesentlich. Denn für die Ermittlung der Lösungsgleichgewichte kommen, wie auch die hier nicht mitgeteilten Rechnungen ergeben, die Differenzen der Absorption (und natürlich auch die Ablesungsfehler bei Bestimmung der Absorptionsgrenzen) bei schwacher Absorption, also bei den drei Keto-Oxalessigestern, weit weniger in Betracht als bei starker Absorption, also bei den enolreichen Lösungen.

So ergeben sich z. B. nur Differenzen von höchstens 1% des Enolgehalts, je nachdem die Absorption des Diäthyl-oxalessigesters oder die des Oxalessigesters in verdünnter Salzsäure gleich der des reinen Keto-Oxalessigesters gesetzt wird. — Gehen wir bei der Rechnung der Keto-Enol-Gleichgewichte von dieser letzteren, wahrscheinlicheren Annahme aus, und vergleichen wir ferner die Schichtdicken der verschiedenen Kurven bei 4000 $\mu\mu$, weil gerade hier die Böden der Absorptionsbänder fast senkrecht über einander liegen, so ergeben sich nach der eingangs angeführten Berechnung:

Prozente an Enol im Oxalessigsäure-dimethylester					
in Petroläther	in Äther	in $C_3H_5.OH$	in $CH_3.OH$	in H_2O	in $H_2O + HCl$
100%	fast 100%	39%	4.5%	0.5%	0%

Oxalessigsäure-diäthylester absorbiert in allen Medien fast genau so wie der Dimethylester, nur mit dem einzigen Unterschiede, daß die mit der des Dimethylesters isospektrische, rein wäßrige Lösung beim Ansäubern nicht wie jene noch etwas durchlässiger wurde, sondern konstant blieb, ohne daß die Ursache dieser unerheblichen Verschiedenheit ermittelt werden konnte. Die Keto-Enol-Gleichgewichte des Diäthylesters weichen danach höchstens um 1% von denen des Dimethylesters ab — eine Differenz, die meist innerhalb der Versuchsfehler liegt. Sehr beträchtlich weichen aber diese Ergebnisse der optischen Methode von denen der chemischen Methode ab. Denn nach K. H. Meyers Titrationen mit Brom¹⁾ würde der Dimethylester in Alkohol nur 22—23%, also 17% weniger Enol, und der Diäthylester in Alkohol 54%, also umgekehrt 14% mehr Enol enthalten als nach der optischen Methode, die für beide Ester fast 40% Enol ergibt. Daß hier die letztere Methode die richtigeren Werte liefert, wird von Hrn. K. H. Meyer auch in seiner hierdurch veranlaßten Privatmitteilung anerkannt, nach der »die verschiedenen Werte von Methyl- und Äthylester auf Versuchsfehler zurückzuführen sind und der optischen Methode mehr zu trauen ist«.

Es muß aber noch auf eine andre Unstimmigkeit aufmerksam gemacht werden. Nach K. H. Meyers späteren Arbeiten²⁾ sind die Gleichgewichtskonstanten der Keto-Enol-Isomeren in den verschiedenen Medien einander proportional, und es sollte danach ein Körper, der wie die Oxalessigester in Äthylalkohol fast 40% Enol enthält, in Methylalkohol etwa 25%, in Äther etwa 70% und in Petroläther

¹⁾ B. 45, 2860 [1912].

²⁾ B. 47, 826 [1914].

noch weit mehr Enol enthalten. Nach der optischen Methode enthalten aber die Oxalessigester in Methylalkohol nur etwa 4—5%, also fast 20% weniger Enol, als nach dieser Regel zu erwarten wäre, und umgekehrt in Äther sehr viel mehr Enol, nämlich wie in Petroläther annähernd 100%. Nun können aber die Resultate der Absorptionsmethode sicher in den enolarmen Alkohol-Lösungen nicht mit so großen Fehlern behaftet sein; und wenn letztere auch in den enolreichen Äther- und Ligroin-Lösungen wegen ungenauer Ablesung recht erheblich wachsen, so doch sicher nicht in dem Umfange, daß eine Differenz von 30% nicht zu erkennen wäre, wie sie bei einem Gehalt von 70% Enol in Äther und von 100% Enol in Petroläther vorhanden sein müßte. Sind doch derartige große Differenzen in den entsprechenden Acetessigester-Lösungen optisch sehr deutlich zu erkennen.

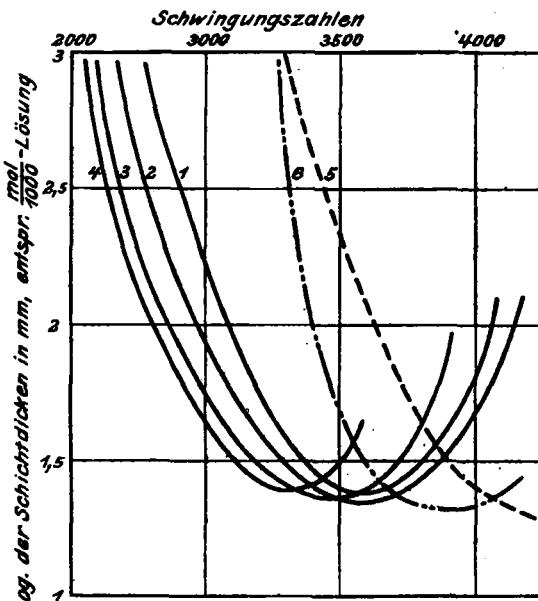
Endlich wird auch dadurch, daß das Absorptionsband der so gleich zu behandelnden Salze aus Oxalessigestern (die natürlich nur Enosalze sein können) nach Tafel II nicht tiefer liegt als das der Lösungen der freien Oxalessigester in Äther und Petroläther, bestätigt, daß letztere in beiden Lösungsmitteln praktisch fast vollständig enolisiert sind: ein merklicher Gehalt an der mehr als hundertmal durchlässigeren Ketoform müßte das Band merklich nach oben verschieben. Nach alledem bedarf also die Regel von der Proportionalität der Gleichgewichtskonstanten von Keto-Enol-Isomeren in den verschiedenen Lösungsmitteln mindestens einer Zusatzhypothese; wahrscheinlich in folgendem Sinne: das Keto-Enol-Gleichgewicht, das sich durch OH-Ion bekanntlich vollständig auf die Enolseite verschiebt, wird umgekehrt durch H-Ion auf die Ketonseite verschoben. Nun sind die Oxalessigester-Enole (Oxy-fumarsäureester) als relativ starke Säuren in den zugleich dissoziierend und ketisierend wirkenden Lösungsmitteln wie Methylalkohol und Wasser, bereits merklich ionisiert und werden durch ihre eigenen H-Ionen bereits weitgehend »autoketisiert« werden, wie ja auch in wäßriger Lösung erst durch noch stärkere Konzentration von H-Ion (verdünnte Salzsäure) das Keton-Maximum erreicht wird.

2. Die Salze der Oxalessigester wurden zur Vermeidung von Hydrolyse nicht in reinem Wasser und zur Vermeidung von Verseifung nicht in überschüssigem Natron, sondern in Sodalösung optisch untersucht; ihre chemische Unveränderlichkeit unter den Versuchsbedingungen wurde durch die optische Konstanz dieser Lösungen auch bei großem Überschuß von Soda festgestellt. Nach Tafel II zeigen diese Enosalze natürlich den Typus der Enol-Absorption, aber

dieselbe eigentümliche Verschiebung der Absorption um rund $300 \mu\mu$ nach dem Rot hin wie die Salze des Acetessigesters im Vergleich mit den freien Enolestern.

Die Ursache dieses starken optischen Effekts bei der Salzbildung, die schon beim Natracetessigester und vielen ähnlichen Stoffen beobachtet worden ist, soll in einer besonderen Arbeit diskutiert werden.

Tafel II.
Salze der Oxalessigester.



1. Na-Salz des Diäthylesters in $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.
2. Na-Salz des Dimethylesters in $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.
3. Na-Salz des Dimethylesters in NaOCH_3 .
4. Na-Salz des Diäthylesters in CHCl_3 .
5. Äthoxy-fumarsäureester in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
6. Oxalessigsäure-dimethylester in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Zu dieser Erscheinung tritt aber hier noch eine besondere Eigentümlichkeit: die Absorptionskurven der Natriumsalze der Oxalessigester werden nicht nur durch die Natur der Lösungsmittel merklich verschoben, sondern sind auch je nach der Natur der beiden Ester deutlich verschieden, was bei der annähernden optischen Identität

von Methyl- und Äthylester besonders auffällt. — Daß das in Chloroform und Benzol lösliche Natriumsalz des Äthylesters in Chloroform besonders stark absorbiert, könnte allerdings wohl damit zusammenhängen, daß es in diesen beiden nicht dissoziierenden Medien nach den Molekulargewichtsbestimmungen von Hrn. J. Saalkind sehr stark assoziiert und mindestens octomolar, vielleicht sogar dekamolar ist.

Salz in CHCl_3	Δ	M.-G. gef.	M.-G. ber.
a) 0.2263 g	0.010°	2456	einfach 210
0.3232 »	0.018°	1949	achtfach 1680
b) 0.2718 »	0.010°	3317?	zehnfach 2100
0.4092 »	0.026°	1921	
Salz in C_6H_6			
0.1371 g	0.010°	2000	
0.2569 »	0.020°	1874	

Die alsdann noch verbleibenden, nicht durch Verschiedenheit des Assoziationsgrades erklärbaren optischen Differenzen zwischen wäßrigen und methylalkoholischen Lösungen sowie zwischen den Salzen des Methylesters und denen des Äthylesters erinnern nun durch die Parallelverschiebungen der betreffenden Kurven an die des Dichlor-dioxy-terephthalsäure-dimethylesters in verschiedenen Medien. Und da hierdurch, wie nachgewiesen worden ist¹⁾, die Existenz verschiedener durch die Natur der Medien verschobener Lösungsgleichgewichte der beiden auch im festen Zustand isolierten Isomeren (des farblosen Phenolesters mit der Gruppe .C(OH):C.CO.OR und des gelben Enolesters mit der Gruppe .CO.C:C(OH).OR angezeigt wird, so dürften danach auch die Lösungen der Salze von Oxalessigestern Lösungsgleichgewichte der zwei strukturisomeren Salze $\text{COOR.C(OMe):CH.CO.OR}$ und $\text{COOR.CO.CH:C(OMe).OR}$ enthalten, besonders da auch der freie Oxalessigester, wie J. Scheiber und P. Herold durch ihre ausgezeichnete Methode der Ozon-Spaltung nachgewiesen haben²⁾), ein Lösungsgleichgewicht der beiden zugehörigen freien Enole $\text{COOR.C(OH):CH.COOR}$ und $\text{COOR.CO.CH:C(OH).OR}$ darstellt, in dem allerdings das gewöhnliche Enol (der ersten Formel) weit überwiegt.

3. Freie Oxalessigsäure vom Schmp. 152° absorbiert nach Tafel III ähnlich wie ihre Ester, jedoch in dem stärkst ketisierend wirkenden Medium, in verdünnter Salzsäure etwas stärker und in dem stärkst enolisierenden Medium, in Äther (da Petroläther wegen der Unlöslichkeit der Säure hier wegfällt) etwas schwächer. Indes

¹⁾ B. 48, 804 [1915].

²⁾ A. 403, 16.

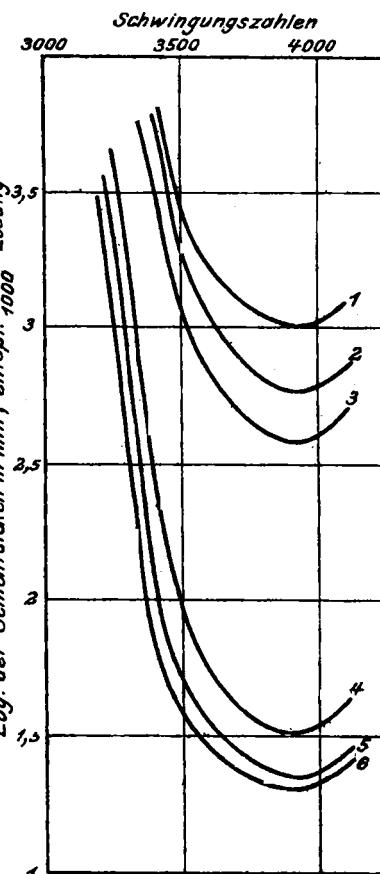
wird man diese geringen Differenzen im wesentlichen auf spezifische Unterschiede zurückzuführen haben, da solche zwischen den verschiedenen unveränderlichen Ketoformen, dem Dimethyl- und dem Diäthyl-oxalessigester, nach Tafel I bestehen und da das sogleich zu behandelnde unzweifelhaft total enolierte Trinatriumsalz der Oxalessigsäure nach der folgenden Tafel IV ebenfalls ein nicht ganz so tiefes Band besitzt, wie die Enolsalze der Oxalessigester.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Berechnung der Enolprozente in Äthylalkohol und in reinem Wasser unter der wenigstens annähernd richtigen Voraussetzung, daß in Äther praktisch 100 % und in verdünnter Säure 0 % Enol vorhanden ist. Zum Vergleich sind die von K. H. Meyer durch die chemische Brom-Methode gefundenen Werte hinzugefügt.

Oxalessigsäure	in Äther	in Alkohol	in Wasser	in verd. Säure
nach d. opt. Methode	ca. 100 % Enol	63 % Enol	3 % Enol	fast 0 % Enol
» » chem.	»	—	60	»

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung für alkoholische Lösungen befriedigend, aber für wässrige Lösungen nicht vorhanden. Auch hier liegen aber unsere nach der Absorptionsmethode erhaltenen Werte der Wirklichkeit näher. Daß die Brom-Methode hier zu unrichtigen Resultaten geführt hat, wird unten gezeigt werden.

Tafel III. Freie Oxalessigsäure.



1. Oxalessigsäure-dimethylester in verd. HCl.
2. Oxalessigsäure in verd. HCl.
3. " in H_2O .
4. " in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
5. " in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.
6. Oxalessigsäure-dimethylester in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

4. Von den Salzen der Oxalessigsäure bestehen außer den bekannten Mono- und Dimetallsalzen auch noch die bisher unbekannten Trimetallsalze, die natürlich nur Enolsalze, entsprechend der Formel $\text{COOMe} \cdot \text{C}(\text{OMe}) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOMe}$, sein können. Ihre Existenz wurde zuerst optisch (durch die Verschiedenheit der Absorption von Oxalessigsäurelösungen in überschüssigem Natron von den Lösungen in nur 2 Mol. Natron) entdeckt und sodann auch chemisch bestätigt, nämlich durch Isolierung des unlöslichen Tribariumsalzes. Dasselbe wird, wie Hr. F. Kraemer fand, aus der Lösung von Oxalessigsäure in überschüssigem Natrium durch konzentriertes Barytwasser gefällt.



Es wird von Essigsäure nur schwierig, aber leicht von Salzsäure gelöst und regeneriert hierbei Oxalessigsäure, ohne daß Oxalsäure als Verunreinigung nachgewiesen werden konnte. An Wasser gibt es schon beim Auswaschen Baryt ab und scheint hierbei in eine ebenfalls schwer lösliche Verbindung von Tri- und Dibariumsalz überzugehen, die auch durch verdünntere Barytlösung gefällt wird, da derartige Niederschläge stets weniger (56—59 %) Barium enthielten. Ähnliches gilt auch für die aus Oxalessigester durch Verseifung mit Barytwasser erhaltenen schwerlöslichen Salze.

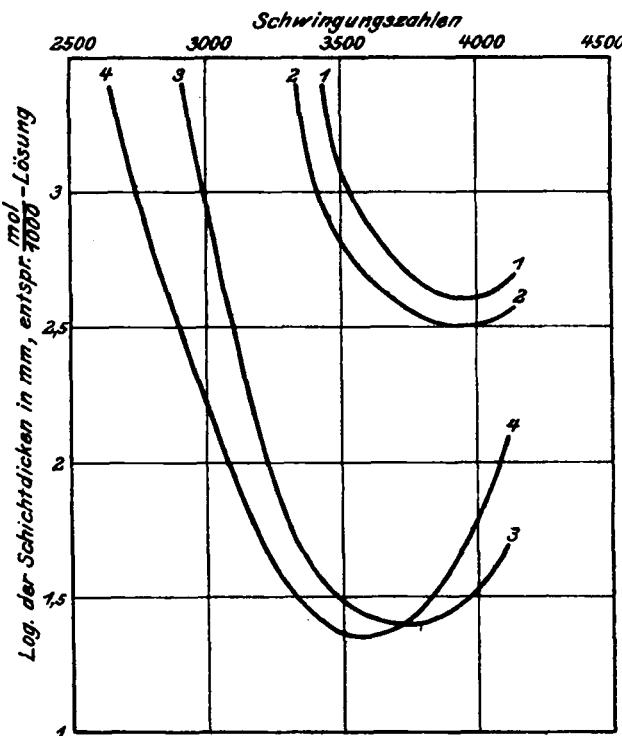
Die Trialkalisalze sind nicht im festen Zustande zu isolieren, aber doch in den stark alkalischen Lösungen von Oxalessigsäure optisch scharf dadurch nachzuweisen, daß sie ganz anders, nämlich viel stärker absorbieren als die Mono- und Dialkalisalze, wie Tafel IV zeigt. Die Lösungen von Oxalessigsäure in überschüssigem Natron weisen, da sie das Enolsalz $\text{COONa} \cdot \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{CH} \cdot \text{COONa}$ enthalten, das für alle derartigen Enolformen charakteristische tiefliegende Band auf und ähneln damit sehr den Salzen der Oxalessigester $\text{COOR} \cdot \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOR}$.

Daß in derartigen Lösungen nur die Trimetallsalze vorhanden und nicht merklich zu Dimetallsalzen hydrolysiert sind, wurde dadurch nachgewiesen, daß die Absorption auch in noch stärker alkalischen Lösungen unverändert blieb. Und ebenso wurde dadurch, daß diese Lösungen beim Ansäuern das Spektrum der Oxalessigsäure wieder herstellten, nachgewiesen, daß diese Säure selbst in konzentriertem Alkali nicht wie die Acetessigsäure gespalten oder sonst verändert wird.

Die Mono- und Di-Alkalisalze, d. s. die Lösungen von Oxalessigsäure in 1 und 2 Mol. Natron sind sehr viel durchlässiger, aber unter einander optisch nicht merklich verschieden. Sie absorbieren ähnlich wie die Dialkyl-oxalessigester $\text{COOR} \cdot \text{CO} \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{COOR}$, also

wie die reinen Ketoformen und wie die in Wasser weitgehend ketisierte (nur etwa 3 % Enol enthaltende) freie Oxalessigsäure. Die Mono- und Dimetallsalze sind danach wenigstens in wässriger Lösung sicher

Tafel IV.
Salze der Oxalessigsäure.



1. Freie Oxalessigsäure in H_2O .
2. Mono- und Di-Na-Salz in H_2O .
3. Tri-Na-Salz (Säure in 0.1 norm. NaOH).
4. Na-Salz des Dimethylesters in Na_2CO_3 .

ganz überwiegend die Ketonsalze $\text{COONa} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ und $\text{COONa} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COONa}$. Daß sie etwas stärker als die Säure absorbieren, könnte wohl auf Restaffinitäts-Äußerungen zwischen dem Carbonylsauerstoffatom und dem Metall beruhen. Aber selbst wenn man die geringe Zunahme der Absorption der in verdünnter Salzsäure fast total ketisierten Oxalessigsäure bei Bildung der Alkalosalze doch auf Enolisierung zurückführen wollte, so würde sich aus der Lage dieser Kurven und der der vollständig enolisierten Trimetallsalze

nach der Mischungsregel höchstens ein Gehalt von 1—2 % Enolform in den Mono- und Dimetallsalzen ergeben.

Beide Salzreihen sind also mindestens zu 98—99%, wenn nicht total, ketisiert. Diese Ergebnisse der Absorptionsmethode stimmen aber auch mit dem chemischen Verhalten der Oxalacetate überein. Da sich Oxalessigsäure als normale Dicarbonsäure mit 2 Mol. Alkali auf den neutralen Punkt titrieren läßt, so sind ihre Dimetallsalze nicht wie alle Enolsalze, merklich hydrolysiert und schon deshalb normale dicarbonsaure Salze mit zwei Gruppen COOK . Wenn daher nach K. H. Meyers Brom-Methode (l. c. S. 2861) in diesen neutralen Lösungen noch etwa 25 % der isomeren Enolsalze $\text{COOMe} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OMe}) \cdot \text{COOH}$ vorhanden sein sollen, so ist dies chemisch kaum wahrscheinlich; denn diese Enolsalze sollten bei Anwesenheit eines freien Carboxyls fast total in die isomeren Salze $\text{COOMe} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOMe}$ übergehen — deren Existenz aber wieder durch die Resultate der optischen Methode ausgeschlossen ist. Die chemische Methode hat also auch hier sicher versagt; vielleicht aus folgendem Grunde: Von K. H. Meyer ist nicht die neutrale Salzlösung, sondern die aus ihr durch überschüssige verdünnte Salzsäure frei gemachte Säure titriert, und hierbei eine etwa 25 % Enol entsprechende Menge Brom verbraucht worden. Freie Oxalessigsäure in wäßriger Lösung verbrauchte aber bereits eine 20 % Enol entsprechende Menge Brom. Da nun nach K. H. Meyer (l. c. S. 2860) gerade hier »die Bestimmungen nur etwa innerhalb 10 % genau sind«, dürfte die Säure in beiden Lösungen fast in demselben Zustande vorhanden gewesen sein, besonders da nach meinen Erfahrungen verdünnte Säuren das Gleichgewicht sehr schnell herstellen¹⁾. Und da endlich nach den Angaben des Autors titrierte Bromlösung verwendet und portionenweise zugefügt werden muß, aber auch dann keinen scharfen Endpunkt zu erkennen gibt, so dürfte die Brom-Methode hier überhaupt versagt und

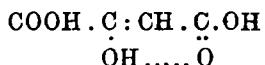
¹⁾ So wurde nach der optischen Methode, die allerdings etwas mehr Zeit erfordert als die chemische Methode, aus allen Enolsalzlösungen durch die berechnete Menge Salzsäure mit einer nach der Absorptionsmethode nicht mehr meßbaren Geschwindigkeit der Gleichgewichtszustand des betreffenden Enols in den betreffenden Lösungsmitteln erreicht. So zeigte eine stark alkalische Lösung von Oxalessigsäure, die nach optischer Analyse das Enolsalz $\text{COONa} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{COONa}$ enthielt, nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure nur die viel schwächere Absorption der in wäßriger Lösung zu etwa 97 % ketisierten Oxalessigsäure. Und selbst im Kältegemisch ergab eine alkoholische Lösung von Natracetessigester nach Zusatz von 1 Mol. alkoholischem Bromwasserstoff auch bei schnellster photographischer Aufnahme nur die schwache Absorption des in Alkohol zu etwa 98 % ketisierten Esters.

deshalb auch, wie oben erwähnt, in rein wäßriger Lösung unrichtige Werte ergeben haben.

5. Die beiden verschiedenen Modifikationen der Oxalessigsäure und ihres Dimethylesters, welche nach den Literaturangaben bestehen, sollten zur Erforschung der Ursache ihrer Verschiedenheit auch optisch verglichen werden. Allein die zweite, von A. Michael und Murphy¹⁾ dargestellte und bei 84° schmelzende Form des Methylesters konnte trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten werden; auch teilte Hr. A. Michael auf eine dahingehende Anfrage mit, daß es ihm bei Wiederholung der Versuche seines Mitarbeiters ebenso gegangen sei.

Die beiden Formen der Oxalessigsäure, die Wohl und Oestelin²⁾ entdeckt haben, konnten zwar unschwer isoliert, aber nicht genau von den angegebenen Schmelzpunkten erhalten werden; sie schmolzen stets etwas tiefer und unscharf, was mir übrigens auch von K. H. Meyer brieflich bestätigt wurde. Doch konnte von dem Nachgehen nach der Ursache dieser kleinen Differenzen deshalb abgesehen werden, weil die labile Form in ätherischer Lösung sogar bei — 80° mit der Lösung der gewöhnlichen Oxalessigsäure optisch identisch war und auch beim möglichst raschen Verdunsten Rückstände vom identischen Schmp. 164—168° ergab, den die Entdecker auch beim längeren Aufbewahren der beiden Formen beobachtet haben. Bei diesem raschen Übergang der beiden Formen in denselben Endzustand ist es etwas auffallend, daß sie nach Wohl und Claussner³⁾ in Lösung verschiedene Moirrefraktion und Leitfähigkeit besitzen.

6. Schließlich hat sich noch ein neuer optischer Nachweis dafür erbringen lassen, daß die Enolformeln zu ringförmigen Nebenvalenzformeln zu erweitern sind, daß also beispielsweise die Strukturformel des freien Oxalessigsäure-Enols, der Oxy-fumarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, zu der »konjugierten« Formel:

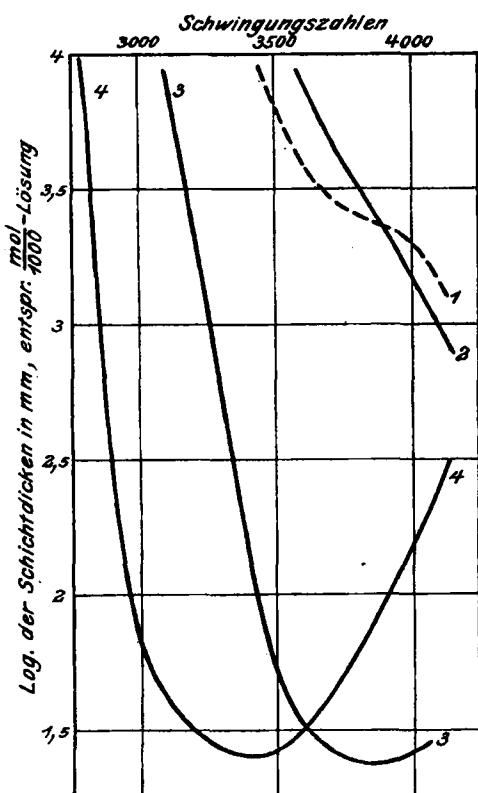


aufzulösen ist.

Dies wird auf Tafel V angezeigt durch den ganz verschiedenen optischen Effekt bei Einführung der ersten und der zweiten Hydroxylgruppe: beim Übergang von Fumar- oder Maleinsäure (die beide sehr durchlässig sind) in Oxyfumarsäure = Oxalessigsäure-Enol wird die Absorption prinzipiell verändert und sehr verstärkt, aber beim weiteren Übergang in sogenannte Dioxy-maleinsäure (die vielleicht Dioxy-fumarsäure ist), $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, nur noch graduell verschoben.

¹⁾ B. 39, 203 [1906]. ²⁾ B. 34, 1145 [1901]. ³⁾ B. 40, 2308 [1907].

Tafel V. Oxy-fumar-(od.-malein-)säuren.

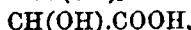


1. Fumarsäure in C_3H_5OH
2. Maleinsäure in C_3H_5OH .
3. Oxy-fumarsäure = Oxalessigsäure-Enol in $(C_3H_5)_2O$.
4. Dioxy-fumarsäure od. -maleinsäure in C_3H_5OH .

Zusammenfassung. Die Keto-Enol-Gleichgewichte der Oxalessigester und Oxalessigsäure werden qualitativ ganz in derselben Richtung und Reihenfolge wie die des Acetessigesters durch die Natur der Medien beeinflußt; ihre Lösungen werden also mit Zunahme der Dielektrizitätskonstante immer stärker ketisiert. Doch liegen die Gleichgewichte nach der optischen Methode z. T. wesentlich anders, als sie nach der chemischen Methode angeführt worden sind. Sicher sind die Ergebnisse der letzteren durch die der ersteren vor allem dahin zu berichtigten, daß Dimethylester und Diäthylester in gleichen Medien

Dies erklärt sich dadurch, daß schon durch die erste Hydroxylierung die wesentliche chemische und damit auch optische Änderung, und zwar durch den Ringschluß im Sinne der obigen konjugierten Formel bewirkt wird.

Durch die sehr starke und ausgesprochen selektive Absorption dieser ungesättigten Dioxy-säure wird übrigens auch bestätigt, daß sie nur im Sinne der üblichen (obigen) Strukturformel konstituiert ist und nicht nach J. U. Nef¹⁾ durch Einbeziehung ihres Kryallwassers in die Strukturformel als Trioxo-bernsteinsäure:



aufgefaßt werden darf; denn alle derartigen gesättigten Säuren besitzen nur eine äußerst schwache Absorption.

¹⁾ A. 357, 291.

nicht wesentlich verschiedene, sondern fast identische Lösungsgleichgewichte bilden, und daß die Mono- und Dimetallsalze der Oxalessigsäure fast reine Ketoformen sind, während die bisher noch nicht untersuchten Trimetallsalze sich erwartungsgemäß als Enolformen (Salze der Oxyfumarsäure) erwiesen haben.

Selbstverständlich wird dadurch, daß sich die optische Methode in der Oxalessigsäure-Reihe der chemischen überlegen gezeigt hat, die große Bedeutung der ausgezeichneten Arbeiten K. H. Meyers nicht verringert; immerhin ist gegenüber dem Satze dieses Autors, daß »der Nachweis, daß Acetessigester ein Gemisch von Keto- und Enol-Form darstellt . . . zuerst von mir erbracht worden ist« und daß »die von Hantzsch benutzte Bestimmung des Absorptionsspektrums zuletzt zu erwähnen ist«), doch daran zu erinnern, daß die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters zuerst von mir nachgewiesen worden sind³). Daß K. H. Meyer diesen Sachverhalt hier nur versehentlich nicht richtig dargestellt hat, ist zweifellos. Doch konnte dies vor allem deshalb nicht übergangen werden, weil in einigen zusammenfassenden Werken bzw. Referaten die Absorptionsmethode und ihre chemische Bedeutung überhaupt nicht einmal erwähnt wird. Daß dies für Urbains »Introduction à l'Etude de la Spectrochimie« gilt, wird bei diesem Werk eines französischen Autors kaum verwunderlich erscheinen. Nicht in gleichem Maße trifft dies aber für das ausführliche Referat des Prof. Dr. Mohr⁴) über den Acetessigester zu, in dem zwar die auch nach K. H. Meyer ungenauere refraktometrische Methode L. Knorrs ausführlich behandelt, aber meine Absorptionsmethode nicht einmal zitiert worden ist.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Genauigkeit der mit der Absorptionsmethode von mir gewonnenen chemischen Resultate durch ihre neuesten apparativen und experimentellen Verbesserungen J. Bieleckis und V. Henris⁴) kaum beeinträchtigt wird. Denn wenn auch durch die gehauere Bestimmung der Absorption im äußersten, der exakten Messung bisher unzugänglichen Ultravioletten die von Baly und Desch sowie von mir ermittelte Absorption verschiedener Stoffe, z. B. des Acetons und Acetessigesters in diesen Gebieten korrigiert worden ist, so können doch die mit unseren unzulänglicheren, aber weniger kostspieligen Apparaten bestimmten Spektren meist nach wie vor gerade für meine Zwecke benutzt werden, bei denen es weniger auf möglichst genaue Bestimmung der wirklichen Absorption, als auf Ermittlung chemischer Veränderung durch Ver-

¹⁾ B. 45, 2843 und 2845 [1912].

²⁾ B. 43, 3049 [1910] und 44, 1713 [1911].

³⁾ Ch. Z. 1912, 269.

⁴⁾ B. 46, 3627 [1913].

änderung der Absorption ankommt. Denn hierbei handelt es sich meist um starke optische Differenzen, die nicht im Gebiete des äußersten Ultravioletts liegen, und außerdem vorwiegend um Vergleichswerte, die selbst durch Behaftung mit einem konstanten absoluten Fehler (der scheinbar zu starken Absorption im äußersten Ultraviolett) brauchbar bleiben. Dies wird gerade dadurch dargetan, daß meine nach Baly und Deschs Verfahren bestimmten Absorptionswerte des Acetessigesters in verschiedenen Medien trotz ihrer späteren Korrektur durch V. Henris feinere Apparate doch zur quantitativen Bestimmung der Keto-Enol-Gleichgewichte genügt haben. Denn diese Werte sind gerade beim Acetessigester durch K. H. Meyers Brom-Methode bestätigt worden und nach ihm¹⁾ jedenfalls genauer, als die von anderer Seite²⁾ refraktometrisch ermittelten Werte der Keto-Enol-Gleichgewichte.

178. Karl Lederer: Über Quecksilber-Doppelsalze aromatischer Telluride.

(Eingegangen am 7. August 1915.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, daß sich Quecksilberchlorid mit aromatischen Telluriden zu gut krystallisierenden Doppelsalzen vereinigt³⁾. Es gelang mir auch, gut krystallisierende Quecksilberbromid- und Quecksilberjodid-Doppelsalze darzustellen. Die *p*-Tolyl-Verbindungen geben nur niedrig schmelzende Verbindungen, die nicht als absolut rein zu betrachten sind. Außer den erwähnten Salzen versuchte ich noch andere Quecksilber-Doppelsalze herzustellen, es gelang mir jedoch nur das basische Quecksilbernitrat-Doppelsalz des Di-*o*-tolyltellurids rein zu erhalten. Das Di-*p*-anisyltellurid vereinigt sich mit den drei Quecksilberhalogen-Verbindungen zu amorphen Doppelsalzen.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der Quecksilberbromid-Doppelsalze wurden die aromatischen Telluride in Äther gelöst und diese Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberbromid gut durchgeschüttelt. Die Doppelsalze bilden sich sofort, sie werden abgesaugt, getrocknet und umkristallisiert. Zur Darstellung der Jodide wurde das Quecksilberjodid in Alkohol gelöst und in diese Lösung eine äquivalente Menge des in Alkohol gelösten Tellurids gegeben.

¹⁾ B. 44, 2718 [1911] und 45, 2844 [1912].

²⁾ B. 44, 1145 [1911].

³⁾ B. 47, 277–279 [1914].