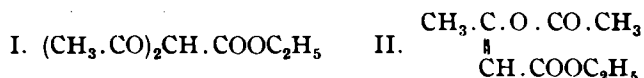


125. F. Seidel, W. Thier, A. Uber und J. Dittmer: Ein Beitrag zur Methodik der Bestimmung von Keto-Enol-Gemischen.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 18. Februar 1936.)

Gemische von *C*-Acetyl-acetessigester (I; Sdp.₁₆ 103—104°¹⁾) und *O*-Acetyl-acetessigester (II; Sdp.₁₁ 97°²⁾) lassen sich wegen des geringen Unterschiedes zwischen den Siedepunkten dieser beiden Isomeren durch fraktionierte Destillation nur unvollkommen zerlegen. In einem praktischen Fall, wo es uns darauf ankam, die Mengen-Verhältnisse zwischen den Bestandteilen eines solchen Gemisches zu erkunden, waren wir deshalb gezwungen, uns nach einer anderen Methode der Feststellung umzusehen. Die Aufgabe ließ sich, wie wir fanden, ganz einfach auf Grund des Umstandes lösen, daß der *C*-Acetyl-acetessigester (I) ein Keto-Enol-Gemisch darstellt³⁾ und der Brom-Titration nach K. H. Meyer⁴⁾ zugänglich ist, während der *O*-Acetyl-acetessigester (II) kaum merkbar mit Brom reagiert.



Bei der Durchführung dieser Untersuchung machten wir Feststellungen, die einiges allgemeines Interesse verdienen dürften. Angeregt durch eine Privatmitteilung von Alwin Goldberg (Chemnitz), stellten wir nämlich Versuche über alkalimetrische Bestimmung des in Enol-Form vorliegenden Anteils des *C*-Acetyl-acetessigesters (I) an⁵⁾. Dabei ergab sich durch Vergleichung mit den Resultaten des Brom-Titrations-Verfahrens, daß sich in der Tat bei Anwendung von Phenol-phthalein als Indicator die vorhandene Menge der Enol-Form der genannten Verbindung mittels kohlen säure-freier $n/5$ -Alkalilauge (oder auch mittels Barytwassers) ohne weiteres titrieren läßt. Demgegenüber verbraucht der *O*-Acetyl-acetessigester (II) kaum Alkalilauge.

Wir haben daraufhin auch das Triacetyl-methan der analogen alkalimetrischen Untersuchung unterworfen. Auch bei diesem Objekt ergab sich hinreichend Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Brom-Titration nach K. H. Meyer und der einfachen Titration mit Lauge. Nicht brauchbar war das Resultat bei der Untersuchung des unsubstituierten Acetessigesters selbst. Hier differierten unsere Titrations-Ergebnisse nicht unbedeutend von denen, die nach dem Brom-Titrations-Verfahren erhalten werden. Daß die Enol-Form des gewöhnlichen Acetessigesters für ihre alkalimetrische Bestimmung einen zu wenig ausgeprägten Aciditätsgrad besitzt, ging schon aus dem Ausbleiben eines scharfen Indicatorumschlages hervor. Vermutlich spielt hinsichtlich der Unterschiede in den Ergebnissen der Brom-Titration einerseits und der alkalimetrischen Untersuchung andererseits die im zweiten Fall mit der $n/5$ -Alkalilauge zugefügte Wasser-Menge auch eine gewisse Rolle; denn auch die Brom-Titration des Acetessigesters wich in ihren Ergebnissen von den nach K. H. Meyer erhältlichen ab, wenn sie von uns unter Zusatz von Wasser ausgeführt wurde.

¹⁾ L. Claisen u. W. Zedel, A. **277**, 171 [1893].

²⁾ J. U. Neef, A. **276**, 206, 212 [1893].

³⁾ B. **65**, 1205 [1932].

⁴⁾ B. **45**, 2852 [1912].

⁵⁾ Sonst ist unseres Wissens bisher nichts über die Möglichkeit der Enol-Bestimmung durch Titration mit Alkalilauge veröffentlicht worden.

Die Brom-Titrationen wurden nach der Vorschrift von K. H. Meyer⁴⁾, unsere Titrationen mit n_{15} -Lauge (carbonat-frei) ausgeführt. Für die alkalimetrischen Bestimmungen wurde jeweils 1 ccm alkohol. Phenol-phthalein-Lösung 1:100 benützt. Zuweilen wurde zur Verdeutlichung des Farbumschlages auch die doppelte Menge Indicator gewählt; in diesen Fällen sind die Verbrauchs-Zahlen mit einem + gekennzeichnet. Die für jede Tabelle verwendete Substanz ist unter sich stets einheitlich (von derselben Darstellung), in anderen Tabellen sind dieselben Verbindungen manchmal anderer Herkunft und Alters und differieren daher auch zuweilen in ihrem Enol-Gehalt.

Die folgenden Tabellen — die wir nur soweit bearbeiteten, als es für unsere speziellen Zwecke nötig war⁶⁾ — geben ein Bild unserer wesentlichen Ergebnisse.

Gleichgewichts-Acetessigester (Sdp.₁₂ 70°).
Angewendet je 2.0 ccm = 2.0531 g.

ccm Äthylalkohol als Lösungsmittel	Titriert bei	Verbrauch in ccm an:					% Enol
		n_{15} - Na ₂ S ₂ O ₃	n_{15} - NaOH	n_{15} - KOH	n_{15} -KOH- alkohol	n_{15} - Ba(OH) ₂	
30	- 7°	13.4					8.5
30	- 7°		4.0	4.05			5.1
30	- 7°	13.3	4.3+	4.3+			
30	- 7°					6.7	8.5
30	- 7°					6.7	
30	+20°					6.0	7.6
30	+20°		4.2				
100	- 7°	13.3					
100	+17°	13.4					
100	+17°		6.2				7.9
100	+17°				4.7		6.0
100	+17°					10.3	13.1
100	+17°	13.5	6.2		4.6	10.2+	

Gleichgewichts-Acetessigester (Sdp.₁₂ 70°) im Gemisch mit Wasser.

Angewendet je 2.0 ccm = 2.0531 g; die alkohol. Lösung des „Esters“ wurde auf -7° abgekühlt, mit Wasser von 15—20° verdünnt und titriert.

ccm Äthylalkohol als Lösungsmittel	ccm Wasser	Verbrauch in ccm an:		Zeit zwischen der Zugabe d. Wassers u. der Titration
		n_{15} - Na ₂ S ₂ O ₃	n_{15} - KOH	
30		13.8	4.0	
30		13.8	3.5+	
30		13.8	3.5+	
30	30	13.2	2.5 (?)	0 Min.
30	30	6.8		1 ..
30	30	6.2		2 ..
30	30	5.1		3 ..
30	30	4.6		8—10 ..

⁶⁾ B. 68, 1913 [1935].

Gleichgewichts-Diacetyl-essigester (Sdp.₁₆ 106°)¹⁾.
Angewendet je 2.0 ccm = 2.1870 g.

ccm Äthylalkohol als Lösungsmittel	Titriert bei	Verbrauch in ccm:					% Enol
		n_{15} - Na ₂ S ₂ O ₃	n_{15} - NaOH	n_{15} - KOH	n_{15} -KOH- alkohol	n_{15} - Ba(OH) ₂	
30	— 7°	116.6					91.8
30	— 7°		57.9	57.9	57.9	57.9	91.1
30	— 7°	116.8	57.9	57.9	57.9	57.9	
30	+18°			57.9	57.9	57.9	
100	— 7°	116.6		57.9			
100	— 7°	116.7		57.9			
100	+19°	117.4	57.8	57.0	58.0	57.9	
100	+19°	117.5	57.8				

Gleichgewichts-Diacetyl-essigester (Sdp.₁₆ 106°) im Gemisch mit Wasser.
Angewendet je 2.0 ccm = 2.1870 g; die alkoholische Lösung des „Esters“
wurde auf —7° abgekühlt, mit Wasser von 15—20° verdünnt und titriert.

ccm Äthylalkohol als Lösungsmittel	ccm Wasser	Verbrauch in ccm n_{15} -Na ₂ S ₂ O ₃	Zeit zwischen dem Zufügen des Wassers und der Titration
30		107.0	
30		108.0	
60	30	109.6	1 Min.
60	30	116.4	5 ..
60	30	115.0	5 ..
60	30	116.6	10 ..
60	30	116.0	10 ..

Mischungen von Gleichgewichts-Acetessigester
mit Diacetyl-essigester⁷⁾.

ccm Acet- essig- ester	ccm Diacetyl- essig- ester	ccm Äthylalkohol als Lösungs- mittel	Titriert bei	n_{15} - Na ₂ S ₂ O ₃	n_{15} - KOH	Berechn. ccm (= Summe d. Ver- brauchs-Zahlen d. Komponent.)	Diffe- renz in ccm
2		30	7°	13.1			
	2	30	— 7°	112.9			
2	2	30	— 7°	125.8		126.0	
2	2	30	— 7°	125.5		126.0	
2		30	+18°		4.1		
	2	30	+18°		56.6		
	2	30	—18°		56.4		
2	2	30	+18°		57.9	60.6	2.7
2	2	30	+18°		57.8	60.6	2.8
4	2	30	+18°		59.4	64.7	5.3
4	2	60	—18°		59.5	64.7	5.2
8	2	60	+18°		62.7	72.9	10.2
8	2	60	+18°		62.7	72.9	10.2

⁷⁾ Verwendet wurde derselbe Diacetyl-essigester wie in den vorhergehenden Ver-
suchen nur nach weiterem 14-tägigem Stehen (Erklärung für die Abweichung von den
Werten der früheren Titrationen). — Der Verbrauch an n_{15} -Ba(OH)₂ entspricht den
angegebenen Zahlen für n_{15} -KOH.

Mischungen von Gleichgewichts-Acetessigester
mit Diacetyl-essigester und Essigsäure.
Titriert wurde bei 15–20°.

ccm Acet- essigester	ccm Diacetyl- essigester	ccm Essig- säure	ccm Äthylalkohol als Lösungs- mittel	Verbrauch in ccm $n/5$ -KOH	Berechn. ccm (= Summe d. Ver- brauchs-Zahlen d. Komponent.)	Differenz in ccm
2	—	—	30	4.8		
2	—	—	30	4.9		
—	2	—	30	56.4		
—	—	2	30	11.1		
—	—	2	30	11.1		
2	—	2	30	13.5	15.9	2.4
2	—	2	30	13.6	15.9	2.3
4	—	2	60	16.1	20.7	4.6
4	—	2	60	15.8	20.7	4.9
—	2	2	30	67.3	67.5	
—	2	2	30	67.4	67.	

O-Acetyl-acetessigester (II; Sdp.₁₁ 97°²⁾).

Angewendet je 2.0 ccm = 2.1765 g; gelöst in 60 ccm Äthylalkohol,
titriert bei —7°.

Verbrauch in ccm an:	
$n/5$ -Na ₂ S ₂ O ₃	$n/5$ -KOH
0.6	0.4
0.7	0.4
0.5	

Triacetyl-methan (Sdp.₁₂ 91°³⁾).

Angewendet je 1 ccm = 1.0580 g; gelöst in 30 ccm Äthylalkohol,
titriert bei —7°.

Verbrauch in ccm: 65.8 $n/5$ -Na₂S₂O₃ = 88.3% Enol.
33.2 $n/5$ -KOH = 89.1% Enol.

³⁾ A. 277. 71 [1893].