

WALTER WALISCH und HANS GERT HAHN

## UV-Spektroskopische Untersuchungen der basischen Eigenschaften von Acetylaceton

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
(Eingegangen am 14. Oktober 1960)

Es wird ein Auswerteverfahren für spektroskopische Daten abgeleitet, das es gestattet, auch im Falle tautomerer Verbindungen eindeutige Aussagen über das Protonierungsgleichgewicht zu gewinnen. Die Anwendung dieses Verfahrens auf Acetylaceton in verschiedenen Wasser/Schwefelsäure-Gemischen bestätigt die schon früher von uns ausgesprochene Vermutung, daß die HAMMETT-Funktion  $H_0$  in diesem Falle keine brauchbare Aciditätsfunktion ist. Das Auswerteverfahren ermöglicht gleichzeitig Aussagen über das Tautomeriegleichgewicht; der Enolisierungsgrad von Acetylaceton ändert sich zwischen 1- und 70-proz. Schwefelsäure nur wenig.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß sich der Enol + Enol-Oxoniumgehalt von Acetylaceton im System Wasser/Schwefelsäure verhältnismäßig genau durch Bromtitration bestimmen läßt, wenn geeignete Titrationsbedingungen eingehalten werden. Nach diesen Messungen liegt Acetylaceton in konzentrierter Schwefelsäure vollständig in der Enol-Oxoniumform vor; die von B. EISTERT, E. MERKEL und W. REISS<sup>2)</sup> aus UV-optischen Messungen gezogenen Schlußfolgerungen wurden bestätigt. Andererseits führte unser Versuch, aus den Bromtitrationsergebnissen die Basizitätskonstante der Enolform des Acetylacetons zu berechnen, zur Schlußfolgerung, daß die Aciditätsfunktion  $H_0$  von HAMMETT in diesem Fall kein brauchbares Maß für die Protonenaktivität des Systems Wasser/Schwefelsäure darstellt.

Die Berechnung der Basizitätskonstanten aus Bromtitrationsergebnissen läßt sich nur unter der vereinfachenden Annahme durchführen, daß der Enolisierungsgrad im System Wasser/Schwefelsäure unabhängig vom Schwefelsäuregehalt ist. Da die Lage des Tautomeriegleichgewichtes in Wasser/Schwefelsäure-Gemischen unbekannt ist, erschien uns unsere Beweisführung über die Nichtanwendbarkeit der Aciditätsfunktion  $H_0$  im Falle von Acetylaceton noch lückenhaft; durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeitsmessungen in konz. Schwefelsäure erscheint die Ionenzahl 2 gesichert<sup>1)</sup>, so daß alle von HAMMETT für die Anwendbarkeit seiner Aciditätsfunktion geforderten Kriterien von Acetylaceton erfüllt werden.

Wie wir anlässlich der Berechnung des relativen Enolisierungsgrades bei verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Werten gezeigt haben<sup>3)</sup>, kann man durch Kombination von Extinktionsmessungen bei zwei verschiedenen Wellenlängen getrennte Aussagen über das Verhalten von Tautomerie- und Aciditätsgleichgewicht bei  $p_{\text{H}}$ -Änderung gewinnen. Ein

<sup>1)</sup> W. WALISCH, Chem. Ber. **93**, 1481 [1960].

<sup>2)</sup> Chem. Ber. **87**, 1513 [1954].

<sup>3)</sup> W. WALISCH und H. A. RUPPERSBERG, Chem. Ber. **92**, 2622 [1959].

derartiges Verfahren läßt sich, wie nachfolgende Ableitung beweist, auch auf Wasser/Schwefelsäure-Gemische anwenden, so daß eindeutige Aussagen sowohl über das Tautomeriegleichgewicht als auch über das Basizitätsgleichgewicht möglich sind.

Bedeutet die Symbole in eckigen Klammern die Konzentrationen des Protons H, des durch Anlagerung eines Protons an die Enolform entstehenden Oniumions S, der Enolform EH und der Ketoform KH, so läßt sich unter Verwendung der HAMMETT-schen Aciditätsfunktion  $H_0$  für die Basizitätskonstante der Enolform  $K_s$  folgende Beziehung aufstellen<sup>1)</sup>:

$$pK_s = -\log K_s = H_0 - \log \frac{[EH]}{[S]} = H_0 - \log \gamma \quad (1)$$

Unter der Annahme der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes gilt, wenn  $\epsilon_W$  und  $\epsilon_S$  die unter sonst gleichen Bedingungen (gleiche Konzentration  $C$  usw.) gemessenen Extinktionen in schwach angesäuerter wäßriger Lösung bzw. in konz. Schwefelsäure bedeuten, für die Extinktionen  $\epsilon$  und  $\epsilon'$  bei zwei beliebigen Wellenlängen  $\lambda$  und  $\lambda'$  und für jede vorgegebene Schwefelsäurekonzentration:

$$\epsilon = \epsilon_W[EH]/\alpha_W C + \epsilon_S[S]/C \quad (2)$$

$$\epsilon' = \epsilon'_W[EH]/\alpha_W C + \epsilon'_S[S]/C \quad (3)$$

Der in den Gleichungen (2) und (3) enthaltene Enolisierungsgrad in der angesäuerten wäßrigen Lösung,  $\alpha_W = [EH]/C$ , ist mit dem durch Bromtitration bestimmten Enolgehalt identisch. Durch Kombination der Gleichungen (2) und (3) erhält man:

$$\frac{[EH]}{C} = \alpha_W \frac{\epsilon' \epsilon_S - \epsilon \epsilon'_S}{\epsilon_S \epsilon'_W - \epsilon'_S \epsilon_W} \quad (4)$$

$$\frac{[S]}{C} = \frac{\epsilon \epsilon'_W - \epsilon' \epsilon_W}{\epsilon_S \epsilon'_W - \epsilon'_S \epsilon_W} \quad (5)$$

$$\gamma = \frac{[EH]}{[S]} = \alpha_W \cdot \frac{\epsilon' \epsilon_S - \epsilon \epsilon'_S}{\epsilon \epsilon'_W - \epsilon' \epsilon_W} \quad (6)$$

Aus (4) und (5) läßt sich ebenfalls die von uns in l. c.<sup>1)</sup> durch Bromtitration bestimmte Größe  $z$ , die für die wäßrige Lösung mit  $\alpha_W$  identisch ist, berechnen.

$$z = \frac{[EH] + [S]}{C} = \frac{\epsilon(\epsilon'_W - \alpha_W \epsilon'_S) + \epsilon'(\alpha_W \epsilon_S - \epsilon_W)}{\epsilon_S \epsilon'_W - \epsilon'_S \epsilon_W} \quad (7)$$

Kombiniert man die beiden Definitionsgleichungen für  $\gamma$  und  $z$  miteinander, so erhält man eine einfache Beziehung, die es erlaubt, den Enolisierungsgrad  $\alpha$  aus den durch Messung bestimmten Größen  $\gamma$  und  $z$  zu berechnen.

$$\alpha = \frac{[EH]}{[EH] + [KH]} = \frac{[EH]}{C - [S]} = \frac{\gamma \cdot z}{1 - z + \gamma} \quad (8)$$

Bei Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes — dieser Vorbehalt ist in jedem Fall bei der optischen Bestimmung einer Basizitätskonstanten zu machen — läßt sich also die Basizitätskonstante  $pK_s$  der Enolform aus UV-spektroskopischen Daten berechnen.

$$pK_s = H_0 - \log \gamma = H_0 - \log \alpha_w \cdot \frac{\epsilon' \epsilon_s - \epsilon \epsilon'_s}{\epsilon \epsilon'_w - \epsilon' \epsilon'_w} \quad (9)$$

Da das in der Literatur<sup>2)</sup> angegebene Zahlenmaterial für die vorgesehene Auswertung nicht ausreichte, haben wir das Absorptionsspektrum von Acetylaceton in verschiedenen Wasser/Schwefelsäure-Gemischen noch einmal aufgenommen. Die gefundenen Extinktionswerte sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Auswertung nach den Gleichungen (6) und (7) sind aus Tab. 3 ersichtlich. Die Mittelwerte der dort für gleichen Schwefelsäuregehalt und verschiedene Wellenlängenpaare errechneten Werte von  $\gamma$  und  $z$  sind in Tab. 1 aufgenommen.

Die in Tab. 1 angegebenen Werte der Basizitätskonstanten  $pK_s$  der Enolform und des Enolisierungsgrades  $\alpha$  wurden mit Hilfe dieser Mittelwerte errechnet. Zum Vergleich wurden der durch Bromtitration für den gleichen Schwefelsäuregehalt gefundene Enol + Enol-Oxoniumgehalt  $z$  (Br) sowie die aus den Bromtitrationenwerten unter der Annahme  $\alpha = \text{const.} = \alpha_w$  errechnete Basizitätskonstante  $pK_s$  (Br) ebenfalls in Tab. 1 aufgenommen.

Tab. 1. Zusammenstellung aller Resultate

| % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | -H <sub>0</sub> | $\gamma$ | log $\gamma$ | -pK <sub>s</sub> | -pK <sub>s</sub> (Br) | z     | z (Br) | $\alpha$ |
|----------------------------------|-----------------|----------|--------------|------------------|-----------------------|-------|--------|----------|
| 20                               | 0.89            | 24       | 1.38         | 2.27             | 2.36                  | 0.125 | 0.13   | 0.121    |
| 30                               | 1.54            | 10.3     | 1.013        | 2.55             | 2.66                  | 0.126 | 0.13   | 0.116    |
| 35                               | 1.90            | 6.1      | 0.785        | 2.69             | 2.81                  | 0.132 | 0.14   | 0.116    |
| 40                               | 2.28            | 4.1      | 0.613        | 2.89             | 2.96                  | 0.148 | 0.15   | 0.122    |
| 47.7                             | 2.98            | 1.39     | 0.143        | 3.12             | 3.12                  | 0.18  | 0.20   | 0.113    |
| 55                               | 3.79            | 0.55     | -0.26        | 3.53             | 3.40                  | 0.32  | 0.34   | 0.143    |
| 60                               | 4.32            | 0.28     | -0.55        | 3.77             | 3.60                  | 0.41  | 0.47   | 0.132    |
| 70                               | 5.54            | 0.03     | -1.52        | 4.02             | 3.86                  | 0.86  | 0.85   | 0.152    |

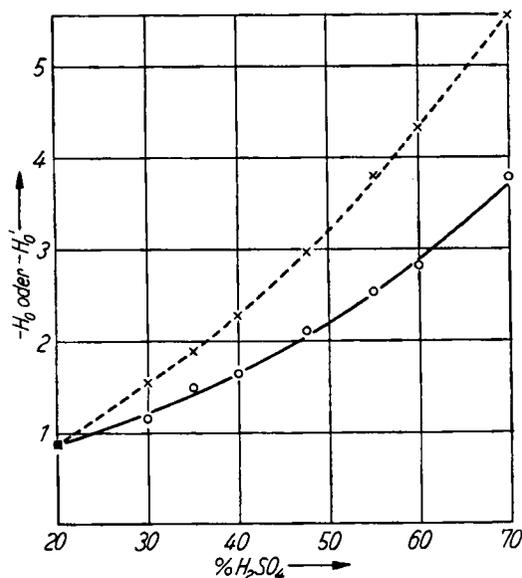
Wie aus Tab. 1 eindeutig hervorgeht, ist auch die optisch bestimmte Größe  $pK_s$  keine Konstante. Diese Größe zeigt ebenso einen starken Gang wie  $pK_s$  (Br). Daß bei allen Schwefelsäuregehalten in guter Annäherung  $pK_s = pK_s$  (Br) ist, ist nicht verwunderlich, wenn man betrachtet, daß der Enolisierungsgrad  $\alpha$  (siehe letzte Spalte in Tab. 1) sich nur unwesentlich mit dem Schwefelsäuregehalt des Lösungsmittels ändert. Diese Abhängigkeit des Enolisierungsgrades vom Schwefelsäuregehalt ist wider Erwarten klein, wenn man vergleichsweise die früher<sup>1)</sup> für das System Wasser/Äthanol gefundenen Werte betrachtet (0% Äthanol  $\alpha = 0.152$ ; 75% Äthanol  $\alpha = 0.65$ ). Die gute Übereinstimmung der optisch (bei einer Acetylacetonkonzentration von ca.  $10^{-4}$  Mol/l) und durch Bromtitration (bei einer Acetylacetonkonzentration von ca.  $10^{-1}$  Mol/l) bestimmten  $z$ -Werte muß als Beweis dafür gewertet werden, daß sowohl bei den optischen Messungen als auch bei der Bromtitration alle gemachten Voraussetzungen zutreffen. Damit ist die Richtigkeit der Vermutung<sup>1)</sup>, daß die Aciditätsfunktion  $H_0$  von HAMMETT im Falle der Base Acetylaceton kein brauch-

bares Maß für die Protonenaktivität von Wasser/Schwefelsäure-Gemischen darstellt, eindeutig belegt.

Daß es sich bei der nachgewiesenen Nichtanwendbarkeit von Gleichung (1) im Falle von Acetylaceton nicht um eine praktisch unwesentliche Abweichung, sondern um eine prinzipielle Verschiedenheit handelt, geht aus den folgenden Überlegungen hervor: Setzt man voraus, daß eine Aciditätsfunktion  $H'_0$  existiert, mit deren Hilfe sich eine konstante Größe  $pK'_s$  errechnen läßt, so geht Gleichung (1) über in:

$$pK'_s = H'_0 - \log \gamma \quad (10)$$

Die so definierte Funktion  $H'_0$  muß natürlich, ebenso wie  $H_0$ , bei kleinen Schwefelsäurekonzentrationen mit dem  $p_H$ -Wert und demnach auch mit  $H_0$  identisch werden. Aus der Tatsache, daß in 20-proz. Schwefelsäure der  $p_H$ -Wert mit  $H_0$  in *sehr grober* Annäherung übereinstimmt, leiten wir die Folgerung ab, daß in 20-proz. Schwefelsäure  $H'_0$  ungefähr gleich  $H_0$  ist. Unter diesen Voraussetzungen haben wir den Verlauf der Funktion  $H'_0$  zwischen 20 und 70% Schwefelsäuregehalt nach Gleichung (10) berechnet und das Ergebnis in der nachstehenden Abbildung graphisch dargestellt. Zum Vergleich wurde die Funktion  $H_0$  ebenfalls in die Abbildung übernommen.



--- x --- HAMMETT-Funktion  $H_0$ ; — o — für Acetylaceton brauchbare Aciditätsfunktion  $H'_0$

HAMMETT hat bekanntlich die von ihm aufgestellte Aciditätsfunktion  $H_0$  ausschließlich auf kolorimetrischen Messungen an *aromatischen* Carbonylverbindungen begründet. Anscheinend machen sich bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen zunehmend Wechselwirkungen der Säure mit den  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Ringe bemerkbar, die die Protonenaffinität des Ketons erhöhen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß den Enolformen rein *aliphatischer*  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, die symmetrisch-mesomere Enol-Oxoniumkationen bilden, eine andere Aciditätsfunktion  $H'_0$  zuzuordnen ist.

Abschließend möchten wir betonen, daß die Existenz einer in größerem Umfange verwendbaren Aciditätsfunktion  $H'_0$  durch unsere Messungen an *einem* Beispiel nicht nachgewiesen werden konnte und sollte. Die für die 20-proz. Schwefelsäure getroffene Festsetzung  $p_H = H_0 = H'_0$  stellt doch eine ziemlich willkürliche Annahme dar. Um zu prüfen, ob der Funktion  $H'_0$  eine allgemeinere Bedeutung zukommt, sind u. E. noch eine Reihe von Untersuchungen an dem Acetylaceton ähnlichen Verbindungen erforderlich. B. EISTERT und Mitarbb.<sup>2)</sup> beschrieben eine Reihe von Verbindungen, für welche die nach dem klassischen Auswertungsverfahren ermittelten Basizitätskonstanten einen Gang aufweisen; unter ihnen dürften sich geeignete Studienobjekte finden.

Herrn Prof. Dr. B. EISTERT und seinen Mitarbeitern sei an dieser Stelle für wertvolle Diskussionsbeiträge gedankt. Wir erlauben uns ferner, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung dieser Arbeit unseren Dank auszusprechen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Meßapparatur:* Beckman DK 1. Wegen der Temperaturabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes und der bei diesem Modell beobachteten schlechten Temperaturkonstanz im Küvettenraum wurde letzterer mittels eines Luftthermostaten auf 20° gehalten. Die durch das sehr störende „Nachhinken“ der Meßapparatur an steilen Absorptionsflanken bedingten Meßfehler wurden rechnerisch eliminiert.

*Kontrolluntersuchungen:* Die Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes wurde durch Messung der Extinktion bei verschiedenen Konzentrationen innerhalb der Fehlergrenzen der Extinktionsmessungen experimentell bestätigt.

*Meßergebnisse:* Um eine große Meßgenauigkeit zu erzielen, wurde die Acetylacetonkonzentration für die einzelnen Spektren so gewählt, daß der Meßbereich der Apparatur in jedem Fall möglichst ganz ausgenutzt werden konnte. Die auf eine Konzentration normierten Extinktionswerte, die zur Auswertung herangezogen wurden, sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Relative Extinktionswerte von Acetylaceton bei verschiedenen Wellenlängen und Schwefelsäuregehalten, bezogen auf  $C = 10^{-3}$  Mol/l

| % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Wellenlängen in m $\mu$ |       |       |       |       |       |
|----------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                  | 250                     | 260   | 270   | 280   | 290   | 300   |
| 1                                | 0.667                   | 1.235 | 1.735 | 1.670 | 1.085 | 0.342 |
| 20                               | 0.519                   | 0.991 | 1.432 | 1.436 | 0.974 | 0.305 |
| 30                               | 0.503                   | 0.984 | 1.424 | 1.486 | 1.040 | 0.358 |
| 40                               | 0.559                   | 1.071 | 1.638 | 1.840 | 1.450 | 0.549 |
| 47.7                             | 0.534                   | 1.153 | 1.983 | 2.575 | 2.302 | 0.988 |
| 55                               | 0.680                   | 1.732 | 3.231 | 4.890 | 4.920 | 2.262 |
| 60                               | 0.720                   | 1.889 | 4.095 | 6.720 | 7.070 | 3.250 |
| 70                               | 0.856                   | 3.035 | 8.121 | 15.50 | 17.25 | 8.680 |
| 93                               | 0.899                   | 4.025 | 9.280 | 19.15 | 20.22 | 9.280 |

*Auswertung:* Wie aus den Gleichungen (6) und (7) ersichtlich ist, sind die sechs Extinktionswerte, die jeweils zur Berechnung der gesuchten Größen  $z$  und  $\gamma$  herangezogen werden, in einer hinsichtlich der Fehlerfortpflanzung sehr ungünstigen Weise miteinander gekoppelt. Das hieraus resultierende Fehlerintervall wurde dadurch eingeeengt, daß  $z$  und  $\gamma$  mit acht ver-

schiedenen Wellenlängenpaaren berechnet und die Mittelwerte gebildet wurden. (Tatsächlich wurden auch noch andere Paarungen ausgewertet; doch ergab eine Größtfehlerberechnung für diese Paarungen eine wesentlich größere Unsicherheit, so daß die erhaltenen Werte zur Mittelwertbildung nicht herangezogen wurden.) Ferner erwarteten wir von einer Auswertung bei verschiedenen Wellenlängen einen Hinweis auf eine möglicherweise vorhandene Abhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten der Enol- und Enol-Oxoniumform von der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Eine solche Abhängigkeit hätte mit großer Wahrscheinlichkeit einen Gang in den jeweils für einen Schwefelsäuregehalt berechneten  $\gamma$ - und  $z$ -Werten zur Folge haben müssen. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, besteht ein derartiger Gang nicht, und alle kontrollierbaren Voraussetzungen sind damit experimentell bestätigt.

Tab. 3.  $\gamma = [\text{Enol}]/[\text{Enol-Oxonium}]$  und  $z = ([\text{Enol}] + [\text{Enol-Oxonium}])/C$  in Abhängigkeit vom Schwefelsäuregehalt; errechnet nach den Gleichungen (6) und (7) mit  $\alpha_0 = 0.152$

| % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | $\lambda$<br>$\lambda'$ | 250   | 260   | 270   | 250   | 260   | 270   | 250   | 260 $\mu$ |
|----------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
|                                  |                         | 300   | 300   | 300   | 290   | 290   | 290   | 280   | 280 $\mu$ |
| 20                               | $\gamma$                | 27    | 32    | 40    | 19    | 19    | 22    | 14    | 17        |
|                                  | $z$                     | 0.122 | 0.123 | 0.126 | 0.125 | 0.125 | 0.126 | 0.125 | 0.125     |
| 30                               | $\gamma$                | 9.9   | 11.1  | 11.2  | 9.5   | 11.0  | 11.2  | 8.3   | 10.2      |
|                                  | $z$                     | 0.124 | 0.126 | 0.127 | 0.124 | 0.126 | 0.126 | 0.125 | 0.127     |
| 35                               | $\gamma$                | 5.9   | 6.4   | 6.6   | 5.6   | 6.3   | 6.4   | 5.3   | 6.5       |
|                                  | $z$                     | 0.129 | 0.133 | 0.134 | 0.130 | 0.133 | 0.134 | 0.131 | 0.133     |
| 40                               | $\gamma$                | 4.1   | 3.8   | 3.9   | 4.2   | 3.8   | 4.0   | 4.7   | 4.1       |
|                                  | $z$                     | 0.151 | 0.147 | 0.149 | 0.150 | 0.147 | 0.149 | 0.148 | 0.146     |
| 47.7                             | $\gamma$                | 1.33  | 1.24  | 1.35  | 1.43  | 1.34  | 1.54  | 1.52  | 1.42      |
|                                  | $z$                     | 0.188 | 0.183 | 0.189 | 0.184 | 0.181 | 0.187 | 0.181 | 0.179     |
| 55                               | $\gamma$                | 0.51  | 0.48  | 0.48  | 0.55  | 0.55  | 0.59  | 0.58  | 0.65      |
|                                  | $z$                     | 0.33  | 0.32  | 0.32  | 0.32  | 0.32  | 0.32  | 0.31  | 0.31      |
| 60                               | $\gamma$                | 0.30  | 0.20  | 0.28  | 0.31  | 0.22  | 0.33  | 0.37  | 0.27      |
|                                  | $z$                     | 0.43  | 0.40  | 0.42  | 0.42  | 0.40  | 0.42  | 0.40  | 0.41      |
| 70                               | $\gamma$                | 0.00  | 0.10  | -0.06 | 0.03  | 0.06  | 0.03  | 0.04  | 0.05      |
|                                  | $z$                     | 0.96  | 0.86  | 0.89  | 0.87  | 0.81  | 0.87  | 0.82  | 0.79      |