

$C_3H_6O_2N_2$. Ber. C 35.29, H 5.88, N 27.45.

Gef. • 35.49, • 5.75, • 27.74,

während aus dem alkoholischen Filtrat Urethan auskrystallisierte.

7.215 mg Sbst.: 10.65 g CO_2 , 4.945 mg H_2O . — 2.495 mg Sbst.: 0.344 ccm N (22°, 747 mm).

$C_3H_7O_2N$. Ber. C 40.45, H 7.87, N 15.73.

Gef. • 40.29, • 7.76, • 15.68.

Die Ausbeuten waren auch hier recht gute.

112. Walter Hieber: Eine neue Methode zur Titration von Enolen in Keto-Enol-Gemischen. (Anwendungen der Komplexchemie auf Probleme der organischen Chemie, I.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]¹⁾

(Eingegangen am 14. Februar 1921.)

Die elegante und bequeme, von K. H. Meyer gefundene Methode der Brom-Titration der Enole hat unsere Kenntnis der keto-enol-desmotropen Stoffe mächtig gefördert. Sie hat zur Aufklärung des Gleichgewichtszustandes zwischen desmotrop-isomeren Formen im Schmelzfluß, seiner Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von substituierenden Gruppen, sowie zur genauen Bestimmung der Umlagerungs-Geschwindigkeit²⁾ geführt.

Ganz ohne Einschränkungen ist sie jedoch nicht verwendbar. Die zwei wesentlichen Erfordernisse einer analytischen Bestimmung in einem Gleichgewichtsgemisch, daß das Enol, nicht aber das Keton, momentan reagiert, und daß das Reagens die Umwandlung der Desmotropen nicht merklich katalytisch beeinflusst, sind nicht immer erfüllt³⁾. Insbesondere beschleunigt der durch die Bromierung des Enols gebildete Bromwasserstoff wesentlich die Umlagerung des Ketons, am meisten in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln⁴⁾. Auch die bekannte hohe Reaktionsfähigkeit der Ketone gegen Halogene, wie sie schon von Lapworth⁴⁾ kinetisch untersucht wurde, ist lediglich mit der Bildung von Halogenwasserstoff zu erklären. Bei vielen Diketonen und Ketonsäure-estern, so bei sämtlichen Oxalylverbindungen, ist die Menge des aufgenommenen Broms in sehr hohem Grade, viel mehr als z. B. beim Acetessigester und analogen Verbindungen, von den

¹⁾ Die »relativen Tautomerisations-Geschwindigkeiten von Ketonen« auf Grund ihrer Reaktion mit Halogenen hat zuerst Dawson gemessen; C. 1910, I 335, 1911, I 125, 1911, II 1913.

²⁾ Vergl. z. B. A. 380, 219 [1911]; B. 44, 2721 [1911]; B. 45, 2855 [1912].

³⁾ A. 380, 214, 237 [1911].

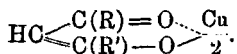
⁴⁾ Soc. 85, 30 [1904].

Versuchsbedingungen abhängig, besonders von der Art des Lösungsmittels, der Temperatur und der Dauer der Brom-Einwirkung.

Dieckmann¹⁾ hat für diese Fälle die Annahme gemacht, daß das Brom-Additionsprodukt unter Bromwasserstoff-Abspaltung besonders rasch und viel leichter als beim Acetessigeste^r zerfällt, und daß das so entstandene Brom-Substitutionsprodukt von neuem Brom aufnimmt. Derartige Komplikationen machen die Bestimmungen mit Brom in gewissen Fällen sehr ungenau oder nur bei Einhaltung ganz bestimmter Versuchsbedingungen möglich.

Der K. H. Meyerschen Methode möchte ich nun ein anderes Verfahren an die Seite stellen, das nicht auf der Reaktion mit der Doppelbindung, sondern mit der Hydroxylgruppe beruht, und das die Brom-Titrationsmethode in wichtigen Punkten zu ergänzen vermag. Frühere Verfahren, die Salz^bildung der Enole zur Bestimmung derselben neben Ketonen zu verwenden, sind nicht einwandfrei und haben Irrtümer veranlaßt. Die Methode von Claisen²⁾, das Enol mit verd. Sodalösung herauszulösen, sowie das Ammoniak-Verfahren von Hantzsch³⁾ sind in ihrer Anwendung recht beschränkt und versagen ganz bei flüssigen Verbindungen, da die Reagenzien während der Bestimmung stark enolisierend wirken. Am erfolgreichsten erwiesen sich noch die colorimetrischen Methoden mit Eisenchlorid⁴⁾, jedoch auch nur bei solchen Verbindungen, die sich sehr langsam umlagern, da Eisenchlorid sowohl das Gleichgewicht verschiebt, wie auch die Umlagerungsgeschwindigkeit infolge des freiwerdenden Chlorwasserstoffs katalytisch erhöht⁵⁾.

Die neue Methode ist begründet auf der lange bekannten Tatsache, daß Enole mit Kupferacetat Kupfersalze geben, die, wie Werner, Dilthey, Hantzsch u. a. gezeigt haben, als innere Komplexsalze aufzufassen sind:



Dies hat zur Folge, daß sie ganz andere Löslichkeitsverhältnisse besitzen als das normale Salz Kupferacetat: Sehr annähernde oder vollkommene Unlöslichkeit in Wasser, dagegen Leichtlöslichkeit in typischen, organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol, Äther u. a. Auf den Löslichkeitskontrast läßt sich eine quantitative Trennung aufbauen, indem man den Ester in Alkohol rasch

¹⁾ B. 53, 1778 [1920]. ²⁾ A. 291, 82 [1896]. ³⁾ B. 35, 232 [1902].

⁴⁾ W. Wislicenus, A. 291, 179 [1896]; A. Michael, A. 391, 290 [1912]; L. Knorr, B. 44, 2772 [1911].

⁵⁾ K. H. Meyer, B. 44, 2725 [1911]; vgl. auch die Eisenchlorid-Reaktion bei Acetessigsäure-anilid, B. 45, 2853 [1912].

auflöst, eine alkoholisch-chloroformische Kupferacetat-Lösung hinzugefügt und das entstandene Kupfer-Enolsalz sofort mit Wasser in Form seiner ohloroformischen Lösung abscheidet. Nach Zersetzung des Enolsalzes mit verd. Schwefelsäure und Entfernung des Chloroforms wird das Kupfer jodometrisch bestimmt.

Es war noch zu zeigen, daß Enole mit Kupferacetat momentan reagieren, und daß durch die freiwerdende Essigsäure und das überschüssige Kupferacetat die Gleichgewichtseinstellung Keto-Enol nicht wesentlich verschoben oder nennenswert beschleunigt wird. Beide Forderungen sind bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, erfüllt. Da die Kupfer-Enolsalze sehr säure-empfindlich sind, ist ein Überschuß an Kupferacetat nötig, um dadurch der rückläufigen Reaktion, der Auflösung des gebildeten Enolsalzes durch die freiwerdende Essigsäure, entgegen zu wirken. An desmotropen Verbindungen, die einheitlich krystallisieren, wie am Mesityloxyd-oxalsäure-methylester und am Benzoyl-aceton, läßt sich zeigen, daß gegenüber der vorhandenen Menge Enol ungefähr das Doppelte der theoretisch berechneten Menge Kupferacetat anzuwenden ist. In Keto-Enol-Gemischen wirkt eine dieses Maß erheblich überschreitende Menge Kupferacetat enolisierend auf das Keton ein. Durch einige Vorversuche (mit verschiedenen Mengen Kupferacetat) kann man bei Keto-Enol-Gemengen mit unbekanntem Gleichgewichts-Verhältnis leicht diejenige Kupfermenge ermitteln, die für die exakte Bestimmung des Enolgehaltes anzuwenden ist. Die Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeitdauer der Reaktion ist bei Einhaltung dieser Versuchsgrenzen wesentlich geringer als bei der Brom-Titration, so daß die Kupferbestimmung auch ohne weiteres bei gewöhnlicher Temperatur und recht bequem ausgeführt werden kann. So erklären sich die konstanten Werte bei allen Bestimmungen.

Die Resultate der Kupferacetat-Methode stimmen beim Acetessigester und analogen Verbindungen mit den nach der Brom-Titration von K. H. Meyer ermittelten Werten sehr gut überein. Bei den Oxalyl-ketonen aber, bei denen, wie bereits erwähnt, bei der Brombestimmung verschiedene Komplikationen auftreten, erhält man mit der Kupferacetat-Methode erheblich kleinere Werte als bei der Brom-Titration. Die nach der letzteren überaus hohen Enolwerte bei den Oxalylverbindungen¹⁾ (sie betragen zuweilen weit über 100 %) haben schon die Annahme einer Dienol-Struktur nahegelegt, zu der außerdem das Auftreten von Kohlensäure bei der von Scheiber und

¹⁾ A. 405, 320 [1914].

Herold¹⁾ auf die Enole angewandten Harriesschen Ozon-Spaltung Anlaß gegeben hat. Ein ungünstiges Moment bei dieser Methode ist jedoch die verhältnismäßig lange Dauer der Reaktion, die häufig auf eine erschwerte Ozon-Addition zurückzuführen ist. Auch der Mehrverbrauch von Brom kann, wie Dieckmann²⁾ in letzter Zeit gezeigt hat, nicht als Beweis für das Vorliegen von Dienol angesehen werden. Durch die bisherigen Resultate der Kupferbestimmung ist die Existenz von Dienolen für die Oxalylverbindungen ebenfalls in Frage gestellt.

Ein neuer Gesichtspunkt kommt bei der Kupferacetat-Methode herein; es ist die Frage nach der geometrischen Isomerie der Enole, wie sie beim Acetessigester³⁾, beim Diacet- (Dibenzoyl-) bernsteinsäureester und beim Formyl-phenyl-essigester⁴⁾ schon diskutiert worden ist. Die Brom-Addition wird sowohl an die *cis*- wie an die *trans*-Form erfolgen, sie wird die Gesamtmenge des Enols ergeben, eine Entscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Form also nicht ermöglichen. Ein Kupfersalz jedoch, das als inneres Komplexsalz wesentlich durch einen Ringschluß charakterisiert ist, ist nur zu der *cis*-Form denkbar. Wenn daher durch das Kupferacetat keine momentane Umlagerung der geometrischen Formen veranlaßt wird, wird es möglich sein, *cis*- neben *trans*-Form zu erkennen und quantitativ zu bekommen.

Ich beabsichtige, die Methode auf die Frage der *cis-trans*-Isomerie und der Di-enole anzuwenden, und bitte die Fachgenossen, mir die Ausarbeitung nach diesen Gesichtspunkten für einige Zeit zu überlassen.

Versuche.

I. Vorversuche über die Verteilung der Enol-Kupfersalze und des Kupferacetats in Wasser-Alkohol-Chloroform-Gemischen.

Fügt man zu einer alkoholisch-wäßrigen Lösung einer desmotropen Substanz eine Lösung von Kupferacetat, so läßt sich das Kupfer-enolsalz sofort und quantitativ mit Chloroform⁵⁾ aus-

¹⁾ A. 405, 306 [1914]. ²⁾ B. 53, 1778 [1920].

³⁾ Hantzsch, B. 43, 3052 [1910]; Knorr, B. 44, 1142 [1911].

⁴⁾ W Wislicenus, A. 413, 222 [1917]; A. 421, 119 [1920]; Dieckmann, B. 50, 1375 [1917].

⁵⁾ Statt Chloroform könnte man im Prinzip auch andere Lösungsmittel, z. B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, anwenden. Jedoch ist Chloroform infolge seiner physikalischen Eigenschaften, wegen seines hohen spez. Gew. (1.5) und seiner Unlöslichkeit in Wasser, hauptsäch-

schütteln. Man erkennt an der rein blauen Kupferfarbe der überstehenden Lösung leicht die Vollständigkeit der Trennung: das grüne oder violette Kupfersalz befindet sich in der Chloroform-Schicht, Kupferacetat selbst ist in Chloroform völlig unlöslich. Die kleinste Menge Enol kann man auf diese Weise erkennen.

1. 0.5 g reiner Kupfer-acetessigester werden in einem Scheidetrichter in 25 ccm Alkohol und 10 ccm Chloroform gelöst. Auf Zusatz von 50 ccm Wasser erfolgt sofort die Trennung in zwei Schichten. Die untere Schicht, die chloroformisch-alkoholische Lösung des Kupfersalzes, läßt man ab, die (obere) Wasserschicht — ihr Volumen beträgt nun 64 ccm, sie enthält also auch einen Teil des Alkohols — wird mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat und Stärke titriert. Bei wiederholten Versuchen, auch mit anderen Kupfer-enolsalzen (z. B. von Acetyl-aceton, Benzoyl-aceton, Oxal-essigester) ergab sich ein Verbrauch von 0.00 bis höchstens 0.15 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

Die Kupfer-enolsalze gehen also quantitativ in die Chloroform-Schicht über, die wäßrige Schicht ist frei von Kupfer. Die Trennung ist natürlich um so exakter, je mehr Wasser man anwendet und je größer die Menge des Chloroforms oder, was dasselbe bedeutet, je kleiner die des Kupfer-enolsalzes ist. Die letztere ist für gewöhnlich um ein Vielfaches kleiner als bei diesen Versuchen, auch wird man viel mehr Wasser zur Trennung anwenden.

2. Fügt man zu 10 ccm einer konz. wäßrigen Lösung von Kupferacetat 10 ccm Alkohol und 2 ccm Chloroform, so erhält man ein fast homogenes Flüssigkeitsgemisch. Bereits auf Zusatz von 25 ccm Wasser erfolgt aber quantitative Trennung: wird die Chloroform-Schicht im Scheidetrichter abgesehen und mit verd. Schwefelsäure ausgeschüttelt, wobei vorhandenes Kupfer in die Schwefelsäure geht, so zeigt sich auf Zusatz von Jodkalium und Stärkelösung keine Spur einer Jod-Reaktion (Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat höchstens 0.05 ccm).

Das Kupferacetat findet sich also vollständig in der Wasserschicht und fehlt — auch bei Gegenwart von Alkohol — im Chloroform.

II. Quantitative Bestimmung von Enolen mit Kupferacetat.

Die Kupferacetat-Lösung stellt man durch Lösen von 50 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO.O})_2 + \text{H}_2\text{O}$ in 1 l Wasser her (1 ccm = 0.015 g Cu).

Von dieser Lösung bringt man die zur Bestimmung nötigen Mengen (s. S. 908 u. 910) — es handelt sich in den folgenden Fällen um 6–10 ccm — zusammen mit ca. 12 ccm Alkohol und 6–8 ccm Chloroform. Das Lösungsgemisch wird dann auf etwa -10° abgekühlt; an Kupferacetat ist die Lösung zwar übersättigt, Krystallisation

lich aber als bestes und universellstes Lösungsmittel für Kupfer-enolsalze ganz besonders geeignet. Schwefelkohlenstoff z. B. hätte noch den Nachteil der großen Flüchtigkeit.

erfolgt jedoch immer erst nach mehrstündigem Stehen. Andererseits löst man eine bestimmte Menge der desmotropen Verbindung rasch in wenig gleichfalls gekühltem Alkohol, kristallisierte Substanz am bequemsten unter Zusatz von etwas Chloroform, gibt die alkoholisch-chloroformische Kupferacetat-Lösung hinzu, schwenkt das ganz klare und durchsichtige Lösungsgemisch um und gießt gleich darauf in einen Scheidetrichter, der etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser enthält, ein. Dies läßt sich recht bequem in 5—10 Sek. ausführen¹⁾, so daß sich der Zustand, in dem sich die Substanz momentan befindet, gut fixieren läßt. Die sich sogleich ausscheidende chloroformische Kupfer-enolsalz-Lösung läßt man nach einigem Umschwenken in einen zweiten Scheidetrichter²⁾ ab, und spült mit etwas Chloroform nach. In dem zweiten Scheidetrichter wird nun die chloroformische Lösung des Kupfersalzes mit verd. Schwefelsäure zersetzt, das Chloroform³⁾ entfernt und die Kupfersulfat-Lösung nach Zusatz von 2—3 g Jodkalium mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat und Stärke als Indicator titriert⁴⁾. Die ganze Bestimmung kann bequem in 5—10 Min. ausgeführt werden.

Bemerkungen: Die Reaktion zwischen Enol- und Kupferacetat erfolgt nur in der Zeit vor der Trennung in die chloroformische Kupfer-enolsalz- und die wäßrige Kupferacetat-Lösung. Sobald diese vollzogen ist, findet keine meßbare Reaktion von im Chloroform etwa nachgebildetem Enol mit dem in der sehr verdünnten wäßrigen Lösung enthaltenen Kupfer statt. Man kann daher ohne Beeinträchtigung des Resultats zur Erzielung einer sehr exakten Trennung umschwenken (wobei meistens noch im Chloroform gelöster Alkohol in das Wasser übergeht), und besonders das Nachspülen mit Chloro-

¹⁾ Wie unten S. 911 gezeigt wird, ist jedoch die Zeitdauer und auch die Temperatur entfernt nicht von so großem Einfluß wie bei der Brom-Titration.

²⁾ Die beiden Scheidetrichter sind am besten an einem Stativ mit Röhren in der Weise angebracht, daß das (kurze) Abflußrohr des oberen in die Öffnung des unteren (zweiten) hineinreicht.

³⁾ Es wird durch Destillation und Trocknen über Chlorealcium gereinigt und zu neuen Bestimmungen verwendet.

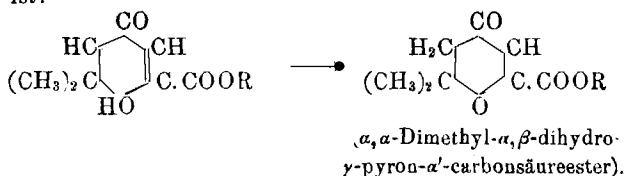
⁴⁾ Z. a. Ch. 55, 119 [1907]. Da man es bei der Kupfer-Enol-Titration im allgemeinen mit Kupfermengen von nicht mehr als 0.1 g (höchstens 0.15 g) zu tun haben wird, ist es empfehlenswert, mit einem kleinen Gesamtvolumen zu arbeiten. Zur Zersetzung des Kupfersalzes genügen schon 10—20 ccm verd. Schwefelsäure, sodann spült man mit etwa 20 ccm Wasser nach. Chloroform-Reste werden event. durch Erwärmen vertrieben. Jodkalium wird in der Kälte zugefügt; es genügen 2 g. Das ausgeschiedene Jod wird sofort titriert, und zwar ist das erste Verschwinden der blauen Jod-stärke-Farbe (Umschlag in Milchweiß!) als richtig anzusehen. Wie Kontrollversuche zeigten, beträgt der Fehler nach dieser Ausführung höchstens 0.6—1 %. Bei sehr kleinen Mengen Kupfer kann man auch mit $\frac{1}{20}$ -Thiosulfat titrieren.

form zur Gewinnung der letzten Reste Kupfer-enolsalz-Lösung vornehmen, um so mehr als sich ja die gesamte organische Substanz in der chloroformischen Lösung befindet. In ihren wesentlichen Punkten ist also die Analyse mit der Trennung der chloroformischen Kupfer-enolsalz-Lösung durch das Wasser beendet. Die Berechnung ergibt sich nach $\text{CuSO}_4 + 2\text{KJ} = \text{CuJ} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{J}$. Da nun im Kupfer-enolsalz an ein Kupferatom zwei Enolreste gebunden sind, so wird auf zwei Enolmoleküle ein Atom Jod in Freiheit gesetzt. Man braucht also für das Enol nur den 4. Teil Thiosulfat-Lösung gegenüber der Brom-Titration. Demnach geht man zweckmäßig von einer größeren Menge organischer Substanz aus.

An desmotropen Verbindungen, die einheitlich krystallisieren, und zwar am Mesityloxyd-oxalsäure-methylester und am Benzoyl-aceton¹⁾, wurde festgestellt, daß das Kupferacetat momentan mit dem gesamten Enol reagiert. Zugleich zeigte sich, daß man die richtigen Enolwerte (100 % der enol-desmotropen Substanz) dann erhält, wenn man von der Kupferacetat-Lösung etwa das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge anwendet.

1. Versuche mit Mesityloxyd-oxalsäure-methylester.

Diese Verbindungen wurden, wie auch bei andern vergleichenden Untersuchungen über Keto-Enol-Isomerie, als Versuchsmaterial herangezogen, um die Kupfer-Enol-Titration an einem künstlichen Keto-Enol-Gemenge zu prüfen. Inzwischen hat W. Dieckmann²⁾ nachgewiesen, daß es sich bei den Mesityloxyd-oxalestern nicht um Keto-Enol-Isomere handelt, daß vielmehr die Keto- durch die Dihydro-pyron-Formel zu ersetzen ist:



¹⁾ Versuche mit Acetyl-dibenzoyl-methan scheiterten daran, daß sein Kupfersalz, ganz im Gegensatz zu den anderen Kupfer-enolsalzen, unlöslich in Chloroform ist. Indessen scheint es auch in seinen anderen Eigenschaften kaum mehr ein anomales Verhalten zu zeigen: es ist ein »hellblaues schammiges Pulver« (Claisen, A. 291, 81 [1896]), ohne einen Stich ins grüne oder violette. Selbst in Alkohol ist es nur sehr schwer löslich (ähnlich wie Kupferacetat), dagegen, wie es scheint, etwas auch in Wasser. Weitere Versuche müssen zeigen, inwieweit dieses Kupfersalz noch die Eigentümlichkeit innerer Komplexsalze aufweist. K. H. Meyer hat Acetyl-dibenzoyl-methan mit Brom genau bestimmt. (B. 45, 2861 [1912]).

²⁾ B. 53. 1772 [1920].

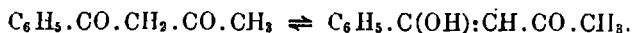
Die Versuche beweisen jedoch, daß die Enolform momentan mit dem Kupferacetat reagiert, und daß die Neutralform unter dem Einfluß des überschüssigen Kupferacetats nicht enolisiert wird.

Die fein gepulverten, abgewogenen Substanzmengen von Enol und Neutralform wurden zusammen in wenig Alkohol unter Zusatz von Chloroform rasch (bei -8°) aufgelöst, mit chloroformisch-alkoholischer Kupferacetat-Lösung versetzt, umgeschwenkt und dann in Wasser eingegossen. Auf 0.1 g Enol wurden etwa 0.035 g Kupfer (2.3—2.5 ccm der Lösung) angewandt.

Angewandt			Gefunden		
Enol	Neutralform	% Enol	Verbr. an ccm % ₁₀ -Thiosulfat	Enol	% Enol
0.3820	—	100	10.4	0.3827	100.18
0.3606	0.1214	74.81	9.8	0.3606	74.81
0.4024	0.3982	50.26	10.9	0.4011	50.10
0.3682	0.7718	32.29	10.1	0.3720	32.60
0.2740	1.0760	20.30	7.4	0.2725	20.18
0.2306	2.2622	9.25	6.3	0.2320	9.31
—	0.4034	0	0.05	0.018	0.45

Die Abweichungen sind nicht größer als bei anderen gebräuchlichen analytischen Verfahren. Bei der Titration mit Brom¹⁾ zeigten sich Unstimmigkeiten, insofern als der α -Mesityloxyd-oxalsäure-methylester mehr als die berechnete Menge Brom (ca. 1.12 Mol. nach K. H. Meyer in alkoholischer Lösung) aufnimmt. Meyer führte dies auf eine Addition von etwas Brom an die zweite, vom Hydroxyl entfernte Doppelbindung zurück. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß das reine Keton mit Brom nicht reagiert. Dieckmanns Ansicht habe ich bereits oben (S. 903) erwähnt. Dieses Beispiel zeigt schon, daß sich die Bestimmung mit Kupferacetat auch in solchen Fällen bewährt, in denen bei der Brom-Titration anderweitige Komplikationen auftreten.

2. Quantitative Bestimmung von Benzoyl-aceton mit Kupferacetat:



Man geht von sehr fein zerriebener Substanz aus, die man in Alkohol unter Chloroform-Zusatz auflöst. Die Temperatur während der Reaktion betrug etwa -8° . Die Resultate stimmen sehr exakt mit den nach der Theorie zu erwartenden überein: Benzoyl-aceton ist reines Enol. Bei der Brom-Titration²⁾ macht sich ein Wider-

¹⁾ A. 380, 218 [1911].

²⁾ B. 45, 2859 [1912].

stand gegen die momentane Addition von Brom geltend, die Werte fallen daher dort um etwa 2 % niedriger aus.

Auf 0.1 g Subst. wurden 0.04 g Kupfer (2.6–2.8 ccm der Lösung) angewandt.

Substanz in g	ccm % ₁₀ -Thiosulfat	% Enol
0.2006	6.2	100.2
0.3204	9.8	99.2
0.3060	9.4	99.5

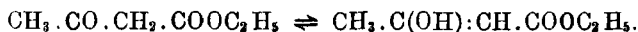
Gleichgewicht in absolutem Alkohol bei –8°: 2.000 g Benzoyl-aceton wurden in 50 ccm absol., über Calciumspänen destilliertem Alkohol gelöst. Nach 3–4-tägigem Stehen wurde die Bestimmung mit Kupferacetat ausgeführt:

10 ccm verbr.	11.8 ccm % ₁₀ -Thiosulfat	= 95.64 % Enol
10 „ „	11.8 „ „	= 95.64 „ „
10 „ „	11.7 „ „	= 94.83 „ „

Die Lösung in absolutem Alkohol enthält also 4.6 % Keton. (Ergebnis der Brom-Titration nach K. H. Meyer: 94 % Enol.)

Geht man zur Enolbestimmung in Keto-Enol-Gemischen über, so muß man durch Vorversuche diejenige Kupfermenge ermitteln, die das am Ende der Bestimmung mit Thiosulfat gemessene, an die Enolform gebundene Kupfer ungefähr um das Doppelte übertrifft¹⁾. Dies erreicht man sehr rasch, indem man von einer bestimmten beliebigen Kupferacetat-Menge ausgeht und sich dem richtigen Verhältnis nach den Versuchsergebnissen annähert.

3. Versuche mit Acetessigester:



2–4 g Acetessigester werden rasch in 10 ccm Alkohol (bei –8°) aufgelöst, mit chloroformisch-alkoholischer Kupferacetat-Lösung versetzt und diese ganze Lösung sofort in Wasser eingegossen. Auf 1 g Ester mußten etwa 0.035 g Kupfer (2.4 ccm Lösung) angewandt werden.

g Ester	ccm % ₁₀ -Thiosulfat	% Enol
2.0512	5.8	7.36
2.1860	6.3	7.50
2.8403	8.1	7.42
3.5218	10.1	7.46
3.7822	10.9	7.50
2.3550	6.7	7.40

Mittel: 7.44

(nach K. H. Meyer: 7.51 % Enol)

¹⁾ Am einfachsten durch Vergleich der Anzahl ccm Thiosulfat, die die zur Bestimmung verwandte Kupferacetat-Menge verbraucht (5 ccm der Lösung verbrauchen 12.0 ccm Thiosulfat) mit derjenigen, die am Ende der Bestimmung gemessen wird.

Somit stimmt das Resultat der Kupfer-Bestimmung sehr genau mit dem der Brom-Titration überein: der flüssige Acetessigester (»Gleichgewichts-Ester«) enthält 7.4 % Enol. Denselben Wert (7 % Enol) hat K. H. Meyer auch auf refraktrometrischem Weg erhalten¹⁾.

Die folgenden Versuche geben Aufschluß über den Einfluß der Temperatur und der Zeitdauer der Reaktion bei den Kupfer-Enolbestimmungen.

2 ccm (= 2.05 g) Acetessigester wurden mit 10 ccm Alkohol und gleich darauf mit alkoholisch-chloroformischer Kupferacetat-Lösung (aus 5 ccm der Kupferacetat-Lösung (= 0.075 g Cu), 12 ccm Alkohol und 7 ccm Chloroform bereitet) versetzt. Zunächst wurde lediglich die Temperatur variiert, indem die Bestimmung mit den Lösungsmitteln — Alkohol und alkoholisch-chloroformisches Kupferacetat — von der betr. Temperatur direkt ausgeführt wurde. Die Trennung der chloroformischen Kupfer-enolsalz-Lösung durch Eingießen in etwa $\frac{1}{4}$ l Wasser erfolgte stets nach 3—5 Sek., also nur während dieser sehr kurzen Zeit fand die Reaktion statt.

Temperatur	—8°	0°	18°	30°	50°
ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat . .	5.80	5.90	5.85	5.95	6.10
% Enol	7.36	7.49	7.43	7.55	7.74

Bei den folgenden Versuchen betrug die Temperatur 16°; die Zeitdauer, während der das Kupferacetat einwirkte, wurde variiert.

Zeit	5"	30"	1'	2 $\frac{1}{2}$ '	5'	10'	20'
ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat .	5.85	5.95	5.90	6.10	6.40	6.65	6.75
% Enol	7.43	7.55	7.49	7.74	8.12	8.44	8.57

Wie man sieht, sind die beiden Faktoren, Temperatur und Zeitdauer, von sehr geringem Einfluß. Somit läßt sich die Enolbestimmung mit Kupferacetat auch bei gewöhnlicher Temperatur und recht bequem ausführen.

Alkoholische Lösung von Acetessigester.

Zur Gleichgewichtsbestimmung in absol. Alkohol wurden 4.000 g Acetessigester in 100 ccm Alkohol gelöst und nach 3—4-tägigem Stehen je 25 ccm hiervon mit Kupferacetat bestimmt. Die Lösung war 5-proz., der Enolgehalt des Esters beträgt nach K. H. Meyer 12.5 %

25 ccm verbr.	4.8 $\frac{1}{10}$ -Na ₂ S ₂ O ₂	= 12.49 % Enol
25	4.7	= 12.23 . . .

¹⁾ B. 47, 837 [1914].

4. Enol-Bestimmungen bei anderen Keto-Enol-Isomeren.

Es wurde das Verhältnis von Enol und Keton in den folgenden Verbindungen nach der Kupfer-Methode ermittelt. Die Bestimmungen wurden genau wie beim Acetessigester, jedoch bei etwa 16° ausgeführt.

	Substanz in g	ccm $\frac{1}{10}$ - Thiosulfat	% Enol	(% Enol nach der Brom-Bestimmung)
Acetyl-aceton	0.2490	9.5	76.38	(76.5)
Methyl-acetyl-aceton .	0.6514	8.8	30.8	(31.21)
Äthyl-acetessigsäure- äthylester	4.8240	4.55	2.98	(3.0)
Acetessigsäure-methyl- ester	4.0140	8.2	4.74	(4.8)
Benzoyl-essigsäure- äthylester	1.4934	11.4	29.3	(29.2)

Während bei diesen Verbindungen die nach beiden Methoden ermittelten Werte übereinstimmen, unterscheiden sie sich ganz erheblich bei den Oxalylketonen. Die nach der Brom-Methode ermittelten Werte sind hier recht schwankend und ganz von den Versuchsbedingungen abhängig. Folgende Beispiele sollen vorläufig mitgeteilt werden:

	Substanz in g	ccm $\frac{1}{10}$ - Thiosulfat	% Enol	(% Enol nach der Brom-Bestimmung)
Oxal-aceton	0.5298	12.0	71.58	(140—170) ¹⁾
	0.5100	11.5	71.26	
Oxal-essigester	0.4980	6.9	52.12	(80—88)
	0.5018	7.0	52.27	

113. S. Ruhemann: Über die Chromone und Flavone

[Ans dem Chem. Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 9. März 1921.)

Obleich die von mir beschriebenen Methoden zur Gewinnung der Chromone und Flavone in allen bisher untersuchten Fällen nicht versagten, schien es mir dennoch erwünscht, sie auf ihre allgemeine Anwendbarkeit noch weiter zu prüfen. Waren es bislang das Phenol und einige seiner Homologen, sowie die Monomethyläther zweiwertiger Phenole, die durch Einwirkung ihrer Natrium-Verbindungen auf Chlor-fumarsäure-ester einerseits und andererseits auf Phenyl-propion-säure-ester in die entsprechenden Phenoxy-fumarsäure-ester, bezüglich

¹⁾ ScheiBer und Herold, A. 405, 320 [1914].