

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 Fiske¹⁾ 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. Willson²⁾: 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 Konstanten³⁾ waren folgende:

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

²⁾ 1851 Exhibition Scholar. ³⁾ cf. voranstehende Arbeit.

E	E	L
Acetessigester	1	Methylalkohol 0.074
Benzoylessigester	2.6	Alkohol 0.13
Acetylaceton	33	Toluol 0.26
Benzoylaceton	120	Hexan 1.0
Acetyl-dibenzoyl-methan	80	

Das Temperaturgebiet war naturgemäß eng begrenzt, da bei allzutiefen Temperaturen das Gleichgewicht sich zu langsam einstellte und bei zu hohen die Titration Schwierigkeiten machte. Wir bestimmten darum das Gleichgewicht bei 0°, 25° und 40°, in Alkohol und Toluol auch noch bei 65°.

Folgende Tabellen geben eine Übersicht über die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen. In der letzten Kolonne ist unter T der Quotient zwischen der Gleichgewichtskonstante bei 0° und der bei 40° angegeben, der eine Idee von den Temperaturkoeffizienten geben soll.

Gleichgewichtskonstanten in:

	Abs. Alkohol.				$T = \frac{K_{0^\circ}}{K_{40^\circ}}$
	0°	25°	40°	65°	
Acetessigester	0.15	0.12	0.10	0.08	1.5
Benzoylessigester	0.38	0.29	0.23	0.19	1.6
Acetylaceton	5.5	3.9	3.2	2.3	1.7
Benzoylaceton	16	11	7	6	2.3
Acetyl-dibenzoyl-methan	13	10	9	7	1.5
	Abs. Methylalkohol.				
Acetylaceton	3.4	2.5	2.0	—	1.7
Benzoylaceton	11	7	5.6	—	2.0
Acetyl-dibenzoyl-methan	6.8	5.8	5.3	—	1.3
	Toluol.				
Acetessigester	0.31	0.27	0.25	0.22	1.2
Benzoylessigester	0.75	0.66	0.59	0.52	1.3
Acetylaceton	7.9	6.7	5.4	4.5	1.4
	Hexan.				
Acetessigester	1.5	1.0	0.8	—	1.9
Benzoylessigester	3.5	2.4	1.9	—	1.9
Acetylaceton	13	11	10	—	1.3

Aus diesen Resultaten läßt sich die Gesetzmäßigkeit erkennen, daß in allen Fällen das Keton durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. Es ist also stets die energie-reichere Form, auch in denjenigen Fällen, in denen es im Gleichgewichte überwiegt.

Ferner ersieht man, daß mit nur einer Ausnahme (Acetylaceton in Hexan) die desmotropen Verbindungen im gleichen Solvens fast

den gleichen Temperaturkoeffizienten haben, daß dagegen der Temperaturkoeffizient mit dem Lösungsmittel erheblich variiert. Das bedeutet, daß der Temperaturkoeffizient charakteristisch für die Keto-Enol-Gruppe ist, und weitgehend unabhängig vom übrigen Molekül.

Wir haben nun nach der bekannten Gleichung von van 'tHoff die Umwandlungswärme aus dem Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen berechnet:

$$Q = \ln \frac{K_2}{K_1} \cdot 1.985 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

Eine große Genauigkeit ist von dieser Rechnung nicht zu erwarten, da das Temperaturgebiet sehr klein ist und da fernerhin Analysefehler von 1% bei der Titration bei großen Enol-Gehalten sehr stark die Konstante beeinflussen. Man kann mit einem Fehler von ± 300 cal. rechnen. In der folgenden Tabelle sind die Isomerisierungswärmen zusammengestellt:

Umwandlungswärmen in cal. pro Mol.:

In Alkohol:

	0—25	25—40	40—65	Mittel
Acetessigester	1500	1700	1800	1800
Benzoylessigester	1800	2500	1700	1900
Acetylaceton	2200	2500	2600	2400
Benzoylaceton	2400	4600?	2500	2400
Acetyl-dibenzoyl-methan	1600	1500	1700	1600

In Toluol:

Acetessigester	900	800	1000	900
Benzoylessigester	1000	1100	1000	1000
Acetylaceton	1100	2600?	1400	1200

In Hexan:

Acetessigester	2600	2800	—	2700
Benzoylessigester	2500	3000	—	2700
Acetylaceton	900	700	—	800

Aus diesen Tabellen geht hervor, daß die Umwandlungswärme in Alkohol für die untersuchten Substanzen etwa 2000 cal. beträgt, in Toluol 1000, in Hexan 2700 (mit Ausnahme von Acetylaceton), so daß folgende Gleichungen gelten:

$$\text{Keton} = \text{Enol} + 2000 \text{ cal. (Alkohol),}$$

$$\text{Keton} = \text{Enol} + 1000 \text{ » (Toluol),}$$

$$\text{Keton} = \text{Enol} + 2700 \text{ » (Hexan).}$$

Die Umwandlungswärmen sind demnach in erster Linie vom Lösungsmittel abhängig. Dies wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, was eigentlich die gemessene Umwandlungswärme bedeutet. Die Umlagerung Keton in Enol läßt sich für Lösungen offenbar thermochemisch folgendermaßen zergliedern:

Keton gelöst = Keton fest + L_k ,

Keton fest = Enol fest + U ,

Enol fest = Enol gelöst - L_e .

Daraus durch Addition: Keton gelöst = Enol gelöst + L_k + U - L_e .

Hierin bedeuten L_e und L_k die Lösungswärme des Enols und Ketons und U die Umwandlungswärme der festen Desmotropen. Die gemessene Umwandlungswärme summiert sich also aus der Umwandlungswärme der festen Substanzen und aus der Differenz der Lösungswärmen. Daraus erklärt sich der große Einfluß des Lösungsmittels auf die Umwandlungswärme.

Experimenteller Teil.

Wir stellten zur Messung Lösungen von bestimmten Konzentrationen her, bei flüssigen Substanzen 1-prozentige, bei festen $\frac{1}{20}$ -Lösungen. Von diesen wurden je 10 ccm in einem Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm Inhalt im Thermostaten belassen, und zwar bei 0° 12 Stunden bis zu 3 Wochen, bei 65° etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. In die Kolben wurden dann 40 ccm auf -18° gekühlten Alkohols gegossen, sofort aus bereitstehenden Reagensgläsern frische alkoholische Bromlösung im Überschuß und darauf β -Naphthollösung geschüttet. Diese Manipulationen dauerten 4–5 Sekunden. Nur beim Acetyldibenzoyl-methan wurde das Naphthol erst 2–3 Sekunden nach dem Bromzusatz hinzugefügt. Die Lösungen wurden auf 60° erwärmt, Jodkalium hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod zurücktitriert. Alles wurde unter möglichst gleichartigen Bedingungen ausgeführt, die Resultate sind auf etwa 1% genau.

In folgenden Tabellen sind die Titrationsresultate zusammengestellt:

Gleichgewichte in absolutem Alkohol:

Acetessigester, 2.6038 g per 100 ccm.				Benzoylessigsäure-äthylester, 0.9815 g per 100 ccm.			
Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K	Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	5.18	13.03		0°	2.80	27.40	
	4.94	12.56	0.146		2.84	27.79	0.381
25°	4.23	10.55		25°	2.28	22.31	
	4.07	10.16			2.27	22.21	0.287
	4.20	10.46	0.116	40°	1.93	18.89	
40°	3.70	9.23			1.92	18.80	0.233
	3.65	9.11	0.101	65°	1.63	15.95	
65°	3.06	7.64			1.66	16.25	0.192
	3.04	7.59	0.082				
Acetylaceton, 0.8475 g per 100 ccm.				Benzoylaceton, 0.8104 g per 100 ccm.			
0°	14.33	84.44		0°	9.38	93.8	
	14.30	84.62	5.46		9.40	94.0	15.6
25°	13.50	79.69		25°	9.20	92.0	
	13.46	79.45	3.88		9.11	91.1	10.8
40°	12.88	76.03		40°	8.92	89.2	
	12.92	76.28	3.17		8.70	87.0	7.4
65°	11.91	70.31		65°	8.46	84.6	
	11.83	69.84	2.33		8.48	84.8	5.5

Acetyl-dibenzoyl-methan, 1.3306 g per 100 ccm.

Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	(α) 9.28	92.8	
	(β) 9.25	92.5	12.9
25°	(α) 9.10	91.0	
	(β) 9.10	91.0	10.1
41°	(α) 8.98	89.8	
	(β) 8.91	89.1	8.9
68°	(α) 8.73	87.3	
	(β) 8.80	88.0	7.1

Gleichgewichte in Toluol:

Acetessigester, 3.2368 g per 100 ccm.

Benzoylessigester, 1.0553 g per 100 ccm.

Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K	Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	11.62	23.33		0°	4.70	42.78	
	11.83	23.75	0.307		4.70	42.78	0.748
25°	10.49	21.07		25°	4.28	38.95	
	10.42	20.92	0.266		4.34	39.50	0.645
40°	9.88	18.85		40°	4.05	36.86	
	9.95	19.98	0.249		4.08	37.13	0.587
65°	9.04	18.16		65°	3.70	33.67	
	8.89	17.85	0.220		3.80	34.58	0.518

Acetylaceton, 0.8325 g per 100 ccm.

Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	14.71	88.41	
	14.84	89.21	7.93
25°	14.52	87.28	
	14.41	86.62	6.66
40°	13.94	83.79	
	14.10	84.74	5.37
65°	13.68	82.22	
	13.58	81.43	4.50

Gleichgewichte in Hexan:

Acetessigester, 1.1836 g per 100 ccm.

Benzoylessigester, 0.9613 g per 100 ccm.

Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K	Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	11.04	60.60		0°	7.80	77.93	
	11.10	60.92	1.55		7.82	77.14	3.54
25°	9.23	50.65		25°	7.05	70.46	
	9.27	50.89	1.03		7.05	70.46	2.39
40°	8.22	45.12		40°	6.50	64.97	
	8.22	45.12	0.822		6.55	65.47	1.87

Acetylaceton, 1.0575 g per 100 ccm.

Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	19.55	92.45	
	19.70	93.17	12.9
25°	19.40	91.75	
	19.42	91.83	11.2
40°	19.33	91.28	
	19.30	91.43	10.6

Gleichgewichte in absolutem Methylalkohol.

Acetylaceton, 0.9643 g per 100 ccm.				Benzoylaceton, 0.8104 g per 100 ccm.			
Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K	Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	14.83	76.96		0°	9.20	92.0	
	14.97	76.69	3.41		9.10	91.0	10.8
25°	13.64	70.78		25°	8.73	87.3	
	13.77	71.45	2.46		8.71	87.1	6.81
40°	12.98	67.36		40°	8.48	84.8	
	---	65.28	1.97		8.42	84.2	5.45

Acetyl-dibenzoyl-methan, 1.3306 g per 100 ccm.

Temp.	ccm $\frac{1}{10}$ Th	% Enol	K
0°	(α) 8.73	87.3	
	(β) 8.70	87.0	6.78
25°	(α) 8.52	85.2	
	(β) 8.55	85.5	5.83
40.5°	(α) 8.42	84.2	
	(β) 8.40	84.0	5.29
53°	(α) 8.25	82.5	
	(β) 8.28	82.8	4.76

121. Kurt H. Meyer und Francis G. Willson: Über den Keto-Acetessigester. (Über Keto-Enol-Tautomerie. XI.)

(Eingegangen am 26. Februar 1914.)

Die Ketonform des Acetessigesters wurde zuerst von K. H. Meyer¹⁾ dargestellt, dadurch, daß gewöhnlichem Acetessigester durch Ausschütteln mit Petroläther das Enol entzogen wurde. Das so gewonnene Keton enthielt noch 1½% Enol, während der Gleichgewichtsester 7.4% Enol enthielt. Die Bestimmung der physikalischen Konstanten des Ketons sollte später ausgeführt werden, wurde jedoch unterlassen, da Knorr, Rothe und Averbek²⁾ einige Zeit darauf ebenfalls den Ketoester, und zwar durch Ausfrieren bei tiefer Temperatur, darstellten und seinen Schmelzpunkt, Brechungsindex und die Molrefraktion bestimmten. Sie isolierten gleichzeitig in äußerst mühevoller Weise das Enol des Acetessigesters, so daß sie nunmehr aus beiden Formen beliebige Mischungen darstellen und diese Mischungen mit dem gewöhnlichen Acetessigester vergleichen konnten. Sie schlossen aus ihren Versuchen, daß der Gleichgewichtsester 2% Enol und 98% Keton enthielt.

¹⁾ A. 380, 231 [1911]. ²⁾ B. 44, 1138 [1911].