

gruppen. Auf den Wechsel der Wertigkeit des Bors soll bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.

Im  $\text{KOBH}_3$  schwächt das stark positive Kalium den Einfluß des negativen Sauerstoffs so sehr, daß diese Verbindung beständig ist<sup>1)</sup>. Das entsprechende Salz des weniger positiven Magnesiums läßt sich schon nicht mehr isolieren. Die freie Säure  $\text{HO.BH}_3$ , in welcher der negative Sauerstoff voll zur Geltung kommt, ist überhaupt nicht existenzfähig.

Durch die Hypoborat-Bildung aus Borwasserstoffen und Basen ist jetzt auch erklärt, warum die ersteren so empfindlich gegen Alkali sind und sich z. B. durch Natronkalk so leicht zerstören lassen.

### 119. Kurt H. Meyer: Über das Gleichgewicht desmotroper Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln. (Über Keto-Enol-Tautomerie. IX<sup>2)</sup>.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 26. Februar 1914.)

Vor einiger Zeit habe ich zeigen können, daß die Gleichgewichte, welche verschiedene Desmotrope in verschiedenen Lösungsmitteln geben, in bestimmter gesetzmäßiger Beziehung zu einander stehen<sup>3)</sup>. Es gibt Lösungsmittel, die stark ketisieren, und solche, die stark enolisieren. Als zahlenmäßige Beziehung fand ich dabei, daß die Konstanten des Benzoyl-essigesters in allen Lösungsmitteln etwa 2.3-mal so groß waren, wie die des Acet-essigesters, diejenigen des Acetylacetons 30—40-mal so groß.

Da hier eine interessante quantitative Gesetzmäßigkeit vorlag, habe ich im Folgenden weiteres Material herbeigeschafft und in der Tat ein für alle untersuchten Körper gültiges Näherungsgesetz gefunden. In der Tabelle auf S. 827 sind die Gleichgewichtskonstanten verschiedenartiger Desmotroper zusammengestellt; in der Kolonne unter E sind die Quotienten aus diesen Konstanten dividiert durch die entsprechenden des Acetessigesters angegeben.

Die Werte beziehen sich sämtlich auf Zimmertemperatur und etwa 3-prozentige Lösung. Die Genauigkeit ist bei kleinen Werten recht gut, bei großen gering. Dies rührt daher, daß ein Fehler von

<sup>1)</sup> Unzweifelhaft werden die Rubidium- und Caesiumsalze noch haltbarer sein.

<sup>2)</sup> 8. Mitt. s. A. 398, 49 [1913].

<sup>3)</sup> B. 45, 2847 [1912].

1 % bei hohen Enol-Konzentrationen viel mehr ausmacht für die Konstante als bei mittleren, und daß weiter die Bestimmungen bei geringen Enol-Konzentrationen sehr genau sind. Daher kommt es auch, daß die Konstanz der E-Werte beim Benzoyl-aceton und Dibenzoyl-methan am meisten zu wünschen übrig läßt.

$$\text{Gleichgewichtskonstanten } K = \frac{C \text{ Enol}}{C \text{ Keton}}$$

in	Acet- essigsäure- äthylester	Benzoyl- essigsäure- methyl- ester	E	Acetyl- aceton	E	Acetyl- campher	E	
Wasser . . . . .	0.004	0.008	2.0	0.22	55	—	—	
Ameisensäure . . . . .	0.011	0.028	2.5	—	—	0.15	13	
67-proz. Methylalkoh. . . . .	0.023	0.046	2.0	0.9	38	0.25	9	
Eisessig . . . . .	0.061	0.16	2.6	2.8	46	0.5	8	
absol. Methylalkohol . . . . .	0.074	0.16	2.2	2.6	35	0.55	7.7	
Aceton . . . . .	0.08	0.18	2.1	2.2	29	—	—	
Chloroform . . . . .	0.089	0.18	2.0	3.8	42	—	—	
Äthylalkohol . . . . .	0.13	0.32	2.5	4.0	31	0.92	7.1	
Essigester . . . . .	0.15	0.33	2.2	3.1	22	0.95	6.4	
Benzol . . . . .	0.22	0.45	2.1	5.7	26	—	—	
Toluol . . . . .	0.26	0.62	2.4	7.0	26	—	—	
Äther . . . . .	0.43	0.90	2.1	16	32	2.6	6	
Schwefelkohlenstoff . . . . .	0.73	1.6	2.2	15	21	—	—	
Hexan . . . . .	1.0	2.2	2.2	12	12	—	—	
			Mittel	2.3	—	33	—	8

	Benzoyl- campher <sup>1)</sup>	E	Benzoyl- aceton	E	Dibenzoyl- methan	E	Acetyl-diben- zoyl-methan	E	Acetessig- anilid	E
Ameisensäure . . . . .	—	—	2.3	200	4	360	—	—	—	—
67-proz. Methylalk. . . . .	—	—	2.5	110	—	—	—	—	0.026	1.0
Eisessig . . . . .	—	—	8	130	24	360	6.0	79	0.076	1.3
Methylalkohol . . . . .	0.87	11.8	9	120	22	350	5.8	78	0.09	1.2
Aceton . . . . .	0.85	10.6	10	120	—	—	—	—	—	—
Chloroform . . . . .	—	—	13	150	—	—	—	—	0.09	1.0
Äthylalkohol . . . . .	1.67	11.9	14	110	40	300	10.1	78	0.18	1.2
Essigester . . . . .	1.98	13.0	—	—	—	—	—	—	0.33	2.2
Benzol . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	0.7
Toluol . . . . .	—	—	—	—	—	—	30	120	0.19	0.7
Äther . . . . .	6.53	14.7	—	—	—	—	—	—	0.8	1.8
	Mittel	12	—	120	—	350	—	80	—	1.4

<sup>1)</sup> Die Werte für Benzoyl-campher sind einer Arbeit von Dimroth, A. 399, 91 [1913] entnommen.

Wie man sieht, sind die Werte von E gut konstant, beim Benzoyl-essigester liegen die Abweichungen sogar innerhalb der Fehlergrenzen. Nur beim Acetessigsäure-anilid finden sich größere Differenzen; doch muß gerade hier auf die große Ungenauigkeit der Bestimmungen, die aus den Daten im experimentellen Teil hervorgehen wird, hingewiesen werden.

Im großen und ganzen sind die Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Desmotropen in den verschiedenen Lösungsmitteln einander proportional. Man kann daher auch sämtliche Gleichgewichtskonstanten auffassen als Produkte von zwei Faktoren: einem Faktor, der für die gelöste Substanz, einem Faktor, der fürs Lösungsmittel charakteristisch ist. Ersteren bezeichne ich als  $E = \text{Enolkonstante}$ , den letzteren L als desmotrope Konstante des Lösungsmittels, so daß die Beziehung gilt:

$$\frac{\text{Konz. Enol}}{\text{Konz. Keton}} = K = E \cdot L.$$

Da man natürlich absolute Werte für E und L nicht geben kann, so setze ich den Acetessigester als Bezugssubstanz ein: seine Enolkonstante sei = 1 gesetzt. Die desmotropen Konstanten der verschiedenen Lösungsmittel sind dann zahlenmäßig direkt gleich den Gleichgewichtskonstanten des Acetessigesters.

Zwischen den desmotropen Konstanten der Lösungsmittel und irgend einer andren Konstante, z. B. der Dielektrizitätskonstante, besteht gar keine Beziehung. Dagegen sei auf die von van'tHoff und Dimroth gefundene Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstante und Löslichkeit beider desmotropen Formen hingewiesen, die sich nun in die Gleichung bringen läßt:

$$E \cdot L = K = G \cdot \frac{\text{Löslichkeit Enol}}{\text{Löslichkeit Keton}}.$$

Die Enolkonstanten der einzelnen desmotropen Körper sind die Mittelwerte von E in der obigen Tabelle. Sie sind demnach für:

Acetessigester . . . . .	1	Benzoyl-aceton . . . . .	120
Benzoyl-essigsäure-methylester .	2.3	Dibenzoyl-methan . . . . .	350
» -äthylester . . . . .	2.6	Acetyl-campher . . . . .	8
Acetyl-dibenzoyl-methan . . . .	80	Benzoyl-campher . . . . .	12
Acetyl-aceton . . . . .	33	Acetessigsäure-anilid . . . .	1.4

In welchen Grenzen die oben formulierte Gleichung  $K = E \cdot L$  gilt, geht am besten aus der folgenden Zusammenstellung hervor, in der die nach dieser Formel berechneten Prozentgehalte der einzelnen desmotropen Verbindungen mit den gefundenen verglichen sind.

Vergleich der gefundenen und der nach den Formeln:  $K = E \cdot I$   
 und:  $\% \text{ Enol} = \frac{100 K}{1 + K}$  berechneten Enolprocente.

Lösungsmittel	Benzoyl- essigsäures Methyl		Acetyl- aceton		Benzoyl- campher		Acetessig- säureanilid	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Wasser . . . . .	0.9	0.8	11	19	—	—	—	—
67-proz. Methylalkohol	5.0	4.4	47	47	—	—	—	—
Eisessig . . . . .	12	14	67	74	—	—	7.8	7
Methylalkohol . . . . .	14	13.4	71	72	46.5	46.5	9.3	9.5
Äthylalkohol . . . . .	24	26	82	80	62	63	15.4	15.3
Essigester . . . . .	25	25	83	76	64	66	17.4	25
Benzol . . . . .	33	33	85	85	—	—	23.4	13
Äther . . . . .	49	48	94	94	84	87	37.1	47
Hexan . . . . .	67	69	97	92	—	—	—	—

Trotzdem die einzelnen Verbindungen einander nahe verwandt sind, sind doch ihre Enolkonstanten von einander sehr verschieden. Es ist daher zu erwarten, daß Verbindungen von abweichender Konstitution noch viel größere oder kleinere Enolkonstanten besitzen. So erklärt es sich wohl auch, daß bei den Ketonen und auch beim Malonester die Menge der Enolform sich nicht mehr analytisch nachweisen läßt, woraus man auf eine sehr kleine Enolkonstante schließen muß, während z. B. beim Phenol jeder Hinweis auf die Existenz der isomeren Ketonformen fehlt, so daß man seine Enolkonstante als unmeßbar groß annehmen muß.

Bei einem Vergleich der ermittelten Enolkonstanten fiel es auf, daß eine Substitution der Acetyl-Gruppe durch die Benzoyl-Gruppe die Enolkonstante jedesmal um etwa das Dreifache vergrößerte, so z. B. vom Acet-essigester zum Benzoyl-essigester von 1 auf 2.6, vom Acetyl-aceton zum Benzoyl-aceton von 33 auf 120, vom Benzoyl-aceton zum Dibenzoyl-methan von 120 auf 350. Ich prüfte deswegen den Acetyl- und Benzoyl-campher; hier stehen jedoch die Enolkonstanten nicht in obiger Beziehung. Die Konstante beträgt für Acetylcampher 8, für Benzoyl-campher 11. Es lassen sich hier also allgemein gültige quantitative Beziehungen nicht auffinden.

Für die vorliegende Untersuchung standen mir Mittel aus der Königs-Stiftung zum Jubiläum Baeyers zur Verfügung, wofür ich der Akademie der Wissenschaften in München meinen ehrerbietigsten Dank abstatten möchte.

## Zusammenstellung der Titrationen, Temp. 18°.

		Substanz in g	ccm n/10 Th	% Enol	K
Acetessigsäure- äthylester	67% Methylalkohol . . . . .	0.7378	2.89	2.5	0.023
	Aceton . . . . .	1.1445	4.3	2.3	
	Essigester . . . . .	0.2846	3.19	7.3	0.08
	Äther . . . . .	0.4043	4.73	7.6	
	Schwefelkohlenstoff . . . . .	0.2148	4.28	13.0	0.15
		0.1687	3.38	13.0	
Benzoyl- essigsäure- methylester	67% Methylalkohol . . . . .	1.2513	6.18	4.4	0.046
	Aceton . . . . .	0.1621	2.05	14.6	0.18
	Essigester . . . . .	0.1633	4.55	24.8	0.33
	Äther . . . . .	0.1412	7.54	47.54	0.90
	Toluol . . . . .	0.3614	15.65	38.4	0.62
Acetyl- aceton	67% Methylalkohol . . . . .	0.1907	18.0	47	0.9
	Aceton . . . . .	0.1054	14.5	68.8	2.2
	Essigester . . . . .	0.1118	16.9	75.6	3.1
	Äther . . . . .	0.1232	23.04	93.5	15
	Schwefelkohlenstoff . . . . .	0.1316	24.6	93.6	15
Benzoyl-aceton	Ameisensäure . . . . .	0.1970	16.85	69.3	2.3
	67% Methylalkohol . . . . .	0.0810	7.10		
		»	7.16	71.3	2.5
	Methylalkohol . . . . .	0.2806	31.24	90.2	9
	Eisessig . . . . .	0.2652	29.37	89.8	
		0.2398	25.95	87.7	8
	Aceton . . . . .	0.2714	30.44	90.6	10
Chloroform . . . . .	0.2518	29.00	93	13	
Dibenzoyl- methan	Ameisensäure . . . . .	0.1335	9.45	80	4
	Eisessig . . . . .	0.1795	15.49	96.6	
		0.1209	10.31	95.5	24
	Methylalkohol . . . . .	0.2515	21.53	95.8	
		0.1936	16.60	95.4	22
	Äthylalkohol . . . . .	0.1475	12.88	97.8	
	0.1019	8.86	97.37	40	
Acetyl- campher	Ameisensäure . . . . .	0.1590	2.15	13.1	0.15
	Eisessig . . . . .	0.1998	6.8	33	0.5
	67% Methylalkohol . . . . .	0.1404	2.97	20	0.25
	Methylalkohol . . . . .	0.2012	7.4	35.7	0.55
	Äthylalkohol . . . . .	0.1894	9.22	47.7	0.92
	Essigester . . . . .	0.1487	7.3	48	0.95
	Äther . . . . .	0.1552	11.5	71.9	2.6
Acetessigsäure-anilid	Ameisensäure . . . . .	0.2325	0.9	3.4	0.036
	67% Methylalkohol . . . . .	0.3186	0.9	2.5	0.026
	Methylalkohol . . . . .	0.1846	1.87	8.9	
		0.2128	2.29	9.52	0.10
	Eisessig . . . . .	0.1425	1.07	6.65	
		0.2250	1.90	7.47	
		0.2761	1.85	5.9	0.076
	Chloroform . . . . .	0.1975	1.39	6.22	
		0.2290	1.90	7.50	0.08
	Äthylalkohol . . . . .	0.2035	3.53	15.3	
		0.2496	4.38	15.5	0.18
	Essigester . . . . .	0.2205	6.23	25	
		0.2060	5.80	25	0.33
	Benzol . . . . .	0.1100	1.80	14.4	
		0.1385	1.87	12.0	0.15
Toluol . . . . .	0.2035	3.75	16.3	0.19	
Äther . . . . .	0.1419	7.0	41.7		
	0.1735	8.5	43.3	0.8	



unter der Wirkung noch vorhandener optisch-aktiver Ketosäure die Anlagerung an das Enol asymmetrisch erfolgt. Es läge dann aber eine völlige asymmetrische Synthese vor, wie sie trotz vieler Bemühungen noch nicht hat verwirklicht werden können.

Hier irrt sich Leuchs. Asymmetrische Synthesen unter dem Einfluß optisch-aktiver Katalysatoren sind bekannt. Manche Enzymreaktionen gehören hierher, und vor kurzem haben Bredig und Fiske<sup>1)</sup> gezeigt, daß unter dem katalytischen Einfluß von Chinin aus Benzaldehyd und Blausäure optisch-aktive Mandelsäure entsteht. Da nun bekanntlich Brom-Additionen von katalytischen Einflüssen sehr abhängig sind, so ist es auch hier wahrscheinlich, daß die große Menge noch unbromierter, optisch-aktiver Säure die Brom-Addition an das inaktive Enol beeinflußt und somit zur Bildung optisch-aktiven Bromketons führt.

Damit fallen die Schlußfolgerungen von Leuchs. Ich möchte nur noch darauf hinweisen, daß die Zweifel, die Leuchs an der Art der Fehlerberechnung bei der Titration ausspricht, unberechtigt sind, zumal er unter ganz andren Bedingungen arbeitete; denn daß die reinen Ketone unter den Bedingungen der Titration nicht mit Brom reagieren, wurde selbstverständlich durch das Experiment festgestellt.

**120: Kurt H. Meyer und Francis G. Willson<sup>2)</sup>: Über den Temperaturkoeffizienten des Gleichgewichts und über die Umwandlungswärme desmotroper Verbindungen.**

**(Über Keto-Enol-Tautomerie. X.)**

(Eingegangen am 26. Februar 1914.)

Bis jetzt liegen nur ganz wenige qualitative Messungen über die Veränderung des Keto-Enol-Gleichgewichts mit der Temperatur vor. Wir haben dieses Thema eingehend bearbeitet, um Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten zu studieren, und besonders, um nach der van't Hoff'schen Gleichung die bis jetzt noch ganz unbekanntene Umwandlungswärme wenigstens in Lösung bestimmen zu können.

Für unsere Untersuchung wählten wir Substanzen von sehr verschiedenem Enol-Gehalt, und andererseits Lösungsmittel von möglichst verschiedenem Enolisierungs-Vermögen. Die Substanzen und ihre Enol-Konstanten und die Lösungsmittel und ihre desmotropen Konstanten<sup>3)</sup> waren folgende:

<sup>1)</sup> Bio. Z. **46**, 7 [1912]; B. **41**, 752 [1908]; Ph. Ch. **73**, 25 [1910].

<sup>2)</sup> 1851 Exhibition Scholar. <sup>3)</sup> cf. voranstehende Arbeit.