

70. Kurt H. Meyer und Heinrich Hopff: Darstellung der Enolformen aus Acetessigester und Acetyl-aceton.
(Über Keto-Enol-Isomerie, XIV)

(Eingegangen am 23. Dezember 1920.)

Vor kurzem haben K. H. Meyer und V. Schöller¹⁾ gefunden, daß man die fraktionierte Destillation des Acetessigesters in zwei Richtungen leiten kann: Destilliert man im Glaskolben, also ohne Ausschluß von Katalysatoren, so wird der Ester in hochprozentiges Enol verwandelt; destilliert man »aseptisch« im Quarzkolben, so werden Keton und Enol ohne Umlagerung auseinanderfraktioniert. Durch aseptische Destillation kann leicht das reine Keton in einer Operation dargestellt werden.

Wir haben nun durch Kombination beider Methoden auch das Enol dargestellt, indem wir zunächst hochprozentiges Enol darstellten und aus diesem im Quarzkolben das Enol herausfraktionierten. Das Enol wird hierdurch ebenso leicht zugänglich wie das Keton.

Acetessigester wurde mit Wasser fünfmal gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und dreimal im Vakuum fraktioniert, wobei jedesmal $\frac{1}{3}$ als Vorlauf und $\frac{1}{3}$ als Nachlauf verworfen wurde. Zur Einstellung des Gleichgewichts wurde einige Tage im Glasgefäß stehen gelassen. Der Ester wurde darauf unter Zusatz von einer Spur Phthalsäure (Vorschrift von W. Dieckmann) in dem früher beschriebenen Glasapparate aus Jenaer Glas mit hoher Kolonne bei 10 mm destilliert und $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge in einer Quarzvorlage aufgefangen. $n_D^{10} = 1.4447$ entspr. 88% Enol.

Dieses Enol (ca. 30 ccm) wurde nun sofort im früher beschriebenen Quarzkolben fraktioniert und die erste Fraktion untersucht: $n_D^{10} = 1.44743$.

0.0886 g verbrauchten bei der Brom-Titration 13.60 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat entspr. 99.8% Enol. Vor der Bestimmung des Brechungsindex wurde der Ester im Quarzgefäße genau auf 10° erwärmt, so daß im Pulfrich sofort abgelesen werden konnte. Zur Titration wurde in einem Erlenmeyer-Kolben aus Quarz abgewogen.

Für reines Enol finden wir demnach: $n_D^{10} = 1.4475$, etwas weniger als Knorr²⁾, der $n_D^{10} = 1.4480$ angibt.

In ähnlicher Weise haben wir auch die Enolform des Acetyl-acetons dargestellt. Sie ist von Knorr und Hermann Fischer³⁾ durch Ausfrieren aus Gasolin in reinem Zustande erhalten worden. Weit bequemer ist die Darstellung durch Destillation, allerdings enthält das auf diese Weise gewonnene Produkt stets noch eine kleine Menge (ca. 1%) Keton.

¹⁾ B. 53, 1410 [1920].

²⁾ B. 44, 1129 [1911].

³⁾ B. 44, 2771 [1911].

Acetyl-aceton wurde in der bei Acetessigester angegebenen Weise gereinigt und zwei Tage im Glasgefäß stehen gelassen. $n_D^{10} = 1.4569$

0.1100 g Sbst.: 18.05 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 82% Enol. — 0.0824 g Sbst.: 13.70 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 83% Enol.

Die Titration des Acetyl-acetons ergibt nicht so scharfe Werte wie die des Acetessigesters, der Fehler beträgt $\pm 1.5\%$. Man muß nicht mehr als 0.2 g Substanz in 50 ccm Alkohol titrieren, stark kühlen und einen großen Überschuß von Brom vermeiden.

65 g Acetyl-aceton wurden aus dem Glaskolben bei 10 mm destilliert und die erste Hälfte in einer Quarzvorlage aufgefangen. $n_D^{10} = 1.4610$.

0.3004 g Sbst.: 57.0 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 95% Enol.

Das so erhaltene Enol wurde rasch aus einem Quarzkolben fraktioniert und der Vorlauf (2 ccm) aufgefangen. $n_D^{10} = 1.4622$.

0.0900 g Sbst.: 17.20 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 99% Enol.

Für 100-proz. Enol berechnet sich daraus $n_D^{10} = 1.4625$.

Knorr und Fischer geben für reines Enol an $n_D^{15} = 1.4609$. Daraus berechnet sich mit Hilfe des von uns festgestellten Temperaturkoeffizienten ($n_D^{10} = n_D^{10+x} + 0.000423 x$): $n_D^{10} = 1.4630$.

Wird Acetyl-aceton direkt aus dem Quarzkolben unter Vermeidung aller katalytischen Einflüsse destilliert, so erhält man im Vorlauf enol-, im Rückstand ketonreiches Produkt. Die Zerlegung in drei gleiche Teile ergab:

	n_D^{10}	Enolgehalt
Vorlauf	1.4610	95
Mittelfraktion . .	1.4587	87
Kolbenrückstand .	1.4526	64

Bei einem zweiten Versuch wurde nur der zehnte Teil als Rückstand erhalten; $n_D^{10} = 1.4508$, entspr. 57% Enol.

Bei der Destillation färbt sich auch beim reinsten Acetyl-aceton der Kolbeninhalt schwach gelblich. Der ketonhaltige Rückstand lagert sich außerordentlich rasch zum Gleichgewichtskörper um, wie denn überhaupt das Acetyl-aceton viel empfindlicher gegen Katalysatoren zu sein scheint als Acetessigester.