

13. Kurt Burgdorf, Hans Grisebach, Herbert Kracker und Friedrich Weygand: Untersuchung über die Bildungsweise von 2-Oxy-naphthoesäure-(3) mit Hilfe von ^{14}C

[Aus dem Forschungslaboratorium der Farbwerke Hoechst A.-G., Werk Offenbach, und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 9. November 1953)

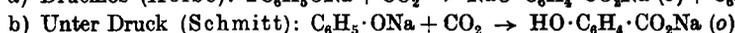
Die 2-Oxy-naphthoesäure-(3) entsteht unter den Bedingungen der Schmittschen Synthese aus der zuerst sich bildenden 2-Oxy-naphthoesäure-(1) nicht durch eine intramolekulare Umlagerung. Es wird vielmehr aus dieser Kohlendioxyd abgespalten, worauf erneute Carboxylierung des β -Naphtholats in der 3-Stellung erfolgt.

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Natriumsalz des β -Naphthols führt unter geeigneten Bedingungen – bei einer Temperatur von ca. 230° – zur 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3)¹⁾. Bei niedrigerer Temperatur erhält man ausschließlich oder teilweise die isomere 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1), deren Natriumsalz sich bei der genannten höheren Temperatur in das der 3-Säure überführen läßt. In dem bei der Herstellung der 3-Säure anfallenden Rohprodukt sind geringe Mengen 1-Säure nachweisbar.

E. Schwenk²⁾ hat die Ansicht vertreten, daß das Natriumsalz der 1-Säure unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Naphtholnatrium übergeht und daß nachträglich durch neuerliche Einwirkung des abgespaltenen Kohlendioxyds auf dieses das Salz der isomeren Säure entsteht. P. P. Karpuchin und I. J. Chussid³⁾ haben diese Ansicht dahin präzisiert, daß das Naphtholation in verschiedenen mesomeren Zuständen (VIa–c) die Kohlendioxydanlagerung mit steigender Temperatur nacheinander am Sauerstoff, in 1-Stellung und in 3-Stellung erleidet.

Demgegenüber steht die Behauptung von W. S. Calcott und Mitarbb.⁴⁾: Wenn der Zersetzung der 1-Säure vorgebeugt würde, steige die Ausbeute an der 3-Verbindung, da diese aus jener durch Isomerisierung entstehe. Sie empfehlen, einen Kohlendioxyddruck anzuwenden, der den Zersetzungsdruck der 1-Säure übersteige. Diese – ältere – Auffassung als überholt beiseite zu schieben, erschien uns nicht ohne weiteres angängig, da eine völlig überzeugende experimentelle Entscheidung kaum vorliegt und immerhin einige Tatsachen bestehen, die den Verdacht nahelegen, daß es sich bei der Bildung der 1-Säure und der Bildung der 3-Säure um Vorgänge grundsätzlich verschiedener Art handelt.

Für die Umsetzung von Phenolat mit Kohlendioxyd sind zwei Verfahren a) drucklos nach H. Kolbe⁵⁾ und b) unter Druck nach R. Schmitt⁶⁾ bekannt, die nach verschiedenen Bruttogleichungen ablaufen:



¹⁾ R. Schmitt, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2702 [1887]; Dtsch. Reichs-Pat. 50341, Friedl. **2**, 133. ²⁾ Chemiker-Z. **58**, 333 [1929].

³⁾ Ukrain. chem. J. **10**, 375 [1935], zit. nach C. **1936** I, 4803.

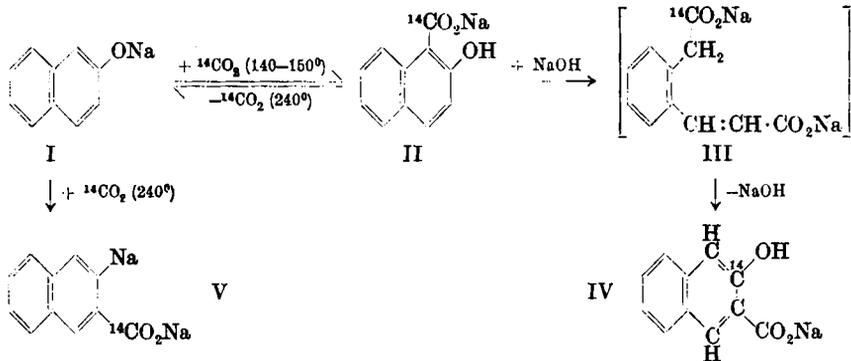
⁴⁾ Amer. Pat. 1648839 [1924]; C. **1929** I, 2471. ⁵⁾ J. prakt. Chem. [2]**10**, 98 [1874].

⁶⁾ J. prakt. Chem. [2]**31**, 397 [1885].

Die theoretische Ausbeute ist im ersten Fall 50 Mol % vom eingesetzten Phenol, im zweiten Fall 100 %. Ebenso wie Salicylsäure läßt sich 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) wahlweise nach dem einen oder anderen Verfahren herstellen. Während drucklos die Ausbeute weniger als 50 Mol-% beträgt, erhält man bei einem Kohlendioxyd-Druck von 25 at und darüber Ausbeuten in der Größenordnung von 90 %⁷⁾. Bei der Herstellung von 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) ist dagegen noch niemals durch Drucksteigerung eine entscheidende Ausbeuteerhöhung erzielt worden. Die Ausbeuten liegen auch bei erheblichen Drucken unterhalb von 50 %⁸⁾. Auch beim Vorgehen nach E. B. Higgins⁹⁾ oder S. M. Marasse¹⁰⁾ besteht ein krasser Unterschied in den Ausbeuten an 1- und 3-Säure.

Wir haben deshalb einen Reaktionsmechanismus diskutiert, wonach die 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) nicht durch Carboxylierung, sondern durch eine echte Umlagerung entsteht, d.h. durch eine Umordnung der Molekel ohne zeitweilige Löslösung eines wesentlichen Bestandteiles. Dabei wird eine intermediäre Aufspaltung des substituierten Kerns der Naphthalinmolekel formuliert, die der thermischen Aufspaltung von α -Nitroso- β -naphtholnatrium zu 2-Cyan-zimtsäure zur Seite gestellt werden kann¹¹⁾.

Danach würde das Alkalisalz der 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (tautomer mit der α -Ketonsäure) eine Säurespaltung zur *o*-Phenylenessäig-acrylsäure (III) (2-Carboxymethyl-zimtsäure) erleiden, die den Ring zum Salz der 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) schließt. Durch Markierung mit ¹⁴C läßt sich diese Annahme leicht prüfen:



Findet die Bildung von 3-Säure des β -Naphthols durch eine Umlagerung statt, so muß dabei der zuerst in der 1-ständigen Carboxylgruppe eingeführte

⁷⁾ G. Hahn, Dtsch. Pat. Anm. N 4029 IVc/129 v. 14. 6. 51, bek. gem. 4. 9. 52.

⁸⁾ Stand der Technik. Hodges-Du Pont, Amer. Pat. 2544881 [1949]; C. 1952, 5173.

⁹⁾ E. B. Higgins, Dtsch. Bundes-Pat. 817758 v. 2. 4. 49; (Engl. Priorität vom 5. 4. und 8. 9. 1948); C. 1952, 929.

¹⁰⁾ S. M. Marasse, Dtsch. Reichs.-Pat. 73279 (Friedländer 3, 821); Dtsch. Reichs.-Pat. 78708 (Friedländer 4, 152); V. M. Rodionow, C. A. 35, 5101 [1941]; F. Wessely, M. Chem. 81, 1079 [1950].

¹¹⁾ Farbenfabriken Bayer, Dtsch. Reichs.-Pat. 116123 (Friedländer 6, 175); C. 1901 I, 69; W. Davies u. H. G. Pool, J. chem. Soc. [London] 1927, 2661.

isotope Kohlenstoff sich in der 3-Säure im Naphthalinring befinden (IV). Geht aber eine Decarboxylierung, gefolgt von einer Carboxylierung vor sich, so ist in der 3-Säure die Carboxylgruppe radioaktiv (V).

Zur Prüfung dieser Vorstellungen wurden folgende Versuche ausgeführt:

β -Naphtholnatrium wurde mit $^{14}\text{CO}_2$ zur 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure- ^{14}C (V) im Bombenrohr bei 240° umgesetzt. Der Abbau dieser Säure nach H. Th. Bucherer¹²⁾ mit Bisulfitlauge lieferte vollständig inaktives β -Naphthol. Ferner wurde die gleiche radioaktive 3-Säure über den Methylester und das Säureamid nach Hofmann abgebaut. Auch hierbei resultierte nichtradioaktives 2-Oxy-3-amino-naphthalin. Die Meßergebnisse zeigt Tafel 1.

Tafel 1. Aktivitätsmessungen an der direkt gebildeten 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure- ^{14}C und ihren Abbauprodukten

Meßfehler < 1%. Messung in „unendlich dicker“ Schicht

	Impulse/Min.
Freie Säure	1050
β -Naphthol aus der Umsetzung im Bombenrohr	inaktiv
Bariumcarbonat aus dem Bucherer-Abbau	1040
β -Naphthol aus dem Bucherer-Abbau	inaktiv
2-Oxy-3-amino-naphthol aus dem Hofmann-Abbau	inaktiv

Ferner wurde aus β -Naphthol-kalium und $^{14}\text{CO}_2$ im Bombenrohr bei 145 bis 150° die 2-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure- ^{14}C (II) dargestellt. Diese wurde sodann in Form des Mononatriumsalzes i. Ggw. von nichtradioaktivem Kohlendioxyd im Bombenrohr 6 Stdn. auf 240 – 250° erhitzt. Das Kohlendioxyd aus dem Gasraum wurde auf seine Aktivität untersucht. Es war radioaktiv. Die ebenfalls radioaktive 2,3-Säure wurde nach Bucherer abgebaut, wobei sich ergab, daß das abgespaltene Kohlendioxyd radioaktiv, das erhaltene β -Naphthol aber vollständig inaktiv war (vergl. Tafel 2).

Tafel 2. Aktivitätsmessung an der aus der 1-Säure entstandenen 3-Säure und ihren Abbauprodukten

Meßfehler < 1%. Messung in „unendlich dicker“ Schicht

	Impulse/Min.
Eingesetzte 1-Säure	3020
Bariumcarbonat von CO_2 aus dem Gasraum	2400
β -Naphthol aus der Umsetzung im Bombenrohr	inaktiv
Gebildete 3-Säure	2140
Bariumcarbonat aus dem Bucherer-Abbau	2200
β -Naphthol aus dem Bucherer-Abbau	inaktiv

Für eine gleichmäßige Verteilung der Aktivität zwischen der 1-Säure bzw. deren Natriumsalz und dem Kohlendioxyd im Gasraum berechnen sich 2440 Imp./Min.; gemessen wurden 2400 Imp./Minute. Es ist also während der Reaktion eine vollständig gleichmäßige Verteilung der Aktivität zwischen Gasraum und der 1- bzw. 3-Säure eingetreten.

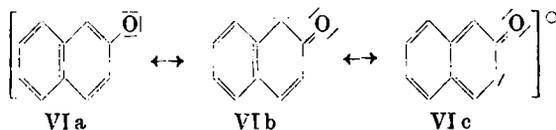
Wäre der Übergang der 1-Säure in die 3-Säure über eine Ringspaltung verlaufen, so hätte man die gesamte Aktivität im β -Naphthol beim Abbau

¹²⁾ Z. Farben- und Textilchemie 1, 477 [1902].

nach Bucherer und im 2-Oxy-3-amino-naphthalin beim Abbau nach Hofmann finden müssen. Diese Produkte waren aber völlig inaktiv, und es wurde eindeutig gezeigt, daß sich die gesamte Radioaktivität in der Carboxylgruppe der 3-Säure befindet. Weiterhin beweist die gleichmäßige Verteilung der Radioaktivität zwischen Gasraum und Säure bei der Überführung der 1-Säure in die 3-Säure unter normalem Kohlendioxyd, daß die Reaktion über den Gasraum verläuft.

Somit steht fest, daß bei der Schmittschen Synthese die 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) nicht aus der 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) durch Umlagerung unter Beteiligung des Naphthalinkohlenstoffgerüsts entsteht, sondern durch Anlagerung von Kohlendioxyd in der 3-Stellung.

Es besteht also keine Veranlassung, die von P. P. Karpuchin und I. J. Chussid³⁾ gegebene Deutung des Reaktionsverlaufes, wonach das Naphtholation nach drei mesomeren Grenzformen (VIa–c) reagiert, die mit steigender Temperatur nacheinander zur Geltung kommen, durch eine andere zu ersetzen.



Beschreibung der Versuche

Direkte Carboxylierung von 2-Naphthol-natrium zur 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) mit $^{14}\text{CO}_2$: Zu 1 g β -Naphtholnatrium, das sich in einem Bombenrohr von 70 ccm Inhalt befand, wurden i. Hochvak. mit flüssigem Stickstoff 135 ccm $^{14}\text{CO}_2$ ($^{1/166}$ Mol aus 1.19 g $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, enthaltend etwa 0.1 mC) einkondensiert. Nach Belüften der Apparatur mit Stickstoff wurde das Rohr abgeschmolzen und anschließend 8 Stdn. im elektrischen Ofen auf 240° erhitzt. Das überschüssige $^{14}\text{CO}_2$ im Gasraum wurde dann wieder mit flüssigem Stickstoff kondensiert, das Rohr aufgesprengt und das $^{14}\text{CO}_2$ nach Auftauen mit Hilfe eines N_2 -Stromes in einer Waschflasche mit Bariumhydroxyd aufgefangen. Der Inhalt des Bombenrohres wurde mit etwa 60 ccm siedendem Wasser herausgelöst, wobei ein schwarzer Rückstand hinterblieb. Vor der Aufarbeitung wurden 50 mg inakt. 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) als Träger zugesetzt. Die Lösung wurde dann bei 50° mit 2 n Salzsäure bis p_{H} 6.8 neutralisiert. Nach dem Abkühlen auf 5° wurde das ausgeschiedene β -Naphthol abzentrifugiert und die Lösung mit 2 n HCl bis p_{H} 2.8 angesäuert. Zur Zersetzung der dabei ausgefallenen 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) wurde darauf 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und das dabei entstehende $^{14}\text{CO}_2$ mit einem Stickstoffstrom in eine Bariumhydroxyd-Lösung getrieben. Um die 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3), die sich beim Ansäuern mit ausschied, wieder in Lösung zu bringen, wurde bei Raumtemperatur mit Natriumhydrogencarbonat bis p_{H} 7 neutralisiert und das aus der 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) stammende β -Naphthol abfiltriert. Das Filtrat wurde dann bei 80° mit 2 n HCl auf p_{H} 2.8 eingestellt und bei 50° die 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 70° getrocknet. Es wurden so 100 mg stark aktive 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) isoliert. Schmp. 221° (Lit.¹³⁾ 222 – 223° unkorrt). Nun wurden weitere 900 mg inakt. 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) als Träger zugesetzt und darauf einmal aus Alkohol/Wasser umkristallisiert.

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2115 [1925].

Abbau der 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-[¹⁴C] zu β -Naphthol nach Bucherer¹²⁾: 100 mg 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3), 30 mg Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser und 25 ccm Bisulfitleuge wurden 5½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Mit Hilfe eines Stickstoffstromes wurden die dabei entstehenden Gase (SO₂ und CO₂) durch den Kühler abgetrieben und zunächst durch eine Waschflasche mit angesäuertem Jodlösung geleitet, um das Schwefeldioxyd zurückzuhalten. Das Kohlendioxyd wurde dann in Bariumhydroxyd aufgefangen. Nach Abkühlen der Lösung schied sich das β -Naphthol kristallin ab. Aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, schmolz es bei 123° (Lit. 123°).

2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-methylester-[¹⁴C]: In die siedende Lösung von 1 g 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) in 10 ccm Methanol wurde 4 Stdn. lang ein flotter Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Der Ester schied sich dabei in ölicher Form ab. Dann wurde der Hauptteil des Methanols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser säurefrei gewaschen. Eine Probe wurde mit lauwarmer Natriumacetat-Lösung ausgezogen, filtriert und angesäuert. Dabei schied sich keine 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(3) aus.

2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-amid-[¹⁴C]: 1 g des Methylesters wurde in 10 ccm bei Raumtemperatur mit ammoniak-gesättigtem Methanol 12 Stdn. im Bombenrohr bei 40° geschüttelt. Nach Öffnen des Rohres wurde das Methanol größtenteils i. Vak. abgedampft, das schwach gelbe Amid abgesaugt und mit Wasser ammoniak-frei gewaschen. Ausb. 89% d.Th.; Schmp. 216°.

C₁₁H₉O₂N (187.2) Ber. N 7.48 Gef. N 7.41

Abbau des 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäureamids-[¹⁴C] nach Hofmann: Zum Amid, das in 0.63 cem 30-proz. Natronlauge gelöst war, wurden 50 mg calc. Soda in 22 ccm Wasser zugegeben. Dann wurden 1.15 g Benzoesäure-*m*-sulfochlorid, das mit Wasser zu einem feinen Brei vermahlen war, in kleinen Portionen eingetragen und gleichzeitig 0.6 cem 30-proz. Natronlauge + 1.3 cem Wasser tropfenweise zugegeben, so daß die Lösung immer alkalisch reagierte. Gegen Ende fiel der O-Ester kristallin aus. Es wurde dann auf ein Gesamtvolumen von 45 cem verdünnt und noch ½ Stde. gerührt. Die Lösung kuppelte nicht mehr mit Diazoniumsalz. Dann wurden zu der Lösung 20 mg Tischlerleim, in Wasser gelöst, hinzugegeben und auf 18° abgekühlt. 2.5 cem Natriumhypochlorit (15% akt. Chlor enthaltend), denen 0.5 cem 30-proz. Natronlauge zugesetzt war, wurden nun zugegeben, wobei nach kurzer Zeit alles mit rötlichgelber Farbe in Lösung ging. Nach ¼ stdg. Rühren wurde 30-proz. Natronlauge (0.8 cem) hinzugegeben und noch ½ Stde. unter Rühren auf 40–45° erhitzt. Da am Ende der Reaktion mit KJ-Stärkepapier noch freies Chlor nachzuweisen war, wurde noch etwas Natriumthio-sulfatlösung zugefügt. Nun wurden weitere 0.8 cem 30-proz. Natronlauge hinzugefügt und rasch auf 75° erhitzt, auf 50° abgekühlt und mit 5*n* HCl die Lösung hydrogencarbonat-alkalisch eingestellt. Das ausgefallene Amin wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit 5*n* Salzsäure aufgelöst, filtriert, mit Natronlauge fast neutralisiert und wieder mit Sodalösung ausgefällt. Dann wurde abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und das 2-Oxy-3-amino-naphthalin i. Hochvak. sublimiert. Schmp. 233° (Lit. 235°¹⁴⁾).

C₁₀H₉ON (159.2) Ber. N 8.79 Gef. N 8.79

Carboxylierung von β -Naphthol-kalium zu 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) mit ¹⁴CO₂: Zu 1 g β -Naphthol-kalium, das sich in einem Bombenrohr von 90 cem Inhalt befand, wurden 135 cem ¹⁴CO₂ (aus 1.19 g Ba¹⁴CO₃, ~ 0.1 mC enthaltend) mit flüssigem Stickstoff i. Hochvak. einkondensiert. Nach Belüften mit Stickstoff wurde das Rohr abgeschmolzen und anschließend 7 Stdn. im elektrischen Ofen auf 145–150° erhitzt. Vor Öffnen des Bombenrohres wurde das überschüss. ¹⁴CO₂ mit flüssigem Stickstoff kondensiert und nach Aufsprengen des Rohres mit einem Stickstoffstrom in eine Waschflasche mit Bariumhydroxyd getrieben. Der Inhalt des Bombenrohres wurde in Wasser von Zimmertemperatur gelöst. Zu der Lösung wurden noch 100 mg inakt. 1-Säure, die in 2*n* NaOH gelöst waren, hinzugesetzt. Die Lösung wurde dann mit 2*n* HCl auf *p*_H 6.8 gebracht. Nach Abkühlen auf 10° wurde das ausgeschiedene

¹⁴⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 27, 763 [1894].

β -Naphthol abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde dann mit $2n\text{HCl}$ auf p_{H} 2.8 gebracht, die ausgefallene 1-Säure abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und unter Zusatz von weiteren 800 mg inakt. 1-Säure aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 154–155°.

Umlagerung des 2-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure-[carboxyl- ^{14}C]-mononatriumsalzes zur 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-[^{14}C]: 1.1 g des Mononatriumsalzes der radioaktiven 1-Säure wurden unter normalem Kohlendioxyd in ein Bombenrohr von 37 ccm Inhalt eingeschmolzen und im elektrischen Ofen 6 Stdn. auf 240–250° erhitzt. Das überschüss. Kohlendioxyd im Gasraum wurde vor dem Öffnen des Rohres mit flüssigem Stickstoff kondensiert, das Rohr aufgesprengt und das Kohlendioxyd mit einem Stickstoffstrom in eine Waschflasche mit Bariumhydroxyd getrieben. Der Inhalt des Bombenrohres wurde dann mit heißem Wasser herausgelöst, die Lösung mit $2n\text{HCl}$ neutralisiert und nach Abkühlen auf 10° das ausgefallene β -Naphthol abfiltriert. Das Filtrat wurde auf p_{H} 2.8 gebracht und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, um die 1-Säure zu zerstören. Das dabei entstandene $^{14}\text{CO}_2$ wurde in Bariumhydroxyd aufgefangen. Darauf wurde die Lösung bei Raumtemperatur wieder mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Vom ausgeschiedenen β -Naphthol wurde abfiltriert und das Filtrat bei 70° mit $2n\text{HCl}$ auf p_{H} 2.8 eingestellt. Die beim Abkühlen ausgefallene 3-Säure wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 15% d.Th.; Schmp. 221°.

14. Bernd Eistert und Werner Reiss: Über Keto-Enol-Gleichgewichte „*trans*-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 9. November 1953)

Es wird durch Bromtitrationen und ultraviolett-spektroskopisch nachgewiesen, daß cyclische β -Dicarbonylverbindungen, deren beide Carbonylgruppen durch Einbau in einen 5- oder 6-Ring „*trans*-fixiert“ sind, so daß sie keine Enolchelate bilden können, in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln vollständig enolisiert sind, in OH-gruppenfreien Lösungsmitteln aber mehr oder weniger weitgehend in die Diketoform übergehen. Die „*trans*-fixierten“ β -Dicarbonylverbindungen verhalten sich also bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels auf das Keto-Enol-Gleichgewicht umgekehrt wie ihre offenkettigen oder ihre „*cis*-fixierten“ Analogen, bei denen das Gleichgewicht in OH-gruppenfreien Lösungsmitteln zugunsten der (chelatisierten) Enolformen und in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln zugunsten nicht-enolischer Formen liegt.

Am Beispiel des Dimedons wird ultrarot-spektroskopisch nachgewiesen, daß der Enolgehalt *trans*-fixierter β -Dicarbonylverbindungen konzentrations-abhängig ist: Verdünnte Lösungen enthalten relativ mehr Diketo-Form als konzentriertere.

Der durch Bromtitration bestimmte Enol-Gehalt verdünnter Lösungen von enolisierbaren Carbonylverbindungen ist bekanntlich oft in hohem Maße von der Natur des Lösungsmittels abhängig. So fand man z.B. für das einfachste enolisierbare β -Diketon, das Acetylaceton, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, in

*) Teil-Auswertung der Dissertat. W. Reiss, Heidelberg, 1953.