

SPEKTROSKOPISCHE STUDIEN AN „TRANS-FIXIERTEN“ β-DIKETONEN UND AN CYCLISCHEN MALONSÄURE-ESTERN

B. EISTERT und F. GEISS

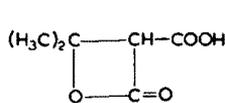
Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Received 11 January 1959)

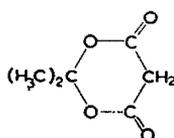
Zusammenfassung—Es wird der IR- und UV-spektroskopische Nachweis der Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts vom Lösungsmittel und des Enol-Enolat-Gleichgewichts vom pH für „trans-fixierte“ β-Diketone vom Typus des *Dimedons* bestätigt. Cyclische Malonsäure ester vom Typus der *Meldrum-Säure* (*Isopropylidenmalonat*) sind in festem Zustand und in OH-gruppenfreien Solventien nicht enolisiert; in Methanol wurde nur die UV-Bande des Enolat-Anions gefunden, die bei Verringerung des pH-Wertes reversibel verschwindet, ohne dass eine der undissoziierten Enolform zuzuordnende Bande auftritt. Einer Hypothese, dass das Keto-Enol-Gleichgewicht „trans-fixierter“ β-Dicarbonylverbindungen lösungsmittel-unabhängig sei, wird auf Grund experimenteller Gegenbeispiele widersprochen.

Abstract—IR and UV spectra have confirmed that in “trans-fixed” β-diketones of the dimedone (methone) type, keto-enol-equilibrium depends on the solvent, and the enol-enolate-equilibrium on the pH. Cyclic malonic esters of the type of Meldrum’s acid (*isopropylidene malonate*) are not enolized either in the solid state or in solvents free of OH-groups; in methanol only the UV band of the enolate anion was found, which on diminishing the pH disappeared reversibly without the appearance of band associated with the undissociated enol form. An hypothesis that keto-enol-equilibrium of “trans-fixed” β-dicarbonyl compounds is independent of the solvent has been disproved experimentally.

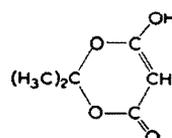
DIE von Meldrum¹ durch Kondensieren von *Malonsäure* mit *Aceton* in einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und Acetanhydrid erhaltene farblose Verbindung vom Schmp 96°, der er wegen ihrer sauren Natur die Formel I einer β-Lacton-carbonsäure



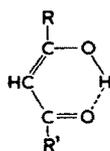
I



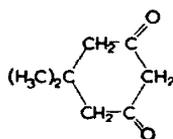
IIa



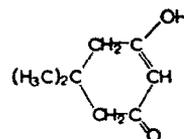
IIb



IV



IIIa



IIIb

¹ A. Meldrum, *J. Chem. Soc.* 93, 593 (1908).

zuerteilt, wurde von Davidson und Bernhard² eindeutig als *cyclischer Ester* der Malonsäure, IIa, erkannt. Die verhältnismässig hohe Acidität dieses *Isopropylidenmalonats* erklärte man, wie die des analogen carbocyclischen *Dimedons* III a damit, dass derartige „trans-fixierte“ β -Dicarbonylverbindungen³ in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln, wie Wasser oder Methanol, weitgehend enolisiert seien; die Enolformen II b bzw. III b ihrerseits seien weitgehend in H^+ und Enolat-Anionen dissoziiert, weil hier, im Gegensatz zu den Enolformen „cis-fixierter“ oder „frei-drehbarer“ β -Dicarbonylverbindungen, das Enol-Proton nicht durch Chelatisierung (z.B. gemäss IV) festgehalten wird.

Wir haben uns in Weiterverfolgung der früher⁴ mitgeteilten Versuche und Überlegungen seit 1955 eingehend mit „*Meldrums Säure*“ und analogen Verbindungen beschäftigt⁵ und teilen hier einige Ergebnisse mit, zumal sich inzwischen auch andere Arbeitskreise⁶ diesem Gebiet zugewandt haben. Insbesondere kondensierten wir Malonsäure und an der CH_2 -Gruppe substituierte Malonsäuren mit einigen *alicyclischen* Ketonen, wobei *Malonsäure-spiro-cycloalkylden-Ester* vom Typus V entstanden.

Wir werden über die Herstellung und eine Reihe chemischer Umsetzungen von *Meldrums Säure* II und ihren spiro-Analogen V an anderer Stelle berichten. Hier sollen nur IR- und UV-spektroskopische Befunde mitgeteilt und diskutiert werden, die im Zusammenhang mit einer Publikation, die kürzlich in dieser Zeitschrift erschien,⁷ allgemeineres Interesse finden könnten.

Erst nach Abschluss unserer Versuche wurden wir darauf aufmerksam, dass die Kondensation von Malonsäure mit *Cyclo*-pentanon und -hexanon bereits von Kandiah⁸ beschrieben wurde. Er erhielt Produkte vom gleichen Schmelzpunkt wie wir, formulierte sie jedoch, gemäss der ursprünglichen Auffassung von Meldrum² und späterer Bearbeiter der Meldrum-Säure^{9,10} als „1-Hydroxycyclopentan-1-malonolacton“ bzw. „1-Hydroxycyclohexan-1-malonolacton“. Wegen dieser Bezeichnungen entgingen sie uns zunächst in der Literatur. Die den Formeln von Kandiah entsprechenden „ β -Lactoncarbonsäuren“ oder „Alkylhydroxy-malonolactone“ sind also vorerst aus der Literatur zu streichen.

Auch Wulfsson¹¹ hat, offenbar in Unkenntnis der Publikation von Kandiah, Malonsäure mit *Cyclo*-hexanon kondensiert und das erhaltene Produkt, das allerdings nicht ganz rein war (er gab als Schmelzpunkt 84 bis 85° statt 94° an) als β -Lactoncarbonsäure aufgefasst.

Kabachnik und Mitarbeiter⁷ haben im Rahmen ihrer Publikation u.a. auch UV-Spektren von C-Methyl- und C-Äthylmalonsäure-*isopropylidenester*, also von C-Monoalkylderivaten von II, mitgeteilt und sie zur Stützung ihrer Hypothese benützt, dass das Keto-Enol-Gleichgewicht „trans-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen lösungsmittel-*unabhängig* sei. Diese Hypothese steht im Widerspruch zu

² D. Davidson und S. Bernhard, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3428 (1948); E. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5897 (1952); D. Hurd und S. Hayao, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5563 (1954).

³ B. Eistert und W. Reiss, *Chem. Ber.* **87**, 92 (1954).

⁴ B. Eistert und W. Reiss, *Chem. Ber.* **87**, 108 (1954).

⁵ F. Geiss, Diplomarbeit Darmstadt 1956, und Dissertation Saarbrücken 1958.

⁶ H. R. Snyder und C. W. Kruse, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1942 (1958); P. J. Scheuer und S. G. Cohen, *Ibid.* 4933.

⁷ M. I. Kabachnik, S. T. Yoffe und K. V. Vatsuro, *Tetrahedron* **1**, 317 (1957).

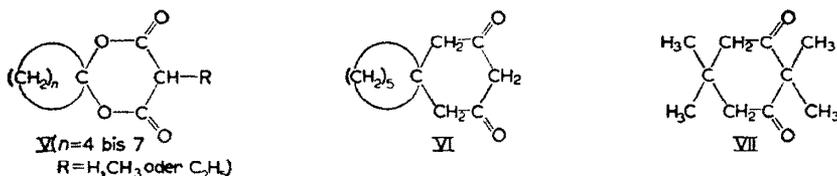
⁸ A. Kandiah, *J. Chem. Soc.* 1226 (1932).

⁹ E. Ott, *Liebigs Ann.* **401**, 159 (1913); O. Diels, R. Beckmann und G. Tönnies, *Ibid.* **439**, 76 (1924); A. Michael und J. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 3684 (1933).

¹⁰ N. S. Wulfsson und M. Schemjakin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **29**, 206 (1940); **30**, 812 (1941); *J. Allgem. Chem. Russ.* **20**, 425 (1950).

¹¹ N. S. Wulfsson, *J. Allgem. Chem. Russ.* **20**, 425 (1950).

unseren Experimenten^{3,4} und zu denen anderer Arbeitskreise.¹² Um dies zu begründen, müssen wir zunächst kurz auf die älteren und einige neue IR- und UV-spektroskopische Befunde am *Dimedon* und an seinem spiro-Analogen VI eingehen.



Das IR-Spektrum des *festen* spiro-5,5-Pentamethylen-cyclohexan-dions-(1,3) VI zeigt sowohl bei der Aufnahme als KBr-Pressling (s. Abb. 1) wie auch in Triphenyl

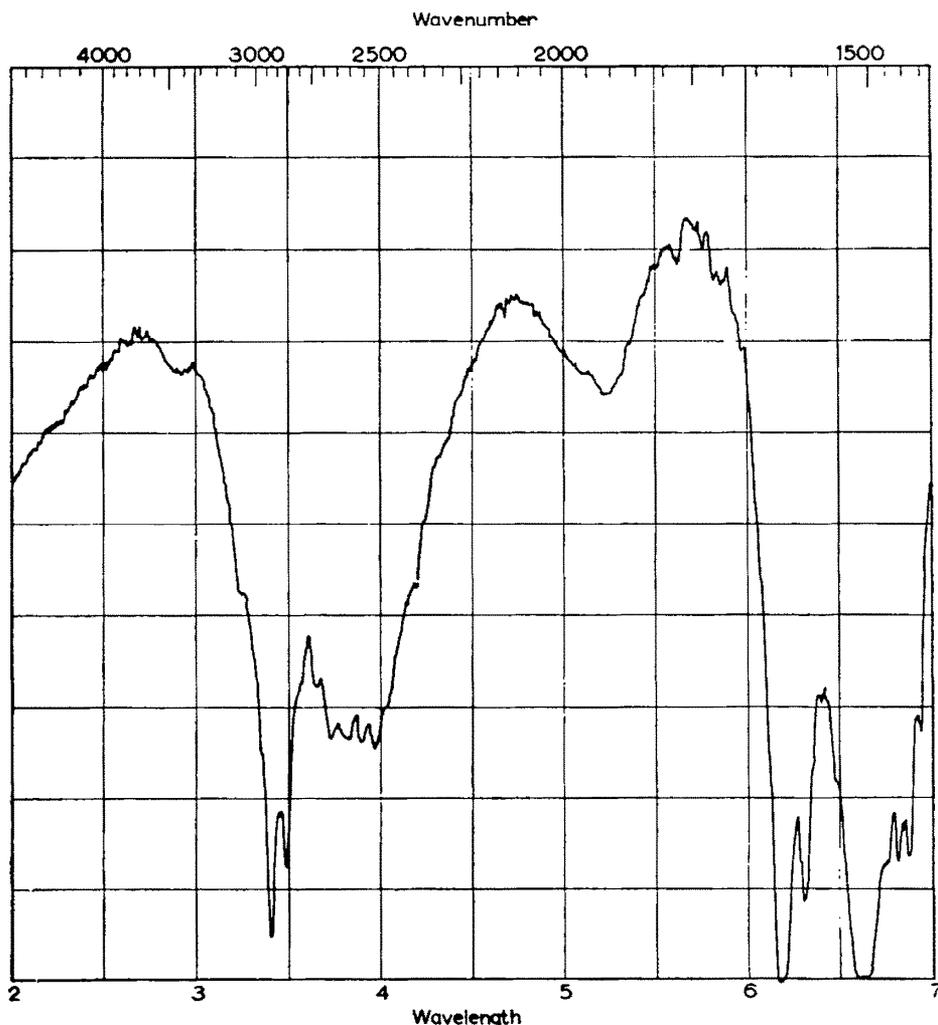


Abb. 1. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des 5·5-spiro-Pentamethylen-cyclohexan-dions-(1·3) VI (KBr-Pressling).

¹² R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. R. Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1069 (1949); L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* 1207 (1953).

Paraffin-mull ausser CH-Banden bei 3,36 und 3,45 μ eine Reihe kleiner Maxima zwischen 3,6 und 4,1 μ . Diese sind nach Rasmussen und Mitarbb,¹² die CHCl_3 -Lösungen von Dimedon III gemessen haben, *enolischen* OH-Gruppen zuzuschreiben, deren Frequenz infolge zwischenmolekularer Assoziation mit CO-Gruppen benachbarter Molekeln ähnlich stark (und in mehreren verschiedenen Beträgen) verschoben sind wie die von OH-Gruppen fester Carbonsäuren, die bekanntlich¹³ ebenfalls einen breiten Absorptionsbereich mit kleinen Spitzen im gleichen Gebiete besitzen. Ausserdem findet man in Abb. 1 zwei starke Banden bei 6,2 und 6,3 μ , die für α,β -ungesättigte Ketone charakteristisch sind. Die spiro-Verbindung VI liegt also, ebenso wie das Dimedon, im festen Zustande als *Enol-Form* (analog IIIb) vor. In Chloroform-Lösung tritt beim Dimedon ausser den genannten Banden noch eine Doppelbande mit Spitzen bei 5,80 und 5,875 μ auf, woraus zu schliessen ist,¹² dass die Lösung neben der Enolform IIIb „a good proportion“ der Diketo-Form III a enthält.

Tatsächlich ergaben Messungen von Werner¹⁴ am 3·3·5·5-Tetra-methyl-cyclohexan-dion-(1·3)VII, das nicht enolisieren kann, ebenfalls eine Doppelbande bei 5,78 bzw. 5,875 μ und keine Banden zwischen 3,6 und 4,1 μ .

Der Nachweis, dass „trans-fixierte“ β -Diketone, die im festen Zustande als Enole vorliegen, in hydrophoben Solventien ketisieren, wurde auch UV-optisch erbracht.³ Löst man die spiro-Verbindung VI in *n*-Heptan, dann findet man bei raschem Arbeiten u.U. noch ein Maximum geringer Höhe, doch verschwindet dieses nach kurzer Zeit: Es bildet sich aus der hydrophilen Enol- die hydrophobere Diketo-Form. Das Keto-Enol-Gleichgewicht der trans-fixierten β -Diketone vom Typus VI und III ist also stark vom Lösungsmittel abhängig, und zwar umgekehrt wie das der „cis-fixierten“ und der „frei-drehbaren“ β -Diketone, bei denen die Enol-Form gemäss IV chelatisieren kann und dadurch hydrophober als die Diketo-Form wird.¹⁵

In OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln (Wasser, Methanol, Äthanol) lösen sich „trans-fixierte“ β -Diketone III oder VI ohne merkliche Ketisierung. Man findet jedoch, abhängig vom pH-Wert des Lösungsmittels, eine *Kurvenschar*, die recht genau durch einen *isosbestischen Punkt* geht.⁴ Beim Dimedon III, dessen Aciditätskonstante ($p_K = 5,2$) von der gleichen Grössenordnung ist wie die bei UV-optischen Messungen benützten Konzentrationen (ca. 10^{-4} bis 10^{-5} molar), ist die Kurve, infolge mehr oder weniger grosser Dissoziation der Enol-Form, konzentrationsabhängig.⁴ Abbildung 3 zeigt UV-Absorptionskurven der Verbindung VI in „saurem“ (d.h. Spuren HCl enthaltendem), in „gewöhnlichem“ und in „basischem“ (d.h. eine Spur Alkali enthaltendem) Methanol. Die „Enolat“-Bande liegt erwartungsgemäss bei längeren Wellen und ist auch höher als die „Enol“-Bande; in „gewöhnlichem“ Methanol, in welchem ein Gemisch von Enol und Enolat vorliegt, ist die Bande breiter und tiefer, geht aber nahezu durch einen gemeinsamen *isosbestischen Punkt*.

Wir untersuchten nun die *cyclischen Malonsäureester* II und V nach den gleichen Methoden.

Das im KBr-Pressling oder in Tripfen-Mull aufgenommene IR-Spektrum von Meldrums Säure II, zeigt, wie inzwischen von anderer Seite⁶ mitgeteilt wurde, ebenso wie die von uns aufgenommenen IR-Spektren von Verbindungen von Typus V (s.

¹² M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.* 962 (1951); M. L. Josien und N. Fuson, *C. R. Acad. Sci., Paris* 235, 1025 (1952); M. M. Davies und G. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* 6, 755 (1938).

¹⁴ Zitiert bei B. Eistert und W. Reiss, *Chem. Ber.* 87, 102 (1954).

¹⁵ N. V. Sidgwick, *J. Chem. Soc.* 907 (1925).

Abb. 2) zwischen 3,6 und 4,2 μ keine Banden, dagegen eine extrem kurzwellige Doppelbande bei 5,60 und 5,68 μ . Diese cyclischen Ester der Malonsäure liegen also im festen Zustande in der „Diketo“-Form II a vor, d.h. als nicht-enolisierte Ester bzw. δ -Lactone (Gesättigte δ -Lactone besitzen eine Bande bei 5,75 μ^{18}). Auch in CHCl_3 - und Tetrahydrofuran-Lösung fanden wir nur die CO-Doppelbande.

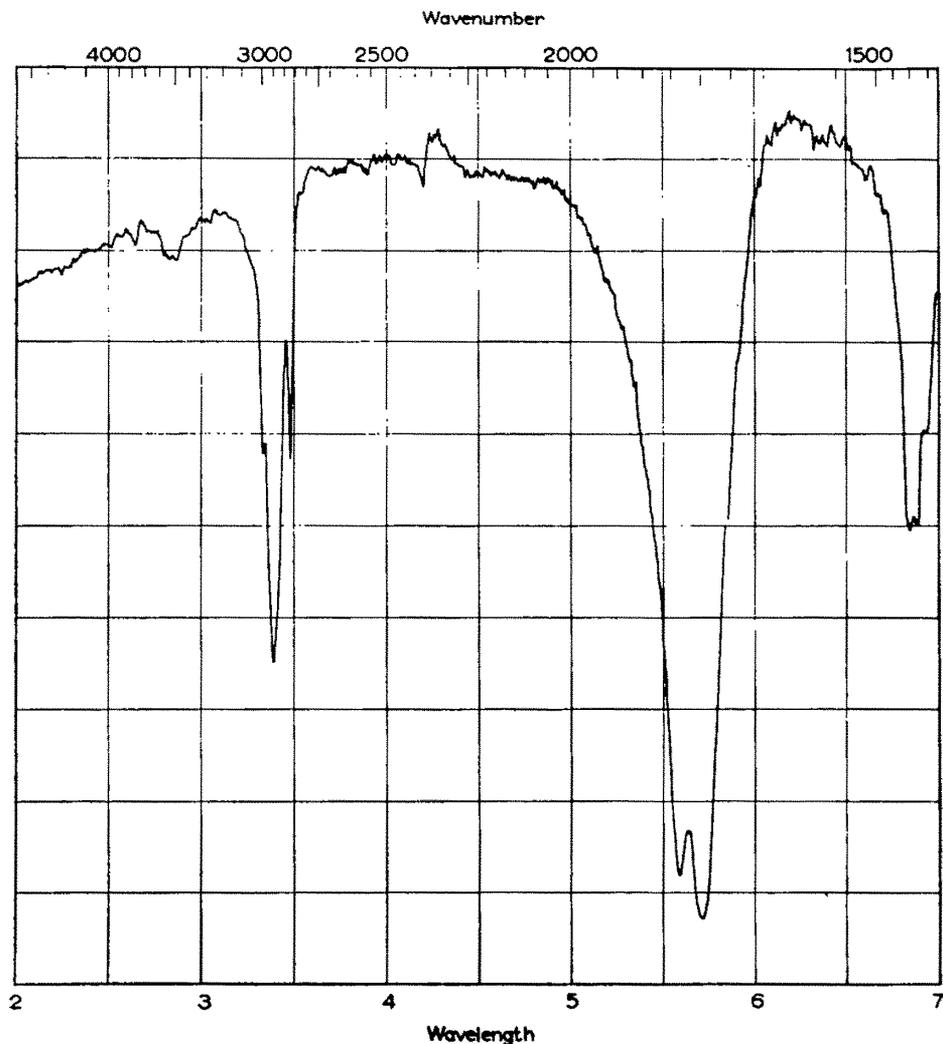


ABB. 2. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des Cycloheptyliden-malonats $V(n = 6)$ (KBr-Pressling).

Erwartungsgemäß zeigte sich auch in den UV-Spektren von Hexan-Lösungen der cyclischen Malonsäureester keine Enol-Bande.

Als wir jedoch Meldrums Säure II oder ihre spiro-Analogen V in *Methanol* lösten, fanden wir, wenn überhaupt, stets *ein* Maximum, das sowohl in „gewöhnlichem“ wie in „basischem“ *Methanol* bei der *gleichen* Wellenlänge lag und jeweils nur *verschieden*

¹⁸ R. S. Rasmussen und R. R. Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1073 (1949).

hoch war; bei Zugabe von Spuren HCl-Gas verschwand es völlig, um bei Zugabe von Spuren Alkali wieder an der ursprünglichen Stelle aufzutauchen (s. Abb. 4).

Aus der stets gleichen Wellenlänge des Maximums und dessen Verschwinden ohne isosbestischen Punkt folgt, dass man es hier, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den trans-fixierten β -Diketonen (Abb. 3), nicht mit einem pH-abhängigen Gleichgewicht zwischen zwei Chromophor-Systemen zu tun hat, sondern mit der reversiblen

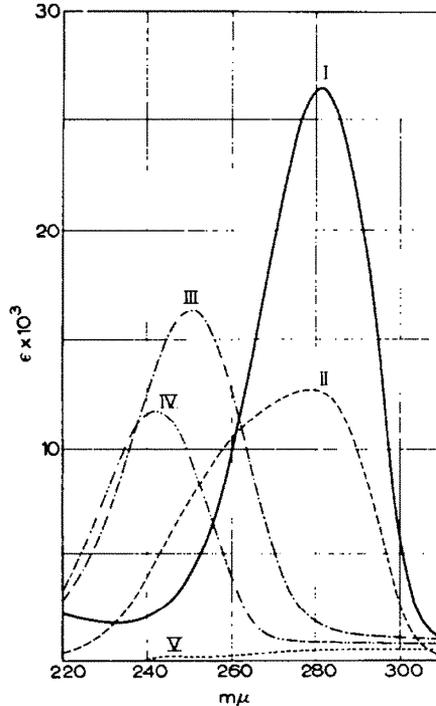
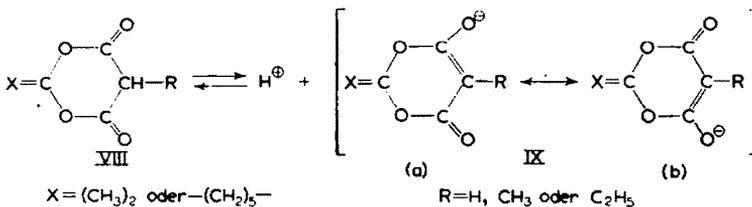


ABB. 3. UV-Spektren des 5-5-spiro-Pentamethylen-cyclohexan-dions-(1-3) VI
($c = 2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/l.).

- I in „basischem“ Methanol
- II in „gewöhnlichem“ Methanol
- III in „saurem“ Methanol
- IV in Äther
- V in Isooktan

Umwandlung eines Chromophors in eine in jenem Wellenlängenbereich nicht absorbierende Verbindung. Da die Bande in „basischem“ Methanol am höchsten ist, muss der in Abbildung 4 gezeigte Chromophor das Enolat-Anion IX $a \leftrightarrow b$ des cyclischen Malonsäureesters sein. Das Auftreten der freien, undissoziierten Enol-Form (z.B. IIb) ist UV-spektroskopisch mit unseren Mitteln nicht nachweisbar.



Man kommt also zu dem Schluss, dass die in festem Zustande und in hydrophoben Solventien als „Diketo-Formen“ VIII vorliegenden cyclischen Ester der Malonsäure auch in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln (Methanol) in der „Diketo-Form“ VIII gelöst sind, wenn man durch Zugabe von Spuren HCl ihre Dissoziation hintanhält, und dass diese „Diketo-Form“ ohne Zwischenbildung nachweisbarer Mengen Enolform sich unmittelbar mit ihren mesomeren Enolat-Anionen IX $a \leftrightarrow b$ in ein pH-abhängiges Gleichgewicht setzt. Während wir bei den trans-fixierten β -Diketonen ein von der Natur des Lösungsmittels abhängiges Gleichgewichtssystem zwischen den

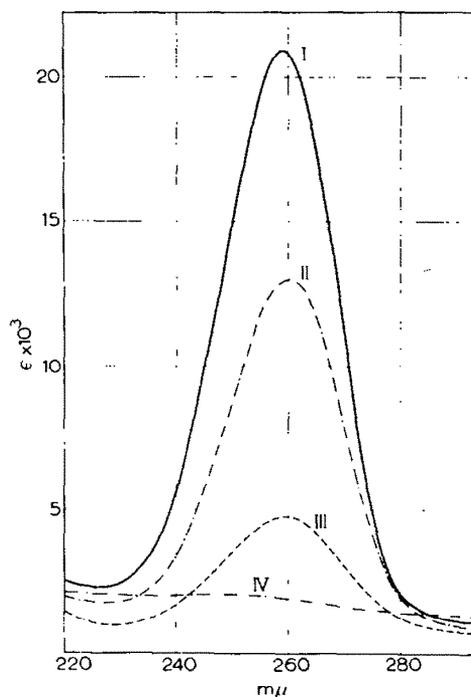


Abb. 4. UV-Spektren des Cycloheptyliden-malonats
($c = 2,5 \cdot 10^{-5}$) V ($n = 6$).

I in „basischem“ Methanol
II in „gewöhnlichem“ Methanol
III in Methanol mit sehr geringen Mengen HCl-Gas
IV in HCl-haltigem Methanol und in Isooktan

drei Komponenten Diketon und Enolform bzw. Enolform und Enolat nachwiesen,^{3,4} lässt sich bei den cyclischen *Malonsäureestern* nur ein Gleichgewicht zwischen „Diketo-Form“ und *Enolat*-Anion nachweisen.

Analoge Befunde ergaben sich bei unseren Untersuchungen von C-Mono-alkyl-Derivaten V ($R = CH_3$ oder C_2H_5).

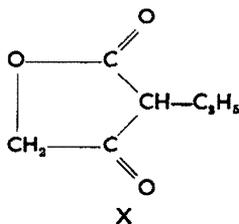
Die cyclischen Malonsäureester II bzw. V sind also „Pseudosäuren“. Ihre relativ grosse Acidität (Meldrums Säure: p_{KB} ca. 5,2) beruht, wie die der Carbonsäuren oder des Dimedons, darauf, dass das *mesomere Anion eine relativ kleine Proton-Affinität besitzt*: sie ist aber kein *Beweis* dafür, dass der Dissoziation der Pseudo-Säure II a bzw. VIII eine Umlagerung in die Enolform (IIb) vorausgeht.¹⁷

¹⁷ F. Arndt, *Statische und dynamische Acidität* Vol. VIII, p. 1. Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftl. Ges. (1956).

Mit anderen Worten: Sie besagt nichts über den Sitz des „sauren“ Protons in der undissoziierten Verbindung.

Auf der Grundlage der oben dargelegten experimentellen Befunde seien nun die von Kabachnik und Mitarbb⁷ mitgeteilten UV-Spektren der „C-Methyl-“ und „C-Äthyl-Meldrumsäure“ besprochen. Die Autoren liessen die Messungen nur in Methanol und in Äthanol ausführen. Die Kurven (l.c.S. 323) zeigen Maxima bei ca. 372 m μ , also infolge der bathochromen Wirkung der C-Alkyl-Substitution, die wir auch beim C-Methyl-dimedon antrafen,⁴ bei etwas längeren Wellen als die unsubstituierte Meldrum-Säure in den gleichen Lösungsmitteln. Die Extinktionshöhen sind in allen vier Kurven nahezu gleich; in Äthanol jedoch jeweils etwas niedriger als in Methanol.

Nach unseren obigen Befunden handelt es sich nicht um die Absorption der freien Enolformen, sondern um die der *Enolat-Anionen* IX der cyclischen Ester der C-Alkyl-malonsäuren in den beiden Alkoholen. Da die Dielektrizitätskonstanten von Methanol und Äthanol nur wenig voneinander verschieden sind (31,2 bzw. 25,8 für reine wasserfreie Alkohole; i. allgem. enthalten sie jedoch Spuren Wasser), ist es nicht verwunderlich, dass die cyclischen Malonsäureester in den hochverdünnten Lösungen (ca. 10⁻⁵ molar), wie sie bei UV-Messungen üblich sind, nahezu gleiche Mengen *Enolat-Anionen* IX a \leftrightarrow b enthalten. Die von den russischen Autoren mitgeteilten UV-Spektren können also nicht als Hinweis auf eine lösungsmittel-unabhängige *Enolisierung* der cyclischen Malonsäureester gewertet werden. Das gleiche gilt für die von ihnen mitgeteilten UV-Spektren der Äthyltetranssäure X in Wasser, Methanol und Äthanol.



Da die russischen Kollegen⁷ unseren oben nochmals dargelegten spektroskopischen Nachweis der Lösungsmittel-Abhängigkeit der Keto-Enol-Gleichgewichte „trans-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen ohne stichhaltige Begründung als „doubtful“ ansahen [sie nehmen an, dass sich bei unseren Messungen in „saurem“ Methanol *Methyläther* der Enolformen gebildet hätten, die bei ungefähr gleichen Wellenlängen absorbieren wie die freien Enolformen¹⁸] glaubten sie, aus neuen *Bromtitrationen* einwandfreie Aufschlüsse über die von ihnen vermutete Lösungsmittel-Unabhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts der „trans-fixierten“ β -DiCarbonylverbindungen erhalten zu können. Um die Fehlerquelle auszuschalten, die durch die Weiter-Enolisierung der zunächst entstehenden Monobrom-Verbindungen gegeben ist, titrierten sie C-*Monoalkyl*-Derivate des Dimedons, der Tetranssäure und der Meldrum-

¹⁸ Die Enolmethyläther der „trans-fixierten“ β -Diketone absorbieren zwar bei praktisch der gleichen Wellenlänge wie die freien Enolformen, aber mit weniger hohen Extinktionen. Selbst wenn sich in der methanolischen Lösung unter der Einwirkung von Spuren HCl teilweise Enolmethyläther bildete, wäre die davon verschiedene Absorption in „gewöhnlichem“ und in „basischem“ Methanol und das Auftreten des isobestischen Punktes damit nicht erklärt. Unseren spektroskopischen Nachweis der Ketisierung in Heptan-Lösung übergehen die russischen Autoren völlig.

Säure, deren Monobrom-Derivate ja nicht mehr enolisieren können. Sie fanden dabei tatsächlich für jede untersuchte Verbindung untereinander nahezu gleiche Bromverbrauchs-Werte, unabhängig davon, ob sie die genannten Verbindungen in Methanol, in Chloroform, in Äthanol oder (soweit löslich) in Benzol gelöst hatten. Sie sehen darin den endgültigen Beweis für die von ihnen angenommene Lösungsmittel-Unabhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts der „trans-fixierten“ β -Dicarbonylverbindungen.

Dabei übersahen sie jedoch eine weitere, grundsätzliche Fehlerquelle der Bromtitrations-Methode, auf die auch Arndt¹⁹ aufmerksam gemacht hat:

Bei der „direkten“ Titration nach Meyer,²⁰ die die russischen Autoren anwandten, benützt man *alkoholische* (insbesondere methanolische) Brom-Lösungen, und man giesst die auf ihren Enol-Gehalt zu untersuchenden Lösungen auf jeden Fall vor der Titration in (tief gekühlten) Alkohol, wobei man unterstellt, dass sich das im ursprünglichen Lösungsmittel, z.B. Chloroform, vorhandene Gleichgewicht während der Titrations-Operationen nicht ändert. Diese Voraussetzung ist bei solchen Verbindungen, deren Enolformen chelatisiert sind (s. Formel IV), häufig erfüllt. Bei solchen Verbindungen jedoch, deren Enolform nicht chelatisiert sein kann, die also relativ stark sauer sind, ist die Umlagerungs-Geschwindigkeit der Keto- in die Enol-(bzw. Enolat-) Form wahrscheinlich so gross, dass ein „Einfrieren“ des in dem ursprünglichen Lösungsmittel vorhandenen Gleichgewichts nicht möglich ist. Vielmehr stellt sich sofort dasjenige Gleichgewicht ein, welches dem nunmehr überwiegend vorhandenem Lösungsmittel (Methanol oder Äthanol) entspricht.¹⁹

Arndt hat diese Fehlerquelle der üblichen Bromtitrations-Methode zunächst an β -Cyanketonen festgestellt, deren Enol-Formen wegen des gestreckten Baues der CN-Gruppe keine Chelate bilden können und deshalb relativ sauer sind. Sie gilt naturgemäss auch für „trans-fixierte“ β -Dicarbonylverbindungen, bei denen ja ebenfalls Enolchelat sterisch unmöglich sind. Es war deshalb ohne weiteres zu erwarten, dass bei der üblichen „direkten“ Bromtitration der von den russischen Autoren untersuchten „trans-fixierten“ Verbindungen stets annähernd der für *methanolische* Lösungen geltende Brom-Verbrauch gefunden wird, unabhängig davon, in welchem Solvens die untersuchten Verbindungen ursprünglich gelöst waren. Dabei entspricht der Brom-Verbrauch, wie aus Obigem zu ersehen, der in den methanolischen Lösungen vorhandenen Menge *Enolat* + *Enol*.

Damit dürfte die experimentelle Grundlage der weitgehenden theoretischen Folgerungen, die Kabachnik und Mitarbeiter⁷ aus der vermeintlichen Lösungsmittel-Unabhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts „trans-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen zogen, und die in einer speziellen Erweiterung der Meyerschen Gleichung²¹ resultierten, in Frage gestellt, sein.

Die Verfasser danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung ihrer Arbeiten.

¹⁹ F. Arndt, I. Loewe und R. Ginkök, *Rev. Fac. Sci. Istanbul* (Ser. A. Tome XI) **4**, 161 (1946); *Chem. Abstr.* **41**, 3760.

²⁰ K. H. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 2720 (1911); *Liebigs Ann.* **380**, 212 (1911); G. Hesse und G. Krehbiel, *Liebigs Ann.* **593**, 35 (1955).

²¹ K. H. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 826 (1914).