

## 85. Über den Zustand enolisierbarer Ketone in übersauren Lösungsmitteln

von G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer.

(11. II. 47.)

Die bromometrische Enolbestimmungsmethode mit der Strömungsapparatur<sup>1)</sup> ermöglicht es, das Keto-Enol-Gleichgewicht in starker Säure als Lösungsmittel zu messen. Wir haben derartige Bestimmungen mit Acetylaceton in starker Schwefelsäure ausgeführt. Die Arbeitsweise war dabei genau die früher beschriebene. Die stark saure Lösung fließt aus dem Gefäss A (siehe Fig. 1, S. 656) in die Mischkammer M, wo sie stark verdünnt wird und gleichzeitig mit dem Brom aus dem Gefäss B zusammentrifft. Das Gemisch strömt dann an der Indikatorelektrode P vorbei, welche den Äquivalenzpunkt anzeigt.

Gegenüber den Messungen mit verdünnt-wässrigen Lösungen des enolisierbaren Ketons treten folgende zwei Schwierigkeiten auf:

1. Die Viskosität der Lösungen in starker Schwefelsäure ist wesentlich grösser als diejenige verdünnter Lösungen. Dadurch wird die Ausflussgeschwindigkeit durch die Kapillare in die Mischkammer um so mehr herabgesetzt, je höher die Säurekonzentration ist. Damit erhält man auch immer grösser werdende Verdünnungsgrade  $V_A$ , welches die Genauigkeit ungünstig beeinflusst. Aus diesem Grunde werden unsere Messwerte um so ungenauer, je höher die Schwefelsäurekonzentration ist, was aus der Tabelle 1 und der Fig. 2 deutlich hervorgeht.

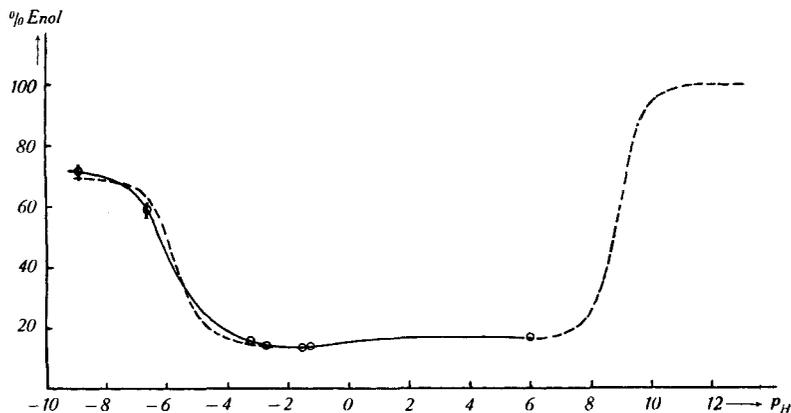


Fig. 2.

2. Die Lösung A hat neben dem enolisierbaren Keton noch einen Indikator zu enthalten, aus dessen Konzentration in der Endlösung (Gefäss D) die Verdünnung  $V_A$  erhalten werden kann. Als Indikator diente bisher stets Chlorion. { KCl } ist auch für die Versuche

<sup>1)</sup> Siehe vorhergehende Abhandlung.

in Schwefelsäure ein geeigneter Indikator, solange die Säurekonzentration nicht zu gross ist. In sehr starker Schwefelsäure wird Cl<sup>-</sup> aber in HCl verwandelt, welches durch seine Flüchtigkeit Schwierigkeiten verursacht. Für den Versuch in 95,6-proz. Schwefelsäure haben wir deshalb als Indikator das Salz  $\{K_3[Co(CN)_6]\}$  an Stelle von  $\{KCl\}$  verwendet. Das Hexacyanokobalt(III)-ion hält sich in dieser starken Säure während vieler Stunden nahezu unverändert. Erst im Laufe von Wochen tritt völlige Zersetzung ein.

Die nachfolgende Tabelle 1 enthält die Messwerte. Die Konzentration des Acetylacetons im übersauren Lösungsmittel betrug dabei zwischen 0,01 und 0,03 Mole/Liter. Für die Konzentration  $[Br_2]_F$  des elementaren Broms beim Äquivalenzpunkt wurden Werte zwischen 0,001 und 0,003 Mole/Liter gefunden. Die Verdünnung  $V_F$  der Bromid-Bromat-Lösung betrug zwischen 9 und 15, während die Verdünnung  $V_A$  von 16 (Wasser als Lösungsmittel) auf 122 (konz.  $H_2SO_4$ ) anstieg. In der Tabelle 1 steht für %-Enol ein Mittelwert aus drei Einzelmessungen, während die letzte Kolonne über die Grenzen Aufschluss gibt, innerhalb welcher sich diese Einzelwerte bewegten.

Tabelle 1.

(20°).

Dichte	Lösungsmittel		p <sub>H</sub>	%Enol	Streuung
	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
	Wasser		+ 6	16,4	16,3—16,5
1,193	26,4		- 1,34	13,8	13,7—13,8
1,208	28,4		- 1,51	13,4	13,3—13,4
1,350	45,0		- 2,72	14,6	14,5—14,6
1,395	49,5		- 3,17	16,8	16,7—16,9
1,565	66,5		- 5,36	32,6	32,2—32,9
1,705	77,5		- 6,60	58,9	54,9—61,2
1,84	95,6		- 8,92	71,7	69,5—74,2

Der erste Wert der Tabelle für Wasser als Lösungsmittel, das zur Konstanthaltung des p<sub>H</sub>-Wertes mit etwas Essigsäure und Acetat beschickt worden war, ist um 0,9 % höher als der Wert der zusammen mit *E. Felder* angegeben wurde. Die Differenz ist die Auswirkung der Entdeckung der Fehlerquelle, die sich unter 2 in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben findet. Wir haben uns somit den in der Literatur angegebenen Werten für den Enolgehalt des Acetylacetons in Wasser — der beste Wert beträgt 19,2 %<sup>1)</sup> — wieder etwas genähert.

Wenn man die wässrige Lösung des Acetylacetons ansäuert, so nimmt der Enolgehalt zunächst langsam ab, ein Effekt, den schon *Nachod* beobachtet hat<sup>1)</sup>. Dieses Absinken ist wohl auf eine verschiedene Beeinflussung der Aktivitätskoeffizienten von Keto- und Enolform durch den Elektrolyten zurückzuführen, und ist der

<sup>1)</sup> *F. C. Nachod*, Z. physikal. Ch. [A] **182**, 193 (1938).



=  $1,19 \times 10^{-9}$  bei 25<sup>o</sup>) berechnet, welche zu folgendem Ausdruck führen:

$$\frac{\% \text{Enol}}{\% \text{Keto}} = \frac{E + E'}{K} = \frac{K_{ac}}{H} + K_T \left( 1 + \frac{K_{ac}}{H} \right) \quad (I)$$

K, E, E' und H bedeuten dabei die Aktivitäten von Keton, Enol, Enolat und Wasserstoffion. Über den Verlauf des Enolgehaltes im  $p_H$ -Gebiet um 9, über den man ja nicht im Zweifel sein kann (Gleichung I), liegen nun auch experimentelle Messungen vor<sup>1)</sup>.

Der Anstieg des Enolgehaltes im übersauren Gebiet gehorcht keiner so einfachen Gesetzmässigkeit. Er wird einmal dadurch kompliziert, dass sich ja im Gebiet negativer  $p_H$ -Werte nicht nur die Acidität, sondern auch das Lösungsmittel ändert, was eine Veränderung der Aktivitätskoeffizienten für alle an den Gleichgewichten teilnehmenden Partikel zur Folge hat. Über den dadurch bewirkten Rückgang des Enolgehaltes bis in die Gegend von  $p_H = -2$  ist schon gesprochen worden. Auch bei den stärker aciden Lösungen werden derartige Effekte nicht ausbleiben. Sie können aber den allgemeinen Verlauf der Kurve nicht verwischen. Man erkennt deutlich, dass der Enolgehalt bei immer negativer werdenden  $p_H$ -Werten nicht gegen 100% strebt, sondern vielleicht gegen 70 oder 80. Das beweist, dass nicht nur die Enolform als Base fungiert, sondern auch die Ketoform ein Salz bildet, wobei  $K'$  entsteht. Die in Fig. 2 in diesen  $p_H$ -Gebieten eingezeichnete gestrichelte Kurve ist unter einer derartigen Annahme berechnet worden, wobei die Gleichung II benutzt wurde:

$$\frac{\% \text{Enol}}{\% \text{Keto}} = \frac{E + E'}{K + K'} = \frac{A \cdot B \cdot K_T + B \cdot K_T \cdot H}{A \cdot B + A \cdot H} \quad (II)$$

A und B stehen dabei für die Gleichgewichtskonstanten der beiden Aciditätsgleichgewichte  $E + H \rightleftharpoons E'$  (Konstante A) und  $K + H \rightleftharpoons K'$  (Konstante B). H bedeutet wieder  $10^{-p_H}$  und kann mit Protonenaktivität bezeichnet werden. Gleichung II ist lediglich eine Kombination der drei Massenwirkungsausdrücke mit den Gleichgewichtskonstanten A, B und  $K_T$ . Es wurden diejenigen Werte für A und B gesucht, welche den experimentellen Werten am besten genügten und damit die gestrichelte Kurve der Fig. 2 konstruiert. Diese entspricht den Werten  $A = 1,09 \times 10^5$  und  $B = 1,36 \times 10^6$ . Die Enolform des Acetylacetons und seine Diketonform werden also bei  $p_H$ -Werten von  $-5,04$  bzw.  $-6,13$  in Salze verwandelt. Man kann diese Zahlen die  $p_K$ -Werte dieser Stoffe nennen:

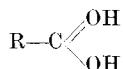
**Enolform:**  $p_K^* = -5,0$

**Ketoform:**  $p_K^* = -6,1$

Dass Ketone in der Tat in der Gegend von  $p_H = -6$  Salze bilden, ist auch von *Hammett* und seinen Schülern gezeigt worden, welche z. B.

<sup>1)</sup> *Eidinoff*, Am. Soc. **67**, 2072, 2073 (1945).

für Acetophenon den  $p_K^*$ -Wert  $-6,03$  angeben<sup>1)</sup>). Hingegen ist die Enolform eines  $\beta$ -Diketons wesentlich basischer als eine Carboxylsäure, da Carbonsäuren erst bei  $p_H$ -Werten zwischen  $-7$  und  $-8$  ein Proton aufnehmen<sup>1)</sup>). Dieser wesentliche Unterschied zwischen dem sonst so verwandten Elektronensystem der beiden Gruppen<sup>2)</sup> ist wohl darauf zurückzuführen, dass an der Mesomerie von E<sup>-</sup> Carbeniumstrukturen schon wesentlich beteiligt sind. Bei der Enolform des Acetylacetons sind es zwei C-Atome, welche die positive Ladung aufnehmen können. Bei der mit Säure ein Salz bildenden Carboxylgruppe



muss ein einziges C-Atom die ganze positive Ladung tragen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 86. Über das Keto-Enol-Gleichgewicht bei cyclischen $\alpha$ -Diketonen

von G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer.

(11. II. 47.)

Es ist schon lange bekannt, dass ausser den  $\beta$ -Diketonen auch eine Anzahl cyclischer  $\alpha$ -Diketone messbare Mengen Enol enthalten können<sup>3)</sup>. Wir haben versucht, das Gleichgewicht der Tautomeren für einige dieser Fälle zu messen. Als Lösungsmittel fand wieder Wasser Verwendung, und wir benutzten unsere bromometrische Methode mit der Strömungsapparatur<sup>4)</sup>. Es hat sich dann allerdings herausgestellt, dass es nicht notwendig gewesen wäre, dieses etwas komplizierte Messverfahren anzuwenden, da sich das Keto-Enol-Gleichgewicht bei den  $\alpha$ -Diketonen sehr langsam einstellt, so dass man die gewöhnliche Bromtitration nach *K. H. Meyer* verwenden könnte. Immerhin hat die Anwendung der Strömungsapparatur gezeigt, dass der von uns durch Bromierung gemessene und als Enolform bezeichnete Stoff mit sehr grosser Geschwindigkeit mit dem Halogen reagiert, wie es erfahrungsgemäss nur bei echten Enolen der Fall ist.

### 1. Cyclohexadion-1, 2.

Wird reines, krystallisiertes Cyclohexadion (Smp.  $38^0$ )<sup>5)</sup> in Wasser gelöst, so findet man bei der frisch bereiteten Lösung einen Enol-

<sup>1)</sup> *Flexser, Hammett, Dingwall*, Am. Soc. **57**, 2103 (1935); *Flexser und Hammett*, Am. Soc. **60**, 885 (1938); *Hammett und Zucker*, Am. Soc. **61**, 2785 (1939).

<sup>2)</sup> *G. Schwarzenbach und K. Lutz*, Helv. **23**, 1162 (1940).

<sup>3)</sup> S. z. B. *W. Hüchel*, „Theoretische Grundlagen der Org. Chemie“, I, S. 215 (1940), 3. Auflage.

<sup>4)</sup> *G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer*, Helv. **30**, 656 (1947).

<sup>5)</sup> Die Herstellung erfolgte nach *Riley*, Soc. **1932**, 1878.