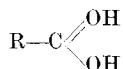


für Acetophenon den p_K^* -Wert $-6,03$ angeben¹⁾). Hingegen ist die Enolform eines β -Diketons wesentlich basischer als eine Carboxylsäure, da Carbonsäuren erst bei p_H -Werten zwischen -7 und -8 ein Proton aufnehmen¹⁾). Dieser wesentliche Unterschied zwischen dem sonst so verwandten Elektronensystem der beiden Gruppen²⁾ ist wohl darauf zurückzuführen, dass an der Mesomerie von E⁻ 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 α -Diketonen

von G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer.

(11. II. 47.)

Es ist schon lange bekannt, dass ausser den β -Diketonen auch eine Anzahl cyclischer α -Diketone messbare Mengen Enol enthalten können³⁾. 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 Strömungsapparatur⁴⁾. 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 α -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)⁵⁾ in Wasser gelöst, so findet man bei der frisch bereiteten Lösung einen Enol-

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

²⁾ *G. Schwarzenbach und K. Lutz*, Helv. **23**, 1162 (1940).

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

⁴⁾ *G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer*, Helv. **30**, 656 (1947).

⁵⁾ Die Herstellung erfolgte nach *Riley*, Soc. **1932**, 1878.

gehalt von etwa 100%. Beim Stehen der Lösung nimmt der Enolgehalt langsam ab, wie es die folgende Messreihe zeigt:

Tabelle I.

| Abnahme des Enolgehaltes in reinem Wasser Konzentration des Diketons = $8,2 \times 10^{-3}$. Temp. ca. 20° | | | | | | |
|--|------|--------|------|-------|-------|--------|
| Zeit nach Bereiten der Lösung . | 24 h | 28,1 h | 48 h | 190 h | 360 h | 1080 h |
| % Enol | 93,7 | 92,1 | 86,2 | 75,6 | 61,5 | 34,7 |

Dieser Rückgang des Enolgehaltes kann entweder einen langsamen Übergang in das Diketon oder einen irreversiblen Zerfall bedeuten. Wir fanden nun weiter zunächst, dass die Abnahme des Enolgehaltes in saurer Lösung schneller erfolgt:

Tabelle II.

| Abnahme des Enolgehaltes in verd. Schwefelsäure von der Konzentration 0,067-n. Diketon = 7,0. Temp. ca. 20° | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|-------|
| Zeit nach Bereiten der Lösung. | 2½ h | 24 h | 25 h | 49 h | 50 h | 216 h |
| % Enol | 98,7 | 94,5 | 91,4 | 88,4 | 86,8 | 64,15 |

Die Zahlen der Tabellen I und II sind in der Fig. 3 (Kurven I und II) dargestellt. Man erkennt aus den Kurven deutlich, dass die Säure katalysierend auf die Reaktion gewirkt hat. Schon diese Tatsache deutet darauf hin, dass es sich kaum um eine Zerfallsreaktion handeln wird. Als solche kommt ja vor allem ein Übergang des Cyclohexadions in 1-Oxy-cyclopentan-1-carbonsäure in Frage, eine der Benzilsäureumlagerung analoge Reaktion, die in saurer Lösung langsamer erfolgen sollte¹⁾ als in neutraler oder alkalischer.

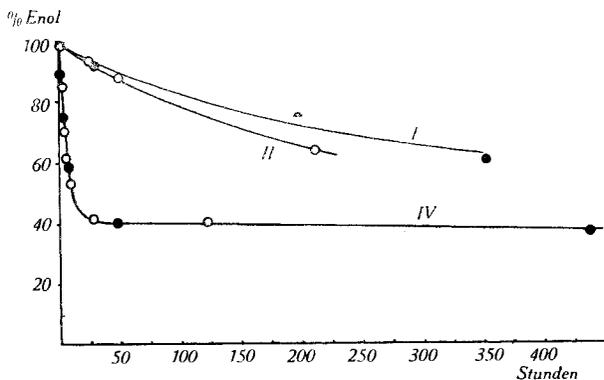


Fig. 3.

¹⁾ S. Buch W. Hückel, Bd. I, S. 322.

Um nun zu zeigen, dass der Rückgang des Enolgehaltes auf einer Ketonisierung beruht, haben wir saure, längere Zeit gestandene Lösungen alkalisch gemacht. Dabei geht die Enolform in ihr Salz über und aus dem gebildeten Diketon muss sich die Enolform deshalb wieder zurückbilden. Nach erneutem Ansäuern sollte man also wieder einen erhöhten Enolgehalt antreffen. Dass dies wirklich der Fall ist, zeigen die wenigen Zahlen der Tabelle III. Um den Übergang des Diketons in die Cyclopentan-carbonsäure nicht zu stark zu fördern, haben wir die Lösung nur auf p_H 12 gebracht und einige Zeit stehen lassen. Die ursprüngliche Zusammensetzung der Lösung ist dieselbe wie in Tabelle II.

Tabelle III.

| | | | |
|---------------------------------|---------|---------|---------|
| Alter der sauren Lösung . . . | 11 Tage | 12 Tage | 15 Tage |
| %Enol der sauren Lösung . . | 62 | 61 | 56 |
| Bei $p_H = 12$ gehalten für . . | 5 Min. | 20 Min. | 60 Min. |
| %Enol nach Ansäuern | 64,5 | 70,5 | 78,7 |

Aus diesen wenigen Versuchen geht mit Gewissheit hervor, dass das reine kryst. Cyclohexadion-1,2, das wir verwendeten, die 100-proz. Enolform darstellt, welche in wässriger Lösung in sehr langsamer Reaktion zum Teil in die Diketonform übergeht. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird, wie die Einstellung jedes Keto-Enol-Gleichgewichtes, durch Säuren und Basen katalysiert.

Die Langsamkeit der Reaktion macht es nun aber schwierig, die Gleichgewichtskonstante zu bestimmen, weil nämlich, wie wir ebenfalls eindeutig feststellen konnten, in wässriger Lösung auch ein irreversibler Zersetzungsprozess stattfindet. Die Zahlen der Tabellen I und II zeigen, dass der Gleichgewichtszustand in neutraler oder schwach saurer Lösung nach Tagen noch keineswegs erreicht ist. Um die Reaktion zu beschleunigen, haben wir noch eine Messung in ca. 7-n. Schwefelsäure ausgeführt (Tabellen IV und V) und gefunden, dass in diesem stark sauren Lösungsmittel der Enolgehalt bereits nach 25 Stunden praktisch den Endwert erreicht hat. Später sinkt der Wert nur noch sehr langsam und offensichtlich nach einem prinzipiell andern Gesetz (Kurve IV):

Tabelle IV.

| Abnahme des Enolgehaltes in 7,15-n. H_2SO_4 bei etwa 20° Konz. des Cyclohexadions = 0,0092 | | | | | |
|--|------|-------|------|------|-------|
| Zeit nach Bereiten der Lösung. | 1 h | 8 ½ h | 25 h | 48 h | 430 h |
| %Enol | 89,7 | 58,5 | 41,8 | 40,3 | 36,6 |

Tabelle V.

| Dieselben Bedingungen wie Tabelle IV. Ketonkonz. = 0,0078 | | | | | | | |
|---|------|------|------|-------|------|------|-------|
| Zeit | 1 h | 3 h | 4 h | 6 ½ h | 9 h | 26 h | 122 h |
| % Enol | 85,3 | 75,1 | 70,5 | 61,4 | 53,3 | 41,3 | 40,8 |

In diesem stark sauren Lösungsmittel vom p_H -Wert ca. $-1,5$ liegt das Gleichgewicht somit bei einem Enolgehalt von 42%. Nach den Erfahrungen, die wir mit Acetylaceton machten¹⁾, ist es wahrscheinlich, dass der Gleichgewichtswert für reines Wasser als Lösungsmittel nicht wesentlich anders sein wird. Die gleichzeitig vor sich gehende Zerfallsreaktion macht eine exakte Bestimmung in neutralem Lösungsmittel wegen der Langsamkeit der Einstellung schwierig. Es gelingt jedoch, die irreversibel zerfallene Menge acidimetrisch ungefähr zu messen (siehe unten) und damit zu zeigen, dass auch bei mittleren p_H -Gebieten der Enolgehalt etwa 40% beträgt.

Die acidimetrische Titration des Cyclohexadions hat ergeben, in Übereinstimmung mit den bromometrischen Messungen, dass man frisch bereitete Lösungen zu 100% als Säure mit einem p_K -Wert von 10,301 (20°) titrieren kann. Die Einstellung des Keto-Enol-Gleichgewichtes erfolgt in alkalischer Lösung rascher als in neutraler, ist aber immer noch derart langsam, dass es leicht gelingt, die Enolform neben der Ketoform auch acidimetrisch zu titrieren²⁾. Wir zeigten dies mit einer Lösung, welche angesäuert worden war (Cyclohexadion = 0,029 Mole/Liter, HCl = 0,0225) und dann erst nach vier Wochen mit NaOH titriert wurde. Wir fanden dabei, dass sich nur 47% des Stoffes als Enol titrieren liessen. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes ($p_H = 11$) wurde die Lösung stehen gelassen und beobachtet, wie das Potential der Wasserstoffelektrode langsam wieder positiver wurde, so dass nach 12 Minuten weitere 7% Enol titriert werden konnten. Diese Rückbildung der Enolform in ihrem Puffergebiet kann sehr schön verfolgt werden. Sie betrug nach ½ Stunde weitere 12 und nach 3 Stunden weitere 17% und war nach einem Tag praktisch beendet. Die Änderung des Enolgehaltes war bei diesen Versuchen natürlich keine einfache Funktion der Zeit, da der p_H -Wert ja dabei nicht konstant blieb. Die Zahlen vermitteln aber trotzdem einen ersten Begriff von der Enolisierungsgeschwindigkeit.

Diese Titrationsversuche von angesäuerten und dann lange gestandenen Lösungen zeigten ferner, dass sich beim Stehen eine Carbonsäure bildet, deren Puffergebiet bei etwa p_H 5 überschritten wird. Bei der irreversiblen Zerfallsreaktion kann es sich also sehr wohl um den Übergang in die 1-Oxy-cyclopentan-1-carbonsäure handeln. Es ist also möglich, bei lange gestandenen Lösungen, bei denen das Keto-Enol-Gleichgewicht erreicht worden ist, zugleich die irreversibel zerfallene Menge grob aus der Grösse dieses Puffergebietes zu bestimmen. Die Genauigkeit ist aber nicht gross, weil das Puffergebiet tief liegt und dessen Beginn nicht scharf genug festzustellen ist. Einige in dieser Richtung angestellte Versuche zeigten, dass von dem nicht irreversibel zerfallenen Cyclohexadion auch in neutralen Lösungen etwa 40% als Enol vorliegen.

¹⁾ S. vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Über die Möglichkeit der alkalimetrischen Titration der Enolform bei β -Diketonen s. *Schwarzenbach* und *Lutz*, *Helv.* **23**, 1151 (1940).

2. Weitere cyclische α -Diketone.

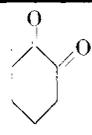
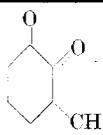
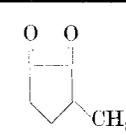
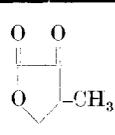
In gleicher Weise wie Cyclohexadion, wenn auch etwas weniger gründlich, wurde auch das 1-Methyl-cyclohexadion-2,3 (vom Smp. 64°)¹⁾ untersucht und dabei gefunden, dass bei diesem Stoff das Gleichgewicht in wässriger Lösung bei etwa 60% Enol liegt. Auch hier weisen frisch bereitete Lösungen 100% Enol auf, und auch hier verläuft die Ketonisierung sehr langsam.

Demgegenüber liegt das Gleichgewicht bei den α -Diketonen mit 5 Ringgliedern, nämlich 1-Methyl-cyclopentadion-2,3 (Smp. 105°)²⁾ und α -Oxo- β -methyl- γ -butyrolacton³⁾, bei 100% Enol. Der Enolgehalt in neutraler oder saurer Lösung verändert sich selbst bei mehrtägigem Stehen nicht merklich und zeigt innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 1\%$) stets 100% an. Die alkalischen Lösungen dieser Stoffe sind aber wenig stabil. So sank bei Cyclopentadion der Enolgehalt einer alkalisch gemachten Lösung bei 20° innerhalb von 40 Minuten von 100% auf 94% ab.

Leider stand uns kein reines Präparat des unsubstituierten 1,2-Cyclopentadions zur Verfügung. Bei dessen Gewinnung durch Oxydation von Cyclopentanon³⁾ erhielten wir nur kleine Mengen, deren vollständige Reinigung uns nicht gelang. Das Produkt wies, berechnet auf die Formel $C_5H_6O_2$, 90,7% Enol auf, sowohl bei der bromometrischen als auch bei der acidimetrischen Bestimmung. Dieser Gehalt änderte sich beim Stehen der Lösung nicht, so dass geschlossen werden darf, dass auch das unsubstituierte α -Cyclopentadion im Gleichgewichtszustand in wässriger Lösung zu 100% in der Enolform vorliegt.

Die folgende Tabelle VI enthält eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. p_{K_E} bedeutet dabei den p_K -Wert der Enolform.

Tabelle VI.

| | | | | | |
|-----------------|---|---|---|---|---|
| Substanz |  |  |  |  |  |
| %Enol . . . | 40% | 60% | 100% | 100% | 100% |
| p_{K_E} . . . | 10,30 | 11,23 | 9,14 | 9,60 | 7,77 |

¹⁾ Herstellung erfolgte nach *O. Wallach*, A. **437**, 173 (1924).

²⁾ Für die Überlassung dieser Substanzen sind wir Herrn Prof. *Pl. A. Plattner* zu Dank verpflichtet.

³⁾ *Riley*, Soc. **1932**, 1880.

3. Schlussfolgerungen.

Wie wir in der folgenden Abhandlung zeigen werden, besitzt das Diacetyl einen etwa 20 mal so grossen Enolgehalt wie das Aceton. Daraus folgt ganz offensichtlich, dass die Nachbarstellung zweier Carbonylgruppen die Ausbildung des Enolsystems begünstigt. Eine theoretische Erklärung dieses Befundes ist nicht so leicht zu finden, da ja bei den α -Diketonen, im Gegensatz zu den β -Diketonen die Enolisierung keine neuen Resonanzmöglichkeiten schafft, die nicht auch bei einfachen Ketonen vorhanden wären. Die intramolekularen Atomabstände weisen zwar darauf hin, dass zwei benachbarte Carbonylgruppen durch die gegenseitige Einwirkung ihrer Dipole ein stark gespanntes System darstellen¹⁾, dessen Spannungszustand durch den Übergang in die Enolform eine Milderung erfahren dürfte.

Eine weitere Erfahrungstatsache besagt, dass cyclische Ketone, bei welchen der Carbonylkohlenstoff Ringatom ist, stets viel weitgehender enolisiert sind als offenkettige Verbindungen. Wir haben seinerzeit den Unterschied darauf zurückgeführt²⁾, dass bei offenkettigen Molekeln die Enolisierung eine grössere Einbusse an freier Drehbarkeit bedingt als bei cyclischen, so dass sie statistisch unwahrscheinlicher wird. Der Einfluss des Ringschlusses müsste sich dann vor allem auf die Entropie des Enolisierungsvorganges auswirken, über die aber experimentell noch sehr wenig bekannt ist. In der folgenden Abhandlung werden wir zeigen, dass der Ringschluss auch bei einfachen Ketonen die Enolisierung stark erhöht. So enthält Cyclohexanon etwa die 100fache Menge Enolform wie Aceton.

Im Hinblick auf diese zwei Erfahrungstatsachen ist es verständlich, dass cyclische α -Diketohe sich stark enolisieren, wie es die Tabelle VI zeigt. Die Verhältnisse sind aber insofern gerade umgekehrt wie bei den cyclischen β -Diketonen, als die 5-Ringverbindung hier mehr Enol enthält als die 6-Ringverbindung. Man kann sich denken, dass das 5-Ring- α -Diketon eine besonders grosse Ringspannung besitzt, welche durch die Enolisierung gemildert werden kann. Unsere Kenntnisse der Bindungsenergien sind aber noch viel zu grob, als dass sich ein derartiger Effekt vorhersagen liesse. Man muss bedenken, dass der Unterschied in der freien Energie der Enolisierungsreaktion bei 50-proz. Enolgehalt einerseits und 99-proz. Enolgehalt andererseits nur wenige kcal. beträgt.

Ein grosser Unterschied zwischen α -Diketonen und β -Diketonen besteht in der Geschwindigkeit, mit der sich das Keto-Enol-Gleichgewicht einstellt. Das ist natürlich auf einen Aciditätsunterschied des bei der Enolisierung wandernden Protons der Diketonmolekel zurück-

¹⁾ J. E. L. Valle und V. Schomaker, Am. Soc. **61**, 3520 (1939).

²⁾ G. Schwarzenbach und E. Felder, Helv. **27**, 1706—1707 (1944).

zuführen, welches bei den β -Diketonen durch zwei benachbarte Acetylgruppen beeinflusst wird und deshalb saurer sein muss als bei den α -Diketonen.

Ebenfalls verständlich ist die geringe Acidität der Enolformen der α -Diketone, die mit derjenigen von Phenol vergleichbar ist, wie es ja auch der Name Diosphenol ausdrückt¹⁾. Die Enolformen der cyclischen β -Diketone sind hingegen fast so stark sauer wie Carbonsäuren²⁾, was sicherlich mit der Ähnlichkeit der Resonanzsysteme von Enolation und Carboxylation zusammenhängt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

87. Über die Enolgehalte einfacher Ketone

von G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer.

(11. II. 47.)

Wir haben gefunden, dass sich mit der von uns entwickelten Strömungsapparatur³⁾ noch sehr kleine Enolgehalte nachweisen und bestimmen lassen. Diese Leistungsfähigkeit hat ihren Grund im Vermögen einer Platinelektrode, selbst auf äusserst geringe Mengen freien Broms sofort anzusprechen. Die Arbeitsweise bei Substanzen mit sehr kleinen Enolgehalten ist nicht wesentlich anders als diejenige mit stärker enolisierenden Ketonen. Das zu untersuchende Keton wird als Lösung in das Gefäss A (s. Fig. 1, S. 656) eingefüllt und man hat nun nur dafür zu sorgen, dass sich in B das elementare Brom, entsprechend dem kleinen Enolgehalt in A, sehr langsam entwickelt. Die Geschwindigkeit, mit der in B Brom entsteht, lässt sich beliebig durch den p_H -Wert der Bromid-Bromat-Lösung variieren. Natürlich ist der Anstieg der „Potential-Zeit-Kurven“ nicht so steil, wenn sich das Brom sehr langsam entwickelt. Die Kurven der Figg. 4, 5 und 6 zeigen aber, dass sich der Äquivalenzpunkt trotzdem mit Deutlichkeit abzeichnet.

Kurve I zeigt den Potentialsprung, wie er sich bei stärker enolisierten Ketonen findet, z. B. bei Acetylaceton.

Bei der Aufnahme der Kurve II entstand das Brom in B viel langsamer. Die Flüssigkeit in B besass dabei die in Tabelle I angegebene Zusammensetzung und der Zufluss aus A war unterbrochen. Die erste Potentialablesung war eine halbe Minute nach dem Moment

¹⁾ O. Wallach, A. 437, 148 (1924).

²⁾ G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. 23, 1162 (1940).

³⁾ G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer, Helv. 30, 656 (1947).