

**353. Kurt H. Meyer und Paul Kappelmeier:  
Über die Tautomerie des Acetessigesters.  
Über Keto-Enol-Tautomerie<sup>1)</sup>. III.**

[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August 1911).

1. Die Fehlergrenzen der Titrationsmethode.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in den *Annalen der Chemie*<sup>2)</sup> eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Keto-Enol-Tautomeren beschrieben und im Anschluß daran den Acetessigester untersucht. Er konnte das Mengenverhältnis von Enol und Keton im gewöhnlichen Ester, sowie in seinen Lösungen feststellen, die Umlagerungsgeschwindigkeit bestimmen und endlich ein fast enolfreies Keton erhalten und das Enol wenigstens vorübergehend nachweisen. Kurze Zeit darauf sind Knorr, Rothe und Averbek<sup>3)</sup> auf Grund einer anderen Methode zu ganz ähnlichen Resultaten gekommen; es gelang ihnen, das Keton bei tiefer Temperatur krystallisiert zu erhalten und sogar das Enol zu isolieren und die Brechungsindices beider Isomeren zu bestimmen. Durch Vergleich des Brechungsindex von gewöhnlichem Ester und künstlichen Keton-Enol-Gemengen bestimmten sie den Mengenanteil der Isomeren.

Im großen und ganzen stehen die Resultate Knorrs mit denen K. H. Meyers in Übereinstimmung. Auch nach Knorr ist Acetessigester ein Gemenge aus viel Keton und wenig Enol, dessen Zusammensetzung sich nicht merklich mit der Temperatur ändert; das Gleichgewicht liegt am meisten zu gunsten des Enols in Hexanlösung, dann in Äther, dann in Chloroform. Auch die Angaben über die Umlagerungsgeschwindigkeit, die bei reinem Ester sehr gering ist, aber durch Katalysatoren enorm gesteigert wird, stimmen mit Meyers Resultaten überein.

Während in allen diesen Punkten unsere Ergebnisse qualitativ übereinstimmen, sind die absoluten Werte wesentlich verschieden. Knorr stellt fest, daß der Gleichgewichtsester 2% Enol enthält, und sagt deshalb, daß der von K. H. Meyer angegebene Wert von 7.71% Enol im Gleichgewicht sicher zu hoch sei.

Um festzustellen, ob der Unterschied in unseren Ergebnissen auf die Ungenauigkeit der Titration zurückzuführen ist, haben wir zunächst noch einmal die Fehlergrenzen der Titrationsmethode unter-

<sup>1)</sup> I. und II. Mitteilung s. A. 380, 212 ff.    <sup>2)</sup> A. 380, 212 [1911].

<sup>3)</sup> B. 44, 1138 [1911].

sucht und ferner die Methode derart verbessert, daß sie an Genauigkeit den üblichen analytischen Methoden nahe kommt.

Fügt man alkoholische Bromlösung zu einer Lösung von Acetessigester, so nimmt er zunächst Brom auf; sobald das Enol verbraucht ist, was nach Zusatz von etwa 7.7% der berechneten Menge der Fall ist, bleibt die Bromfarbe bestehen. Der entstandene Bromacetessigester wird mit Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert. Der Umschlag ist gut zu sehen, doch muß man immerhin zu 30—40 ccm Lösung einige Tropfen Bromlösung — etwa 0.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Brom — im Überschuß zusetzen, um die gelbe Farbe zu erkennen: Das bedeutet, falls man zur Titration 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Brom verbraucht, einen Fehler von etwa 2% der Enolmenge, die demnach statt 7.71 nur etwa 7.55 betragen würde.

Ursache eines weiteren Fehlers ist die Umlagerung, die das Keton während der Titration erfährt. Wie in der früheren Mitteilung gezeigt wurde, lagern sich bei 0° in alkoholischer Lösung 0.01 Tl., d. h. 1% des Ketons in der Minute in Enol um; führt man die Titration bei -7° aus und beendet sie in einer halben Minute, was bei einiger Übung leicht zu erreichen ist, so dürfte die während der Titration gebildete Menge Enol  $\frac{1}{2}$  % der Gesamtmenge nicht übersteigen. Bei Berücksichtigung dieser Korrektur erhält man 7.2% Enol im gewöhnlichen Acetessigester.

Es kommt dann noch die Möglichkeit in Betracht, daß die alkoholische Bromlösung selbst bereits Körper enthält, die aus Jodkalium Jod frei machen und somit das Resultat der Rücktitration beeinflussen. Dies ist in der Tat der Fall bei alten Lösungen. 10 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -Bromlösung, deren Titer nach einer Stunde auf die Hälfte gesunken war, wurden mit Thiosulfat entfärbt, wobei sich etwas Schwefel abschied; auf Zusatz von Jodkalium wurde etwas Jod frei, das zur Entfärbung 0.15 ccm Thiosulfat brauchte. Dasselbe Resultat erhielten wir, wenn das freie Brom durch Zusatz von etwas Phenol oder Naphthol entfernt worden war und dann mit Jodkalium geprüft wurde. Frische Bromlösungen dagegen ergeben bei gleicher Behandlung nur eine minimale Gelbfärbung, die für die Analyse gänzlich belanglos ist.

Endlich war noch zu berücksichtigen, ob nicht der bei der Titration gebildete Brom-acetessigester seinerseits sehr rasch mit Brom weiter reagierte; dies ist jedoch ausgeschlossen, da die Umlagerungsgeschwindigkeit des Brom-acetessigesters von derselben Größenordnung ist wie die des Acetessigesters selbst.

Bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen ergibt sich also, daß der wirkliche Gehalt des Gleichgewichtsesters an Enol jedenfalls

größer als 7% ist. Die Hauptfehlerquellen, die Langsamkeit der Titration und die Schwierigkeit, den Umschlag zu erkennen, lassen sich nun durch den Kunstgriff umgehen, daß man zu der fraglichen Lösung des Esters Brom im Überschuß zusetzt und dann sofort das überschüssige Brom entfernt. Dazu muß ein Reagens verwandt werden, das sehr rasch mit Brom, aber garnicht mit Jod reagiert und dessen Reaktionsprodukt mit Brom nicht durch Jodwasserstoff verändert wird. Als sehr geeignet erwies sich eine alkoholische Lösung von  $\beta$ -Naphthol. Der gebildete Brom-acetessigester wird dann zurücktitriert.

Um beispielsweise das Mengenverhältnis im Gleichgewichtsester zu bestimmen, löst man 1—1.5 g Acetessigester rasch in 30 ccm auf —7° gekühltem Alkohol auf, fügt sofort alkoholische Bromlösung — etwa  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$  — hinzu, so daß die Lösung gelb bis braun wird, schwenkt um und gibt unmittelbar darauf 2 ccm 10-proz.  $\beta$ -Naphthollösung hinein, bis die Lösung entfärbt ist. Alles dies läßt sich gut in 15 Sekunden ausführen; nun wird Jodkalium hinzugesetzt, erwärmt und mit  $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert.

Ester g	Titer ccm	Enol %
1.4130	16.35	7.52
1.6258	18.99	7.47
1.0795	12.45	7.50
1.4429	16.8	7.56
1.3508	16.1	7.75
1.5843	18.3	7.51
1.7974	20.7	7.48
	Mittel:	7.51

Da bei dieser Methode nur während 15 Sekunden sich Keton umlagert und das Resultat so beeinflussen kann, ist der Titrationsfehler hier sicher nicht größer als 0.1—0.2%. Die Fehler der Ablesung beim Umschlag mit Brom fallen hier völlig weg. Der wahre Wert des Gleichgewichtsesters dürfte also bei 7.4 % Enol liegen.

Selbstverständlich lassen sich nach dieser verbesserten Methode auch die Lösungen des Esters titrieren: man verdünnt die Lösung rasch mit Alkohol, fügt Bromlösung im Überschuß und sofort darauf  $\beta$ -Naphthollösung hinzu und titriert mit Jodkalium und Thiosulfat

zurück. Die Resultate der früheren Arbeit werden hierdurch, wie zahlreiche Stichproben ergaben, nur unwesentlich modifiziert.

Will man die Titrationsmethode auf andere Keto-Enol-Tautomere übertragen, so muß man prüfen, ob das Enol das Brom momentan addiert, und ob die Umlagerung nicht zu schnell ist. So addiert z. B. Acetyldibenzoylmethan bei 0° so langsam, so daß man die Titration bei +10° ausführen muß, was natürlich den Umlagerungsfehler vergrößert. Andererseits ist bei Verbindungen wie Diacetylaceton, das nach zwei Molekülen Brom einen sehr unscharfen Umschlag gibt, endlich bei Dimethylcyclohexandion und bei Succinylobernsteinsäureester die Umlagerungsgeschwindigkeit auch bei -7° zu groß, als daß ein scharfer Umschlag sich erkennen ließe. Dagegen lassen sich Verbindungen wie Acetylaceton, Benzoylessigester, Oxalessigester, Acetondicarbonessigester sehr gut titrieren.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß beim Acetessigester die Titrationsmethode Werte liefert, die — bei Abwesenheit eines andern Lösungsmittels als Alkohol — innerhalb sehr geringer Fehlergrenzen übereinstimmen. Die Differenz des Knorr'schen Wertes von dem unsrigen kann also nicht an der Ungenauigkeit der Titrationsmethode liegen; eine Erklärung für diese Differenz läßt sich einstweilen noch nicht geben.

## 2. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration.

Ob das Gleichgewicht zweier isomerer oder desmotrop-isomerer Körper von der Konzentration abhängig ist, ist bis jetzt noch nicht mit Hilfe chemischer Methoden experimentell untersucht. Theoretisch ließ sich vermuten, daß bei unendlich großer Verdünnung das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig sein müßte; hierauf aufbauend, hat kürzlich Jean Piccard<sup>1)</sup> eine Methode begründet, um in fraglichen Fällen Isomerie von Polymerie zu unterscheiden. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt nämlich, wenn ein Körper a in zwei Körper b dissoziiert, wie es z. B. beim Triphenylmethyl der Fall ist, die Gleichung:

$$\frac{Ca^2}{Cb} = K.$$

Damit dies Verhältnis erfüllt bleibt, muß sich bei steigender Verdünnung die Menge der dissoziierten Bestandteile verhältnismäßig vermehren.

<sup>1)</sup> A. 381, 347 [1911].

Bei Isomeren dagegen gilt die Gleichung

$$\frac{C_a}{C_b} = K,$$

bei ihnen ist also das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig.

Diese Theorie gilt jedoch nur für den Fall, daß bei der Verdünnung das Lösungsmittel selbst konstant bleibt, d. h. nur für unendlich verdünnte Lösungen. Bei konzentrierteren Lösungen dagegen war eine Abweichung von dieser Gesetzmäßigkeit, also Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration, zu erwarten, worauf auch Piccard aufmerksam machte.

Es ließ sich nun absolut nicht voraussehen, von welcher Verdünnung ab die Lösung »unendlich« verdünnt wird, von wann ab also das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig wird.

Wir haben nun das Gleichgewicht des Acetessigesters in verschiedenen konzentrierten Lösungen bestimmt. Zunächst aber haben wir uns durch eine Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Benzol überzeugt, daß der Ester nicht assoziiert ist.

K = 59	Benzol	Ester	d	Mol.-Gew.	
	g	g		gef.	ber.
	18.25	0.3119	0.669	127.7	130
	18.25	0.6568	1.370	131.3	130
	18.25	0.9516	1.951	133.7	130

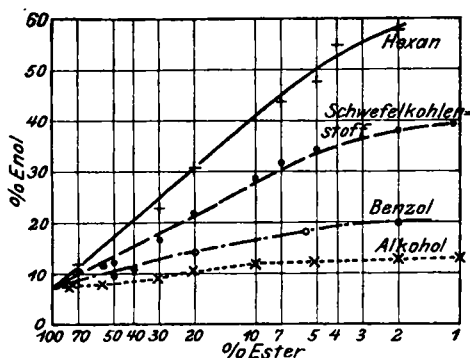
Zur Gleichgewichtsbestimmung wurden die verschieden konzentrierten Lösungen des Esters 3—4 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann nachgewogen, mit der etwa sechsfachen Menge stark gekühlten Alkohols verdünnt, mit alkoholischer Bromlösung versetzt, mit Naphthollösung entfärbt und der gebildete Brom-acetessigester mit Jodkalium und Thiosulfat titriert.

#### I. Acetessigester in absolutem Alkohol.

Ester	Lösungsmittel	Titer	Ester	Enol
g	g	ccm	%	%
1.7730	0.9340	21.3	65	7.8
1.539	1.160	19.1	57	8.1
0.895	1.767	12.0	34	8.7
1.0844	3.255	17.0	25	10.2
1.254	6.1	20.8	19	10.8
1.107	9.1	19.8	11	11.6
1.384	25	26.7	5.6	12.5
0.990	45	19.6	2.2	12.7
0.4808	48	9.8	1.0	13.2

Ester g	Lösungsmittel g	Titer ccm	Ester %	Enol %
II. Acetessigester in Benzol.				
1.952	0.486	25.0	80	8.3
2.088	1.315	30.0	61	9.3
1.462	1.960	26.2	42	11.7
0.941	4.022	20.8	18	14.3
0.469	8.402	13.0	5.2	18.0
0.284	12.982	9.0	2.1	20.6
III. Acetessigester in Schwefelkohlenstoff.				
1.883	0.395	23.2	82	8.0
1.948	0.905	32.4	68	10.8
1.389	0.653	22.7	68	10.6
1.025	0.655	18.4	61	11.7
0.530	0.486	9.9	52	12.1
0.452	0.822	12.2	35	17.5
0.646	1.327	17.5	32	17.6
0.561	2.107	19.7	21	22.8
0.506	3.512	22.5	12	28.9
0.580	4.697	25.9	11	29.0
0.592	5.817	28.3	9.2	31.0
0.622	7.741	31.5	7.4	32.8
0.627	10.900	33.5	5.4	34.7
0.571	26.051	34.1	2.1	38.8
0.345	36.099	20.8	0.9	39.2
IV. Acetessigester in <i>n</i> -Hexan.				
1.877	0.211	27.1	90	9.3
1.561	0.210	22.0	88	9.2
1.978	0.283	28.4	87	9.3
1.080	0.219	15.8	83	9.4
0.995	0.440	19.7	69	12.9
1.104	0.486	20.7	69	12.2
0.607	1.254	21.6	32	23.1
0.975	2.034	34.9	32	23.2
1.120	3.328	45.9	25	26.6
0.621	1.914	27.6	24	28.9
0.578	1.769	25.4	24	28.5
0.618	2.294	30.0	21	31.5
0.939	4.021	44.4	19	30.7
0.672	3.245	35.5	17	34.3
0.556	3.224	31.5	15	36.8
0.563	3.944	34.4	12	39.7
0.624	4.636	36.0	12	37.5
0.706	5.279	40.3	12	37.1
0.759	6.262	47.6	10	40.7
0.484	4.544	31.9	9.6	42.8
0.605	6.519	40.8	8.5	43.8
0.632	8.537	43.1	6.8	44.3
0.563	10.384	41.9	5.1	48.4
0.121	3.100	10.5	3.7	56.3
0.113	6.552	10.2	1.7	58.6

Es ergibt sich also das überraschende Resultat, daß bis zu den Verdünnungen, die sich mit Hilfe der Titration noch genau untersuchen lassen, d. i. bis zu  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ -Lösungen, die Menge des Enols sich mit der Verdünnung vermehrt, das Gleichgewicht also von der Konzentration abhängig ist. Dies ist nach unserer Ansicht vielleicht so zu deuten, daß das Lösungsmittel selbst auch bei diesen Verdünnungen nicht als konstant anzusehen ist; d. h. Lösungsmittel ist eben nicht reiner Alkohol, Benzol usw., sondern eine wechselnde Mischung von Alkohol und Acetessigester. Wie nun Dimroth<sup>1)</sup> gezeigt hat, ist das Gleichgewicht von der Löslichkeit der beiden Komponenten abhängig. Bedenkt man nun, durch wie geringe Zusätze die Löslichkeit beeinflusst werden kann, so erscheint die Vorstellung ganz annehmbar, daß durch Zusatz von Acetessigester die Löslichkeit der Ketonform erhöht und damit ihr Mengenanteil beim Gleichgewicht vergrößert wird.



Gleichgewicht des Acetessigesters bei verschiedenen Konzentrationen.

In nebenstehender Kurve sind die Logarithmen der Prozentgehalte der Lösung an Ester auf der Abszisse aufgetragen, sodaß also gleich starken Verdünnungen (z. B. von 40% auf 20% und von 20% auf 10%) gleiche Strecken der Abszisse entsprechen. Der Gehalt an Enol ist auf der Ordinate aufgezeichnet. Es scheint, als ob bei großen Verdünnungen<sup>2)</sup>,

von  $\frac{1}{20}$  abwärts, die Kurve wagerecht wird, so daß tatsächlich dann das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig wäre; doch sind die Fehler der Methode dann schon zu groß, als daß sich dies einwandfrei feststellen ließe.

<sup>1)</sup> A. 377, 127 [1911].

<sup>2)</sup> Die von J. Piccard ausgeführten Messungen sind bei sehr großer Verdünnung gemacht.