

Auch in Lösung bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Enol (vermutlich beiden Enolformen) und Keton heraus; ebenso wie bei den anderen Desmotropen ist in Benzol viel, in Methylalkohol wenig Enol vorhanden.

Man titriert am besten mit eingestellter Bromlösung in Alkohol von  $-10^{\circ}$ .

	Substanz	ccm $n_{10}^{\circ}$ -Br	% Enol
$\gamma$ -Ester, nicht umkrystallisiert, Schmp. $108^{\circ}$ .	0.1620	16.3	96.6
$\gamma$ -Ester, aus Benzin umkryst., Schmp. $92^{\circ}$ .	0.1835	18.8	98.4
$\beta$ -Ester, Schmp. $50^{\circ}$ , aus $\alpha$ -Ester auskryst. .	0.1610	14.9	88.9
	0.2545	23.1	87
$\alpha$ -Ester, aus $\gamma$ -Ester durch 3-stünd. Schmelzen bei $98^{\circ}$ , 3 verschiedene Präparate . . .	0.1730	13.6	75.5
	0.1975	15.6	75.9
	0.2442	19.8	77.8
Mittel 76			

Die Gleichgewichtslösungen wurden nach 8 Tage langem Stehen titriert.

Lösungen in: 50-proz. Methylalkohol . . .	0.2225	2.2	9
Abs. Methylalkohol . . . . .	0.1415	2.3	16
Abs. Alkohol . . . . .	0.2592	5.9	22
Benzol . . . . .	0.2006	11	53
	0.1919	8.5	43

Alle Lösungen enthalten also beträchtliche Mengen des echten Formyl-phenyl-essigesters,  $C_6H_5 \cdot CH(HCO) \cdot COO C_6H_5$ , der bis jetzt noch nicht isoliert wurde.

### 368. Kurt H. Meyer: Desmotropie beim Malonester und Methan-tricarbonsäureester. (Über Keto-Enol-Tautomerie. VII.).

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Malonsäureester bildet ebenso wie Acetessigester ein Natriumsalz, welches bei der Alkylierung am Kohlenstoff alkyliert wird. Andererseits zeigt Malonester im Gegensatz zu Acetessigester keine Eisenchlorid-Reaktion und löst sich nicht in wäßriger Natronlauge auf. Durch diese Unterschiede wird es verständlich, daß man zwar den Natriumsalzen des Acetessigesters seit langem die Enolform zuschreibt, daß sich aber über die Formel des Natriummalonesters die Lehrbücher verschieden äußern, ihn sogar meistens als Kohlenstoffnatriumverbindung formulieren <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> cf. Richter-Anschütz-Schröter, org. Chem., 537 [1909] und Holleman, org. Chem., 10. Aufl., 170 [1912].

## I. Malonester.

Ich habe nun den Malonester mit Hilfe der Brommethode untersucht. Der freie Ester selbst reagiert gar nicht mit Brom in alkoholischer Lösung.

Die frische Lösung des Esters in stark gekühltem Alkohol wurde mit Bromlösung und sofort darauf mit  $\beta$ -Naphthol versetzt und nach dem Erwärmen mit Kaliumjodid und Thiosulfat zurücktitriert:

2.0 g Ester                      0.4 ccm  $\frac{1}{100}$  Th.                      0.01 % Enol.

Der Ester enthält sicher nicht mehr als 0.01 %, vielleicht gar kein Enol.

Löst man dagegen Malonester in alkoholischem Natriumäthylat und säuert an, so lassen sich sofort nach dem Ansäuern noch einige Prozente Enol nachweisen, die allerdings sehr rasch wieder verschwinden.

Der Ester wurde in absolutem Alkohol gelöst, 0.1 g Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, hinzugefügt, auf  $-16^{\circ}$  gekühlt, mit alkoholischer Salzsäure angesäuert und nach dem Umschwenken sofort Bromlösung, darauf  $\beta$ -Naphthol hinzugefügt und wie oben titriert.

Substanz: 0.2800	Titer: 0.55 ccm $\frac{1}{10}$ Th.	% Enol: 1.6
» 0.1775	» 0.65 »	» » 2.9

Wurde aber erst 1 Minute nach dem Ansäuern titriert, so war gar kein Enol mehr nachzuweisen. Demnach war in der Lösung in Natriumäthylat jedenfalls Enol enthalten; es war nun möglich, daß entweder in dem Alkalisalz selbst nur wenig Enol vorhanden war, oder daß das in Freiheit gesetzte Enol sich sehr rasch ketisierte.

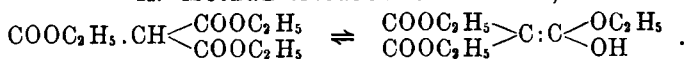
Zur Entscheidung ließ ich die Lösung des Esters in methylalkoholischem Natriummethylat direkt in mit Salzsäure angesäuerte, stark gekühlte methylalkoholische Bromlösung einfließen, so daß das Enol im Moment des Freiwerdens sofort bromiert werden konnte. Dann wurde  $\beta$ -Naphthol zugesetzt und zurücktitriert. Kontrollversuche ergaben, daß bei Anwendung von Äthylalkohol sich aus diesem Produkte bilden, die beim Erwärmen Jod in Freiheit setzen, daß dagegen bei Anwendung von Methylalkohol die Fehler unwesentlich sind.

Ester: 0.1290	Titer: 5.4	% Enol: 34
» 0.1280	» 8.0	» » 50

Auf diese Weise ließen sich also bis zu 50 % Enol nachweisen. Die Versuche ergeben also Folgendes:

Malonester ist das Keton  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ; er enthält sicher nicht mehr als 0.01 %, vielleicht gar kein Enol. Natriummalonester ist das Salz der Enolform  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ; diese ist in freiem Zustande unbeständig und verwandelt sich sehr rasch in das Keton.

## II. Methan-tricarbonsäureester,



Nachdem so gezeigt war, daß auch die Gruppe  $\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  als Natriumverbindung in der isomeren Form  $\text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  auftreten kann, sollte untersucht werden, ob sie nicht in gewissen Verbindungen auch in freiem Zustande, etwa als Teil in einem allelotropen Gemenge, existenzfähig sein könnte. Eine Andeutung dafür lag bereits beim Dicarboxy-glutaconester vor, der nach Guthzeit<sup>1)</sup> in alkoholischer Lösung kornblumenblaue Eisenchlorid-Reaktion gibt. Da er aber wegen seiner Doppelbindung nicht zur Titration geeignet war, wählte ich den Methan-tricarbonsäureester.

Der Ester ist im krystallinischen Zustande vom Schmp.  $28^\circ$  reines Keton. Der Schmelzfluß dagegen enthält 0.2% Enol.

Der Ester wurde in alkoholischer Lösung mit  $\frac{1}{50}$ -Bromlösung bis zur eben beginnenden Gelbfärbung titriert. Zur Korrektur wurden 0.8 ccm abgezogen, da diese Menge eine gleiche Quantität reinen Alkohols (etwa 30 ccm) eben anfärbte.

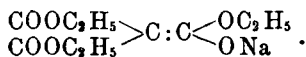
1.5335 g	1.6 ccm $\frac{1}{50}$ -Br	0.24% Enol
----------	----------------------------	------------

Das gleiche Resultat ergab sich bei Anwendung überschüssiger Bromlösung und Rücktitration mit  $\frac{1}{100}$ -Th.

1.3940	2.4 ccm $\frac{1}{100}$ -Th.	0.20% Enol
1.4310	2.3 » »	0.19 » »

Der Ester gibt in alkoholischer Lösung eine schwache rotbraune, allmählich etwas intensiver werdende Eisenchlorid-Reaktion, die auf Zusatz von etwas Bromlösung verschwindet und bald wiederkehrt, genau wie es beim Acetessigester der Fall ist.

Die alkalische Lösung — der Ester ist ebenso wie Acetessigester in wäßrigem Alkali löslich — enthält das Salz des Enols:



Die Lösung in methylalkoholischem Natriummethylat wurde — wie beim Malonester beschrieben — in angesäuerte methylalkoholische Bromlösung gegossen und zurücktitriert.

0.1293 g	8.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Th.	75.3% Enol
0.1619 »	12.2 » »	86.7 » »

Säuert man die alkoholisch-alkalische Lösung an und titriert dann, so kann man noch etwa 10% Enol nachweisen.

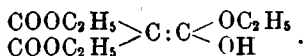
0.217 g	1.8 ccm	9.6%
0.253 »	1.9 »	8.8 »

Eine Minute nach dem Ansäuern:

0.5500 g	0.35 ccm	0.74%
----------	----------	-------

<sup>1)</sup> B. 22, 1415 [1889].

Methan-tricarbonsäureester verhält sich also genau wie Acetessigester; er ist — geschmolzen — ein allelotropes Gemenge von 99.8% Keton  $\text{HC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  und 0.2% Enol,



Damit ist bewiesen, daß auch die Estergruppe ebenso wie die Ketogruppe Desmotropie zeigen kann:



### III. Die Einwirkung von Halogen auf Carbonsäuren.

Nach den Untersuchungen von Lapworth<sup>1)</sup> und nach den meinigen<sup>2)</sup> ist es sicher, daß die Bromierung von Aceton und von Acetessigester in zwei Phasen verläuft: der langsamen Umlagerung zum Enol und der unmessbar schnellen Addition von Brom an letzteres.

Es wurde nun untersucht, ob auch die Bromierung der Malonsäure in derselben Weise verläuft. Dies konnte mit Hilfe der von Lapworth angegebenen Methode in folgender Weise festgestellt werden. Wenn die Reaktion von Brom mit Malonsäure direkt als solche, d. h. als Bromierungsreaktion, verläuft, so muß sie den Charakter einer bimolekularen Reaktion haben, muß also in ihrer Geschwindigkeit von der Konzentration beider Teile, der Säure und des Broms, abhängig sein. Besteht die Reaktion aus der langsamen Umlagerung und der schnellen Reaktion mit Brom, so muß sie den Typ der monomolekularen Reaktion aufweisen; die Geschwindigkeit muß von der Konzentration des Broms unabhängig sein.

Zur Entscheidung wurden in zwei parallelen Versuchen gleiche Mengen Malonsäure in wäßriger Lösung bei 0° mit der gleichen Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Bromwasser versetzt, derart, daß in einem Versuch die ganze Menge Bromwasser auf einmal, im andern in 10 kleinen Portionen hintereinander, jedesmal sofort nachdem die vorhergehende Portion entfärbt war, zugefügt und die Zeit gemessen wurde, in der alles Brom verbraucht war.

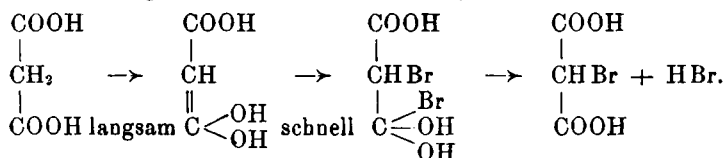
0.408 g Malonsäure in 100 ccm Wasser + 40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Br entfärbt in 12' 35"  
 0.408 » » » 100 » » + 10-mal je 4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Br » » 13' 0"

Die Reaktion war in beiden Fällen also gleich schnell verlaufen; sie war also unabhängig von der jeweiligen Konzentration des Broms, die ja im ersten Falle stets viel größer als im zweiten war, abhängig nur von der Konzentration der Malonsäure.

<sup>1)</sup> Soc. 85, 30 [1904].

<sup>2)</sup> A. 380, 235 [1911].

Diejenige Reaktion, welche man also kinetisch mißt, die infolge ihrer Langsamkeit die Kinetik der Reaktion bestimmt, ist eine monomolekulare Reaktion der Malonsäure. Es handelt sich um die Umlagerung in das Enol. Die Einwirkung des Halogens verläuft also folgendermaßen: Es bildet sich langsam das Enol, das dann sofort im Augenblick der Entstehung bromiert wird:

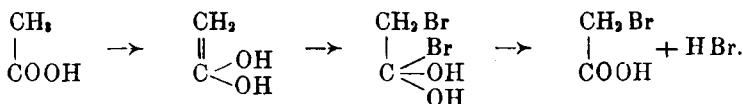


Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch Zusatz von starken Säuren gesteigert, ist aber vollkommen unabhängig vom Licht.

0.408 g in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  + 40 ccm  $\text{}^{n}_{10}\text{-Br}$  waren im hellen Sonnenlicht (Juli) bei  $0^\circ$  in 13'5" entfärbt (vergl. die gleichen Werte bei den obigen Dunkelversuchen).

Dies ist ja auch ohne weiteres verständlich, denn die Reaktion, die man mißt, ist ja nicht die vielleicht lichtempfindliche Bromierung, sondern die lichtunempfindliche Umlagerung.

Wahrscheinlich verläuft auch bei manchen anderen Carbonsäuren die Halogenierung in der gleichen Weise wie bei der Malonsäure, indem sich zuerst die Enolform bildet:



Dieser Reaktionsverlauf ist schon viel früher von Lapworth<sup>1)</sup> für alle Carbonylverbindungen angenommen worden. Doch ist diese Erklärung keinesfalls allgemein anwendbar; denn ein Vorgang, der diesem Schema entspricht, wird zwar durch alle Katalysatoren, welche die Umlagerung beschleunigen (z. B. Säuren, Basen,  $\text{FeCl}_3$  usw.) beschleunigt werden können, aber nicht durch das Licht, da dieses die Umlagerungen nicht beeinflußt. In der Tat ist die Halogenierung des Acetons, Acetessigesters, der Malonsäure ebenso wie die Umlagerung des Acetyldibenzoylmethans lichtunempfindlich. Die bekanntlich höchst lichtempfindliche Reaktion der Essigsäure mit Chlor dürfte daher anders verlaufen, nämlich wie eine direkte Substitution, etwa wie die des Methans.

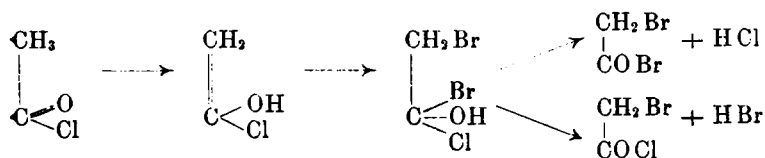
#### Über den Mechanismus der Hell-Volhardschen Reaktion.

Vor kurzem hat O. Aschan<sup>2)</sup> zu zeigen versucht, daß bei der Einwirkung von Halogen auf Säurehalogenide sich primär das Enol

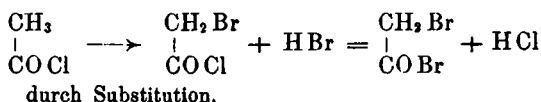
<sup>1)</sup> Soc. 85, 32 u. 41 [1904]; vergl. auch Aschan, A. 387, 10 [1912].

<sup>2)</sup> B. 45, 1913 [1912].

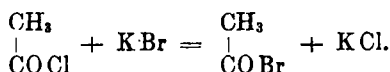
bildet; er schließt dies daraus, daß sich bei der Reaktion eines Säurechlorides mit Brom ein Gemenge von Chlor- und Bromwasserstoff entwickelt, was nach ihm nur so zu deuten ist:



Mir erscheint diese Beweisführung nicht stichhaltig. Seine Versuche lassen sich auch dadurch erklären, daß der bei der Substitution freiwerdende Bromwasserstoff sekundär sich mit dem Säurechlorid zu Bromid und Chlorwasserstoff umsetzt:



ähnlich wie sich Acetylchlorid sofort mit konzentrierter Schwefelsäure umsetzt, oder wie man durch Umsetzung von Acetylchlorid mit Bromkalium Acetylbromid und Chlorkalium erhält:



Es bedarf demnach noch weiterer Versuche, um den Verlauf der Halogenierung von Carbonsäuren und Säurechloriden klarzustellen.

### 369. Wilhelm Manchot: Über Kohlenoxyd bindende Eisensalze.

(Unter Mitwirkung von Ernest Merry und Pierre Woringier.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. September 1912.)

Während bei dem eisenhaltigen Blutfarbstoff die Fähigkeit, Gas-moleküle anzulagern, zu den charakteristischen Eigenschaften gehört, ist auffallenderweise über Eisensalze von ähnlichem Gasbindungsvermögen kaum etwas bekannt. Von den Gasen, welche der Blutfarbstoff bindet, scheint nur das Stickoxyd fast allgemein von Ferroverbindungen angelagert zu werden. Dagegen weiß man von Metallsalzen, welche Kohlenoxyd binden, überhaupt nur sehr wenig. Abgesehen von einigen Beobachtungen in der Platingruppe ist eigentlich nur das Kupferchlorür als eine Substanz zu bezeichnen, welche diese