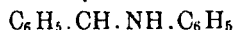
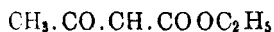


3647. Paul Rabe: Ueber die vermeintliche Scheidung der beiden desmotropen Formen des Acetessigesters durch Hrn. R. Schiff.

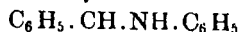
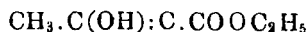
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 10. November 1902.)

Im Jahre 1898 hat R. Schiff in diesen Berichten ¹⁾ mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Acetessigester unter verschiedenen Bedingungen drei wohlcharakterisirte Verbindungen entstehen, die er als Ketoform, Enolform und Keto-Enol-Mischform ²⁾ des Benzylidenanilin-Acetessigesters:



Ketoform



Enolform

anspricht. Aus seinen Beobachtungen glaubt er folgern zu können, dass ihm die Scheidung der beiden desmotropisomeren Formen des Acetessigesters gelungen sei, und dass Acetessigester von verschiedener Herkunft ein verschiedenes Mengenverhältniss von Keto zu Enol besitze. Gegen die Richtigkeit der Schiff'schen Schlussfolgerungen ist von Ostwald Einspruch erhoben worden. Er schreibt nämlich in den Referaten ³⁾ über die Schiff'schen Arbeiten:

»Einer auf dem Boden der heutigen Gleichgewichtslehre stehenden Kritik halten diese an sich höchst interessanten Versuche allerdings nicht Stand. Denn man muss sich allgemein gegenwärtig halten, dass jedesmal, wo sich ein fester Stoff ausscheidet, die Reaction nicht mehr das in der Flüssigkeit ursprünglich vorhandene Gleichgewicht zum Ausdruck bringt, sondern dass durch die Ausscheidung selbst nothwendig eine Verschiebung eintritt, welche die Beurtheilung des ursprünglichen Zustandes vereitelt. . .«

Ferner: »Hält man sich gegenwärtig, dass es sich bei allen diesen Reactionen um die Ausscheidung fester Körper handelt, so bleibt immer die Möglichkeit, dass die auftretenden Unterschiede nicht bereits in den flüssigen Reactionsproducten vorhanden sind, sondern in allen Fällen Gemenge entstehen, die sich erst unter dem Krystallisiren in einheitliche Stoffe verwandeln. Es ist dies wesentlich eine Frage der Reactionsgeschwindigkeiten.«

¹⁾ Diese Berichte 31, 205 u. 601 [1898].

²⁾ Für »Keto-Enol-Mischform« gebraucht Schiff später (Ann. d. Chem. 309, 206 [1899]) die Ausdrücke »allelotropes Gemisch« oder »Verbindung, welche dem alleotropen Gleichgewichtszustande entspricht«. Ich habe schon früher (Ann. d. Chem. 313, 149, Fussnote ⁵⁷⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass die Anwendung des Ausdruckes »allelotropes Gemisch« für Gemenge Ester desmotropisomerer Substanzen nicht der von Knorr gegebenen Definition (Ann. d. Chem. 306, 336) entspricht.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 28, 747 [1899].

In ähnlicher Weise hatte ich kurz zuvor auf Grund der Knorrschen Arbeiten über die isomeren Diacetbernsteinsäureester die Schiff'sche Auffassung als unhaltbar bezeichnet ¹⁾:

»Mir scheint die Absicht, »die einzelnen Formen aus den Gemischen der Desmotrop-Isomeren »mittels chemischer Eingriffe auszuschneiden« verfehlt, da nach unseren heutigen Kenntnissen über Desmotrop-Isomerie aus den Umwandlungsproducten kein Rückschluss auf die Constitution der Ausgangsverbindungen gezogen werden kann. Man wird daher auf die Trennung des im Acetessigester vorliegenden Gemisches von Keto- und Enol-Form wohl verzichten müssen. . . .«

Trotz dieser Einwände haben die Schiff'schen Schlussfolgerungen eine weitgehende Beachtung gefunden. Als Beleg hierfür sei ein Beispiel aus neuester Zeit angeführt. In dem 4. Bande des Handbuchs der anorganischen Chemie von Dammer findet sich folgende Stelle ²⁾.

»Für die Richtigkeit der angeführten Auffassung« — nämlich, dass »die tautomeren Substanzen Gemenge der beiden Structurisomeren sind, die in chemischen Gleichgewichte sich befinden« und dass »die Erscheinung der Tautomerie nur bei flüssigen Substanzen vorkommt« — »ist in erster Linie entscheidend, dass man in vielen Fällen die Isomeren trennen und ihrer gegenseitigen Umwandlung verfolgen konnte. So gelang es Schiff, die Scheidung der beiden Formen des Acetessigesters auszuführen; und in ähnlicher Weise konnten Claisen beim Tribenzoylmethan und verwandte Substanzen und W. Wislicenus beim Formylphenylessigester die Enolform und die Ketoform isoliren.«

Wer die Entwicklung unserer Anschauungen auf dem Gebiet der Tautomerieerscheinungen verfolgt hat, kann nicht ohne Erstaunen die Voranstellung Schiff's vor Claisen und W. Wislicenus in dieser Darstellung lesen. Denn es wird hier den Schiff'schen Arbeiten ein Platz eingeräumt, der ihnen weder zeitlich, noch in Allem sachlich zukommt. Ausserdem wird jeder mit dem Gegenstand nicht näher Vertraute bei der Lectüre obiger Sätze zu der Meinung gelangen, Schiff habe die beiden desmotropisomeren Formen des Acetessigesters in Substanz isolirt.

Unter solchen Umständen halte ich es für nothwendig, nochmal auf die Unhaltbarkeit der Schlussfolgerungen, welche Schiff aus seinen Versuchen gezogen hat, hinzuweisen. Hierzu glaube ich mich so mehr berechtigt zu sein, als nach meinen eigenen Erfahrungen die Versuche Schiff's jener subtilen Sorgfalt entbehren, welche bei der difficulten Untersuchung von Desmotrop-Isomeren unerlässlich ist, sodass ich das Auftreten von Desmotropie bei den Additionsproducten von Acetessigester an Benzylidenanilin durchaus nicht für experimentell erwiesen halte.

¹⁾ Diese Berichte 32, 86 [1889]. ²⁾ S. 29 [1902].

Gelegentlich der Untersuchungen¹⁾ über stereo- und desmotrop-isomere »Benzylidenbisacetessigester«, welche später²⁾ als 3-Methyl-3-phenylcyclohexanol-(3)-on-(1)-dicarbonsäureester-(4.7) erkannt wurden, machte ich bei Wiederholung der Schiff'schen Versuche mit dem Benzylidenanilin-Acetessigester Beobachtungen, welche mit seinen Angaben nicht übereinstimmen. Ich machte Hrn. R. Schiff von meinen abweichenden Erfahrungen brieflich Mittheilung und bat ihn wiederholt, seine Versuche zu controlliren, um sich von den von mir aufgefundenen Irrthümern zu überzeugen und sie dann selbst richtig zu stellen.

Seitdem sind mehr als 3 Jahre verflossen, ohne dass eine diesbezügliche Publication von Seiten des Hrn. R. Schiff erfolgt wäre. Im sachlichen Interesse halte ich mich deshalb für verpflichtet, meine abweichenden Resultate nunmehr zu veröffentlichen.

Schiff will aus Acetessigester und Benzylidenanilin drei wohlunterschiedene, isomere Additionsproducte mit scharfen Schmelzpunkten (Ketoform vom Schmp. 78°; Enolform vom Schmp. 103—104°; Keto-Enol-Mischform vom Schmp. 95°) erhalten haben, Trotz vieler Bemühungen ist es mir nicht möglich gewesen, mich von der Existenz dieser drei Isomeren zu überzeugen. Bei der Darstellung nach ein und derselben Methode oder nach verschiedenen Methoden habe ich Präparate gewonnen, welche niemals bestimmte, sondern regellos wechselnde Schmelzpunkte besaßen.

Im Folgenden seien die von mir beobachteten Schmelzpunkte zusammengestellt.

I. Darstellung der »Ketoform« nach Schiff³⁾ durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester bei Gegenwart von Piperidin.

a) Rohproduct	Schmp. 78°
aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt	» 72°
b) Rohproduct	• —
umkrystallisirt, 1. Krystallisation	» 90—93°
2. »	» 95°
c) Rohproduct	» 72°
umkrystallisirt	» 76°

II. Darstellung der »Enolform« nach Schiff⁴⁾

1. durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 2 Mol.-Gew. Acetessigester.

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 129 [1900].

²⁾ Rabe und Elze, Ann. d. Chem. 323, 83 [1902].

³⁾ Diese Berichte 31, 603 [1898].

⁴⁾ Diese Berichte 31, 907 und 609 [1898].

a) Rohproduct	Schmp. 85—93°
umkrystallisirt, 1. Krystallisation	» 98—99°
2. »	» 99—100°
3. »	» 80—90°
b) Rohproduct	» 96°
umkrystallisirt	» 95°
2. durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat.	
a) Rohproduct	Schmp. 77—78°
umkrystallisirt	» 97°
b) Rohproduct	» —
umkrystallisirt	» 95—96°

III. Darstellung der »Mischform« durch Einwirkung von
1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Schiff,
diese Berichte 31, 207 [1898]).

a) Rohproduct	Schmp. 89—95°
umkrystallisirt, 1. Krystallisation	» 99—100°
2. »	» 100—101°
3. »	» 104—105°
4. »	» 104°
b) Rohproduct	» 75°
umkrystallisirt	» 94°

IV. Darstellung durch Anlagerung von Anilin an Benzyliden-
acetessigester (von Schiff nicht ausgeführt).

Rohproduct	Schmp. 72°
umkrystallisirt, 1. Krystallisation	» 83°
2. »	» 78°

Nach Schiff¹⁾ verhalten sich die »Ketoform« und die »Enol-
form« verschieden gegenüber Eisenchlorid. Er schreibt:

»Mit ca. 35—40-proc. Alkohol und etwas Eisenchlorid geschüttelt, giebt
die Mischform 95° sowohl als auch die Enolform 103° rasch tief kirschrothe
Färbung, während unter denselben Bedingungen die Ketoform 78° oft stun-
denlang gelb oder orange bleibt und sich nur langsam, wohl durch Enoli-
sation, röthet. Concentrirter Alkohol scheint die Enolisation zu begünstigen
und giebt ziemlich rasch die rothe Färbung.«

Nach meinen Beobachtungen zeigen Präparate von Benzyliden-
anilin-Acetessigester, welche nach verschiedenen Methoden dargestellt
wurden und verschiedene Schmelzpunkte besaßen, ein völlig gleich-
artiges Verhalten gegenüber Eisenchlorid. Sie geben in 96-proc.
Alkohol mit wässrigem Eisenchlorid (1:50) eine gelbe Färbung, die
allmählich in Orange übergeht. Mit Eisenchlorid 1:10 ist die Farbe
im ersten Momente gelb und verwandelt sich sehr schnell über Orange
in Rothbraun (Farbe des Eisenacetates). In 40-proc. Alkohol tritt

¹⁾ Diese Berichte 31, 208 [1898].

auf Zusatz von Eisenchlorid (1:10) zunächst eine gelbe Färbung ein, welche über Orange ganz allmählich in Rothbraun übergeht. Die benzolische Lösung giebt mit gesättigter ätherischer Eisenchloridlösung keine Färbung; bald tritt Trübung ein, und es beginnen Nadeln auszukrystallisiren, welche nicht näher untersucht wurden.

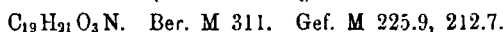
Alle drei Präparate Schiff's, »Ketoform«, »Mischform« und »Enolform«, sollen, wie er experimentell nachgewiesen haben will, nicht das einfache, sondern das doppelte Molekulargewicht besitzen. Die bei der Siedemethode in Benzollösung von ihm gefundenen Werthe sind:

$$^{\circ}\text{PM} = 609, 628, 638. \text{ Berechnet } 622 = 2 \times 311.^{\circ}$$

Bei einer Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen habe ich dagegen stets Werthe unter 300 erhalten.

Siedemethode.

0.2017 bzw. 0.4813 g Sbst. vom Schmp. 78° bewirkten beim Auflösen in 15.90 g Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0.146 bzw. 0.370° .

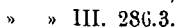
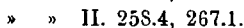


Gefriermethode.

I. 0.2598 bzw. 0.5505 g Sbst. vom Schmp. $99-100^{\circ}$ bewirkten beim Auflösen in 15.48 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.318 bzw. 0.616° .

II. 0.2346 bzw. 0.4265 g Sbst. vom Schmp. 83° bewirkten beim Auflösen in 14.93 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.298 bzw. 0.524° .

III. 0.3351 g Sbst. vom Schmp. $90-93^{\circ}$ bewirkten beim Auflösen in 15.50 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.370° .



Die bei den verschiedenen Bestimmungen gefundenen Zahlen liegen demnach sämmtlich unterhalb dem der einfachen Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ entsprechenden Werthe. Besonders gross ist die Differenz bei der Bestimmung nach der Siedemethode.

Diese Beobachtung weist offenbar auf eine allmähliche Zersetzung des Benzylidenanilin-Acetessigesters beim Kochen der benzolischen Lösung hin. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich denn auch, dass Benzylidenanilin-Acetessigester im gelösten wie im geschmolzenen Zustande unter Abspaltung von Anilin zerfällt.

Versuch 1. Eine benzolische oder alkoholische Lösung wurde ca. 20 Minuten im schwachen Sieden erhalten. Die abgekühlte, eventuell mit Alkohol versetzte Lösung lieferte beim Schütteln mit einer wässrigen Chlorkalklösung eine intensive Anilinreaction. Eine Gegenprobe mit einer frisch bereiteten Lösung des Additionsproductes fiel negativ aus.

Versuch 2. Benzyliden-Acetessigester vom Schmp. 78° wurde 40 Minuten auf 90° erwärmt. Es liess sich in der Schmelze nach dem Lösen in Alkohol Anilin leicht nachweisen.

Das geschmolzene Präparat erstarrte beim Erkalten wieder. Nach drei Tagen wurde der Schmelzpunkt genommen: die Probe sinterte von 72° an und schmolz bei $80-82^{\circ}$. Es konnte also die Angabe von Schiff¹⁾, dass das bei 78° schmelzende Isomere sich durch »längeres Erwärmen über den Schmelzpunkt« in das bei 95° schmelzende Isomere verwandele, nicht bestätigt werden.

Bei dem Erstarren hatte sich das abgespaltene Anilin wieder gelagert, da mit Chlorkalk keine Farbreaction erhalten wurde.

Die letzten Versuche scheinen mir von besonderer Wichtigkeit zu sein. Denn sie sprechen keineswegs für die Schiff'sche Auffassung, dass die Schmelzpunktsänderungen nach dem Schmelzen und Wiedererstarren oder nach dem Umlösen auf eine Umlagerung desmotropischer Formen zurückzuführen seien. Mit grösserem Rechte liessen sich die Schmelzpunktsänderungen durch die Zersetzungen, wie sie durch die obigen Versuche nachgewiesen sind, erklären. Hierüber können aber nur weitere Forschungen Klarheit schaffen.

Es zwingt demnach keine einzige Thatsache zur Annahme desmotropisomerer Benzylidenanilin-Acetessigester. Noch weniger sind die auf dieser unsicheren Grundlage aufgebauten Schlussfolgerungen Schiff's bezüglich der Scheidung der beiden desmotropisomeren Formen des Acetessigesters aufrecht zu erhalten.

648. Julius Meyer: Ueber die Oxydation des ammoniakalischen Kupferoxyduls²⁾.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. November 1902.)

Im Verlaufe einer noch nicht beendigten Untersuchung über die hydroschweifige Säure fand ich an mehreren Stellen der hierauf bezüglichen Literatur die Angabe, dass ammoniakalisches Kupferoxydul beim Schütteln mit lufthaltigem Wasser doppelt soviel Sauerstoff aufnimmt als erforderlich ist, um in Kupferoxyd überzugehen. Diese Beobachtung scheint von Schützenberger und Riesler³⁾ gemacht zu sein, und ihre Angabe ist dann ohne weitere Controlle von anderen

¹⁾ Diese Berichte 31, 208 [1898].

²⁾ Bernthsen, diese Berichte 13, 2277 [1880].

³⁾ Schützenberger und Riesler, diese Berichte 6, 678 [1873]; *Bull. soc. chim.* 20, 145.