

241. Bernd Eistert, Erich Merkel und Werner Reiss: Halochromie und Basizität enolisierbarer β -Diketone*

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

(Eingegangen am 7. August 1954)

Enolisierbare β -Diketone zeigen „amphotere Halochromie“, d. h. das Absorptions-Maximum der Enolform wird sowohl in alkalischer Lösung wie auch in starker Schwefelsäure nach längeren Wellen verschoben (*aci*- bzw. *Onium*-Halochromie). Bei *trans*-fixierten β -Diketonen gehen die Absorptionskurven im p_H -Bereich zwischen etwa +15 und -10 durch einen mehr oder weniger ausgeprägten isobestischen Punkt; bei offenkettigen und „*cis*-fixierten“ β -Diketonen überlagert das Keto-Enol-Gleichgewicht die amphoteren Neutralisierungs-Gleichgewichte. Durch Isolierung und Analyse kristalliner Perchlorate und Sulfate ließ sich erweisen, daß sich mit den genannten Säuren Enol-Oxonium-Salze bilden. Diese besitzen ein ähnliches mesomeres Chromophor-System wie die Enolate, was die Ähnlichkeit der Absorptions-Kurven erklärt.

Die „*Onium*-Halochromie“ von enolisierbaren β -Benzoyl-ketonen führt zu einer größeren bathochromen Verschiebung und Intensitäts-Erhöhung des Absorptions-Maximums als die „*aci*-Halochromie“ der gleichen β -Diketone; als Grund dafür wird angesehen, daß sich nur im ersten Falle die Phenylringe am Zustandekommen des neuen Chromophors beteiligen.

Aus den optischen Daten in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration wird die „Basizität“ der β -Diketone berechnet.

Beim Stehenlassen der stark sauren Lösungen der β -Diketone treten Änderungen der Spektren ein, die auf einer Säure-Spaltung in je eine Molekel Mono-Keton und Carbonsäure beruhen.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Frage, in welcher Form sich enolisierbare β -Diketone in starken Säuren, insbesondere in Schwefelsäure, lösen. Es wird gezeigt, daß sich die β -Diketone gegen starke Säuren wie relativ starke Basen verhalten, was sich in UV-optisch verfolgbaren Neutralisierungs-Gleichgewichten äußert, die weitgehend den Neutralisierungs-Gleichgewichten in alkalischen Lösungen ähneln.

Bevor wir auf unsere Versuche und Ergebnisse eingehen, sei kurz geschildert, was bisher über die „basischen“ Eigenschaften von Mono-Carbonylverbindungen und die Änderungen ihrer Lichtabsorption in saurem Medium bekannt ist.

Von gesättigten Mono-Carbonylverbindungen, wie Aceton, ist es bekannt, daß sie Ansvosäuren („Antibasen“¹⁾) an das Carbonyl-Sauerstoff-Atom unter Bildung stöchiometrisch zusammengesetzter Molekülverbindungen anlagern²⁾. Die nucleophilen („basischen“) Eigenschaften der Carbonylgruppe äußern sich ferner darin, daß sich zwischen den einsamen Elektronenpaaren des Carbonyl-Sauerstoff-Atoms und den Wasserstoff-Atomen von OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln Wasserstoffbrücken bilden³⁾. Diese

*) Aus den Dissertat. E. Merkel u. W. Reiss, Heidelberg 1953.

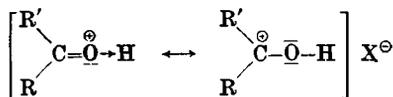
¹⁾ Zur Vokabel „Antibase“ s. J. Bjerrum, *Angew. Chem.* **63**, 527 [1951].

²⁾ Siehe P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Enke, Stuttgart 1927; F. Hein, *Chemische Koordinationslehre*, S. Hirzel, Leipzig 1950.

³⁾ Siehe B. Eistert, *Chemismus und Konstitution*, Bd. I, S. 228ff.; Enke, Stuttgart 1948.

Beanspruchung der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs bewirkt in der Lichtabsorption einen hypsochromen Effekt: Das Absorptions-Maximum des Acetons, das in Hexan-Lösung bei 279.5 μ liegt, wird in neutral-wäßr. Lösung nach 264.5 μ , in 10.8% HCl nach 259 μ verschoben⁴⁾. — Auch Essigsäure und ihre Ester bilden mit „Antibasen“ Molekülverbindungen²⁾ und zeigen in konz. Schwefelsäure eine hypsochrome Verschiebung ihrer UV-Absorption⁵⁾. Eine mit der C=O-Gruppe unmittelbar verknüpfte Oxy- oder Alkoxygruppe ändert also nichts Wesentliches an ihrem Verhalten.

Ein hypsochromer Effekt der Besetzung oder Beanspruchung der einsamen Elektronenpaare ist bei allen einfachen Chromophoren die Regel; man findet ihn z. B. auch bei den Umwandlungen $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3^{\oplus}$ oder $\text{HS}^{\ominus} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ wieder⁶⁾. Wenn es auch noch nicht gelungen zu sein scheint, aus Lösungen von gesätt. Mono-Carbonyl-Verbindungen in starken Säuren die zu erwartenden Keton-Oxonium-Salze der nebenstehenden Formel zu isolieren, weil sie sehr rasch anderweitige Umwandlungen erleiden, so ist doch an ihrer vorübergehenden Existenz als Zwischenprodukte bei Reaktionen der Mono-Carbonyl-Verbindungen in saurem Medium kaum zu zweifeln.



Auch aromatische Mono-Ketone, -Aldehyde und -Carbonsäuren zeigen basische Eigenschaften: Sie addieren nucleophile Molekeln („Antibasen“) aller Art zu Molekülverbindungen²⁾. In optischer Hinsicht verhalten sich ihre Lösungen in starken Säuren jedoch ganz anders als die gesättigten Analogen. So wird z. B. das Absorptions-Maximum des Benzophenons, das in äthanol. Lösung bei 252 μ liegt, in konz. Schwefelsäure nach 338 μ verschoben⁷⁾. Dieser bathochrome Effekt starker Säuren auf die Lichtabsorption aromatischer Ketone ist schon lange bekannt, weil er sich i. allg. schon im sichtbaren Gebiet durch Auftreten von Farbe oder Farbvertiefung bemerkbar macht. Man hat dafür den treffenden Ausdruck Halochromie geprägt⁸⁾. Durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen⁹⁾ ließ sich beweisen, daß beim Lösen z. B. von Benzophenon in konz. Schwefelsäure aus jeder Keton-Molekel zwei kinetische Partikel entstehen (van t'Hoffsche *i*-Zahl = 2), und aus der Leitfähigkeit der Lösung ergab sich¹⁰⁾, daß es sich bei diesen zwei Partikeln tatsächlich um das Benzophenonium-Kation und ein Hydrogensulfat-Anion handeln muß. In vielen Fällen konnte man „halochrome Salze“, insbesondere solche der Perchlorsäure oder von Halogenokomplex-Säuren, in analysenreiner Form isolieren¹¹⁾. Da sich „Base“ und „korrespondierende Säure“ (= Onium-Kation) in ihrer Lichtabsorption unterscheiden, kann man die „Basizität“ der aromatischen Ketone auf prinzipiell ähnliche Weise optisch bestimmen wie die von an-

⁴⁾ G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 588ff. [1925].

⁵⁾ A. Hantzsch, Z. physik. Chem. 61, 285 [1908]; Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1782 [1930]; Z. anorg. allg. Chem. 204, 196 [1932].

⁶⁾ H. Ley u. B. Arends, Z. physik. Chem. (B) 15, 311 [1932]; 17, 177 [1932].

⁷⁾ A. Burawoy, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 464 [1931]; J. chem. Soc. [London] 1939, 1183.

⁸⁾ Die Vokabel „Halochromie“ wurde zunächst auf die Bildung farbiger Salze aus Triphenyl-carbinol angewendet, später aber auf analoge Vorgänge bei ungesätt. Ketonen, Kohlenwasserstoffen usf. übertragen: A. von Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1190, 3013 [1902]; P. Pfeiffer, Liebigs Ann. Chem. 876, 292 [1910].

⁹⁾ A. Hantzsch, Z. physik. Chem. 61, 257 [1907]; Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 959ff. [1922]; M. S. Newman u. N. C. Deno, J. Amer. chem. Soc. 67, 705 [1945]; 73, 3651 [1951]; L. A. Wiles u. E. C. Baughan, J. chem. Soc. [London] 1953, 933ff.

¹⁰⁾ A. Hantzsch, Z. physik. Chem. 61, 300 [1907].

¹¹⁾ K. A. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4861 [1909]; 43, 178 [1910]; P. Pfeiffer, Liebigs Ann. Chem. 412, 253ff. [1916]; N. Campbell u. A. A. Woodham, J. chem. Soc. [London] 1952, 844.

deren Indikator-Basen¹²). So fand man z. B. für Acetophenon $K_b = \text{ca. } 10^{-20}$, entspr. $pK = -6.03$ (wobei pK den negativen Logarithmus der Säure-Dissoziationskonstanten des Ketoanion-Kations bedeutet).

Die Erklärung für den Unterschied im optischen Verhalten von gesättigten Monocarbonyl-Verbindungen einerseits und aromatischen andererseits bei Beanspruchung der einsamen Elektronenpaare des Carbonyl-Sauerstoff-Atoms ergibt sich aus Versuchen von G. Scheibe¹³). Er konnte am Beispiel der α, β -ungesättigten Ketone Mesityloxyd und Phoron zeigen, daß auch hier das Maximum der CO-Bande (niedrige Extinktion) in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln und vor allem in starken Säuren nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird, daß aber gleichzeitig die dem „konjugiert-ungesättigten“ Chromphor C=C=O entsprechende Bande (hoher Extinktion) nach längeren Wellen rückt; bei den aromatischen Ketonen überspielt der letztgenannte Effekt den ersten, so daß insgesamt Bathochromie beobachtet wird. Man wird das heute so ausdrücken, daß durch die Addition eines Protons an das Sauerstoff-Atom der Carbonylgruppe unter weitgehender Verschiebung der Elektronen ein neuer Chromphor entsteht.

Was nun die tautomerie-fähigen β -Diketone betrifft, so könnten sie sich in starken Säuren entweder in ihrer Diketon-Form oder in ihrer Enolform lösen. Die Enolform eines β -Diketons R-CO-[CH=CR']-OH läßt sich sowohl als ein α, β -ungesättigtes Keton, wie auch als Vinyl-Homologes einer Carbonsäure auffassen. Es war also nicht von vornherein vorauszusehen, wie sich diese Möglichkeiten auf die Basizität und das optische Verhalten der tautomerie-fähigen β -Diketone auswirken.

„trans-fixierte“ β -Diketone

Die einfachsten Verhältnisse waren bei den von uns^{14, 15}) als „trans-fixierte“ β -Diketone bezeichneten Verbindungen zu erwarten, d. h. bei cyclischen β -Diketonen, deren beide CO-Gruppen Glieder eines (nicht zu vielgliedrigen) Ringes sind. Derartige Verbindungen sind i. allg. in verd. wäßriger Lösung vollständig enolisiert und z. Tl. ionisiert; die Ionisierung läßt sich bereits durch kleine Mengen einer stärkeren Säure zurückdrängen, ohne daß dabei Ketsierung bemerkbar wird.

Wir besprechen deshalb zunächst die an einigen trans-fixierten β -Diketonen gemachten Beobachtungen. Die untersuchten Verbindungen sind die gleichen, deren Keto-Enol¹⁴) bzw. Enol-Enolat-Gleichgewichte¹⁵) in unseren vorhergehenden Mitteilungen besprochen wurden; wir können deshalb hier auf die Wiedergabe der Formeln im einzelnen verzichten.

Abbild. 1 enthält Absorptionskurven des 5,5-Dimethyl-cyclohexandions-(1,3), des sogen. Dimedons, und zwar die der undissoziierten Enolform in einer auf den p_H -Wert 2.02 gepufferten wäßr. Lösung sowie in 15-proz. und in konz. Schwefelsäure; zum Vergleich ist außerdem die Absorptionskurve der Lösung in 5*N* NaOH mit aufgenommen, in der das (mesomere) Enolat-Anion vorliegt.

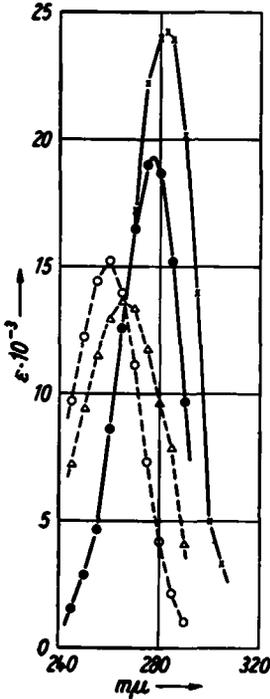
¹²) L. P. Hammett u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **56**, 827 [1934]; **57**, 2109 [1935]; Chem. Reviews **16**, 67 [1935]; J. F. Thomas u. G. Branch, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4793 [1953]; W. M. Schubert u. R. Zahler, ebenda **76**, 1 [1954].

¹³) Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 595 [1925]; **60**, 1409 [1927].

¹⁴) B. Eistert u. W. Reiss, Chem. Ber. **87**, 92 [1954].

¹⁵) B. Eistert u. W. Reiss, Chem. Ber. **87**, 108 [1954].

Man sieht, daß das Maximum der freien Enolform, das bei 259 m μ ($\epsilon = 15200$) liegt, in 15-proz. Schwefelsäure nach längeren Wellen rückt und in konz. Schwefelsäure um 18 m μ (nach 277 m μ) verschoben und zugleich (auf $\epsilon = 19400$) erhöht wird. Die Schwefelsäure bewirkt also eine ganz ähnliche bathochrome Verschiebung wie Alkalilauge; in letzterer wird das Absorptionsmaximum um 23 m μ (auf 282 m μ) verschoben und noch mehr (auf $\epsilon = 24300$) erhöht.



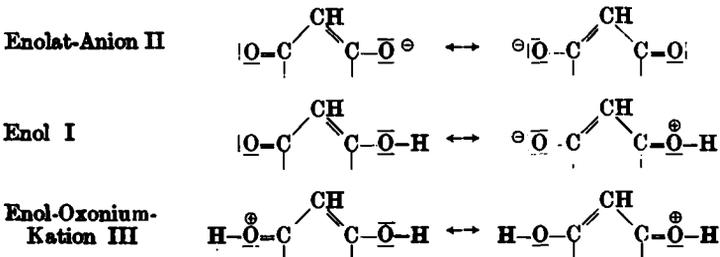
Abbild. 1. Dimedon ---o--- bei p_H 2, —x— in 5% NaOH, ---Δ--- in 15-proz. Schwefelsäure, —•— in konz. Schwefelsäure

Alle Kurven der Abbild. 1 sind nicht nur untereinander sehr ähnlich, sondern sie gehen auch annähernd durch einen isosbestischen Punkt (bei ca. 266 m μ , $\epsilon = 13700$). Die Kurven ändern sich im Laufe einiger Stunden nicht merklich (s. S. 1533).

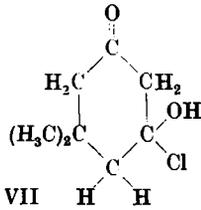
Durch die Herstellung und Analyse eines kristallinen Perchlorats, $C_6H_{12}O_4 \cdot HClO_4$, haben wir erweisen können, daß das Diketone nur ein Proton addiert, und es liegt nahe, anzunehmen, daß die Addition an der nicht-enolisierten CO-Gruppe der Enolform erfolgt. Wir bezeichnen das entstandene Kation deshalb als „Enol-Oxonium-Kation“.

Die Abbild. 1 zeigt also, wie gesagt, daß durch Addition eines Protons an das Enol ein ähnlicher, wenn auch nicht ganz so großer bathochromer Effekt hervorgerufen wird wie durch den Austritt eines Protons bei der

Bildung des Enolats. Das wird verständlich, wenn wir die Elektronenformeln der drei Chromophor-Systeme: Enol (I), Enolat-Anion (II) und Enol-Oxonium-Kation (III) betrachten, wobei es genügt, jeweils nur die 3-Kohlenstoffkette und die beiden Sauerstoff-Funktionen hinzuschreiben:

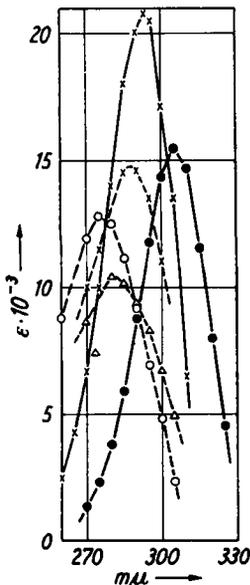


Für β -Diketon-Enole (IV, $n=1$) hatte G. Schwarzenbach ein analoges Verhalten noch nicht nachgewiesen; er vermutete jedoch, daß das schon lange bekannte Additionsprodukt von Chlorwasserstoff an Dimedon, das man auch heute noch als nicht salzartige („unitarische“) Anlagerungsverbindung VII formuliert sieht¹⁹), in Wirklichkeit ein mesomeres Onium-Kation vom Typus VIa \leftrightarrow b ($n=1$) enthält. Unsere Messungen erbringen dafür den Beweis; denn ein Keton der Formel VII könnte höchstens sehr schwache CO-Banden bei ca. 256 und 290 $m\mu$ ($\epsilon = \text{ca. } 50$) besitzen, wie sie z. B. das Mono-Äthylen-Ketal des Dimedons zeigt²⁰). Die beobachtete, rund 400mal intensivere Bande bei 277 $m\mu$ läßt sich nur einem mesomeren Onium-Kation zuschreiben.



(Übrigens haben bereits G. T. Morgan und H. D. K. Drew²¹) für ein Salz des Dimedons eine onium-artige Formel benützt, indem sie dem von ihnen isolierten Hexachloro-tellurat die Formel $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{H}]_2\text{TeCl}_6$ zuerteilten und dafür eine „pyron-ähnliche“ Struktur vorschlugen.

Die von uns außer dem Dimedon untersuchten *trans*-fixierten β -Diketone verhalten sich diesem weitgehend analog; sie zeigen durchweg amphotere Halochromie, d. h. sowohl in über-saurem wie auch in alkalischem Gebiet ähnliche bathochrome Verschiebung der Absorption. Die Daten sind in



Abbild. 2. 2-Brom-dimedon --o-- bei $p_{\text{H}} 2$, --x-- bei $p_{\text{H}} 3.1$, --x-- in $5n\text{NaOH}$, -- Δ -- in 47-proz. H_2SO_4 , ●— in konz. H_2SO_4

den Spalten 2–5 bzw. 7 und 8 der Tafel 1 zusammengestellt. Bei den meisten Verbindungen fanden wir beim Durchlaufen der p_{H} -Skala zwischen $5n\text{NaOH}$ und konz. Schwefelsäure jeweils einen gemeinsamen isobestischen Punkt oder wenigstens einen verhältnismäßig kleinen Bereich annähernd gleicher Extinktion; in diesen Fällen liegt das Absorptionsmaximum des Enol-Oxonium-Kations, ebenso wie beim Dimedon, bei etwas kürzeren Wellen als das des Enolat-Anions. — Beim 2-Bromdimedon dagegen fanden wir, wie Abbild. 2 zeigt, zwei „isobestische Punkte“ bzw. Bereiche, nämlich einen für das über-saure Gebiet (bei ca. 290 $m\mu$, $\epsilon = 9000$) und einen für alkalische p_{H} -Bereiche (bei ca. 279 $m\mu$, $\epsilon = 12500$), durch die die jeweiligen Kurvenscharen gehen, von denen in Abbild. 2 jeweils nur eine Kurve eingezeichnet ist. Hier liegt die Absorption des Enol-Oxonium-Kations bei

¹⁹) Vergl. Beilstein Bd. VII, S. 555; G. Merling, Liebigs Ann. Chem. 278, 20 [1894]; A. W. Crossley u. Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 81, 828 [1902]; 83, 499 [1903]; T. Voitala (Fjäder), Dissertat. Helsinki, 1937, S. 86.

²⁰) M. W. Cronyn u. J. E. Goodrich, J. Amer. chem. Soc. 74, 3331 [1952].

²¹) J. chem. Soc. [London] 125, 736, Formel XVII [1924].

Tafel 1. UV-Absorptionsdaten und Dissoziationskonstanten

Untersuchte Verbindungen (in der Diketo-Form geschrieben)	Absorption in verd. wäbr. Schwefelsäure		Absorption in konz. Schwefel- säure		Basizität pK	Absorption in 5 <i>n</i> NaOH		Acidität pK_s	Differenz $pK_s - pK$
	$\lambda_{max}(m\mu)$	ϵ_{max}	$\lambda_{max}(m\mu)$	ϵ_{max}		$\lambda_{max}(m\mu)$	ϵ_{max}		
$H_3C-CH-CO$ $ $ $OC-CH-CH_3$	245	13900	261	12100	(-2.8)	256	14950	+2.8	(5.6)
$H_2C-CH-C(CH_3)_2$ $ $ $OC-CH_2-CO$	244	19200	254	20700	-1.0	259	26300	+4.2	5.2
$H_2C-CH-C(CH_3)_2$ $ $ $OC-CH-CO$	250	16400	265	19300	-1.7	268	25600	+5.0	6.7
$(CH_3)_2C-CO_2CH_3$									
Derivate des Cyclohexandions-(1.3):									
Dimedon	259	15200	277	19400	-0.8	282	24300	+5.2	6.0
2-Methyl-dimedon	268	11900	291	15800	-0.6	295	20500	+5.6	6.2
2-Brom-dimedon	276	12800	306	15500	-3.6	293	20800	+3.1	6.7
5.5- <i>epi</i> -Cyclohexyl-cyclohexandion-(1.3)	260	14800	279	17300	-0.8	283	22700	+5.2	6.0
4-Cyclohexyl-cyclohexandion-(1.3)	260	16400	282	19800	-0.8	283	25500	+5.5	6.3
1.3-Diketo-dekahydronaphthalin	263	14200	280	19800	(-1.0)	283	26900	+5.5	(6.5)
Acetyl-aceton	275	1900	287	19800	-4.4 (-3.7)	293	21800	+8.8 (+8.2)	13.3
2-Acetyl-cyclohexanon-(1)	295	3170	308	12500	-2.7 (-2.2)	310	(15800)	(+10.3) (+9.8)	(13)
Benzoyl-aceton	310	5300	351	38000	-4.1	321	20000	+8.4	12.6
.....	250	10500	270	5000	(-3.7)	236	8800	(+7.9)	
Benzoyl-campher	—	—	354	23000	-5.8	325	12200	+9.5	16.3
.....	250	12500	277	7800		234	6900		
Dibenzoyl-methan	(unlöslich)		394	43500	(-4.0)	348	21400	(+9.8)	(13.2)
.....			300	8900		240	12900		

In runden Klammern () angegebene Zahlen sind unsicher. (Die *kurst* gescheiterten Dissoziationskonstanten gelten für die reinen Enolformen (s. Tafel 2, S. 1526).

längeren Wellen als die des Enolat-Anions. — Auch das 2.4-Dimethylcyclobutandion-(1.3) verhält sich so; es zeigt im über-sauren p_{H} -Bereich einen „isosbestischen Punkt“ bei ca. 256 $m\mu$ ($\epsilon = 7800$) und im alkalischen Bereich einen zweiten bei ca. 247 $m\mu$ ($\epsilon = 10200$). Die bathochromen Effekte werden also durch induktive Wirkungen (Brom) bzw. durch Ringspannung (Cyclobutan) in noch zu klärender Weise derart beeinflußt, daß die Anregungs-Energie des Elektronen-Systems des Anions größer wird als die des Kations.

In jedem Falle ist bei den untersuchten *trans*-fixierten β -Diketonen der ϵ_{max} -Wert des Enol-Oxonium-Kations niedriger als der des Enolat-Anions (bei den S. 1526 zu besprechenden phenylgruppen-haltigen β -Diketonen ist das Intensitätsverhältnis umgekehrt).

Bestimmung der Basizität auf UV-optischem Wege

Aus den voranstehenden Darlegungen ergibt sich, daß sich in über-saurem p_{H} -Bereich ähnliche Neutralisations-Gleichgewichte zwischen der „Base“, dem Enol, und ihrer „korrespondierenden Säure“, dem Enol-Oxonium-Kation, einstellen wie zwischen der „Säure“, dem Enol, und der „korrespondierenden Base“, dem Enolat-Anion, in alkalischen Bereichen; die Lage der Neutralisations-Gleichgewichte hängt von der Proton-Aktivität bzw. dem p_{H} -Wert des Lösungsmittels ab.

Wir haben nun von unseren *trans*-fixierten β -Diketonen aus diesen Neutralisations-Gleichgewichten auf UV-optischem Wege die Basizität auf ganz ähnliche Weise bestimmt, wie wir früher¹⁵⁾ die Acidität der gleichen Verbindungen ermittelt haben. Als Maß für die Basizität von Ansolvo-Basen B benützt man bekanntlich mit Vorteil die Säure-Dissoziationskonstante der „korrespondierenden Säure“ BH^{\ominus} , hier also des Enol-Oxonium-Kations.

Bezeichnet man diese Konstante mit $K_{\text{BH}^{\ominus}}$ und ihren negativen Logarithmus in üblicher Weise mit p_{K}^* , und rechnet vereinfachend mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten, so gilt:

$$K_{\text{BH}^{\ominus}} = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}^{\ominus}]}{[\text{BH}^{\ominus}]} \quad (1) \text{ bzw. } p_{\text{K}}^* = p_{\text{H}} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^{\ominus}]} \quad (2)$$

Dabei bedeutet [B] die Konzentration der freien Enolform, $[\text{BH}^{\ominus}]$ die des Enol-Oxonium-Kations und p_{H} die Proton-Aktivität der jeweils als Lösungsmittel benützten wasserhaltigen, über-sauren Schwefelsäure²²⁾. Nach der

²²⁾ Es ist u.E. nicht erforderlich, für die „Proton-Aktivität“ (vergl. J. N. Brönsted, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2049 [1928]) der höher als normal konzentrierten Säuren ein neues Symbol H_0 und einen neuen Ausdruck („acidity function“) zu verwenden, wie das I. P. Hammett vorschlug¹²⁾. Wir benützen vielmehr wie G. Schwarzenbach (Helv. chim. Acta 27, 349 [1944]) als Symbol für die Proton-Aktivität in beliebigen, auch „über-sauren“ (und „über-alkalischen“) Medien das Zeichen p_{H} . Der p_{H} -Wert ist nur im Gültigkeitsbereich des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes identisch mit dem negativen Logarithmus der Protonen-Konzentration, behält aber in konzentrierteren Lösungen (und in anderen Medien als Wasser) seine Bedeutung als konventionelle Meßgröße für die Proton-Aktivität, d.h. für die „Tendenz, ein Proton zu übertragen“ (vergl. G. Kortüm, Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 48, 145 [1942]; F. Müller u. H. Reuther, ebenda 288).

Mischungsregel gilt, wenn keine dritte, zur Absorption beitragende Komponente zugegen ist, für jede Wellenlänge im Absorptionsbereich von B und BH^\ominus :

$$\epsilon_{\text{gef.}} \cdot ([\text{B}] + [\text{BH}^\ominus]) = [\text{BH}^\ominus] \cdot \epsilon_{\text{BH}^\ominus} + [\text{B}] \cdot \epsilon_{\text{B}} \quad (3)$$

Daraus ergibt sich:

$$[\text{B}] (\epsilon_{\text{gef.}} - \epsilon_{\text{B}}) = [\text{BH}^\ominus] (\epsilon_{\text{BH}^\ominus} - \epsilon_{\text{gef.}}) \quad (4)$$

oder

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^\ominus]} = \frac{\epsilon_{\text{BH}^\ominus} - \epsilon_{\text{gef.}}}{\epsilon_{\text{gef.}} - \epsilon_{\text{B}}} \quad (5)$$

Durch Einsetzen von (5) in (2) erhält man:

$$p_{\text{K}}^* = p_{\text{H}} - \log \frac{\epsilon_{\text{BH}^\ominus} - \epsilon_{\text{gef.}}}{\epsilon_{\text{gef.}} - \epsilon_{\text{B}}} \quad (6)$$

Als ϵ_{B} kann man hier ohne weiteres die Extinktionswerte verwenden, die die β -Diketone in schwach-saurer wäßr. Lösung, z.B. in einer auf $p_{\text{H}} 2.02$ gepufferten oder in 2 *n* schwefelsaurer Lösung zeigen, in denen sie völlig enolisiert und noch nicht dissoziiert sind¹⁵); als Werte für $\epsilon_{\text{BH}^\ominus}$ verwendeten wir die in konz. Schwefelsäure gemessenen Extinktionen. Die p_{H} -Werte der zur Messung der jeweiligen $\epsilon_{\text{gef.}}$ -Werte benützten über-sauren Schwefelsäure entnahmen wir der Tabelle der „acidity functions“ von L. P. Hammett²³).

Unsere Rechnungen sind im Versuchsteil, die Ergebnisse in Spalte 6 der Tafel 1 (S. 1519) zusammengestellt. Die Rechnungen wurden jeweils für mehrere Wellenlängen in einer für die Zuverlässigkeit hinreichenden Entfernung beiderseits des jeweiligen isosbestischen Punktes und in einigen Fällen auch in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration ausgeführt. Sie ergaben für unsere Zwecke befriedigend übereinstimmende Werte, wenn wir uns auch darüber klar sind, daß wir mit unseren Mitteln keine endgültigen präzisen Werte finden konnten.

Die so ermittelte „Basizität“ des Dimedons ($p_{\text{K}}^* = -0.8$) liegt zwischen der des *o*-Nitro-anilins (-0.17) und der des *p*-Chlor-*o*-nitro-anilins (-0.91)²³), ist also für eine stickstoff-freie Verbindung recht hoch²⁴). Man sieht ferner aus der Spalte 6 der Tafel 1, daß die Basizität der *trans*-fixierten enolisierbaren β -Diketone vom Cyclobutan- über das Cyclopentan- zum Cyclohexan-Derivat zunimmt, und daß Alkylgruppen sie etwas erhöhen, Brom sie vermindert. Ringgröße und Substitution wirken also der Addition eines Protons an das Carbonyl der Enolform im gleichen Sinne entgegen, wie sie auch die Ionisierung des Enol-Protons (in alkalischem Medium) beeinflussen. Um

²³) L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry (New York u. London 1940), S. 268; z. Tl. kor. Werte: s. J. C. D. Brand, J. chem. Soc. [London] 1950, 1002.

²⁴) Als ähnlich stark basische, stickstoff-freie organische Sauerstoff-Verbindungen kennt man noch die γ -Pyrone und das Tropon: Die Basenkonstante K_{b} des 2,6-Dimethyl- γ -pyrons wurde von H. Rordam (J. Amer. chem. Soc. 37, 566 [1915]) mit $1.9 \cdot 10^{-14}$ angegeben, was einem p_{K}^* -Wert von -0.28 entspricht. Für das Tropon konnten wir keine zahlenmäßigen Basizitäts-Angaben in der Literatur finden.

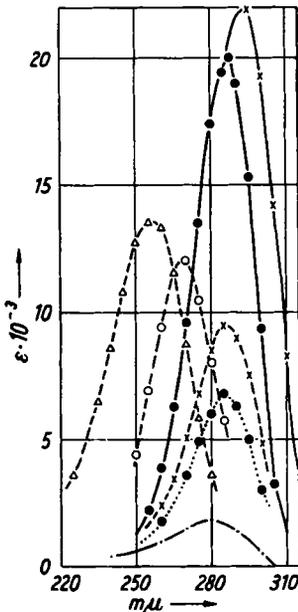
dies zu zeigen, sind in Spalte 9 der Tafel 1 zum Vergleich noch die früher¹⁵⁾ ermittelten Aciditäts-Exponenten p_{K_2} der β -Diketone angefügt. Spalte 10 enthält die Differenzen $p_{K_2} - p_{K_1}^*$, die bei allen untersuchten *trans*-fixierten β -Diketonen von ungefähr der gleichen Größenordnung (5.6 bis 6.7 logarithmische Einheiten) sind.

Die unerwartet hohe Basizität der *trans*-fixierten β -Diketone gibt eine Erklärung für die Tatsache, daß an sich in Wasser schwer- bis unlösliche cyclische β -Diketone, wie z.B. die *C*-Alkylierungsprodukte des Cyclohexandions (1.3) und seiner Homologen, bei „unvorsichtigem“ Ansäuern ihrer alkalischen Lösungen nicht ausfallen²⁵⁾, sondern daß man sie nur durch genaues Neutralisieren, am besten mit Essigsäure, ausfällen kann. Die *trans*-fixierten β -Diketone ähneln darin den typischen amphoteren Verbindungen, den Aminosäuren.

Acetyl-aceton und 2-Acetyl-cyclohexanon-(1)

Bei solchen β -Diketonen, deren enolisierbare Carbonylgruppen nicht *trans*-fixiert sind, sind kompliziertere Verhältnisse zu erwarten, da sich hier den Neutralisierungs-Gleichgewichten die Keto-Enol-Gleichgewichte überlagern.

Wir untersuchten als einfachsten Vertreter „frei-drehbarer“ β -Diketone das Acetyl-aceton. Um einen Vergleich mit den *trans*-fixierten β -Diketonen zu ermöglichen, bringen wir in der Abbild. 3 zunächst die Absorptionskurve der Lösung des *trans*-Enol-Methyläthers des Acetyl-acetons in Methanol, die etwa der für die (nicht isolierbare) *trans*-Enolform zu erwartenden Kurve entspricht. Außerdem enthält die Abbild. 3 die Spektren des freien Acetyl-acetons in rein-wäßr. Lösung, in 55-proz., in 60-proz. und in konz. Schwefelsäure sowie in 5*n*NaOH und schließlich in Heptan, in welchem im wesentlichen die chelatisierte *cis*-Enolform vorliegt.



Abbild. 3. Acetyl-aceton. --△-- *trans*-Enol-Methyläther in Heptan, --○-- Enol-Chelat in Heptan, —x— in 5*n*-NaOH, — in Wasser, ····· in 55-proz. H₂SO₄, -x- in 60-proz. H₂SO₄, —●— in konz. H₂SO₄

Man sieht, daß auch hier die Lösung in konz. Schwefelsäure ein nur wenig kurzwelligeres und niedriger liegendes Maximum zeigt als die Lösung in Natronlauge. Obwohl es uns bisher nicht geglückt ist, ein Hydrogensulfat

oder Perchlorat des Acetyl-acetons in kristalliner Form zu isolieren und zu analysieren, ist nicht daran zu zweifeln, daß sich in konz. Schwefelsäure ein

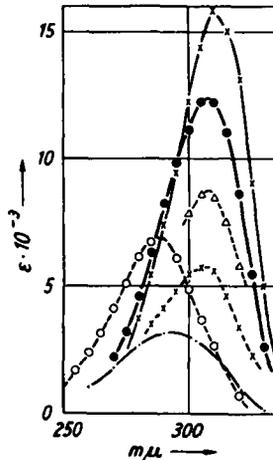
²⁵⁾ Privat-Mitteilung von Hrn. Dr. H. Stetter (Bonn).

Enol-Oxonium-Kation vom Typus IIIa \leftrightarrow b bildet. Das frei drehbare β -Diketon zeigt also grundsätzlich die gleiche Erscheinung der amphoteren Halochromie wie die *trans*-fixierten β -Diketone: Die Absorption der (hier als Methyläther festgelegten) *trans*-Enolform rückt sowohl in konz. Schwefelsäure wie auch in Natronlauge unter Erhöhung der Extinktion nach längeren Wellen, wobei der bathochrome Effekt der Enolat-Bildung wieder größer ist als der der Bildung des Enol-Oxonium-Kations. In beiden Fällen besteht auch gegenüber dem Enol-Chelat (in Hexan) noch ein erheblicher bathochromer Effekt.

Als Vertreter eines „*cis*-fixierten“ β -Diketons untersuchten wir das 2-Acetyl-cyclohexanon (1). Abbild. 4 zeigt seine Absorption in Heptan-Lösung (in der es im wesentlichen als *cis*-Enol-Chelat vorliegt), in rein-wäßr. Lösung (die neben etwa 30% Enolformen überwiegend nicht-enolische, summarisch als Diketon-Form bezeichnete Anteile enthält), in 40-proz., in 47-proz. und in konz. Schwefelsäure und schließlich in 5*n*NaOH. Auch hier finden wir die gleiche Erscheinung der amphoteren Halochromie wieder: Das Absorptions-Maximum der chelatisierten *cis*-Enolform rückt in konz. Schwefelsäure unter Extinktions-Erhöhung nach längeren Wellen, und wieder ist der bathochrome Effekt der Bildung des Enol-Oxonium-Kations nicht ganz so groß wie der des Übergangs in das Enolat-Anion. Auch hier ist die Isolierung eines kristallinen Enol-Oxoniumsalzes bisher noch nicht gelungen, doch ist die Analogie eindeutig.

Da sich bei diesen beiden β -Diketonen den Neutralisierungs-Gleichgewichten in wasserhaltiger Schwefelsäure die jeweiligen Keto-Enol-Gleichgewichte überlagern, ist eine exakte Berechnung der reinen „Enol-Basizität“ nach der bei den *trans*-fixierten β -Diketonen benutzten Methode ebensowenig möglich wie etwa eine analoge Bestimmung der reinen Enol-Acidität. Man kann jedoch versuchen, Werte für die „Brutto-Basizität“ der Keto-Enol-Gleichgewichtsmische zu finden.

Ändert man den p_H -Wert der wäßr. Lösung von Acetyl-aceton durch Zugabe wachsender Mengen Schwefelsäure, so ändert sich an der Absorption zunächst nichts, wenn man vom p_H -Wert +7 (in reinem Wasser) über 9 Zehnerpotenzen bis zum p_H -Wert -2 (in etwa 37-proz. Schwefelsäure) fortschreitet. Erst bei weiterer Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration beginnt die bathochrome Verschiebung und Extinktions-Erhöhung, die in 60-proz. Schwefel-



Abbild. 4. 2-Acetyl-cyclohexanon. ---○--- in Heptan, —●— in Wasser, ---×--- in 40-proz. H_2SO_4 , ---△--- in 47-proz. H_2SO_4 , —●— in konz. H_2SO_4 , ---×--- in 5*n*NaOH

säure rund 48 % des ϵ_{\max} -Wertes des Enol-Oxonium-Kations beträgt (vergl. Abbild. 3). Beim 2-Acetyl-cyclohexanon-(1) beobachtet man eine entsprechende „hälftige Neutralisierung“ des Keto-Enol-Gemisches bereits in etwa 45-proz. Schwefelsäure (vergl. Abbild. 4). Das „frei-drehbare“ β -Diketon ist hier also schwächer basisch als das „cis-fixierte“ Analoge.

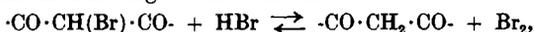
Wir haben aus den ϵ -Werten in wasserhaltiger Schwefelsäure verschiedener Konzentration und denen in rein-wäbr. bzw. konz.-schwefelsaurer Lösung nach Formel (6) auch für die beiden nicht-*trans*-fixierten β -Diketone p_K^* -Werte berechnet, die hier also, wie gesagt, nur ein Maß für die „Brutto-Basizität“ der Keto-Enol-Gemische sind. Die Daten der Berechnung befinden sich im Versuchsteil. Sie ergaben mit befriedigender Übereinstimmung die in der Tafel I angegebenen Mittelwerte.

Um zu Werten für die Basizität der reinen Enol-Formen zu gelangen, müßte man die Enol-Gehalte in dem jeweiligen wäbrig-schwefelsauren Medium kennen, was bisher nicht der Fall ist. Die Brom-Titration kann hier u. E. keine zuverlässigen Werte liefern, da H^+ -Ionen bekanntlich auch die direkte Bromierung der Diketo-Form katalysieren²⁶⁾ und dadurch höhere Enolgehalte vorgetäuscht würden.

(J. Schwarzenbach und Ch. Wittwer²⁷⁾ haben den Brom-Verbrauch des Acetylacetons in über-sauren Lösungen von Schwefelsäure verschiedener Konzentration mittels ihrer Strömungs-Methode bestimmt und dabei gefunden, daß der Brom-Verbrauch, der in „ausgeruhter“ wäbr. Lösung vom p_H -Wert 6 einen Enol-Gehalt von 16.3 bis 16.5% anzeigte, mit fallendem p_H zunächst allmählich abnahm, bei einer Schwefelsäure-Konzentration von etwa 30% ($p_H=1.5$) ein flaches Minimum durchlief und dann stark anstieg. Sie nahmen an, daß der Brom-Verbrauch auch in über-saurer Lösung ein zuverlässiges Maß für den Enol-Gehalt sei, und errechneten so für die Lösung in 95.6-proz. Schwefelsäure einen „Enol-Gehalt“ von 69.5 bis 74.2%. Sie erklärten den Anstieg des „Enol-Gehalts“ mit einer Salzbildung der „Base“, des Enols, im Sinne der Formel III (S. 1516). Aus dem Befund, daß der Brom-Verbrauch in konz. Schwefelsäure nicht gegen den Wert „100% Enol“ strebt, sondern nur gegen „höchstens 80% Enol“, glaubten sie folgern zu müssen, daß nicht nur die Enol-Form, sondern auch die Diketo-Form des Acetylacetons als „Base“ fungiere, und berechneten so die folgenden p_K^* -Werte:

$$\text{Enolform } p_{K_{\text{Enol}}}^* = -5.0; \text{ Diketoform } p_{K_{\text{Keton}}}^* = -6.1.$$

Wir halten diese Schlüsse für unzulässig. Es ist u. E. sehr unwahrscheinlich, daß die Diketo-Form nennenswerte Mengen eines (Mono- oder Di-)Keto-Oxoniumsalzes bildet, wenn statt dessen das energetisch begünstigte mesomere Enol-Oxonium-Salz entstehen kann. Unser gesamtes Versuchsmaterial läßt sich am einfachsten und widerspruchsfrei verstehen, wenn man annimmt, daß sich in konz. Schwefelsäure 100% Enol-Oxonium-Salz bildet, indem auch die „Pseudobase“, als welche man die Diketoform bezeichnen kann, das Salz der „echten Base“, d. h. der Enolform, liefert. Der Befund der Schweizer Autoren, daß in konz.-schwefelsaurer Lösung höchstens 80% der für „100% Enol“ berechneten Brom-Menge verbraucht wird, erklärt sich u. E. am einfachsten durch die bekannte Tatsache²⁸⁾, daß sich zwischen bromierten Diketonen bzw. deren Enolformen und Bromwasserstoff ein Gleichgewicht einstellt:



welches u. a. von der H^+ -Ionen-Konzentration abhängt.

²⁶⁾ Vergl. F. Arndt u. C. Martius, Liebigs Ann. Chem. **499**, 259 [1932]; F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 436ff. [1941].

²⁷⁾ Helv. chim. Acta **30**, 659 [1947].

²⁸⁾ F. Kröhnke u. H. Timmler, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 615, 921 [1936].

Es ist daher zu erwarten, daß der Brom-Verbrauch in konz. Schwefelsäure kleiner als für „100% Enol“ berechnet bleibt. Wir beabsichtigen, diese Frage im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Reaktion zwischen Brom und enolisierbaren β -Dicarbonyl-Verbindungen weiter zu klären. Jedenfalls halten wir die Methode der Brom-Titration in über-sauren Lösungen für ebensowenig zuverlässig wie in alkalischen Lösungen, in denen man umgekehrt einen viel zu hohen „Enol-Gehalt“ (bis zu 200%!) findet²⁹⁾.

Um auf die „Enol-Basizität“ der nicht-*trans*-fixierten β -Dicarbonyl-Verbindungen zurückzukommen, so halten wir es für zulässig, in erster Näherung anzunehmen, daß sich das Verhältnis

$$\frac{[\text{Enolform}]}{[\text{Diketoform}]} = K_T$$

durch die Erhöhung der H^\ominus -Ionen-Konzentration nicht wesentlich ändert. Die analoge Annahme haben übrigens auch G. Schwarzenbach und Mitarb.³⁰⁾ und M. L. Eidinoff³¹⁾ für Lösungen enolisierbarer β -Diketone in alkalischen p_{H} -Bereichen gemacht. Wir nehmen also an, daß sich, ebenso wie in alkalischen Bereichen, auch dem Neutralisierungs-Gleichgewicht in über-sauren p_{H} -Gebieten das durch die Tautomerie-Konstante K_T gegebene Gleichgewicht überlagert. Wir setzen also in Gl. (1) (Seite 1520) statt der Konzentration der eigentlichen „Base“ B, der Enolform, die Summe $[\text{Diketoform}] + [\text{Enolform}]$ ein und erhalten:

$$K_{\text{BH}^\ominus} = \frac{([\text{Diketoform}] + [\text{Enolform}]) \cdot [\text{H}^\ominus]}{[\text{BH}^\ominus]} \quad (7)$$

Durch Einsetzen von

$$[\text{Diketoform}] = \frac{[\text{Enolform}]}{K_T} \quad (8)$$

und einfache Umformung ergibt sich:

$$K_{\text{BH}^\ominus} = \frac{[\text{Enolform}] \cdot [\text{H}^\ominus]}{[\text{BH}^\ominus]} \cdot \left(\frac{K_T + 1}{K_T} \right), \quad (9)$$

wobei das erste Glied auf der rechten Seite der gesuchte Ausdruck für die „Enol-Basizität“ K_{EH^\ominus} ist. Es ist also

$$K_{\text{EH}^\ominus} = K_{\text{BH}^\ominus} \cdot \left(\frac{K_T}{K_T + 1} \right) \quad (10) \text{ bzw. } p_{\text{E}}^* = p_{\text{K}}^* - \log \left(\frac{K_T}{K_T + 1} \right). \quad (11)$$

Auf diese Weise ergaben sich für die hier untersuchten nicht-*trans*-fixierten β -Diketone aus der von uns UV-optisch ermittelten „Brutto-Basizität“ (Spalte 4) und dem bromometrisch in rein-wäßr. Lösung bestimm-

²⁹⁾ K. H. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2858 [1912]; P. Grossmann, Z. physik. Chem. **109**, 344 [1924]. Daß Brom-Titrationsen im alkalischen Gebiet keine Aussagen über den „Enol-Gehalt“ gestatten, hat bereits A. Hantzsch erkannt: Z. physik. Chem. **147**, 293 [1930].

³⁰⁾ G. Schwarzenbach u. K. Lutz, Helv. chim. Acta **23**, 1151, 1169 [1940].

³¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 2073 [1945].

ten Enol-Gehalt (Spalte 2) die in Spalte 5 der Tafel 2 zusammengestellten Werte für die „Enol-Basizität“, d.h. für den negativen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten zwischen Enol-Oxonium-Kation und Enol-Form:

Tafel 2. Enol-Gehalte, Brutto- und Enol-Basizitäten und -Aciditäten einiger nicht-*trans*-fixierter β -Diketone

	[Enol]	K_T	p_K^*	p_E^*	p_{K_s}	p_{KE}
Acetyl-aceton	19.2	0.25	-4.4	-3.7	+ 8.9	+8.2
2-Acetyl-cyclohexanon-(1) ..	29.1	0.42	-2.7	-2.2	+10.3	+9.8
Benzoyl-aceton	30	0.44	-4.2	-3.7	+ 8.4	+7.9

Über das Benzoyl-aceton s. unten S. 1531. — In die Tafel 2 wurden auch noch die von uns UV-optisch bestimmten „Brutto-Aciditäten“ (p_{K_s} , Spalte 6) und die aus dem Enol-Gehalt berechneten „Enol-Aciditäten“ p_{KE} (Spalte 7) aufgenommen. Die der Berechnung zugrunde gelegten optischen Daten finden sich im Versuchsteil.

Der von uns gefundene Wert für die Enol-Acidität des Acetyl-acetons ($p_{KE} = +8.2$) stimmt sehr gut mit dem von M. L. Eidinoff³¹⁾ nach einer anderen Methode ermittelten Wert ($K_E = 6.88 \pm 0.15 \cdot 10^{-9}$) überein; für das Benzoyl-aceton fanden wir nach unserer Methode einen um etwa 0.2 Einheiten kleineren Wert (Eidinoff: $K_E = 5.89 \pm 0.11 \cdot 10^{-9}$, d.h. $p_{KE} = +8.15$).

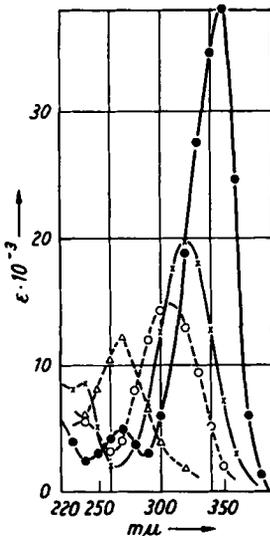
Die von uns berechneten Enol-Aciditäten und -Basizitäten können nach Lage der Dinge keinen Anspruch auf große Genauigkeit und Endgültigkeit erheben; wir halten sie jedoch für zuverlässiger als die nur bromometrisch bestimmten Werte.

Phenylgruppen enthaltende β -Diketone

Um den Einfluß von Phenylgruppen auf die Halochromie und die Basizität enolisierbarer β -Diketone zu studieren, haben wir als einfachste Beispiele das Benzoyl-aceton, den Benzoyl-campher und das Dibenzoyl-methan untersucht.

Abbild. 5 zeigt die von uns aufgenommenen Spektren des Benzoyl-acetons in Heptan (chelatisierte *cis*-Enolform), in 5*n*NaOH (Enolat-Anion)

Abbild. 5. Benzoyl-aceton. --- Δ --- B-Enol-Methyläther in Heptan, --- \circ --- Enol-Chelat in Heptan, --- \times --- in 5*n*NaOH, --- \bullet --- in konz. Schwefelsäure



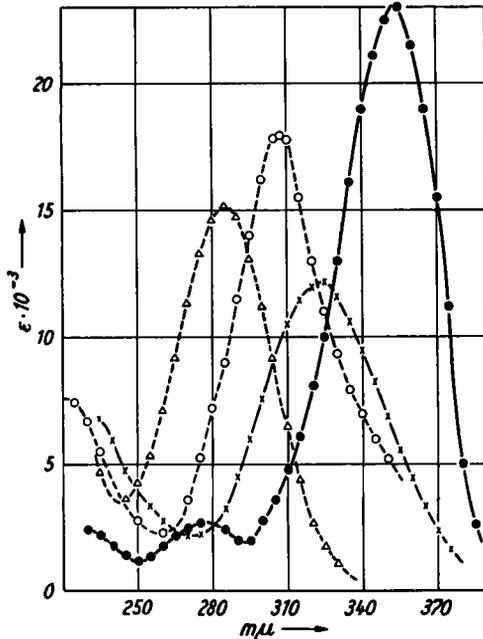
und in konz. Schwefelsäure; zum Vergleich ist wieder das Spektrum eines Enol-Methyläthers, und zwar das des „ölgigen B-Methyläthers“ (Gemisch der *cis-trans*-Isomeren) mit eingezeichnet³²⁾. Man sieht, daß auch hier das Maxi-

³²⁾ B. Eistert u. E. Merkel, Chem. Ber. 86, 904 [1953].

zum nach längeren Wellen rückt, wenn man vom nicht-chelatisierten Enol-äther über das chelatisierte *cis*-Enol zum Enolat-Anion übergeht („*aci*-Halochromie“); im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen liegt hier aber das Maximum der konz.-schwefelsauren Lösung bei erheblich längeren Wellen als das des Enolat-Anions, wobei auch die Extinktion fast doppelt so hoch ist. Darüber hinaus zeigt die Kurve der konz.-schwefelsauren Lösung noch eine weitere, niedrigere Bande bei 270 $m\mu$ ($\epsilon = 5000$).

R. A. Morton, A. Hassan und T. C. Calloway³³) haben bereits beobachtet, daß das Absorptionsspektrum des Benzoyl-acetons in konz. Schwefelsäure erheblich anders („markedly different“) ist als in anderen Lösungsmitteln. Sie führten das Entstehen des ungewöhnlich hohen, langwelligen Maximums (das sie bei 348 $m\mu$, $\epsilon = 40000$ fanden) bereits auf eine „Komplexbildung an der Carbonylgruppe“ zurück. Sie erwähnten auch eine niedrige Doppelbande bei 269 bzw. 277 $m\mu$ ($\epsilon = 4000$ bzw. 4500).

Es gelang uns, ein krist. Perchlorat des Benzoyl-acetons herzustellen. Seine Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2 \cdot HClO_4$. Damit ist erwiesen, daß auch dieses β -Diketon nur ein Proton addiert, also ein Enol-Oxonium-Salz bildet, so daß der bathochrome Effekt in konz. Schwefelsäure einer *Onium*-Halochromie zuzuschreiben ist.



Abbild. 6. Benzoyl-campher. -- Δ -- *exo-cis*-Enol-Methyläther in Heptan, -- \circ -- Enol-Chelat in Heptan, -- \times -- in 5n NaOH, -- \bullet -- in konz. Schwefelsäure

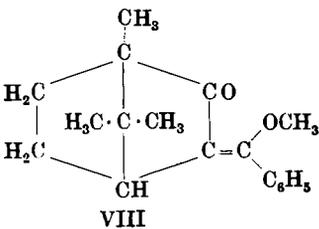
Sehr ähnliche Verhältnisse fanden wir auch bei dem von uns untersuchten „*cis*-fixierten“ β -Diketon Benzoyl-campher vor. Aus der Abbild. 6 ergibt sich, daß das Absorptions-Maximum wieder vom Enol-Methyläther über das Enol-Chelat und das Enolat-Anion (in 5n NaOH) zur konz.-schwefelsauren Lösung

³³) J. chem. Soc. [London] 1934, 895.

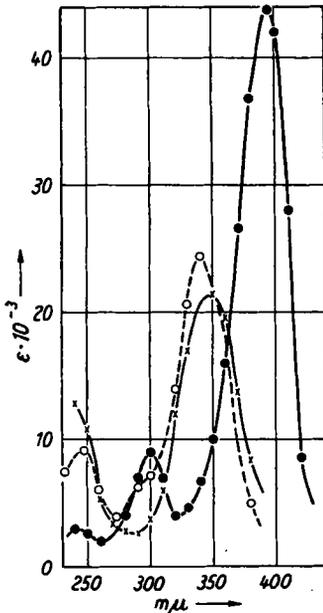
nach längeren Wellen rückt. Wieder ist die Extinktion in konz. Schwefelsäure fast doppelt so hoch wie in $5n$ NaOH, und wieder zeigt sich in der konz.-schwefelsauren Lösung ein zweites, kurzwelligeres, niedriges Maximum (bei $277\text{ m}\mu$, $\epsilon = 2800$). Der ϵ -Wert der Enolat-Bande ($\epsilon = 12200$, $\lambda_{\text{max}} = 325\text{ m}\mu$) ist hier merkwürdigerweise kleiner als die ϵ_{max} -Werte des Enol-Chelats und des Enol-Methyläthers. Er blieb viele Stunden konstant, so daß nicht etwa eine Erniedrigung durch Spaltung eingetreten war.

Auch vom Benzoyl-campher konnten wir ein kristallines Perchlorat herstellen; es wurde jedoch nicht analysiert.

Der Enol-Methyläther, dessen Spektrum in die Abbild. 6 mit aufgenommen wurde, wurde von uns als Hauptprodukt bei der Einwirkung von „absolutem Diazomethan“¹⁵⁾ auf eine äther. Lösung von Benzoyl-campher erhalten.



In Abbild. 7 sind schließlich noch die Spektren des Dibenzoyl-methans in Heptan (Enol-Chelat), in $5n$ NaOH (Enolat) und in konz. Schwefelsäure



Abbild. 7. Dibenzoyl-methan. -- o -- in Heptan, — x — in $5n$ NaOH, — • — in konz. H_2SO_4

zusammengestellt. Er bildet dicke, durchscheinende, bis zu 2 cm große Kristalle vom Schmp. 82° , die sich bei mehrstdg. Erhitzen auf etwa 135° zu einem Öl isomerisieren. Wir schreiben ihm deshalb die Formel VIII eines „*exo-cis*“-Enoläthers (und dem isomeren Öl die eines Gemisches dieses mit der entsprechenden „*exo-trans*“-Form) zu. Näheres wird in einer späteren Arbeit über „*cis*-fixierte“ β -Dicarbonyl-Verbindungen mitgeteilt werden.

Der Gang der bathochromen Verschiebung des Maximums und der ϵ_{max} -Werte ist der gleiche wie beim Benzoyl-campher (Abbild. 6), aber der ϵ_{max} -Wert ist in der konz.-schwefelsauren Lösung hier mehr als doppelt so hoch wie in Natronlauge. Wieder findet man in der konz.-schwefelsauren Lösung ein zweites, kurzwelligeres Maximum (bei $300\text{ m}\mu$, $\epsilon = 9000$).

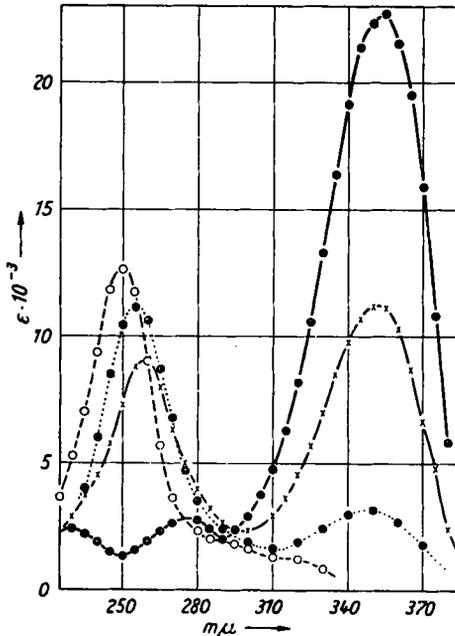
Durch die Abbild. 7 wird eine früher³⁴⁾ mitgeteilte, dem Dibenzoyl-methan-Enolat zugeschriebene Absorptionskurve berichtigt. Es war damals nicht erkannt worden, daß das Dibenzoyl-methan in wäßrig-alkalischer Lösung unerwartet rasch unter Bildung von Benzoesäure-Anion und Acetophenon gespalten wird, wodurch das dem Enolat-Anion zukommende langwellige Maximum bei $347\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 21400$) absinkt und das dem Acetophenon entsprechende bei $247\text{ m}\mu$ auftritt. Die in die Abbild. 7 aufgenommene Kurve ist, wie alle Spektren der vorliegenden

³⁴⁾ B. Eistert, F. Weygand u. E. Csen-des, Chem. Ber. 84, 764 [1951].

wirkt bei den phenylgruppen-haltigen enolisierbaren β -Diketonen die *aci*-Halochromie (in Alkalilauge) keine so große Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen und keine so große Extinktions-Erhöhung wie die *Onium*-Halochromie (in konz. Schwefelsäure). — Ob und inwieweit sich etwa in der konz. Schwefelsäure auch „ π -Komplexe“ bilden, sei dahingestellt. Sie dürften das Bild nicht wesentlich beeinflussen.

Wir versuchten nun auch noch die Basizität der phenylgruppen-haltigen β -Diketone in analoger Weise zu bestimmen wie die der phenylgruppen-freien Analogen und nahmen deshalb die Spektren in wasserhaltiger Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf.

Die übersichtlichsten Verhältnisse fanden wir beim Benzoyl-campher (s. Abbild. 8), der allerdings nicht typisch für alle „*cis*-fixierten“ β -Diketone ist. Er zeigt in neutraler wäbr., etwa 5% Methanol enthaltender Lösung nur ein einziges Maximum (bei 250 $m\mu$, $\epsilon = 12500$), das der Diketo-Form entspricht¹⁴); das bei 303 $m\mu$ liegende Maximum der Enolform fehlt in



Abbild. 8. Benzoyl-campher. — o — in 1-40-proz. H_2SO_4 , ····· in 67-proz. H_2SO_4 , — x — in 72-proz. H_2SO_4 , —•— in konz. H_2SO_4

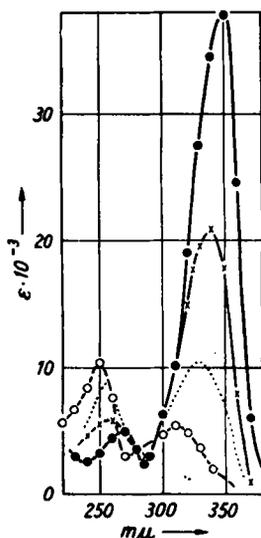
dieser Lösung. Das Spektrum ändert sich nicht merklich, wenn man als Lösungsmittel verdünnte bis 40-proz. Schwefelsäure verwendet, also den p_H -Wert von ca. +7 auf -2.28 herabsetzt. Erhöht man die Schwefelsäure-Konzentration weiter, so beobachtet man, daß die Keto-Bande fällt, und zwar scheint das Maximum „am langwelligen Ast der ursprünglichen Ketobande entlang zu gleiten“, wobei es sich schließlich in das kurzwellige Maximum

der Lösung in konz. Schwefelsäure (bei 280 $m\mu$) umwandelt. Gleichzeitig beginnt sich die langwellige Bande des Enol-Oxonium-Kations auszubilden, und zwar tritt ihr Maximum von vornherein beinahe an der „richtigen“ Stelle auf: Es liegt in 67-proz. Schwefelsäure um nur 7 $m\mu$, in 72-proz. um ca. 2 $m\mu$ kurzwelliger als in konz. Schwefelsäure.

Sieht man die Höhe der Enol-Oxonium-Bande als Maß für die jeweils erreichte Neutralisierung an, so ist die „hälftige Neutralisierung“ in etwa 70-proz. Schwefelsäure erreicht. Die Berechnung der Brutto-Basizität in der beim 2-Acetyl-cyclohexanon-(1) (S. 1523) beschriebenen Weise ergibt im Wellenlängenbereich 310–335 $m\mu$ recht gut damit übereinstimmende Werte, während die Rechnungen im Bereich der Keto-Bande bei 240–255 $m\mu$ erwartungsgemäß einen starken „Gang“ zeigen (s. Versuchsteil). Für die Berechnung der Basizität ist hier jedenfalls nur der langwellige Bereich brauchbar. Der so gefundene Wert $p_K^* = -5.8$ wurde in die Tafel 1 aufgenommen.

Die Brutto-Basizität des Benzoyl-camphers ist also sehr gering und nur wenig größer als die des Acetophenons ($p_K^* = -6.03$)¹²⁾. Das liegt offenbar daran, daß an seinem Neutralisierungs-Gleichgewicht neben dem Enol-Oxonium-Kation im wesentlichen nur die Diketo-Form beteiligt ist, während die freie Enolform allenfalls eine zu vernachlässigende Rolle spielt. Da die wäßrige Lösung, wie erwähnt, keine Enolbande zeigt und deshalb nur Spuren von Enolform enthalten könnte, mußten wir hier auf eine Berechnung der Enol-Basizität verzichten.

Beim Benzoyl-aceton liegen die Verhältnisse insofern günstiger, als seine wäbr., etwa 1% Methanol enthaltende Lösung zufolge der Brom-Titration rund 30% Enol enthält. Demzufolge zeigt (s. Abbild. 9) diese Lösung neben der Keto-Bande (bei 250 $m\mu$, $\epsilon = 10400$) auch eine Enol-Bande (bei 310 $m\mu$, $\epsilon = 5300$). Das Spektrum verändert sich nicht wesentlich, wenn man den p_H -Wert des Lösungsmittels durch Verwendung von verdünnter bis etwa 35-proz. Schwefelsäure von etwa +7 auf -1.9 herabsetzt. Bei weiterer Steigerung der Schwefelsäure-Konzentration steigt die Intensität der langwelligen und fällt die der kurzwelligen Bande, wobei beide nach längeren Wellen rücken. Hier wandelt sich die Keto- in die kurzwellige Enol-Oxonium-Bande und die Enol- in die langwellige Enol-Oxonium-Bande um, ohne daß ein „Entlanggleiten“ der Maxima an einem Ast der Banden zu beobachten ist. Sieht man wieder die



Abbild. 9. Benzoyl-aceton. --o-- in Wasser (+ 2% Methanol), in 55-proz. H_2SO_4 , —x— in 60-proz. H_2SO_4 , —•— in konz. H_2SO_4

Höhe der langwelligen Bande als Maß für die erreichte Neutralisierung an, so ist sie in etwa 58-proz. Schwefelsäure zur Hälfte erreicht.

Berechnungen der Brutto-Basizität in Analogie zu der beim Acetyl-aceton (s. S. 1523) beschriebenen Weise führen hier sowohl im langwelligen wie auch im kurzwelligen Bereich zu nicht-konstanten Werten mit beträchtlichem „Gang“ (s. Versuchsteil). Wenn man sich jedoch auf die Extinktionen bei 330 $m\mu$ (Maximum in 55-proz. Schwefelsäure) bzw. bei 340 $m\mu$ (in 60-proz. Schwefelsäure) beschränkt, erhält man einen befriedigend übereinstimmenden und plausiblen Wert für die Brutto-Basizität von $p_K^* = -4.2$, aus dem man unter der Voraussetzung, daß der Anteil an Enol-Form auch in den schwefelsäurehaltigen Lösungen etwa 30 % beträgt, für die Enol-Basizität den Wert $p_E^* = -3.7$ errechnet. Diese Werte wurden in die Tafel 1 bzw. 2 aufgenommen.

Wir haben in analoger Weise aus UV-optischen Daten auch die Brutto-Acidität des Benzoyl-acetons und, unter Berücksichtigung der Keto-Enol-Gleichgewichtskonstanten K_T , die Enol-Acidität berechnet. Der Gang der Berechnung findet sich im Versuchsteil; die Ergebnisse wurden bereits den Tafeln 1 und 2 beigelegt.

Beim Dibenzoyl-methan erwies sich eine analoge Berechnung der Basizität und Acidität aus UV-optischen Daten bisher als nicht möglich, weil sich die Verbindung weder in reinem Wasser noch in verd. Schwefelsäure bzw. Natronlauge genügend löst, so daß man keine genauen ϵ_B -Werte finden kann. Auch als wir Stammlösungen von Dibenzoyl-methan in Methanol mit entsprechenden Mengen Wasser verdünnten, fiel es rasch aus, was sich in einer Trübung des Gemisches bemerkbar machte. Wir konnten deshalb auch die Werte von R.A.Morton und Mitarbb.³³, die für eine etwa 2 % Äthanol enthaltende wäßr. Lösung der Substanz die Maxima 357 $m\mu$ ($\epsilon = 11750$) und 254 $m\mu$ ($\epsilon = 12500$) angaben, nicht reproduzieren, so daß wir sie nicht zur Grundlage von Berechnungen verwenden wollen. Diese Daten würden übrigens für eine weitgehende Ketisierung des Dibenzoyl-methans in wäßr. Lösung sprechen, wofür die Brom-Titration keinen Anhalt gibt.

Wir waren deshalb auf Schätzungen der p_K^* -Werte angewiesen, der wir den Abfall der Enol-Oxonium-Bande beim Übergang von konz.-schwefelsaurer zu zunehmend wasserhaltiger Schwefelsäure zugrunde legten. Verdünnt man eine Stammlösung von Dibenzoyl-methan in konz. Schwefelsäure vorsichtig mit soviel einer verdünnteren Schwefelsäure, daß eine $10^{-5} m$ Lösung in etwa 70-proz. Schwefelsäure entsteht, so findet man zwei Maxima bei 383 $m\mu$ ($\epsilon = 32400$) und 297 $m\mu$ ($\epsilon = 6600$). Sie sind einander also etwas näher als in konz. Schwefelsäure, und ihre Extinktionswerte betragen rund 75 % derjenigen der Enol-Oxonium-Banden. In der 70-proz. Schwefelsäure sind also rund 75 % des Dibenzoyl-methans als Enol-Oxonium-Kationen gelöst. Entsprechend fanden wir in ca. 60-proz. Schwefelsäure rund 58 % der gelösten Substanz als Enol-Oxonium-Kationen. Bei weiterer Verdünnung trübte sich das Gemisch. Man kann aber erwarten, daß der Neutralisierungspunkt (50 % Enol-Oxonium-Kationen) ungefähr in 57-proz. Schwefelsäure erreicht würde. Wir haben den entsprechenden p_H -Wert (-4.0) als p_K^* -Wert des Dibenzoyl-

methans in die Tafel 1 aufgenommen. Entsprechend haben wir den Wert für die Acidität des Dibenzoylmethans zu $p_{K_s} = +9.8$ geschätzt³⁶⁾ und in die Tafel 1 aufgenommen.

Bei allem Vorbehalt bezüglich der Genauigkeit der von uns berechneten bzw. geschätzten Werte ergibt sich jedenfalls aus der Tafel 1, daß die *trans*-fixierten β -Diketone durchweg nicht nur stärker sauer, sondern auch stärker basisch sind als die „frei-drehbaren“ und die „*cis*-fixierten“, und daß Phenylgruppen hierauf nur geringen Einfluß zu haben scheinen. Aus der letzten Spalte der Tafel 1 ersieht man überdies, daß die Differenz $p_{K_s} - p_K$ bei den nicht-*trans*-fixierten β -Diketonen rund 13 logarithmische Einheiten beträgt und somit mehr als doppelt so groß ist wie bei den *trans*-fixierten.

Die Stabilität der Enol-Oxonium-Salze

Die von uns in kristalliner Form isolierten Enol-Oxonium-Salze erwiesen sich bei peinlichem Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit als recht stabil; sie ließen sich im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd wochenlang unverändert aufbewahren. An feuchter Luft hydrolysieren sie je nach der Basizität der β -Diketone allmählich (*trans*-fixierte β -Diketone) bis sehr rasch (z.B. Dibenzoylmethan).

Gießt man frisch hergestellte Lösungen der β -Diketone in konz. Schwefelsäure auf Eis, so fallen die freien Diketone bzw. ihre Enolformen fast quantitativ wieder aus; im Falle der relativ basischen *trans*-fixierten β -Diketone muß man zur Vervollständigung der Fällung die Mineralsäure abstumpfen, z.B. mit Natriumacetat.

Die stark verdünnten Lösungen in etwa 98-proz. Schwefelsäure (etwa 10^{-5} Mol/l), die für die UV-optischen Messungen verwendet wurden, zeigten während der Meßdauer keine merkliche Änderung der Spektren; auch bei Wiederholung der Messungen nach 12–24 Stunden waren die Kurven praktisch unverändert. Erst bei längerem Stehenlassen, wobei Zutritt von Luft-Feuchtigkeit nicht völlig ausgeschlossen werden konnte, zeigten sich Änderungen: Das Maximum des Enol-Oxonium-Kations des Dimedons war nach 15 Tagen ungefähr auf die Hälfte seines ϵ -Wertes abgesunken; nach 8 Tagen war das des Acetylacetons um etwa 30%, das des Benzoylacetons um etwa 8% gefallen, während das des Dibenzoylmethans noch fast unverändert war.

Vor allem zeigten die Spektren in wasserhaltigen Schwefelsäuren z.Tl. erhebliche Änderungen, wenn die Lösungen stehengelassen wurden. Die Tafel 3 (s. S. 1534) gibt dafür einige Daten.

Die Änderungen der Spektren sind zweifellos in erster Linie durch eine Säure-Spaltung der β -Diketone verursacht, wobei sich je eine Molekel Mono-Keton und Carbonsäure bildet. Die Spaltstücke des Acetylacetons (Aceton und Essigsäure) absorbieren im Meßbereich, auch in starker Schwefelsäure, nicht nennenswert; ähnliches gilt von den möglichen Spaltstücken des

³⁶⁾ Zu ungefähr dem gleichen Wert kommen nach einer anderen Methode auch L. G. Van Uitert, C. G. Haas, W. C. Fernelius u. B. E. Douglas (J. Amer. chem. Soc. 75, 456 [1953]).

Tafel 3. Änderungen der UV-Absorption von Lösungen einiger β -Diketone in wasserhaltiger Schwefelsäure beim Stehenlassen

in 60-proz. H ₂ SO ₄	Acetyl-aceton	Benzoyl-aceton		Dibenzoyl-methan	
beim λ -Wert	285 m μ	340 m μ	257 m μ	370 m μ	257 m μ
sofort	9400	21000	6500	25200	16500
nach 23 Tagen	fast völlig verschwunden	1000	11000	12100	18100
	2-Acetyl-cyclohexanon-(1) in 40-proz. H ₂ SO ₄		Benzoyl-campher in 75-proz. H ₂ SO ₄		
beim λ -Wert	310 m μ	290 m μ	355 m μ	270 m μ	230 m μ
sofort	5880	4120	19350	3900	2550
nach 20 Min.	5400	4000	} fast unverändert		
„ 150 Min.	5100	3700			
„ 19 Std.	3700	2720			
„ 16 Tagen	fast völlig verschwunden		18600	4300	3450

2-Acetyl-cyclohexanons-(1). — Beim Benzoylaceton beobachtet man gleichzeitig mit dem Absinken der langwelligen Enol-Oxonium-Bande das Anwachsen einer neuen Bande mit dem Maximum bei etwa 257 m μ (s. Tafel 3), die sich der schwachen, kurzwelligen Enol-Oxonium-Bande überlagert. Diese neue Bande findet man auch in einer Lösung von Acetophenon in etwa 60-proz. Schwefelsäure¹²⁾. Das Benzoyl-aceton wird also durch die 60-proz. Schwefelsäure mit der Zeit unter Bildung von Acetophenon und Essigsäure gespalten; letztere zeigt, wie gesagt, in unserem Meßbereich keine Absorption.

Beim Benzoyl-campher, bei dem eine analoge Spaltung unwahrscheinlich ist, tritt beim Stehenlassen der Lösung in 75-proz. Schwefelsäure die relativ größte Extinktions-Zunahme bei etwa 235 m μ auf (s. Tafel 3). Dort liegt das Absorptions-Maximum einer Lösung von Benzoesäure in etwa 75-proz. Schwefelsäure¹²⁾. Der Benzoyl-campher wird also in Benzoesäure und Campher gespalten. — Noch deutlicher beobachteten wir diese Spaltung, als wir eine Lösung von Benzoyl-campher in konz. Schwefelsäure in einem nur mit einem Korkstopfen verschlossenen Reagensglas 60 Tage stehen ließen. Die Lösung zeigte dann eine Bande mit dem Maximum bei 230 m μ ($\epsilon = 5000$).

Beim Dibenzoyl-methan sind als Spaltstücke sowohl Acetophenon wie auch Benzoesäure zu erwarten. Da letztere zu wenig „basisch“ ist, um in 60-proz. Schwefelsäure ein Ketoxonium-Kation zu bilden¹²⁾, fanden wir beim Stehenlassen der Lösung in 60-proz. Schwefelsäure nur eine Extinktions-Erhöhung im Gebiet der Acetophenon-Kation-Bande, d.h. bei 257 m μ (s. Tafel 3).

Es ist möglich, daß die phenylgruppen-haltigen Verbindungen durch starke Schwefelsäure z.Tl. sulfoniert werden; solche Sulfonierungen ließen sich bei gewissen aromatischen Ketonen kryoskopisch nachweisen³⁷⁾. Da die Einführung einer Sulfonsäure-

³⁷⁾ R. J. Gillespie u. J. A. Leisten, J. chem. Soc. [London] 1954, 1.

gruppe jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf das Chromophorsystem hat, kann dies die beobachteten Effekte keinesfalls erklären. Wohl aber kann das dabei entstehende Wasser förderlich für die Säure-Spaltung sein.

Es ist ferner möglich, daß die β -Diketone oder die Spaltprodukte unter der Wirkung der starken Schwefelsäure Kondensations-Reaktionen erleiden. Auch diese würden, wie man leicht einsieht, die beobachteten Effekte nicht erklären. Auf jeden Fall ist es bemerkenswert, daß die Lösungen der β -Diketone in konz. Schwefelsäure außerordentlich beständig sind³⁸⁾. Die „Säure-Spaltung“ verläuft erst dann mit merklicher Geschwindigkeit, wenn relativ große Mengen Wasser zugegen sind; die Enol-Oxoniumsalze sind, als mesomere Gebilde, sehr stabil.

Man kommt so zu der Ansicht, daß die Säure-Spaltung in wasserhaltiger starker Schwefelsäure an der im Gleichgewicht vorhandenen Diketo-Form angreift. Dafür spricht auch, daß die *trans*-fixierten β -Diketone und das Dibenzoyl-methan, die unter den untersuchten Verbindungen die geringste Ketisierungstendenz besitzen, am langsamsten Säure-Spaltung erleiden. Ähnliches ist von der Säure-Spaltung der β -Diketone in alkalischem Medium schon lange bekannt: Auch hier greift die Spaltung nicht am stabilen, mesomeren Enolat-Anion an, sondern an der im Hydrolysen-Gleichgewicht vorhandenen β -Diketo-Form³⁹⁾; deshalb sind die in oxygruppenhaltigen Lösungsmitteln praktisch völlig enolisierten *trans*-fixierten β -Diketone gegen wäßriges Alkali sehr stabil, während die ketisierbaren mehr oder weniger rasche Spaltung erleiden.

Die im optischen Verhalten zutage tretende Parallelität zwischen Enolat-Anionen und Enol-Oxonium-Kationen findet sich also auch bei der Säure-Spaltung wieder.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurden größtenteils in den Jahren 1951/52 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Wir danken auch an dieser Stelle dem Direktor des Instituts, Hrn. Prof. Dr. Klaus Schäfer, herzlich für sein Entgegenkommen und sein förderndes Interesse.

Hrn. Prof. Dr. H. J. Toivonen und Frl. Prof. Dr. S. Eskola (Helsinki) danken wir nochmals besonders für die freundliche Überlassung von Proben von 4.4-Dimethylcyclopentandion-(1.3), von α -[2.5-Diketo-3.3-dimethylcyclopentyl]-isobuttersäure-methylester und von 2-Brom- und 2-Methyl-dimedon.

Beschreibung der Versuche

Angaben über die Herstellung der untersuchten β -Diketone finden sich in einer früheren Arbeit¹⁴⁾.

Die UV-Spektren wurden mittels eines Beckman-DU-Quarz-Spektrophotometers (1 cm Küvettenlänge) aufgenommen; einige Messungen wurden von Frl. cand. chem. E. Kessler (Dibenzoyl-methan in Schwefelsäure) und Hrn. cand. chem. J. Munder (2.4-Dimethylcyclobutandion-(1.3)) mittels eines Unicam-Geräts wiederholt. Die Lösungsmittel waren in üblicher Weise gereinigt.

³⁸⁾ Auch das in wäßr. Lösung sehr unbeständige, oxydationsempfindliche Triose-Reduktan, OCH-C(OH)=CH-OH, bildet in konz. Schwefelsäure ein sehr stabiles Oxoniumsalz; $\lambda_{\max} = 298 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20400$) (Messungen von Hrn. cand. chem. F. Haupter).

³⁹⁾ W. Bradley u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **129**, 2356 [1926]; L. J. Beckham u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1119 [1934]; C. L. Bickel, ebenda **67**, 2204 [1945]; C. R. Hauser, F. W. Swamer u. B. J. Ringler, ebenda **70**, 4023 [1948]; R. G. Pearson u. E. A. Mayerle, ebenda **73**, 926 [1951].

Herstellung von Enol-Oxonium-Salzen: Die (eventuell geschmolzenen) β -Diketone wurden mit der 1.5- bis 3fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure bzw. 70-proz. Perchlorsäure vermischt. Die erhaltenen Lösungen wurden in einem braunen Exsiccator über Natronkalk i. Vak. vom größten Teil der überschüss. Säure befreit, worauf die entstandenen Kristalle auf Ton abgepreßt und nochmals 2–3 Stdn. über frischem Natronkalk im Vak.-Exsiccator aufbewahrt wurden.

Zur Analyse wurde in einem gut verschließbaren Wägegläschen eingewogen, mit Wasser versetzt und mit $n/_{10}$ NaOH gegen Bromphenolblau titriert. Das zurückgebildete β -Diketon (bzw. Enol) wurde aus der neutralisierten Lösung als Kupfer-Chelat ausgefällt oder direkt gewogen; die *trans*-fixierten β -Diketon-Enole konnten auch durch weitere Titration mit $n/_{10}$ NaOH, diesmal gegen Phenolphthalein, bestimmt werden.

Die Schmelzpunkte konnten wegen der raschen Hydrolyse nur ungenau bestimmt werden. Proben der Salze wurden auf ein liegendes Thermometer gebracht, das sich in einem Luftbad befand, das mit einem mit Diphosphorperoxyd beschickten Gefäß verbunden war, worauf das Luftbad von außen bis zum Schmelzen der Probe erwärmt wurde.

Dimedon-perchlorat, Schmp. 90–95°. Analyse: 210.5 mg verbrauchten 8.90 ccm $n/_{10}$ NaOH (gegen Bromphenolblau) und weitere 8.82 ccm (gegen Phenolphthalein). Ber. je 8.84 ccm.

5.5-*spiro*-Cyclohexyl-cyclohexandion-(1.3)-perchlorat: Schmp. etwa 100°. Analyse: 395 mg verbr. 14.45 ccm $n/_{10}$ NaOH (gegen Bromphenolblau) und weitere 14.25 ccm (gegen Phenolphthalein); Ber. je 14.30 ccm.

Benzoyl-aceton-perchlorat: Fast farblose (schwach gelbliche) Kristalle, Schmp. 105–110°. Die Titration mit $n/_{10}$ NaOH (gegen Bromphenolblau) ergab 100.1 % der ber. Menge Perchlorsäure; das ausgefallene Benzoyl-aceton wurde abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet, wobei 97 % zurückgewonnen wurden.

Dibenzoyl-methan-perchlorat: Tiefgelbe Kristalle, Schmp. 115–120°. Die Titration ergab einen Gehalt von 95% der ber. Menge Perchlorsäure.

Dibenzoyl-methan-hydrogensulfat: Tiefgelbe Kristalle, Schmp. etwa 100°. Nach 4stdg. Trocknen der auf Ton abgepreßten Kristalle enthielten sie noch 111 % der ber. Menge Schwefelsäure; nach weiteren 24 Stdn. Stehenlassens über Natronkalk nur 83.6 %.

Berechnung der Basizität, d. h. des Proton-Aktivitäts-Exponenten der Enol-Oxonium-Kationen nach der allgemeinen Formel (6), S. 1521:

$$p\ddot{K} = p_H - \log \frac{\epsilon_{BH^\oplus} - \epsilon_n}{\epsilon_n - \epsilon_B}$$

p_H = Proton-Aktivitäts-Exponent der benützten n-proz. Schwefelsäure

ϵ_{BH^\oplus} = Extinktion in konz. Schwefelsäure

ϵ_n = Extinktion in n-proz. Schwefelsäure

ϵ_B = Extinktion in 0.2n H₂SO₄ (falls nicht anders vermerkt)

Temperatur: 18–22°. Konzentration: 5–10 · 10⁻¹ Mol/l.

Dimedon in 15-proz. Schwefelsäure, $p_H = -0.54$

	250	255	260	275	280	285	290 m μ
ϵ_{BH^\oplus}	2900	5200	8580	19000	18700	15240	9700
ϵ_{15}	9400	11500	13000	11800	9600	6900	4050
ϵ_B	12200	14400	15200	7280	4160	2120	1000
$\log \frac{\epsilon_{BH^\oplus} - \epsilon_{15}}{\epsilon_{15} - \epsilon_B}$	-0.37	-0.34	-0.31	-0.20	-0.22	-0.24	-0.27
$p\ddot{K}$	-0.91	-0.88	-0.85	-0.74	-0.76	-0.78	-0.81

Basizität $p\ddot{K}$ (Mittelwert) = -0.82

2-Methyl-dimedon in 15-proz. Schwefelsäure, $p_H = -0.54$

	250	255	260	265	290 m μ
$\epsilon_{BH^{\oplus}}$	1050	1600	2500	3950	15600
ϵ_{15}	3750	5320	6900	8450	9250
ϵ_B	6100	8350	10300	11600	3760
$\log \frac{\epsilon_{BH^{\oplus}} - \epsilon_{15}}{\epsilon_{15} - \epsilon_B}$	-0.06	-0.09	-0.11	-0.16	-0.06
p_K°	-0.60	-0.63	-0.65	-0.70	-0.60

Basizität p_K° (Mittelwert) = -0.635

2-Brom-dimedon in 47-proz. Schwefelsäure, $p_H = -3.01$

	275	280	285	295	300	305 m μ
$\epsilon_{BH^{\oplus}}$	2 280	3 800	5 940	11 800	14 400	15 500
ϵ_{47}	9 760	10 380	10 220	8 300	6 680	4 900
ϵ_B	12 800	12 500	11 180	6 960	4 700	2 200
$\log \frac{\epsilon_{BH^{\oplus}} - \epsilon_{47}}{\epsilon_{47} - \epsilon_B}$	+0.39	+0.49	+0.65	+0.42	+0.59	+0.59
p_K°	-3.40	-3.41	-3.66	-3.43	-3.70	-3.61

Basizität p_K° (Mittelwert) = -3.64

5.5-spiro-Cyclohexyl-cyclohexandion-(1.3) in 15-proz. ($p_H = -0.54$) und in 27-proz. Schwefelsäure ($p_H = -1.35$)

	250	260	280	290 m μ
$\epsilon_{BH^{\oplus}}$	2800	7000	17000	10200
ϵ_{15}	8500	11800	9400	4700
ϵ_{27}	4600	8600	14100	7700
ϵ_B	11200	14600	4600	1400
$\log \frac{\epsilon_{BH^{\oplus}} - \epsilon_{15}}{\epsilon_{15} - \epsilon_B}$	+0.325	+0.234	+0.200	+0.22
$\log \frac{\epsilon_{BH^{\oplus}} - \epsilon_{27}}{\epsilon_{27} - \epsilon_B}$	-0.56	-0.57	-0.70	-0.40

$p_K^{\circ} = -0.87 \quad -0.79 \quad -0.77 \quad -0.79 \quad -0.74 \quad -0.65 \quad -0.76 \quad -0.96$

Basizität p_K° (Mittelwert) = -0.79

4-Cyclohexyl-cyclohexandion-(1.3) in 22-proz. Schwefelsäure, $p_H = -1.01$

	245	250	255	260	265	275	280 m μ
$\epsilon_{BH^{\oplus}}$	2080	2500	3800	6200	9620	17600	19600
ϵ_{22}	4160	6040	8220	10360	12200	13800	13000
ϵ_B	9580	12980	15600	16400	15200	7400	3920
$\log \frac{\epsilon_{BH^{\oplus}} - \epsilon_{22}}{\epsilon_{22} - \epsilon_B}$	-0.42	-0.16	-0.22	-0.16	-0.07	-0.22	-0.14
p_K°	-0.59	-0.85	-0.79	-0.85	-0.94	-0.78	-0.87

Basizität p_K° (Mittelwert) = -0.83

4.4-Dimethyl-cyclopentandion-(1.3) in 22-proz. Schwefelsäure, $p_H = -1.01$

	235	240	255	260	265 m μ
ϵ_{BH^\oplus}	5360	9640	20540	16800	9600
ϵ_{22}	9650	13800	16200	11400	6100
ϵ_B	14000	17940	11760	5900	2440
$\log \frac{\epsilon_{BH^\oplus} - \epsilon_{22}}{\epsilon_{22} - \epsilon_B}$	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.02

Basizität $p_K^* = -1.0$ α -[2.5-Diketo-3.3-dimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure-methylester in 22-proz. Schwefelsäure, $p_H = -1.01$

	235	240	260	265	270 m μ
ϵ_{BH^\oplus}	1950	3400	18400	18800	15240
ϵ_{22}	6860	10580	12800	8380	4400
ϵ_B	7900	11600	11200	6100	2500
$\log \frac{\epsilon_{BH^\oplus} - \epsilon_{22}}{\epsilon_{22} - \epsilon_B}$	+0.67	+0.85	+0.54	+0.66	+0.75
p_K^*	-1.67	-1.85	-1.54	-1.66	-1.75

Basizität p_K^* (Mittelwert) = -1.7Acetyl-aceton in 55-proz. Schwefelsäure ($p_H = -3.8$) und in 60-proz. Schwefelsäure ($p_H = -4.4$)

	265	270	275	280	285	290	295 m μ
ϵ_{BH^\oplus}	6250	9640	13640	17440	19600	19120	15400
ϵ_{55}	2640	3720	4840	5840	6600	6340	4920
ϵ_{60}	3550	5130	6910	8550	9400	9100	7500
ϵ_B	1750	1870	1900	1750	1560	1250	900
$\log \frac{\epsilon_{BH^\oplus} - \epsilon_{55}}{\epsilon_{55} - \epsilon_B}$	+0.56	+0.51	+0.48	+0.46	+0.41	+0.40	+0.42
						Mittelwert:	+0.46
$\log \frac{\epsilon_{BH^\oplus} - \epsilon_{60}}{\epsilon_{60} - \epsilon_B}$	+0.18	+0.14	+0.13	+0.12	+0.11	+0.11	+0.08
						Mittelwert:	+0.12

 $p_K^* = -4.3$ (aus ϵ_{55} ber.) bzw. -4.5 (aus ϵ_{60} ber.) Brutto-Basizität p_K^* (Mittelwert) = -4.42-Acetyl-cyclohexanon-(1) in 40-proz. ($p_H = -2.3$) und in 47-proz. Schwefelsäure ($p_H = -3.0$)

	300	305	310	315	320 m μ
ϵ_{BH^\oplus}	11200	12200	12200	11000	8600
ϵ_{40}	5400	5580	5580	4630	3450
ϵ_{47}	7820	8540	8440	7500	5760
ϵ_B	3040	2750	2300	1650	1040
$\log \frac{\epsilon_{BH^\oplus} - \epsilon_{40}}{\epsilon_{40} - \epsilon_B}$	+0.39	+0.35	+0.31	+0.33	+0.33
				Mittelwert:	+0.34
$\log \frac{\epsilon_{BH^\oplus} - \epsilon_{47}}{\epsilon_{47} - \epsilon_B}$	-0.15	-0.20	-0.21	-0.22	-0.22
				Mittelwert:	-0.20

 $p_K^* = -2.64$ (aus ϵ_{40} ber.) bzw. -2.8 (aus ϵ_{47} ber.) Brutto-Basizität p_K^* (Mittelwert) = -2.7

Benzoyl-campher in 67-proz. Schwefelsäure ($p_H = -5.0$) und in 72-proz. Schwefelsäure ($p_H = -6.0$)

	240	250	310	320	325	330	335 μ
ϵ_{BH}^{\oplus}	1870	1300	4750	8200	10550	13300	14400
ϵ_{67}	4500	7200	3000	4520	5640	6950	8400
ϵ_{72}	5900	10350	1660	1780	2120	2430	2750
ϵ_B	1870	1300	1030	820	750	630	430
$\log \frac{\epsilon_{BH}^{\oplus} - \epsilon_{67}}{\epsilon_{67} - \epsilon_B}$	+0.07	+0.60	+0.69	+0.78	+0.79	+0.78	+0.77
						Mittelwert:	+0.63
$\log \frac{\epsilon_{BH}^{\oplus} - \epsilon_{72}}{\epsilon_{72} - \epsilon_B}$	-0.27	+0.04	-0.05	-0.02	0.0	0.0	0.0
						Mittelwert:	-0.04

$p_K^* = -5.63$ (aus ϵ_{67} ber.) bzw. -5.96 (aus ϵ_{72} ber.)

Brutto-Basizität p_K^* (Mittelwert) = -5.8

Benzoyl-aceton in 55-proz. Schwefelsäure ($p_H = -3.8$) und in 60-proz. Schwefelsäure ($p_H = -4.4$)

	240	250	310	320	330	340	350 μ
ϵ_{BH}^{\oplus}	750	3250	11200	19100	27500	34700	38000
ϵ_{55}	5900	8000	7480	9520	10520	9720	7200
ϵ_{60}	4600	5300	10020	15100	19600	21100	18000
$\epsilon_B^*)$	8500	10400	5200	4800	3900	2100	1200
$\log \frac{\epsilon_{BH}^{\oplus} - \epsilon_{55}}{\epsilon_{55} - \epsilon_B}$	+0.08	+0.34	+0.23	+0.32	+0.41	+0.52	+0.69
						Mittelwert:	+0.34
$\log \frac{\epsilon_{BH}^{\oplus} - \epsilon_{60}}{\epsilon_{60} - \epsilon_B}$	-0.32	-0.34	-0.60	-0.42	-0.31	-0.14	-0.08
						Mittelwert:	-0.31

Brutto-Basizität $p_K^* = -4.1$

*) in 1% Methanol enthaltendem Wasser

Berechnung der Brutto-Acidität, d. h. des Proton-Aktivitäts-Exponenten p_{K_s} von Keto-Enol-Gleichgewichtsgemischen nach der Formel:

$$p_{K_s} = p_H - \log \frac{\epsilon_{Enol} - \epsilon_n}{\epsilon_n - \epsilon_{Enolat}} \quad (n = p_H\text{-Wert der Lösung})$$

Acetyl-aceton

	285	300 μ
$\epsilon_{Enol}^*)$	1500	400
$\epsilon_{8.5}$	7900	7300
$\epsilon_{9.25}$	13900	13600
$\epsilon_{Enolat}^{**})$	19600	19200
$\log \frac{\epsilon_{Enol} - \epsilon_{8.5}}{\epsilon_{8.5} - Enolat}$	-0.305	-0.237
	Mittelwert:	-0.27
$\log \frac{\epsilon_{Enol} - \epsilon_{9.25}}{\epsilon_{9.25} - Enolat}$	+0.369	+0.374
	Mittelwert:	+0.37

Brutto-Acidität $p_{K_s} = +8.8$

*) in reinem Wasser

***) in 5N NaOH, auf die Zeit null extrapoliert

Benzoyl-aceton

	305	310	315	320	325	330	335	340 m μ
$\epsilon_{\text{Enol}}^{*)}$	5250	5300	5250	4900	4500	3800	3000	2200
$\epsilon_{8.5}$	10400	11750	12900	13300	12800	11700	10000	8000
$\epsilon_{\text{Enolat}}^{**)}$	15000	17400	19200	19900	19500	18000	15700	12800
$\log \frac{\epsilon_{\text{Enol}} - \epsilon_{8.5}}{\epsilon_{8.5} - \epsilon_{\text{Enolat}}}$	+0.05	+0.06	+0.08	+0.105	+0.09	+0.098	+0.089	+0.082
							Mittelwert:	+0.08

Brutto-Acidität $pK_s = +8.4$ *) in 1% Methanol enthaltendem Wasser **) in 5*n*NaOH, auf die Zeit null extrapoliert

242. Reinhold Metze: Über 1.2.4-Triazine. I. Mittel.: Die Synthese 5.6-diaryl-substituierter 1.2.4-Triazine

[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin]

(Eingegangen am 16. Juli 1954)

Bei der Umsetzung der Monohydrzone aromatischer 1.2-Diketone mit Formamid entstehen 5.6-diaryl-substituierte 1.2.4-Triazine. Es handelt sich dabei erstmalig um Derivate des 1.2.4-Triazins ohne funktionelle Gruppen.

Während die Chemie der 1.3.5-Triazine schon sehr gründlich durchforscht ist, sind bisher nur sehr wenige Derivate des 1.2.4-Triazins, und zwar überwiegend Oxo- bzw. Oxyderivate, beschrieben worden; auch der Stammkörper selbst ist noch nicht bekannt.

Es sind im wesentlichen zwei Methoden, die noch bis vor wenigen Jahren allein zur Synthese von 1.2.4-Triazinen herangezogen wurden. Die erste beruht auf der Kondensation von 1.2-Diketonen mit Semicarbazid oder Aminoguanidin und führt zu Derivaten des 3-Oxo-2.3-dihydro-1.2.4-triazins oder den entsprechenden Iminoderivaten¹⁾. (Neuerdings kommt auch das Thiosemicarbazid noch hinzu²⁾.)

Die Reaktion ist jedoch nur auf aromatische 1.2-Diketone anwendbar³⁾. Die zweite Methode besteht in der Cyclisierung von α -Ketosäure-semicarbazonen oder α -Semicarbazino-carbonsäuren⁴⁾. Im ersten Falle erhält man Derivate des 3.5-Dioxo-tetrahydro-1.2.4-triazins und im zweiten Falle entstehen Abkömmlinge des 3.5-Dioxo-hexahydro-1.2.4-triazins.

Zu diesen beiden klassischen Methoden kamen in neuerer Zeit noch zwei weitere hinzu. Nach Manmohan Sen⁵⁾ erhält man Derivate des 6-Oxo-tetrahydro-1.2.4-triazins bei der Einwirkung von Hydrazinen auf *N*-substituierte Acylglycine.

¹⁾ J. Thiele u. O. Stange, Liebigs Ann. Chem. **283**, 6 [1895]; O. Diels u. A. vom Dorp, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3190 [1903]; H. Biltz, ebenda **38**, 1417 [1905]; J. Thiele u. R. Bihan, Liebigs Ann. Chem. **302**, 299 [1898]; J. B. Ekeley u. A. A. O'Kelley, J. Amer. chem. Soc. **50**, 2731 [1928].

²⁾ S. Rossi, Gazz. chim. ital. **83**, 133 [1953].

³⁾ O. Diels, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 347 [1902].

⁴⁾ J. Thiele u. J. R. Bailey, Liebigs Ann. Chem. **303**, 75 [1898]; J. R. Bailey, J. Amer. chem. Soc. **28**, 396 [1902]; J. R. Bailey u. J. Read, ebenda **36**, 1760 [1911]; M. J. Bougault, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **159**, 83 [1914]; **186**, 151 [1928]; Ann. Chimie [9] **5**, 317 [1916]. ⁵⁾ J. Indian chem. Soc. **6**, 1001 [1929].