

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 Carbon-säuren²⁾, 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).

der Bereitung der Lösung B möglich und zeigte bereits einen Wert von über 700 M.V. (gegen ges. Calomelel.). Lässt man nun gleichzeitig mit der Lösung B eine etwa 0,6-m. Lösung von Cyclopentanon aus Gefäss A in die Mischkammer fließen, so erhält man die Kurve IIa. Es ist deutlich zu sehen, wie das Keton eine gewisse Menge Brom rasch aufnimmt und der Äquivalenzpunkt nach etwa 8–9 Minuten erreicht ist.

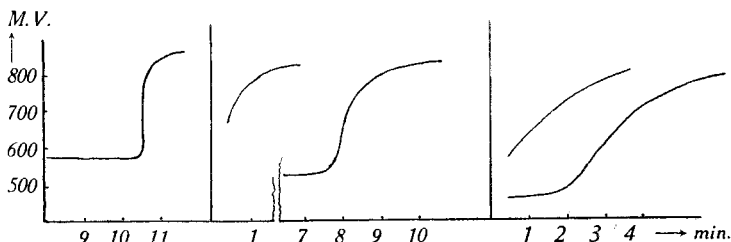


Fig. 4 (Kurve I). Fig. 5 (Kurven II, IIa). Fig. 6 (Kurven III, IIIa).

Die Kurven III und IIIa zeigen die Verhältnisse für Aceton. Hier hat die Bromid-Bromat-Lösung die Zusammensetzung der Tabelle II. Das Brom entwickelt sich entsprechend der geringeren Acidität noch langsamer als bei Aufnahme der Kurven II und IIa, was sich in der noch geringeren Neigung der Zeitkurve auswirkt. III zeigt den Potentialanstieg bei geschlossenem Zufluss aus A und IIIa bei gleichzeitigem Zufließen einer 1,7-m. Lösung von Aceton. Es ist deutlich zu sehen, dass auch Aceton rasch etwas Brom aufnimmt. Allerdings ist der Äquivalenzpunkt hier nicht mehr mit derselben Sicherheit zu ermitteln wie bei Kurve IIa. Er liegt in der Gegend von 3 Minuten.

Nach Ermittlung des Äquivalenzpunktes hat man nun weiter die Aufgabe, die kleinen Mengen elementaren Broms in B im Zeitpunkt der Äquivalenz zu messen. Diese sind derart klein, dass sie sich nicht ohne weiteres titrieren lassen. Wir haben uns nun so geholfen, dass wir das Brom sich weiter ruhig entwickeln liessen, um es erst zu einem viel späteren Zeitpunkt, nach 20 oder 30 Minuten, zu titrieren. Da die Bromentwicklung auch in diesem spätern Zeitpunkt immer noch im Anlaufstadium steht, ist die Brommenge proportional der verfloßenen Zeit und man kann aus dem Bromgehalt im Zeitpunkt des Unterbruchs der Entwicklung auf die Menge im Äquivalenzpunkt zurückrechnen. Derart sind die Bromgehalte $[\text{Br}_2]_F$ zur Zeit des Äquivalenzpunktes ermittelt worden. Natürlich haben wir uns durch spezielle Versuche von der Proportionalität des Bromanstieges mit der Zeit während der ganzen Versuchsdauer überzeugt. Der Unterbruch der Bromentwicklung wurde in diesen Versuchen

nicht durch Zugabe von Natriumacetat, sondern einfach durch genügendes Verdünnen der Lösung B erreicht. Man schaltet so die Fehler, welche das Natriumacetat bewirken kann¹⁾ und welche bei diesen kleinen Bromgehalten besonders gefährlich wären, aus.

Die Tabellen I bis IV enthalten die Versuchsergebnisse einiger typischer Messungen an Cyclopentanon, Aceton, Cyclohexanon und Diacetyl. Die Lösungen, aus denen sich B zusammensetzt, sind:

[Bromid-Bromat = 0,02-m. KBrO_3 + 0,5-m. KBr], [Bromid = 0,5-m. KBr], [Puffer = 1-n. H_2SO_4 , gesättigt mit K_2SO_4].

$[\text{S}]_A$, $[\text{Br}_2]_F$, V_A und V_F haben dieselbe Bedeutung wie in der ersten Abhandlung dieser Reihe.

Die verwendeten Ketone wurden natürlich auf das sorgfältigste gereinigt. Aceton wurde vorerst mit Silbernitrat behandelt²⁾, über $\{\text{CaCl}_2\}$ getrocknet und über frischem $\{\text{CaCl}_2\}$ abdestilliert. Eine grössere Menge eines solchen Produktes wurde sodann mit Hilfe einer Widmer-Kolonne in einer Schliftapparatur in drei Fraktionen zerlegt und die mittlere, die bei absolut konstantem Siedepunkt (55°) überging, verwendet. Die beiden cyclischen Monoketone wurden mit $\{\text{Na}_2\text{SO}_4\}$ und $\{\text{CaCl}_2\}$ getrocknet und dann sorgfältig fraktioniert. (Sdp. für Cyclopentanon 128° und Cyclohexanon 154°). Für Diacetyl wurde aus einem Handelspräparat eine mittlere Fraktion, die konstant bei 88° überging, herausdestilliert.

Tabelle I.
Cyclopentanon.

Lösung A: 6,7 g Keton in 100 cm ³					
Lösung B: 5 cm ³ Bromid-Bromat + 20 cm ³ Bromid + 1 cm ³ Puffer + 90 cm ³ Wasser.					
$[\text{S}]_A$	Äquivalenz	$[\text{Br}_2]_F$	V_A	V_F	% Enol =
0,80	8,5 Min.	$3,3 \times 10^{-5}$	16,6	14,3	$4,8 \times 10^{-3}$

Bei frisch bereiteten Lösungen von Cyclopentanon wurden in mehreren Messungen stets Werte von etwa $5 \times 10^{-3}\%$ Enol gefunden. Es ist aber bemerkenswert, dass der Enolgehalt dieser wässrigen Lösungen beim Stehen abnimmt. Zu einer Zeit warmen Sommerwetters sank er innerhalb von 10 Stunden auf $3,8 \times 10^{-3}$ und innerhalb eines Monats auf $1,8 \times 10^{-3}$. Langsamer erfolgte die Abnahme bei einer spätern Wiederholung der Versuche bei kühlerer Witterung, wobei innerhalb von 3 Wochen eine Senkung von 5×10^{-3} auf $3,6 \times 10^{-3}$ beobachtet wurde.

Tabelle II.
Aceton.

Lösung A: 10 g Keton in 100 cm ³ .					
Lösung B: 3 cm ³ Bromid-Bromat + 20 cm ³ Bromid + 0,5 cm ³ Puffer + 90 cm ³ Wasser.					
$[\text{S}]_A$	Äquivalenz	$[\text{Br}_2]_F$	V_A	V_F	% Enol =
1,7	3,5 Min.	$3,5 \times 10^{-6}$	17,0	14,0	$2,5 \times 10^{-4}$

¹⁾ G. Schwarzenbach und Ch. Wittwer, Helv. **30**, 656 (1947).

²⁾ E. A. Werner, Analyst **58**, 335 (1933).

Auch hier gilt der angegebene Wert für frisch bereitete Lösungen. Nach einigen Stunden wurden nur noch $2,0 \times 10^{-4}\%$ gefunden. Mehrere Messungen haben mit Deutlichkeit gezeigt, dass der Enolgehalt auch bei den Acetonlösungen langsam absinkt.

Tabelle III.
Cyclohexanon.

Lösung A: 12 g Keton in 150 cm ³ Lösung.				
Lösung B: 5 cm ³ Bromid-Bromat + 25 cm ³ Bromid + 2 cm ³ Puffer + 90 cm ³ Wasser.				
[S] _A = 0,81	[Br ₂] _F = $1,4 \times 10^{-4}$	V _A = 16,5	V _F = 14,3	%Enol = $2,0 \times 10^{-2}$

Tabelle IV.
Diacetyl.

Lösung A: 6,8 g Diacetyl in 200 cm ³ Lösung.				
Lösung B: 10 cm ³ Bromid-Bromat + 20 cm ³ Bromid + 2 cm ³ Puffer + 90 cm ³ Wasser.				
[S] _A = 0,40	[Br ₂] _F = $2,0 \times 10^{-5}$	V _A = 16,0	V _B = 14,3	%Enol = $5,6 \times 10^{-3}$

Auch die Enolgehalte in den Tabellen III und IV gelten für frisch bereitete Lösungen. Einige rohe orientierende Versuche zeigten, dass auch bei Cyclohexanon und bei Diacetyl der Enolgehalt beim Stehen der wässrigen Lösungen langsam zurückgeht.

Wir haben mit diesen Messungen eindeutig festgestellt, dass unser Aceton, Cyclopentanon, Cyclohexanon und unser Diacetyl kleine Mengen einer rasch bromierbaren Substanz enthalten. Man muss sich nun fragen, ob es sich dabei wirklich um den Enolgehalt der betreffenden Ketone handelt. Es könnten ja auch kleine, rasch bromierbare Verunreinigungen sein, die durch die Reinigungsoperationen nicht abgetrennt werden konnten. Gegen eine solche Interpretation sprechen nun aber die folgenden Punkte:

1. Bei Diacetyl und bei Cyclopentanon sind mehrere Destillationsfraktionen untersucht worden, wobei alle dieselbe Menge Brom verbrauchten.

2. Unter den nur C, H und O enthaltenden Stoffen werden einzig Enole sehr rasch bromiert. Die Verunreinigung, welche uns den Enolgehalt des betreffenden einfachen Ketons vortäuscht, müsste also selbst ein enolisierbares Keton sein, und zwar ein solches, dessen Tautomerengleichgewicht bei mehreren Prozenten Enol liegen müsste. Als derartige Verunreinigung kann aber kein β -Diketon in Frage kommen, da sich ja bei diesen in wässriger Lösung das Keto-Enolgleichgewicht rasch einstellt, wogegen der von uns festgestellte Enolgehalt nur sehr langsam absinkt. Als Verunreinigung käme somit nur ein cyclisches α -Diketon in Frage, denn nur diese sind weitgehend enolisiert und zeigen zugleich eine langsame Einstellung des Gleichgewichtes¹⁾. Es ist aber nicht einzusehen, weshalb unser Aceton oder Diacetyl ein derartiges cyclisches Diketon enthalten haben sollte.

¹⁾ S. vorhergehende Abhandlung.

3. Der von uns bei einfachen Ketonen festgestellte Enolgehalt ist beim 6-Ring-Keton am grössten, beim 5-Ring-Keton kleiner und beim offenen Keton am geringsten. Dies ist bei den von uns früher untersuchten β -Diketonen, nämlich Acetyl-cyclohexanon (29,2% Enol), Acetyl-cyclopentanon (15,1% Enol) und Acetylaceton (16,1% Enol) ähnlich¹⁾, und wir glauben, dass das nicht zufällig ist.

4. Bei sämtlichen Substanzen, bei denen der Enolgehalt bisher ermittelt wurde, hat man stets gefunden, dass wässrige Lösungen wesentlich weniger Enol enthalten als die betreffende Verbindung in Substanz²⁾. Diese Regelmässigkeit dürfte auch bei einfachen Ketonen anzutreffen sein, da sie ja nicht mit der Chelatbildung erklärt werden kann. Es ist also zu erwarten, dass der Enolgehalt der einfachen Ketone langsam absinkt, wenn man sie in Wasser auflöst, genau wie wir es gefunden haben. Langsam muss die Reaktion deshalb gehen, weil, ähnlich wie bei den cyclischen α -Diketonen, das wandernde Proton nur von einem einzigen acidifizierenden Substituenten RCO- beeinflusst wird.

Diskussion der Ergebnisse.

Bisher ist es noch nie gelungen, bei einfachen Ketonen Enol nachzuweisen. Bei Cyclopentanon und Cyclohexanon werden unsere Befunde jedoch kaum Verwunderung erregen, da diese Stoffe sich ja mit Essigsäure-anhydrid in Enolacetate überführen lassen³⁾.

Anders steht es beim Aceton, dessen Enolform bisher nur ein hypothetisch angenommenes Zwischenprodukt zur Interpretation der Kinetik der Halogenisierung⁴⁾ gewesen ist. Auf die Menge vorhandenen Acetonenols hat man aus der Wärmetönung der Tautomerisierungsreaktion geschlossen. Diese kann man aus den Bindungsenergien erhalten. Unsere diesbezüglichen Kenntnisse sind aber noch so ungenau, dass selbst für die Wärmetönung die Schätzungen zwischen 10 und 18 kcal. geschwankt haben⁵⁾. Zudem ist es nicht nur nicht bewiesen, sondern theoretisch auch unwahrscheinlich, dass die Entropieänderung bei der Tautomerisierung vernachlässigbar ist, so dass man die Wärmetönung nicht einfach mit der freien Energie gleichsetzen darf. Gegenüber den bisherigen Schätzungen ist die von uns gefundene Zahl für den Enolgehalt des Acetons erstaunlich gross, berechnet sich doch daraus eine freie Energie von nur etwa 8 kcal.

¹⁾ G. Schwarzenbach und E. Felder, Helv. **27**, 1044 (1944).

²⁾ F. Arndt, L. Loewe und R. Ginkök, Revue Faculté Sci. Université d'Istanbul **11**, 147 (1946).

³⁾ C. Mannich und V. H. Hancu, B. **41**, 564 (1908).

⁴⁾ O. Reitz, Z. physikal. Ch. [A] **179**, 119 (1937); Z. El. Ch. **43**, 659 (1937).

⁵⁾ G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. **23**, 1169 (1940); Wheland, J. chem. Physics **1**, 731 (1933); G. Branch und Calvin, „The Theory of Organic Chemistry“, New York 1944.

Von *Arndt* und seinen Mitarbeitern¹⁾ ist das Vorhandensein eines gewissen nennenswerten Enolgehaltes beim Aceton überhaupt verneint worden. Zu dieser Ansicht führte die Überlegung der folgenden Art: Die Enolisierung bedeutet für das Proton eine Wanderung von einer basischeren an eine weniger basische Stelle, also die Umkehr einer Neutralisation. Die freie Energie dieser endergonischen Reaktion lässt sich für einfache Ketone auf etwa +25 kcal²⁾ schätzen. Bei sich freiwillig enolisierenden Stoffen muss diesem „prototypen Arbeitsaufwand“ eine Energie gegenüberstehen, die beim Übergang des Bindungssystems des Ketonations in dasjenige des Enolations erhalten werden kann. Dieser sog. „entrope Effekt“ soll aber nach *Arndt* bei einfachen Ketonen, wie dem Aceton, fehlen, da durch die Enolisierung keine Konjugation erreicht werden kann. Aceton müsste also so wenig Enol enthalten, dass nicht einmal die Halogenisierung über das Enol verlaufen könnte. Demgegenüber haben wir die Ansicht geäußert, dass ein sehr grosser „elektromerer Effekt“ stets vorhanden sei und diese durch eine Untersuchung des Einflusses acidifizierender Substituenten auf das Keto-Enol-Gleichgewicht gestützt werden können, und *Arndt* hat sich von der Richtigkeit unserer Ansicht deshalb nicht überzeugen lassen³⁾. Nach dem Auffinden des Enols im Aceton ist nun aber an der prinzipiellen Richtigkeit unserer damaligen Überlegungen kaum noch zu zweifeln. Da die freie Energie der Enolisierung beim Aceton etwa +8 und der „prototrope Arbeitsaufwand“ etwa +25 kcal beträgt, muss der „entrope Effekt“ die Grösse von etwa -17 kcal haben. Er ist somit auch beim Aceton von derselben Grössenordnung wie der „prototrope Arbeitsaufwand“. Bei den freiwillig sich enolisierenden β -Diketonen spielt der durch die Konjugation bedingte Betrag des „elektromeren Effektes“ lediglich das Zünglein an der Waage, indem die kleine Differenz der beiden stets grossen Beträge „prototroper Arbeitsaufwand — elektromerer Effekt“ negativ wird.

Branch und *Calvin* geben in ihrem Buch „The Theory of Organic Chemistry“⁴⁾ eine Aciditätskonstante ($p_K = 14,8$) für das Aceton an, deren Ursprung wir nicht ausfindig machen konnten. Diese Acidität wird der Hydratform zugeschrieben. Da aber nach *Urey*⁵⁾ der Sauerstoff im Aceton nur langsam durch ein Sauerstoffisotop ausgetauscht wird, darf man nicht annehmen, das Aceton sei in wässriger Lösung als Dihydroxyverbindung vorhanden. Es scheint uns wahrscheinlich, dass die Acidität auf die Enolform zurückzuführen ist, für die sich mit Hilfe des oben angegebenen Enolgehaltes eine Acidität von $p_K = 9,2$ berechnet, also von ähnlicher Grösse wie bei den Enolformen der Diosphenole.

Dass Diacetyl wesentlich stärker enolisiert ist als Aceton kann vielleicht auf den Spannungszustand dieser Molekel zurückgeführt werden, der sich auch in den intramolekularen Atomabständen äussert⁶⁾ und wahrscheinlich die gegenseitige Beeinflussung der beiden grossen Bindungsdipole der CO-Gruppen zur Ursache hat.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ *F. Arndt*, B. **74**, 438 (1941); A. **521**, 99 (1936).

²⁾ Für das H am C wurde ein p_K -Wert von 30 und für das H am O ein solcher von 10 eingesetzt. Der p_K -Wert von Methan beträgt nämlich etwa 34 (*G. Schwarzenbach*, Z. physikal. Chem. [A] **176**, 133 (1936)). Derjenige der Methylgruppe des Acetons muss wegen der acidifizierenden Wirkung von CO kleiner sein.

³⁾ *F. Arndt*, *L. Loewe* und *R. Ginkök*, l. c., Fussnote S. 18, S. 156.

⁴⁾ New York 1944.

⁵⁾ *Cohn* und *Urey*, Am. Soc. **60**, 679 (1938).

⁶⁾ *J. E. LaValle* und *V. Schomaker*, Am. Soc. **61**, 3520 (1939).