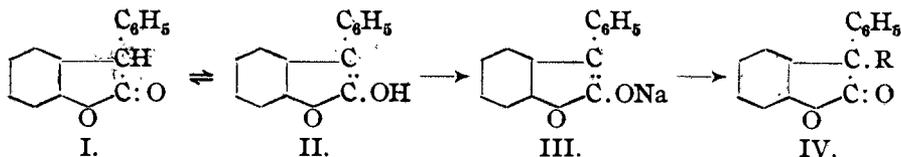


123. Adalbert Löwenbein und Walter Folberth:
Über die Lacton-Enol-Tautomerie der 2-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactone.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

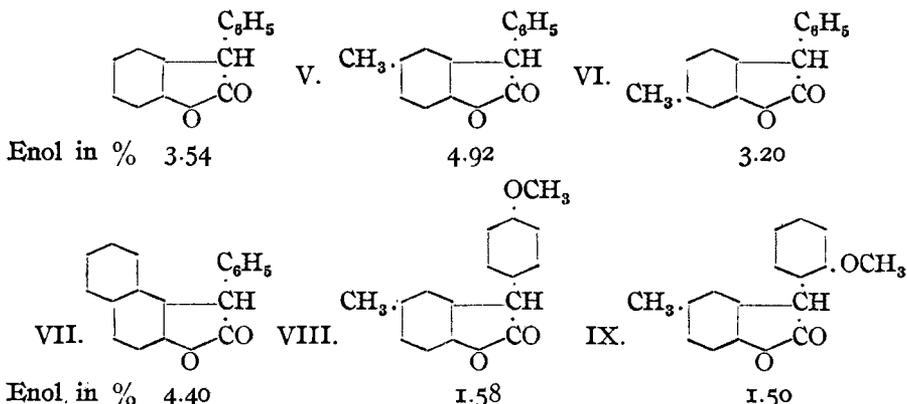
(Eingegangen am 22. Januar 1925.)

Wie zusammen mit H. Simonis¹⁾ der eine von uns feststellen konnte, enthalten die in der Überschrift genannten aromatischen Lactone (I) in der Nachbarstellung zur Carbonylgruppe ein durch Alkalimetalle leicht ersetzbares Wasserstoffatom. Die Metallverbindungen (III) leiten sich von der tautomeren Enolform (II) ab und setzen sich mit organischen Halogenverbindungen unter Bildung von C-Derivaten (IV) um:



Die bereits a. a. O. ausgesprochene Vermutung, daß die Lösungen der genannten Essigsäure-lactone neben dieser die Enolform in einem tautomeren Gleichgewichtszustand enthalten, wurde durch die nähere Untersuchung bestätigt.

Durch Anwendung der Bromtitrationsmethode von K. H. Meyer²⁾ wurden für das 2-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton und einige seiner Substitutionsprodukte in äthylalkoholischer Lösung folgender Gehalt an Enol (3-Phenyl-2-oxy-cumaron; II) ermittelt:

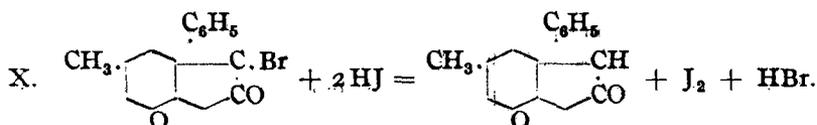


Die Bromtitrationsmethode beruht bekanntlich darauf, daß Enole im Gegensatz zu den Ketonen Brom addieren und die aus den Enol-dibromiden durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstandenen Bromketone aus Jodwasserstoffsäure eine äquimolekulare Menge Jod freimachen. Da aber die hier untersuchten Substanzen keine Ketone, sondern Verbindungen vom Estertypus sind, wurde die Anwendung der erwähnten Methode durch

¹⁾ A. Löwenbein und H. Simonis, B. 57, 2040 [1924].

²⁾ A. 380, 212 [1911]; B. 44, 2713 [1911].

die Feststellung nachgewiesen, daß das 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton (X)³⁾ durch Jodwasserstoff quantitativ im Sinne folgender Gleichung reduziert wird:



Beschreibung der Versuche.

Jodometrische Bestimmung eines *o*-Oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lactons.

Eine abgewogene Menge von fein gepulvertem 5-Methyl-2-oxy-diphenyl-brom-essigsäure-lacton (X) wurde rasch in 50 ccm Alkohol gelöst, sofort mit 5–10 ccm einer 5-proz. wäßrigen Kaliumjodid-Lösung und konz. Salzsäure versetzt, einige Minuten gelinde auf dem Wasserbade erwärmt und das ausgeschiedene Jod mit einer n_{10} -Thiosulfat-Lösung titriert.

0.1020 g Sbst.: 5.4 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 80.0%. — 0.1035 g Sbst.: 5.55 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 81.0%. — 0.1010 g Sbst.: 5.3 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 79.1%.

Diese im Mittelwert um 20% zu niedrigen Werte dürften auf eine zufolge der leichten Beweglichkeit des Bromatoms partielle Alkoholyse des Bromlactons zurückzuführen sein. Dementsprechend reagierten die alkohol. Lösungen schon vor der Titration stets sauer und beim längeren Stehen bzw. nach Erwärmen einer solchen Lösung wurde aus Zusatz einer sauren Jodkalium-Lösung kein Jod mehr freigemacht.

Demgegenüber wurden aus Lösungen des Bromlactons in reinem Aceton die der Theorie entsprechenden Jodmengen ausgeschieden:

0.1045 g Sbst.: 6.9 ccm n_{10} -Thiosulfat = 98.6% Bromlacton. — 0.1000 g Sbst.: 6.6 ccm n_{10} -Thiosulfat = 100.0% Bromlacton. — 0.0530 g Sbst.: 3.55 ccm n_{10} -Thiosulfat = 101.4% Bromlacton.

Bestimmung des Enol-Gehaltes der *o*-Oxy-diphenyl-essigsäure-lactone in alkalischer Lösung.

Eine auf 0° abgekühlte Lösung des Lactons in 50 ccm Alkohol wurde mit 10 ccm einer frisch bereiteten alkoholischen etwa n_{10} -Bromlösung versetzt, umgerührt und das überschüssige Brom mit einigen Tropfen einer 10-proz. alkoholischen β -Naphthol-Lösung entfärbt. Die auf Zusatz von 5 ccm einer 5-proz. wäßrigen KJ-Lösung und konz. Salzsäure ausgeschiedene Jodmenge wurde nach gelindem Erwärmen auf einem Wasserbade mit n_{10} -Thiosulfat-Lösung titriert. Es wurden stets auch blinde Versuche ausgeführt und de dabei erfolgte Thiosulfat-Verbrauch (zufolge einer geringen Jodausscheidung) von den bei den einzelnen Bestimmungen erhaltenen Werten in Abzug gebracht. Der so errechnete Anteil der Lösung am Enol dürfte angesichts einer vermutlichen partiellen Alkoholyse des zwischendurch entstehenden Bromlactons nur einen Mindestwert bedeuten.

2-Oxy-diphenyl-essigsäure-lacton (I).

0.1927 g Sbst.: 0.6 ccm n_{10} -Thiosulfat

0.1927 g Sbst.: 0.7 ccm n_{10} -Thiosulfat

0.1927 g Sbst.: 0.7 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.66 ccm, entspricht 3.54% Enol.

³⁾ Bistrzycki und Flatau, B. 80, 130 [1897].

4-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lacton (VI).

0.1928 g Sbst.: 0.55 ccm n_{10} -Thiosulfat0.1928 g Sbst.: 0.55 ccm n_{10} -Thiosulfat0.1928 g Sbst.: 0.6 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.57 ccm, entspricht 3.2 % Enol.

5-Methyl-2-oxy-diphenyl-essigsäure-lacton (V).

0.2160 g Sbst.: 0.95 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2160 g Sbst.: 1.00 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2160 g Sbst.: 0.90 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.95 ccm, entspricht 4.9 % Enol.

Phenyl- $[\beta$ -oxy- α -naphthyl]-essigsäure-lacton⁴⁾ (VII).0.0975 g Sbst.: 0.3 ccm n_{10} -Thiosulfat0.0975 g Sbst.: 0.4 ccm n_{10} -Thiosulfat0.0975 g Sbst.: 0.4 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.33 ccm, entspricht 4.4 % Enol.

p-Anisyl-[5-methyl-2-oxy-phenyl]-essigsäure-lacton (VIII).0.2011 g Sbst.: 0.25 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2011 g Sbst.: 0.25 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2011 g Sbst.: 0.25 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.25 ccm, entspricht 1.58 % Enol.

o-Anisyl-[5-methyl-2-oxy-phenyl]-essigsäure-lacton (IX).0.2117 g Sbst.: 0.25 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2117 g Sbst.: 0.20 ccm n_{10} -Thiosulfat0.2117 g Sbst.: 0.30 ccm n_{10} -Thiosulfat

Mittelwert 0.25 ccm, entspricht 1.5 % Enol.

124. A. Hantzsch: Über die Natur der Halogenwasserstoffe.

(Eingegangen am 2. Februar 1925.)

Nach meinen Untersuchungen über die Natur der nicht ionisierten Säuren¹⁾ sind gewisse, in wäßriger Lösung sehr starke Sauerstoffsäuren im homogenen bzw. nicht dissoziierten Zustand Pseudosäuren, d. i. homöopolare Stoffe, und zwar esterähnliche und auch esterähnlich absorbierende Hydroxylverbindungen ohne ionogene Bindung, vor allem die Salpeter-

⁴⁾ Die Bestimmungen wurden wegen der schweren Löslichkeit dieses Lactons bei Zimmertemperatur ausgeführt.

¹⁾ Z. El. Ch. 29, 221 [1923] und 30, 601 [1924]. Von den ebenda gegen meine Theorie der Säuren gerichteten Abhandlungen v. Halbins, Z. El. Ch. 29, 444 [1923] und 30, 601 [1924], ist nunmehr auch dessen Haupteinwand gegen meine Annahme der Koexistenz von noch unveränderten Pseudosäuren neben noch nicht ionisierten echten Säuren in wäßriger Lösung erledigt worden, und zwar durch Erklärung der Tatsache, daß sich die Absorptionskurven der konzentrierten wäßrigen Salpetersäure-Lösungen nicht aus der Kurve der esterähnlichen „homogenen“ Salpetersäure und der mit den Lösungen der Alkalinitrate identischen echten Säure (d. i. des Hydroxoniumnitrats) zusammensetzen lassen. Die sog. homogene Salpetersäure enthält nämlich außer der nicht leitenden Pseudosäure noch in geringer Konzentration als salzartigen amphoteren Elektrolyten das schwächer absorbierende „Nitronium-Nitrat“, wohl von der Formel $\text{NO}_3[(\text{HO})_2\text{NO}]$. Nur in ätherischer Lösung ist ausschließlich die homogene Pseudosäure vorhanden. Aus deren Kurve und der der Alkalinitrat-Lösungen ergeben sich mit großer Genauigkeit die Kurven der wäßrigen Säure von allen Konzentrationen. Außerdem ist auch die Existenz von anderen „Nitroniumsalzen“ bereits nachgewiesen worden.