Keto-Enol-Tautomerien in leichten und schweren Lösungsmitteln

KETO-ENOL-TAUTOMERIEN IN LEICHTEN UND SCHWEREN LÖSUNGSMITTELN

F. C. NACHOD

KETO-ENOL-TAUTOMERIEN IN LEICHTEN UND SCHWEREN LÖSUNGSMITTELN

Diss. Utrecht. 1938

KETO-ENOL-TAUTOMERIEN IN LEICHTEN UND SCHWEREN LÖSUNGSMITTELN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS PROF. DR. J. BOEKE, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 9 MEI 1938 DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

FRIEDRICH C. NACHOD

GEBOREN TE LEIPZIG

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN - UTRECHT - AMSTERDAM

MEINEN ELTERN

INHALT.

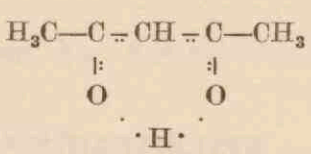
EINLEITUNG.

O. Reitz [1]) hat beobachtet, dass Aceton in schwerem Wasser wesentlich schneller bromiert wird als in leichtem. Danach wird also die Enolisierungsgeschwindigkeit des Acetons durch schweres Wasser erhöht. Im Zusammenhang mit den Schlüssen, die K. F. Bonhoeffer und O. Reitz [2]) aus diesen Versuchen gezogen haben, schien es interessant, auch die Geschwindigkeit einer Ketisierung in schwerem Wasser zu messen. An die Stelle einer solchen Messung kann aber auch die Bestimmung der Lage eines Keto-Enolgleichgewichts treten, wenn man gleichzeitig die Enolisierungsgeschwindigkeit bestimmt. Da über die Verschiebung von Gleichgewichtslagen durch schweres Wasser zu Beginn der Arbeit — bis auf einige vorläufige Gleichgewichtsbestimmungen des Verfassers an Esterhydrolysen [3]) — überhaupt nichts bekannt war, wurde dieser Weg gewählt. Aceton selbst ist wegen des verschwindend geringen Enolgehaltes für solche Versuche nicht geeignet. Dagegen ist das Gleichgewicht z. B. bei Acetylaceton und Methylacetylaceton gut bestimmbar. Bei der Wahl dieser Stoffe tritt nun noch ein weiteres Problem auf, das mit ihrer Konstitution zusammenhängt. Man kennt seit langem eine Reihe von Gründen,

---

[1]) Reitz, O., Z. physik. Chem. A **179** (1937) 119.
[2]) Bonhoeffer, K. F. und Reitz, O., Z. physik. Chem. A **179** (1937) 137.
[3]) Nachod, F. C., Z. Elektrochem. **44** (1938) 80.

die dazu führen, der Monoenolform des Acetylacetons eine Formel zuzuordnen, in welcher das enolische Wasserstoffatom beiden Sauerstoffatomen gemeinsam ist.



Neuerdings bezeichnet man diese Erscheinung als „Wasserstoffbindung" (hydrogen bond). Die Frage, wie hier der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Deuteriumatom wirkt, schien an sich interessant genug, um eine Untersuchung der Verbindungen in schwerem Wasser zu rechtfertigen.

Bei Gelegenheit der geschilderten Versuche wurde nun beobachtet, dass das Gleichgewicht Enol $\rightleftarrows$ Keton nicht nur, wie schon lange bekannt war, vom Lösungsmittel, sondern in sauren Lösungen auch in merklichem Masse von der Acidität der Lösung abhängt, und zwar verschiebt sich das Gleichgewicht bei Salzsäurezusatz zugunsten des Ketons, was durch Bildung einer Anlagerungsverbindung Keton-Salzsäure, etwa nach der Formel $>C=O\cdot\cdot HCl$ zu erklären ist. Da der Effekt die Möglichkeit bieten sollte, zum ersten Male mehr quantitative Vorstellungen über die an sich bekannte Basizität der Carbonylgruppe zu erhalten, wurde er in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.

Den Schluss der Arbeit bilden Messungen der Enolisierungsgeschwindigkeiten der beiden Stoffe, über welche bisher noch keine Angaben vorlagen.

A. Methodisches.

Methoden der Bestimmung der Keto-Enolgemische.

Zur Bestimmung der Gleichgewichte in Keto-Enolgemischen stehen eine Reihe verschiedener physikalischer und chemischer Methoden zur Verfügung. Von den physikalischen seien die Absorptionsspektrographie im Ultraviolett (A. Hantzsch und Mitarbeiter [1]); P. Grossmann [2]) u. a.) und refraktometrische Messungen (L. Knorr und Mitarbeiter [3]); H. Fischer [4]); K. v. Auwers und H. Jakobsen [5]) u. a.) hervorgehoben. Von den chemischen Methoden ist die direkte Titration des Enols mit Bromlösungen nach K. H. Meyer, die „indirekte" und die verbesserte indirekte [6]) Methode, ebenfalls von K. H. Meyer [7]) und die Kupfersalzmethode nach W. Hieber [8]) zu nennen. Im vorliegenden Falle kam es darauf an, in kleinen Versuchsproben das Gleichgewicht festzulegen und in den Versuchen mit schweren Lösungsmitteln von vornherein die Möglichkeit unbeabsichtigter Aufnahme von leichtem Wasserstoff auszuschliessen. Es konnten deshalb die Kupfersalzmethode und die verbesserte indirekte Bromtitration nach K. H. Meyer

---

[1]) Hantzsch, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 3049.

[2]) Grossmann, P., Z. physik. Chem. **109** (1924) 334.

[3]) Knorr, L., Rothe, O. und Averbeck, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 1138.

[4]) Fischer, H., Diss. Jena 1911.

[5]) v. Auwers, K. und Jakobsen, H., Liebigs Ann. Chem. **426** (1921) 162.

[6]) Anwendung überschüssiger Bromlösung unbekannten Titers, Bestimmung des Bromketons nach Zugabe von β-Naphthol und Kaliumjodid durch Titration des freien Jods mit Thiosulfat.

[7]) Meyer, K. H. u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 2720; **45** (1912) 2825; **53** (1920) 1412; **54** (1921) 580.

[8]) Hieber, W., Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 902.

nicht benutzt werden, sondern man musste die direkte Methode für die vorliegenden Bedingungen modifizieren. Es hat sich im Verlauf der Messungen folgendes Verfahren als praktisch erwiesen: Ein kleines dünnwandiges Schliffkölbchen, das das Acetylaceton in Methylalkohol gelöst enthielt, wurde in Aceton-Kohlensäure-Kältemischung gekühlt. Im Falle von Wasser nimmt man Eis-Kochsalz-Kältemischung und gibt unmittelbar vor der Titration ein Stück Eis in die Lösung. Man titriert dann in kleineren Portionen mit alkoholischer oder wässriger Bromlösung, die sich auf Zimmertemperatur befindet [1]), je nach dem Lösungsmittel in der Vorlage. Die Bromlösungen wurden unmittelbar vor der Titration gegen 0.1 n arsenige Säure eingestellt. Es zeigt sich, wenn man die Titration mit einem Thermoelement [2]) verfolgt, dass bei richtiger Durchführung die Temperatur in der vorgelegten alkoholischen Lösung nicht über —55° C. ansteigt. Die Gleichgewichte können also eingefroren und so fixiert werden. Die Bromanlagerung an das Enol erfolgt auch bei dieser Temperatur praktisch momentan [3]), und ein geringer Bromüberschuss, der sich durch die erste Gelbfärbung verrät, bleibt über mehrere Stunden hin erhalten. Durch diese tiefe Kühlung der Vorlage gewinnt man beliebig Zeit zur Durchführung der Titration, während bei der tiefsten von K. H. Meyer angegebenen Temperatur von —7° C. die Bromfarbe schnell wieder verschwindet und das genaue Erkennen des Endpunktes dadurch erschwert wird. Da die „verbesserte indirekte"

---

[1]) Versuche mit Kühlung der Titrierflüssigkeit in der Bürette ebenfalls auf —80° führten zu keinem brauchbaren Ergebnis.

[2]) Das Thermoelement bestand in einer Kupfer-Konstantan-Lötstelle; als Instrument wurde ein empfindliches Galvanometer von Hartmann & Braun benutzt.

[3]) Eine Bemerkung von K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. **380** (1911) 218, dass bei tiefer Temperatur Brom nicht rasch addiert würde, bezieht sich dort nur auf das verwendete Acetyldibenzoylmethan; in den hier untersuchten Fällen war die Bromaufnahme unmessbar schnell.

Methode, die diesen Schwierigkeiten aus dem Wege gehen soll, aus den obengenannten Gründen hier nicht anwendbar war, war dieser Vorteil von Wichtigkeit. Bei wässrigen Lösungen, wo diese Tiefkühlung nicht möglich war, wurde eine Verbesserung der ursprünglichen Methodik von K. H. MEYER dadurch erzielt, dass der Lösung etwas Methylorange zugesetzt wurde, welches sich bei geringem Ueberschuss von Brom entfärbt. Der Umschlag von rot zu farblos in Gegenwart von Methylorange ist besser zu erkennen, als der Umschlag von farblos zu schwachgelb. Der Umschlag ohne Indikator von farblos zu schwachgelb in alkoholischer Lösung ist jedoch bei einiger Uebung ganz gut wahrnehmbar.

Verwendete Substanzen und ihre Reinigung; Herstellung der Lösungen.

Für die Gleichgewichtsbestimmungen wurde zunächst das Acetylaceton gewählt, weil hier das Keto-Enolgleichgewicht in wässriger Lösung in einem mittleren Messbereich liegt und man erwarten konnte, dass ein Gleichgewichtsunterschied in schwerem Wasser gut festzustellen sein würde. Acetylaceton „reinst" (geliefert VON SCHERING & KAHLBAUM) wurde fraktioniert destilliert und eine mittlere farblose Fraktion $Sdp_{760} = 137—138°$ C. verwendet. Zur Reinheitsbestimmung wurden Proben eingewogen, nach COMBES[1]) mit Lauge bekannten Gehaltes verseift, und der Laugenüberschuss zurücktitriert. (Vgl. auch S. 27, Löslichkeitsbestimmung von Acetylaceton).

Methylacetylaceton[2]) destillierten wir fraktioniert bei

---

[1]) COMBES, A., Ann. Chim. [6] **12** (1887) 213.

[2]) Die zu dieser Arbeit benötigten geringen Mengen dieses Stoffes entstammten einem Präparat, das Herr cand. chem. Hessen im Chemischen Laboratorium nach Angaben von Prof. WEYGAND hergestellt und liebenswürdigerweise Herrn Prof. BONHOEFFER für einige im Institut laufende Arbeiten zur Verfügung gestellt hatte.

18 mm Druck und verwendeten eine mittlere farblose Fraktion vom Sdp_{18} = 69—70° C. für die folgenden Versuche.

Das von der NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB gelieferte schwere Wasser mit einem Gehalt von 99.6 % D_2O wurde ohne weitere Reinigung benutzt. Für die Vergleichsversuche mit H_2O unterzogen wir das destillierte Wasser des Laboratoriums einer zweiten Destillation.

Der Methylalkohol „reinst" und pro analysi (SCHERING & KAHLBAUM) enthielt 99.8—100 % CH_3OH; derselbe wurde in den Gleichgewichtsmessungen direkt angewendet. Da jedoch der schwere Alkohol CH_3OD, der ebenfalls von der NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB geliefert worden war, noch 1.9 % D_2O enthielt, wurden in den Vergleichsversuchen für die Reaktionskinetik dem CH_3OH 1.9 % H_2O zugesetzt und wir verfuhren nach derselben Trocknungsmethode wie beim schweren Alkohol, um einheitliche Bedingungen zu schaffen. Dem Alkohol setzten wir entwässertes Kaliumkarbonat (SCHERING & KAHLBAUM, pro analysi) zu, dann, nach etwa 24stündigem Stehen, destillierten wir die Hälfte im Vakuum ab. [1]) Dieser Anteil wurde weiter mit Calcium-Metall [1]) und zuletzt mit Magnesium-Spänen getrocknet [2]). Daran schlossen sich noch drei Destillationen im Vakuum, wobei die Vorlage erst mit flüssiger Luft, dann mit Aceton-Kohlensäure-Kältemischung und zuletzt mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlt wurde.

Die zu kinetischen Messungen verwendeten sauren Lösungen stellten wir durch Einwaagen her. Der Prozentgehalt des D_2O erniedrigte sich dadurch auf 96.6 %; die alkoholisch-salzsauren Lösungen wurden durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Methylalkohol hergestellt.

---

[1]) GYR, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 4322.
[2]) GOLDSCHMIDT, H. und MELBYE, R. S., Z. physik. Chem. **143** (1929) 139.

Von dieser konzentrierten Lösung wogen wir kleine Mengen den Alkoholen CH_3OH und CH_3OD zu und stellten den Gehalt an HCl in den Proben nach Verdünnen mit Wasser titrimetrisch fest. Entsprechend erfolgte die Herstellung der für die Reaktionskinetik verwendeten CH_3OH- und CH_3OD-Lösungen durch Zuwaage des Alkohols zu einer gewogenen Menge konzentrierter alkoholischer Salzsäure; der D-Gehalt der salzsauren CH_3OD-Lösungen ist dementsprechend auf 97 % erniedrigt.

Die Gesamtkonzentration der Keto-Enollösungen ist ebenfalls durch Einwaagen festgelegt.

B. Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen.

Keto-Enol-Gleichgewichte in leichtem und schwerem Wasser und Methylalkohol.

Zunächst wurde die Lage des Keto-Enolgleichgewichts bei Acetylaceton in H_2O und D_2O untersucht. Zu abgewogenen Mengen H_2O (0.4950 g) und D_2O (99.6 %; $d_{25}^{25} = 1.1049$; 0.5470 g) gaben wir Mengen von etwa 0.05 Millimol Acetylaceton (Mol. Gew. = 100) und wogen abermals. Die ungefähr 0.1 molaren Lösungen wurden zur Gleichgewichtseinstellung 15—20 Stunden auf Zimmertemperatur belassen, dann aus dem Wägegläschen in Eis gegossen und sofort titriert. Die Wägegläschen mit den darin gebliebenen Flüssigkeitsspuren wogen wir zurück. Die daraus erhaltenen Korrekturen schwankten zwischen 0.1—0.8 %, bezogen auf die Einwaage. Die Bromlösung war in diesem Falle auf 0° gekühlt worden.

Für leichtes Wasser wurde das Gleichgewicht in fünf voneinander unabhängigen Versuchen zu 19.75 %, 19.2 %, 19.8 %, 19.7 % und 19.8 % Enol bestimmt. Der Mittelwert 19.64 % passt sich gut den von K. H. Meyer [1]) gefundenen 19 % Enol an.

In schwerem Wasser [2]) stellten wir ebenfalls fünf voneinander unabhängige Versuche an und ermittelten das Gleichgewicht zu 11.9 %, 11.8 %, 11.9 %, 11.9 %

---

[1]) Meyer, K. H., Ber. dtsch. chem. Ges. **45** (1912) 2858.

[2]) Der D-Gehalt des D_2O wird durch den Austausch mit dem Wasserstoff der Substanzen am C_3-Atom bei diesen Mengenverhältnissen nur auf 99.5% herabgesetzt.

und 12.5 % Enol. Der Mittelwert ist 12.0 %. Die Konstanten berechnet nach der Formel

$$K_{Gl.} = \frac{k_{Enolisierung}}{k_{Ketisierung}} = \frac{c_{Enol}}{c_{Keton}}$$

sind $K_{H_2O} = 0.244$ und $K_{D_2O} = 0.136$.[1])

Eine entsprechende Gleichgewichtsverschiebung wurde auch beim Methylacetylaceton beobachtet. Die Messungen beziehen sich ebenfalls auf Zimmertemperatur. Um dieses Gleichgewicht einzufrieren, braucht man jedoch nicht bei der Titration Eis zuzugeben, weil die Geschwindigkeit der Enolisierung geringer ist und schon ohne besondere Vorsichtsmassregeln ein scharfer Umschlag ohne Kühlung erhalten wird. In H_2O ergaben sich in einer Versuchsreihe 3.6 %, 3.8 %, 3.8 %, 3.9 %, 3.65 % und 3.8 % Enol, in einer anderen 3.55 %, 3.45 %, 3.5 % und 3.75 % Enol. Der Mittelwert beträgt 3.6 % Enol. In D_2O [2]) sind die Werte aus drei einzelnen Versuchen 2.40 %, 2.50 % und 2.55 % Enol, im Mittel 2.48 % Enol. K_{H_2O} beträgt 0.0373 und K_{D_2O} 0.0254.

Das Gleichgewicht von Acetylaceton in CH_3OH ergab im Mittelwert bei 0° C. 79.9 % Enol, in CH_3OD aus zwei Werten 82.0 % und 77.2 %, das Mittel 79.6 % Enol, also denselben Wert innerhalb der Versuchsfehler. Das Methylacetylaceton ergab in leichtem Alkohol die Werte 33 %, 35 % und 34 % Enol [3]), in schwerem Alkohol

---

[1]) Vgl. Nachod, F. C., Z. Elektrochem. **44** (1938) 80, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von O. Reitz.

[2]) s. S. 16 Fussnote 2 dieser Arbeit.

[3]) Grossmann (l.c.) gibt den Enolgehalt des Methylacetylacetons in CH_3OH-Lösung mit 44% an. Man muss aber hier bedenken, dass jede Verunreinigung mit Acetylaceton den Enolgehalt sofort heraufsetzt. Der Enolgehalt von 1,3-Diketonen ohne Lösungsmittel ist im allgemeinen dem Enolgehalt der in Alkohol gelösten Substanz ziemlich ähnlich, was auch im vorliegenden Falle gilt, wenn man die oben angeführten Zahlen zugrunde legt.

29 %, 29 %, 31 % und 30 % Enol, also nur eine geringe Erniedrigung des Enolgehaltes. Die Konstanten für Acetylaceton haben die Zahlenwerte $K_{CH_3OH} = 3.975$, $K_{CH_3OD} = 3.90$, für Methylacetylaceton $K_{CH_3OH} = 0.515$, $K_{CH_3OD} = 0.430$. In der folgenden Tabelle 1 sind die Gleichgewichtswerte für Acetylaceton und für Methylacetylaceton, ausgedrückt in % Enol zusammengestellt.

Tabelle 1.

	reiner Körper	H_2O 25°	D_2O 25°	CH_3OH 0°	CH_3OD 0°
Acetylaceton	76.5 [1] 80 [2]	19.6	12.0	79.9	79.6
Methylacetylaceton	31.3 [1] 39 [2]	3.6	2.5	34.0	29.8

Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts beim Acetylaceton in Methylalkohol vom Wassergehalt.

Um einen Anhaltspunkt dafür zu bekommen, wie die Gleichgewichtslage in alkoholischen Lösungen durch Wasserspuren beeinflusst wird, wurden systematische Versuche mit definiertem Wasserzusatz angestellt. Es ist nämlich bekannt, dass Reaktionen in alkoholischen Lösungsmitteln schon durch geringe Mengen Wasser in ihrer Geschwindigkeit stark geändert werden (vgl. H. Goldschmidt, l. c., J. Gyr, l. c.) und es hätte für das

[1]) K. H. Meyer, l.c.
[2]) H. Fischer, l.c.

Gleichgewicht möglicherweise etwas ähnliches eintreten können. Es wurden nun durch Einwaage Mischungen

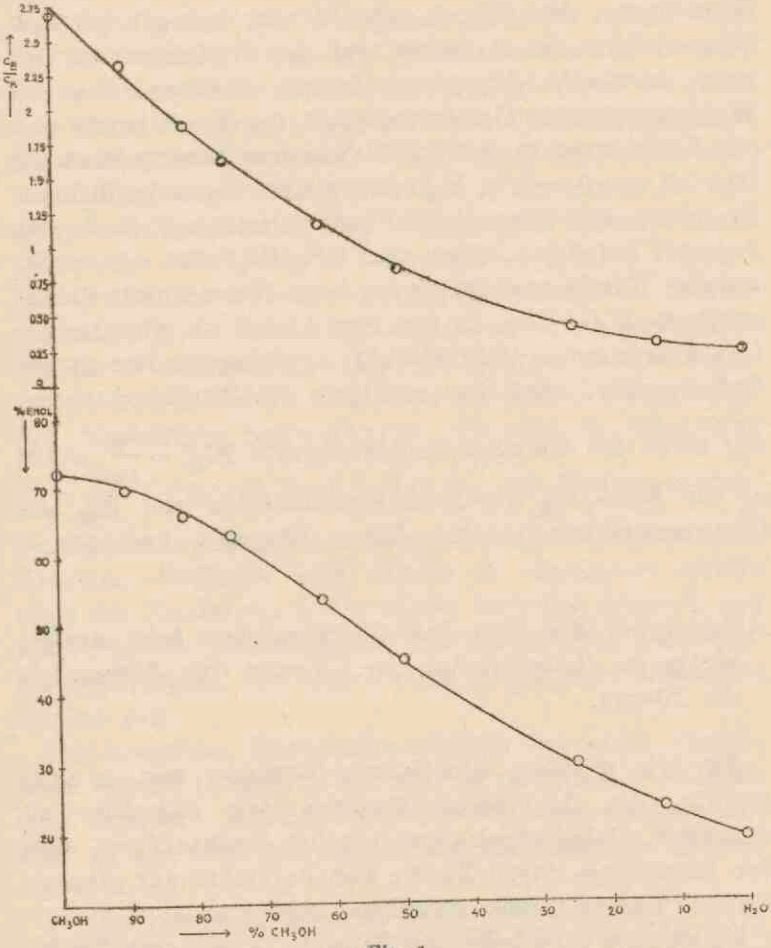


Fig. 1

von CH_3OH und H_2O hergestellt; die Lösungen von Acetylaceton (0.1 molar) in diesen Gemischen liessen wir 20 Stunden bei Zimmertemperatur (Schwankungen von

± 2° haben keinen messbaren Einfluss auf die Gleichgewichtslage und fallen in die Fehlergrenze) stehen und titrierten dann mit alkoholischer bzw. wässriger Bromlösung. Aus Fig. 1 geht hervor, dass ein geringer Wassergehalt des Alkohols auf das Gleichgewicht nur wenig ausmacht. Man kann daraus erkennen, dass der Wasserzusatz die Geschwindigkeit der Enolisierung und der Ketisierung in methylalkoholischer Lösung in einem Bereich von 0 — 4 % H_2O in gleichem Masse beeinflusst. Er wirkt im wesentlichen katalytisch und lässt sich dadurch verstehen, dass das $CH_3OH_2^+$-Ion ein wirksamerer Katalysator ist als das beim Wasserzusatz daraus gebildete H_3O^+-Ion. In der Fig. 1 sind als Abszisse die Gewichtsprozente CH_3OH/H_2O aufgetragen. Der untere Teil der Fig. zeigt die jeweiligen Enolkonzentrationen, der obere die Gleichgewichtskonstante $K_{Gl.} = \frac{c_E}{c_K}$ wobei c_E die Enol-, c_K die Ketonkonzentration und $K_{Gl.}$ die Gleichgewichtskonstanten dieser Lösungen bedeuten.

Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichtes beim Acetylaceton in Methylalkohol bzw. Wasser vom Säuregehalt der Lösung.

Für die späteren kinetischen Versuche war es notwendig, die Acetylacetonlösungen mit Salzsäure zu versetzen. Dabei ergab eine zufällige Beobachtung, dass der Enolgehalt durch Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung stark zurückgedrängt wurde.

Es ist zwar eine bekannte Tatsache, dass durch Zusatz von Alkali die Enolkonzentration erhöht wird; doch ist dies ohne weiteres quantitativ zu erklären als Folge der Enolatbildung, wenn man die Grösse der Dissoziationskonstante der sauren Enole berücksichtigt (die Dissozia-

tionskonstante des Acetylacetons ist bei 25° C. $1.5 \cdot 10^{-6}$ [1])). Andererseits ist aber in der reinen Acetylacetonlösung die Dissoziation doch so gering, dass eine merkliche Zurückdrängung des Enolgehalts durch Säure nicht durch Zurückdrängung der Dissoziation erklärt werden kann. Dieser überraschende Befund ist daher nicht als eine Folge der sauren Eigenschaften des Enols, sondern der basischen Eigenschaften des Ketons aufzufassen. [2])

Die Fig. 2 zeigt den Effekt bei Acetylaceton in salzsaurer methylalkoholischer Lösung. Die Gesamtkonzentration der Lösungen war bei allen Versuchen 0.1 molar. (Ueber die Herstellung der sauren Lösungen s. Methodisches, S. 14, 15.) In der Fig. sind die einzelnen Messpunkte für den Enolgehalt aufgetragen. (Kurve I.) Die Differenzen der Ordinaten von Kurve I und II entsprechen den zugehörigen Ketongehalten, die nach der Gleichung $c_K = \frac{c_E}{K_{Gl.}}$ berechnet sind, wobei $K_{Gl.}$ die Gleichgewichtskonstante in neutraler Lösung bedeutet. Das von der Abszisse, Ordinate und Kurve I umrandete Gebiet zeigt die Enolmengen, das Gebiet zwischen Kurve I und Kurve II die Ketonmengen, das übrige Feld den Anlagerungskomplex, der später noch eingehender diskutiert werden soll.

Die einzelnen Messpunkte wurden bei einer Temperatur von 25° C. nach 24 Stunden (o) und nach 48 Stunden (×) erhalten. Zunächst war der Verdacht naheliegend, dass es sich um Alkoholyse des 1,3-Diketons handeln

---

[1]) Guinchant, J., Ann. Chim. [9] **9** (1918) 139.

[2]) Auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen hat Hantzsch (Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 3329 geschlossen, dass ein Einfluss von Säurezusatz auf das Keto-Enolgleichgewicht in wässriger Lösung besteht. Die dort beschriebene „praktisch vollständige Ketisierung des Enols durch kleine Mengen Säure" ist aber sicher nicht reell und kann in dem hier vorliegenden Falle nicht bestätigt werden.

Acetessigester in wässriger Lösung ist sicherlich für solche Versuche nicht geeignet, da im Gleichgewicht nur 0.4% Enol vorliegen.

könnte. Die Versuchsbedingungen in den Arbeiten von H. Adkins und Mitarbeitern [1]) sind jedoch sehr verschieden von den hier vorliegenden. Nach 48 Stunden und bei 60° C. betrug dort die alkoholisierte Menge erst

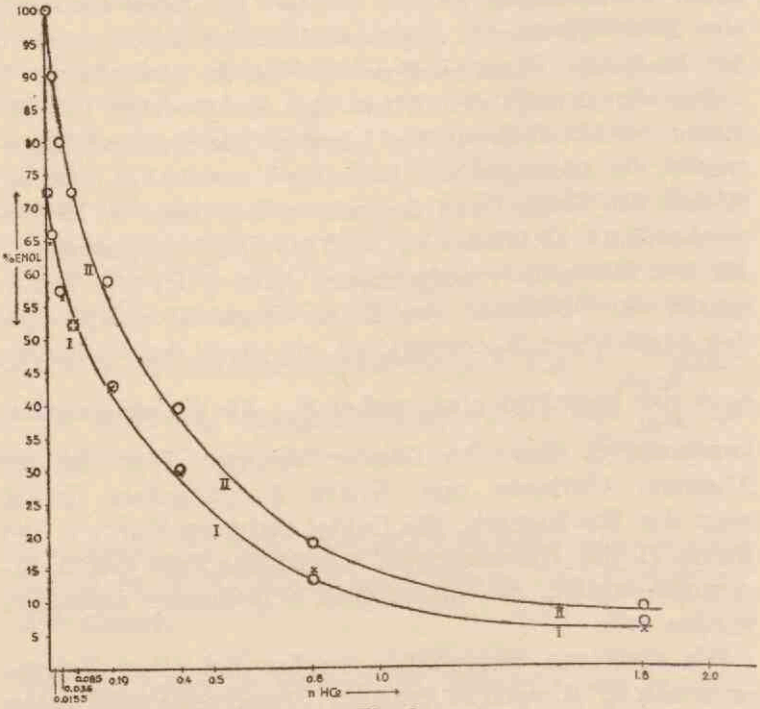


Fig. 2

19 %. Der Beweis, dass es sich nicht um Alkoholyse handeln konnte, wurde dadurch erbracht, dass die Reversibilität der Reaktion gezeigt werden konnte. Zu sauren Lösungen (0.1 molar an Acetylaceton, 0.4 n, 0.8 n und

---

[1]) Adkins, H., Kutz, W., Coffmann, D. D., J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3212 und Connor, R. und Adkins, H., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3420.

1.8 n an HCl) wurden neutrale, an Acetylaceton gleichkonzentrierte Lösungen in gleicher Menge gegeben. Die sich sehr schnell einstellenden Gleichgewichte für die so entstehenden Säurekonzentrationen (0.2 n, 0.4 n und 0.9 n) liegen innerhalb der Versuchsfehler wieder auf der

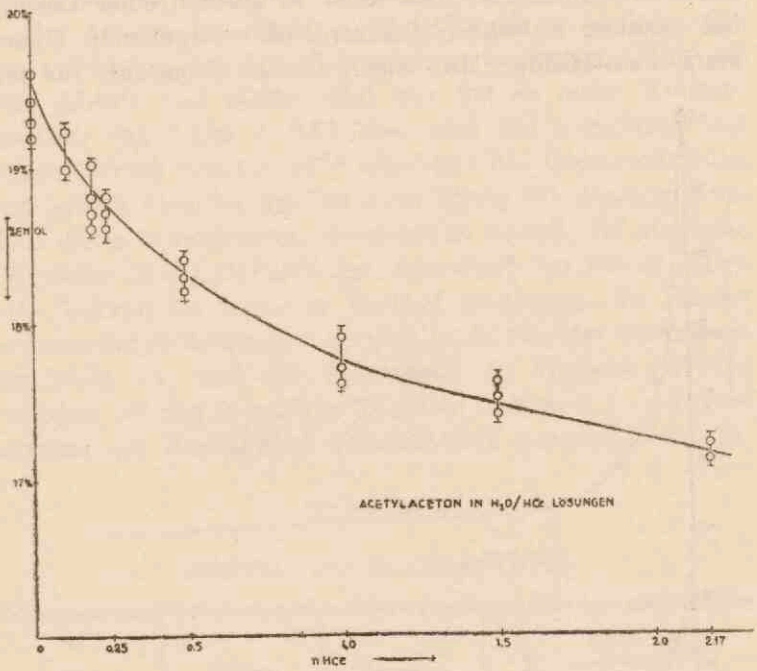


Fig. 3

ursprünglichen Kurve I. Für die verschiedenen Lösungen betrugen die Enol-Sollprozente 41 %, 31 % und 15 %. Gefunden wurden 37.5 %, 27.5 % und 17.5 %. Also kann die Zurückdrängung des Enolgehaltes in der CH_3OH-Lösung nicht auf der irreversiblen Alkoholyse beruhen.

Für das Acetylaceton wurden dieselben Versuche in wässriger Lösung angestellt. Es zeigt sich, dass der

Effekt viel kleiner (Figur 3), jedoch immerhin messbar ist. Man kann nun versuchen eine Komplexkonstante auszurechnen:

$$K_{Komplex} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Keton}}{c_{Komplex}}$$

unter der Annahme, dass auch in alkoholischer Lösung bei geringer Salzsäurekonzentration weitgehende Dissoziation stattfindet. Man würde so eine Konstante für den

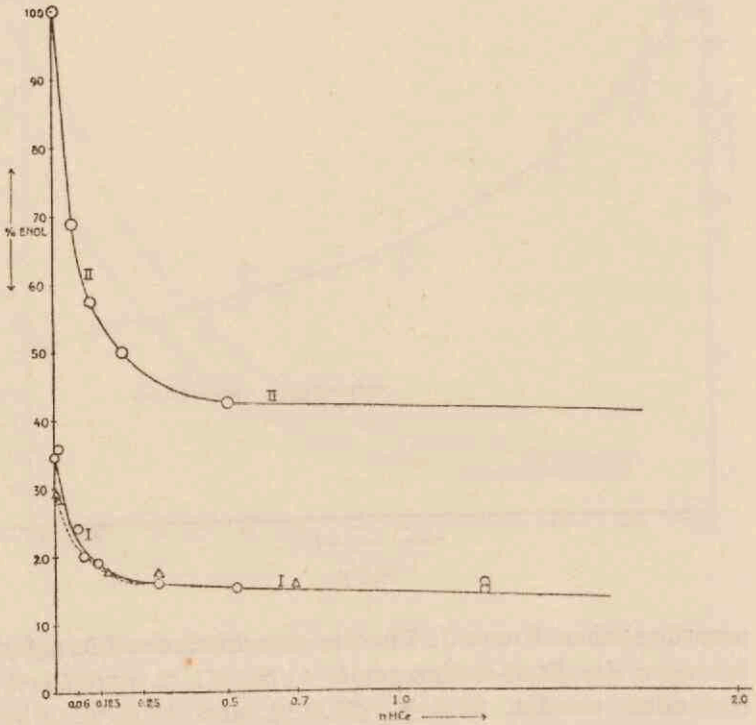


Fig. 4

dissoziierten Komplex erhalten. In der Tat erhält man für den Fall des alkoholischen Lösungsmittels bis zu

einer Salzsäurekonzentration von 0.5 n eine Konstante vom Werte $6.5 \cdot 10^{-2}$, während in Wasser bis zu diesem Gebiet der Wert der Konstante 8.62 beträgt. Ein solches Verhältnis der Komplexkonstanten ist nach den Messungen von GOLDSCHMIDT [1]) über die Protonenaffinitäten von Wasser und Alkohol nicht unwahrscheinlich. Vielleicht ist jedoch die Uebereinstimmung mehr zufällig.

Fig. 4 zeigt den Kurvenverlauf für Methylacetylaceton in salzsauren methylalkoholischen Lösungen. Hier ist der Abfall viel steiler und nur bis zu einer Konzentration von 0.125 n HCl lässt sich die Konstante mit einem Werte von $9.0 \cdot 10^{-2}$ angeben; die Grössenordnung ist jedoch dieselbe wie bei dem Werte für Acetylaceton. Die mit ▲ bezeichneten Messpunkte stellen die analogen Versuche in CH_3OD/DCl dar. Innerhalb der Fehler fallen die Kurven im weiteren Verlauf zusammen. In Wasser wurden keine Messungen angestellt, da hier der Enolgehalt zu klein ist, und die Messungen zu ungenau werden würden. In den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 sind noch einmal die Konstanten übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 2.

Acetylaceton in CH_3OH/HCl.

c_{H^+}	c_{Keton}	$c_{Komplex}$	$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Keton}}{c_{Komplex}}$
0.085	0.020	0.0275	$6.2 \cdot 10^{-2}$
0.25	0.013	0.046	$6.6 \cdot 10^{-2}$
0.50	0.009	0.067	$6.7 \cdot 10^{-2}$

[1]) GOLDSCHMIDT, H., Z. physik. Chem. **89** (1915) 129; vgl. hierzu BONHOEFFER, K. F. und REITZ, O., Z. physik. Chem. A **179** (1937) 137.

Tabelle 3.

Acetylaceton in H_2O/HCl.

c_{H^+}	c_{Keton}	$c_{Komplex}$	$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Keton}}{c_{Komplex}}$
0.125	0.0801	0.00125	8.4
0.25	0.0790	0.0023	8.6
0.50	0.0772	0.0045	8.61
(1.00)	(0.0747)	(0.0086)	(8.68)

Tabelle 4.

Methylacetylaceton in CH_3OH/HCl.

c_{H^+}	c_{Keton}	$c_{Komplex}$	$K = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Keton}}{c_{Komplex}}$
0.06	0.045	0.031	$8.7 \cdot 10^{-2}$
0.125	0.035	0.046	$9.4 \cdot 10^{-2}$
(0.25)	(0.0315)	(0.0515)	$(11.5 \cdot 10^{-2})$
(0.50)	(0.0275)	(0.0575)	$(24 \cdot 10^{-2})$

Um eventuell Aufschluss über die Natur des Komplexes zu erhalten, wurden Versuche mit LiCl und C_2H_5Cl in methylalkoholischer Lösung bei 25° C. angestellt. Es zeigt sich aber, dass erst bei einer 2-molaren Lösung von LiCl in CH_3OH der Enolprozentgehalt des Acetylacetons von 73 % auf 69 % Enol abfällt. Der auftretende Effekt ist also sehr klein. Bei den Versuchen mit Aethylchlorid

konnte überhaupt keine Beeinflussung des Enolgehaltes festgestellt werden.

Man kann daraus schliessen, dass der Wasserstoff entscheidend bei der Bildung des Komplexes beteiligt sein muss.

Löslichkeitsuntersuchungen an Körpern mit Carbonyl- und Hydroxylgruppen in leichtem und schwerem Wasser.

Da man die Abhängigkeit des Keto-Enolgleichgewichts vom Lösungsmittel auf die verschiedene Löslichkeit der Keton- und Enolformen zurückführen kann, schien es zweckmässig, sich durch einige Versuche über die Löslichkeit hydroxylhaltiger und carbonylhaltiger Verbindungen in leichtem und schwerem Wasser zu orientieren. Vergleichende Bestimmungen der Löslichkeit von organischen Verbindungen in H_2O und D_2O liegen bisher noch nicht vor. Der Begriff Löslichkeit soll hier und im folgenden stets in dem Sinne verwendet werden, dass man die Löslichkeit der leichten Form im leichten Wasser mit der der schweren Form im schweren Wasser vergleicht.

Als Körper mit einer Carbonylgruppe untersuchten wir das Acetylaceton selbst (80 % Keton im leichten und 88 % Keton im schweren Wasser), als hydroxylhaltige Verbindungen Mannit und Phenol.

Löslichkeitsbestimmung von Acetylaceton.

Bei COMBES [1]) findet sich die Angabe, dass ein Teil Acetylaceton bei Zimmertemperatur von etwa 8 Teilen Wasser gelöst wird. In einem grösseren Bereich unter-

---

[1]) COMBES, A., Ann. Chim. [6] **12** (1887) 213.

sucht ist das System Acetylaceton-Wasser von ROTHMUND [1]). Die Methode der Trübungstemperatur dieses Verfassers schien für diesen Zweck zu ungenau und so wurde eine chemische Methode angewendet. COMBES [2]) gibt an, dass beim Erwärmen von Acetylaceton mit Lauge vollständiger Zerfall nach der Gleichung

$$CH_3COCH_2COCH_3 + KOH = CH_3COCH_3 + CH_3COOK$$

eintritt.

Gewogene Mengen Acetylaceton wurden mit einem abgemessenen Volumen NaOH-Lösung bekannter Konzentration als Blindversuche je 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abkühlen titrierte man den Rest der Lauge durch Titration mit HCl und Phenolphthalein als Indikator zurück und bestimmte aus der Differenz das gebildete Acetat, das der Menge Acetylaceton entspricht.

Blindversuch I.

gegeben: 0.97 Millimol Acetylaceton.
Verbrauch an 0.1 n HCl: 20.00—10.45 ccm = 9.55 ccm.
(Die verwendete NaOH-Lösung ist ebenfalls genau 0.1 n).
gefunden: 0.955 Millimol (—1.5 %).

Blindversuch II:

gegeben: 0.892 Millimol Acetylaceton.
Verbrauch: 20.00—10.85 ccm = 9.15 ccm.
gefunden: 0.915 Millimol (+ 1.3 %).
Genauigkeit: ± 1.5 %.

---

[1]) ROTHMUND, V., Z. physik. Chem. **26** (1898) 454.
[2]) COMBES, A., l. c. S. 219.

Mengen von etwa 1 ccm H_2O bzw. D_2O wurden mit Acetylaceton im Ueberschuss versetzt und 10 Minuten bei 19.0° und 19.5° C. geschüttelt. Nach Abtrennen des Acetylacetons im Mikroscheidetrichter zentrifugierten wir die Lösung, trennten abermals von kleinen Tröpfchen Acetylaceton ab und wogen die wässrige Lösung in einem Wägegläschen ein. Das Wägegläschen mit dem Inhalt brachten wir dann in das abgemessene Volumen Lauge und verfuhren dann, wie oben beschrieben, weiter. Die gefundenen Löslichkeiten (g gelöste Substanz pro 100 g ges. Lösung) betragen für H_2O 16.9 (19.5° C.), 16.8 (19.0° C.) und 17.2 (19.5° C.). Für D_2O ergeben sich 10.4 Gew.-Prozent (19.0° C.) und 10.6 Gew.-Prozent (19.5° C.). Der Mittelwert, ausgedrückt in Molprozent, beträgt für H_2O 3.66 Mol%, für D_2O 2.28 Mol%.

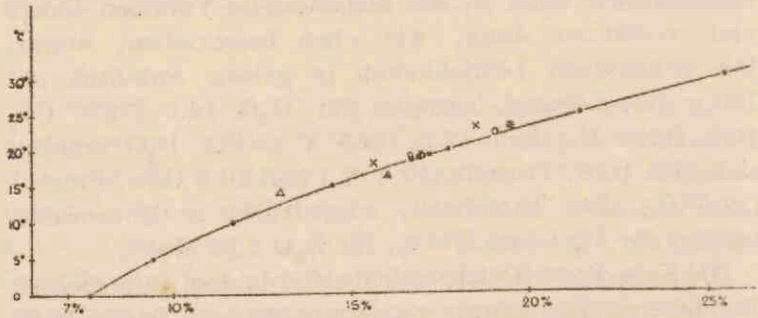
Die Keto-Enol-Gleichgewichte sind in dem untersuchten Bereich praktisch konzentrationsunabhängig. Darum kann man die Gleichgewichtswerte aus den 0.1 molaren Lösungen in den hier betrachteten gesättigten Lösungen zur Berechnung der Partiallöslichkeiten der beiden tautomeren Formen verwenden. Von den in H_2O gelösten 17 % Acetylaceton sind 3.34 % Enol und 13.66 % Keton. In D_2O sind 11.4 % gelöst, die sich aus 1.37 % Enol und 10.03 % Keton zusammensetzen. [1]) Die Enollöslichkeit in H_2O ist also rund 2.5 mal so gross wie die in D_2O, die Ketonlöslichkeit in H_2O 1.36 mal so gross wie in D_2O; oder auf H_2O bezogen löst sich im Falle des Enols 0.41 mal soviel, d. h. etwa 2/5 der in H_2O löslichen Menge und im Falle des Ketons 0.73 mal soviel, also rund 7/10 der Menge, die in H_2O gelöst war.

---

[1]) Vgl. Nachod, F. C., l. c.

Löslichkeitsbestimmung von Mannit.

Der Mannit wurde als Substanz gewählt, weil er fest ist, einen geringen Dampfdruck besitzt und deswegen leicht vom Wasser zu trennen ist. Ueber die Löslichkeit des Mannits vgl. Fig. 5. Sie ist von verschiedenen Autoren gut untersucht worden. [1])



Löslichkeit von Mannit in D_2O und H_2O.

● A. Findlay, J. Chem. Soc. London **81** (1902) 1218.
O W. M. Dehn, J. Amer. Chem. Soc. **39** (1917) 1399.
▲ E. Erlenmeyer, J. A. Wanklyn, Liebigs Ann. Chem. **135** (1865) 132.
△ H. D. Krusemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **9** (1876) 1467.
× M. Berthelot, Ann. Chim. [3] **47** 301.
* Cohen, E., Inouye, K. und Euwen, C., Z. physik. Chem. **75** (1910) 295.
▪ Verfasser, Messung in H_2O.
□ Verfasser, Messung in D_2O vergleichbare Vol. %.

Fig. 5

Den Mannit [2]) wogen wir in ein Glaskölbchen ein; dabei verwendeten wir etwa 50 % Ueberschuss, bezogen

[1]) Findlay, A., J. chem. Soc. London **81** (1902) 1218; Dehn, W. M., J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1399; Erlenmeyer, E. und Wanklyn, J. A., Liebigs Ann. Chem. **135** (1865) 132; Krusemann, H. D., Ber. dtsch. chem. Ges. **9** (1876) 1467; Berthelot, M., Ann. Chim. (3) **47** 301; besonders genau ist die Löslichkeit von E. Cohen, K. Inouye und Euwen C., Z. physik. Chem. **75** (1910) 295 untersucht worden.

[2]) Die Reinheit des Präp. (Schering & Kahlbaum, „reinst") kontrollierten wir durch Schmelzpunktsbestimmungen.

auf die Angaben für die Löslichkeit aus der Literatur. Nun wurden ungefähr 0.6 ccm H_2O bzw. D_2O zugesetzt und die Kölbchen zugeschmolzen. Sie wurden dann 3 Stunden im Thermostaten bei 18.8° und bei 19° C. geschüttelt. Die gesättigte Lösung (Mannit als Bodenkörper) filtrierten wir durch eine Mikrofritte und wogen sie in ein Schliffkölbchen ein. Das Wasser der Lösung wurde dann im Vakuum abdestilliert und der Mannit bei 50° C. im Vakuum getrocknet.

Versuche in H_2O:

1)	0.6154 g Lösung		
	0.1028 g Mannit	bei 18.8° C.	16.8 %
2)	0.6762 g Lösung		
	0.1128 g Mannit	bei 18.8° C.	16.7 %
3)	0.3940 g Lösung		
	0.0680 g Mannit	bei 19.0° C.	17.2 %
			16.9 %

Versuche in D_2O: [1])

4)	0.7340 g Lösung		
	0.1102 g Mannit	bei 19.0° C.	
		15.0 Gew. %, auf Vol. bez. . .	16.9 %
5)	0.8395 g Lösung		
	0.1305 g Mannit	bei 19.0° C.	
		15.4 Gew. %, auf Vol. bez. . .	17.0 %
			16.8 %

Noch übersichtlicher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man statt der Angaben der Volumenprozente die Molprozente ausrechnet. Für die Versuche 1—3 ergeben

[1]) Durch den Austausch mit den OH-Gruppen des Mannits verringert sich der D_2O-Gehalt auf 95% D_2O. Der schwere Mannit konnte präparativ (ebenfalls 95%ig) gewonnen werden.

sich dann 1.99, 2.03 und 2.05 Mol%, im Mittel 2.02 Mol%; für Versuch 4 und 5 ergeben sich 1.96 und 2.02 Mol%, im Mittel also 1.99 Mol%. Innerhalb der Genauigkeit der Methode (± 1 %) kann also kein Unterschied der Löslichkeiten in leichtem und schwerem Wasser festgestellt werden.

Löslichkeitsbestimmung von Phenol.

Um das Verhalten des Acetylacetons, d. h. seine Löslichkeitsunterschiede in leichtem und schwerem Wasser zu erklären, sollte ein Körper auf seine Löslichkeit untersucht werden, der sowohl saure Eigenschaften besitzt, als auch eine, dem Enol vergleichbare Konfiguration aufweist. Das Phenol erfüllt diese Bedingungen zum Teil, obwohl es an der OH-Gruppe einen aromatischen Ring trägt und so doch nicht direkt ein Analogon zum aliphatischen Acetylaceton darstellt.

Phenol [1]) wurde in H_2O bzw. D_2O gelöst und ein Ueberschuss angewendet, so dass gelöstes Phenol und ungelöste Phenolschicht zusammen 10 % der Wassermenge betrugen. Beim Umschütteln bildet sich alsbald eine milchige Emulsion. Die Lösungen wurden dann 20 Minuten bei 3000 Touren zentrifugiert und von der Lösung der Hauptteil eingewogen. Die analytische Bestimmung erfolgte mit Abänderungen nach der Methode von KOPPESCHAAR [2]):

Die in einem Wägegläschen befindliche Lösung wurde in eine Glasstöpselflasche herübergespült, dann wurden 50 ccm einer KBr-$KBrO_3$-Lösung und darauf 20 ccm H_2SO_4 (konz. Säure 1 : 4 verdünnt) zugegeben. Das beim

---

[1]) In den Versuchen wurden die beiden Schering- & Kahlbaum-Präparate Phenol „reinst" D.A.B. VI und Phenol für wissenschaftliche Zwecke verwendet.

[2]) KOPPESCHAAR, W. F., Z. analyt. Ch. **15** (1876) 233.

Ansäuern sich ausscheidende Brom bildet mit dem Phenol Tribromphenol oder Tribromphenolbrom.[1]) Nach einer Viertelstunde, während der dann und wann umgeschüttelt wird, gibt man 0.5 g KJ, gelöst in Wasser, zu und titriert mit 0.1 n Natriumthiosulfat, wobei kurz vor dem Endpunkt 2 ccm einer 2 %igen Stärkelösung zur besseren Erkennung des Endpunktes in der üblichen Weise zugegeben werden. Für leichtes Wasser ergaben sich für Zimmertemperatur 8.20, 8.25 und 8.14 %.

Für schweres Wasser fand man 6.10 und 6.26 Gewichtsprozent. Das Löslichkeitsverhältnis von Phenol in D_2O zu H_2O beträgt also 0.825.

Für die einzelnen Versuche wurden die Löslichkeiten auch in Mol% ausgedrückt. Für H_2O betragen sie 1.66, 1.68 und 1.64 Mol %, im Mittelwert 1.66 Mol %. Für D_2O ergeben sich 1.37 und 1.39 Mol%, im Mittel 1.38 Mol%.

Zu berücksichtigen bleibt noch, dass sich der D_2O-Gehalt durch Austausch mit dem Phenol verringert. Statt der ursprünglichen 99.6 % beträgt er nach dem Auflösen etwa 98.5 % D_2O.

Die Löslichkeitsverringerung ergibt sich also für den Fall des Phenols zu 20 %.

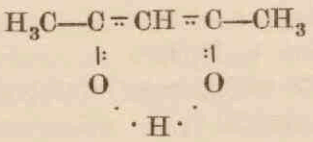
Diskussion der Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen.

Um den Einfluss des schweren Wassers auf die Lage des Gleichgewichts verstehen zu können, ist es zweckmässig, zunächst einmal die Rolle des Lösungsmittels an den bisher bekannten Fällen der Keto-Enolgleichgewichte zu diskutieren. Im allgemeinen ergibt sich aus den vorliegenden Beobachtungen, dass mit steigender

---

[1]) Weinreb, C. und Bondi, S., Mh. Chem. **6** (1885) 508.

Polarität des Lösungsmittels der Enolgehalt abnimmt, so dass man, wenn man z. B. beim Acetylaceton von Wasser über Methyl- und Aethylalkohol zu Hexan fortschreitet, Enolgehalte von 19.6 %, 71.8 %, 84.0 % und 92.4 % findet. Wenn man versucht diese Reihenfolge zu verstehen, stösst man zunächst auf eine gewisse Schwierigkeit. Da man weiss, dass die freie Energie der Hydratation in Wasser für eine Hydroxylgruppe grösser ist als für eine Carbonylgruppe [1]) und man allgemein aus den verschiedensten qualitativen Erfahrungen schliessen kann, dass in einem hydroxylhaltigen Medium die Tendenz zur Solvatation grösser ist für jene als für diese, sollte man annehmen, dass wegen der besseren Löslichkeit der enolischen Hydroxylgruppe das Enol in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln eine grössere Gleichgewichtskonzentration besässe. Eine Erklärung für den umgekehrten Befund wird offenbar gerade durch die in der Einleitung angeführte Schreibweise der Enolformel



gegeben. Die angegebene Ringstruktur (Chelat-Bildung; χηλή = Zange, Schere des Krebses) bedeutet eine innere Absättigung der Solvatationstendenz der Hydroxylgruppe. Hierdurch wird eine Umkehr der Verhältnisse bewirkt, indem nun die Carbonylgruppe eine grössere Hydratationsenergie zeigt als der Chelatring. In diesem Sinne ist also der bekannte Lösungsmitteleinfluss ein direkter Hinweis für die Existenz der sog. „Wasserstoffbindung".[2])

---

[1]) Butler, J. A. V. und Ramchandani, C. N., J. chem. Soc. London **1935** 952.

[2]) cf. Sidgwick, N.V., J. chem. Soc. London **127** (1925) 907.

Es fragt sich nun, ob die beim schweren Wasser gefundene Verschiebung des Gleichgewichts im Sinne einer weiteren Erniedrigung der Enolkonzentration gegenüber der in leichtem Wasser aus denselben Gesichtspunkten heraus verstanden werden kann.

Prinzipiell kann der Effekt entweder von dem Keton oder von dem Enol herrühren. Beim Keton kommt nur der Unterschied in der freien Energie der Solvatation in leichtem und schwerem Wasser in Frage, auf der Enolseite ist ausser der freien Solvatationsenergie noch der Umstand zu berücksichtigen, dass man in dem einen Falle leichtes, in dem anderen Falle schweres Enol vor sich hat. Aus den Löslichkeitsbestimmungen am Acetylaceton zeigt sich nun, dass das Keton in schwerem Wasser schlechter löslich ist (13.66 % Keton in H_2O, 10.03 % in D_2O) als in leichtem. Dies würde also höchstens einen Effekt in der umgekehrten Richtung geben und kann nicht für die Gleichgewichtsverschiebung verantwortlich gemacht werden.

Der Unterschied zwischen leichtem und schwerem Wasser kann also nur darauf beruhen, dass das schwere Enol in schwerem Wasser eine geringere freie Energie hat, als das leichte Enol in leichtem Wasser.

Vernachlässigt man zunächst einmal den Unterschied zwischen freier Energie und Energie und überlegt, wie gross der energetische Unterschied von leichtem und schwerem Enol ist, so kann man nach Förster [1]) folgende Aussagen machen. In der Ketonform sind die beiden Wasserstoffatome am C_3-Kohlenstoffatom gebunden, während in der Enolform eines der beiden zwischen den Sauerstoffatomen pendelt. Da dieses Wasserstoffatom sicherlich weniger fest gebunden ist, wie man z. B. aus

---

[1]) Förster, Th., Z. Elektrochem. **44** (1938) 81, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von O. Reitz.

den Ultrarotfrequenzen [1]) weiss, ist für das Vorzeichen des energetischen Unterschiedes zwischen leichtem und schwerem Enol der Energieunterschied zwischen einer C-D- und einer C-H-Bindung massgeblich. Da die C-D-Bindung fester ist als die C-H-Bindung, ist das schwere Enol weniger stabil als das leichte, denn im schweren Enol ist eine C-D-Bindung getrennt worden, im leichten Enol nur eine C-H-Bindung. Es muss also aus rein energetischen Gründen das schwere Enol in geringerer Gleichgewichtskonzentration im schweren Wasser vorliegen als das leichte, vorausgesetzt, dass man die Unterschiede in der Solvatationsenergie hier nicht zu berücksichtigen braucht. Dies ist aber wohl zulässig, da, wie oben erwähnt, der Chelatring überhaupt keine grosse Solvatationstendenz besitzt.

Was die in dieser Arbeit beobachtete Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch Säurezusatz angeht, so ist schon bei den Versuchen selbst mitgeteilt worden, dass sie auf der Basizität der Carbonylgruppe beruhen muss. Es sollen an dieser Stelle nur die Verhältnisse beim Acetylaceton diskutiert werden.

An sich ist die oben bereits erwähnte Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in der Form

$$K_{Komplex} = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Keton}}{c_{Komplex}}$$

zunächst nicht zu erwarten. Da das Massenwirkungsgesetz streng nur gilt, wenn man die Aktivitäten a anstelle der Konzentrationen c schreibt,

$$K'_{Komplex} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{Keton}}{a_{Komplex}} = \frac{f_{H^+} \cdot c_{H^+} \cdot f_{Keton} \cdot c_{Keton}}{f_{Komplex} \cdot c_{Komplex}}$$

---

[1]) Bawn, C. E. H., J. chem. Soc. London **1932** 1189.

$$K'_{\text{Komplex (a)}} = K_{\text{Komplex (c)}} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{\text{Keton}}}{f_{\text{Komplex}}}$$

so folgt aus der empirischen Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für c, dass der Quotient der Aktivitätskoeffizienten (f) $\frac{f_{H^+} \cdot f_{\text{Keton}}}{f_{\text{Komplex}}} = 1$ sein muss. Dies ist vielleicht nicht unwahrscheinlich, da für das neutrale Molekül f_{Keton} sicherlich praktisch gleich 1 ist und der Quotient $\frac{f_{H^+}}{f_{\text{Komplex}}}$ ebenfalls diesem Werte nahekommt, da die beiden Ionen die gleiche Ladung besitzen. Die Annahme, dass $\frac{f_{H^+}}{f_{\text{Komplex}}}$ annähernd $= 1$ ist, wird in der Reaktionskinetik mit Erfolg gemacht.

Nimmt man die wässrige Lösung und rechnet für sie nach der obigen Gleichung aus, wie gross der Bruchteil der Acetylaceton-Moleküle in 0.1 n HCl-Lösung ist, die ein Proton angelagert haben, so findet man ungefähr 1 %. Dieser Wert entspricht einer unerwartet hohen Basizität der Carbonylgruppe, über die wir allerdings nur sehr mangelhaft orientiert sind. Aus Versuchen von HAMMETT und Mitarbeitern [1]) über die Basizität der CO-Gruppe des Acetophenons in konz. Schwefelsäure folgt, dass für diesen Stoff in wässriger 0.1 n HCl nur der 10 000 000ste Teil der Moleküle ein Proton addiert hat. [2]) Dieser Unterschied kann unter Voraussetzung, dass die HAMMETTschen Messungen und Extrapolationen für das Acetophenon grössenordnungsmässig richtig sind, woran einstweilen wohl nicht zu zweifeln ist, auf zweierlei Weise zustandekommen. Entweder ist wirklich die Tendenz der Carbonylgruppe, ein Proton anzulagern, beim

---

[1]) FLEXER, L. A., HAMMETT, L. P. und DINGWALL, A., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2103; s. a. [2])

[2]) BONHOEFFER, K. F. und REITZ, O., Z. physik. Chem. A **179** (1937) 137.

Acetylaceton soviel grösser als beim Acetophenon, oder der Komplex besteht gar nicht im wesentlichen aus einem solchen Ion, sondern aus dem undissoziierten Produkt $>C=O\cdot\cdot HCl$. Dass solche undissoziierten Anlagerungskomplexe weitverbreitet sind, ist kürzlich besonders von BRIEGLEB [1]) betont worden. Doch ist deren Existenz in verdünnter wässriger Lösung keineswegs gesichert. Auf jeden Fall aber könnte dann das Massenwirkungsgesetz in der oben angewandten Form auch nur rein zufällig erfüllt sein.

---

[1]) BRIEGLEB, G. und LAUPPE, W., Z. Physik. Chem. B **37** (1937) 260.

C. Reaktionskinetische Versuche.

Einstellungsgeschwindigkeit von Gleichgewichten.

Die ersten kinetischen Versuche, die unternommen wurden, sollten zunächst allgemein orientieren über die Geschwindigkeit der Enolisierung und der Ketisierung der beiden untersuchten Stoffe Acetylaceton und Methylacetylaceton. Hierzu wurde Acetylaceton, das sich bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht befand, in Wasser gelöst und mit möglichster Geschwindigkeit (etwa nach 2 Minuten) nach den im Vorangehenden beschriebenen Methoden durch Titration mit Bromlösung der Enolgehalt bestimmt. Dabei zeigte sich, dass sich nach dieser kurzen Zeit die Gleichgewichtskonzentration von 19.6 % Enol in wässriger Lösung schon eingestellt hatte. Durch Lösen von kaltem Acetylaceton in Wasser von 0° C. gelang es aber, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung auf diese Weise soweit zu erniedrigen, dass sie mit der Titrationsmethode verfolgt werden konnte. Die in Fig. 6 aufgezeichnete Kurve (∘) gibt die erhaltenen Enolprozente an.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung des Methylacetylacetons in wässriger Lösung ist bereits bei 25° C. bequem messbar, wie aus der mit (•) bezeichneten Kurve der Fig. 6 hervorgeht. Es sei nochmals betont, dass es sich in beiden Fällen nur um orientierende Versuche handelt, da für exakte reaktionskinetische Versuche eine definierte Wasserstoffionenkonzentration notwendig ist. Deswegen ist eine Auswertung der entsprechenden

Geschwindigkeitskonstanten unterblieben. Die Steilheit der Kurven ist aber ein Mass für die Summe der Enolisierungs- und Ketisierungsgeschwindigkeit, da für eine Reaktion erster Ordnung die Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung gleich der Summe

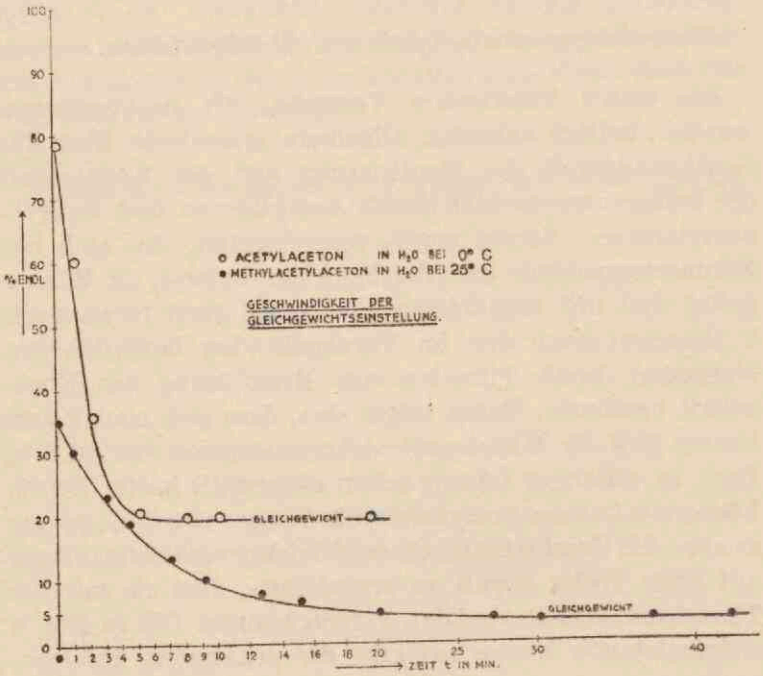


Fig. 6

der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion ist. Da andererseits Ketisierungs- und Enolisierungsgeschwindigkeitskonstanten von der gleichen Grössenordnung sind, ist jede einzelne auch von der gleichen Grössenordnung wie die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung.

Messung der Enolisierungsgeschwindigkeit.

Für die Messung der Enolisierungsgeschwindigkeit steht seit den grundlegenden Versuchen von LAPWORTH [1]) noch eine geeignetere Methode zur Verfügung als die eben besprochene der Messung von Gleichgewichtseinstellungsgeschwindigkeiten. Sie ist bisher nur bei solchen Ketonen angewendet worden, bei denen eine verschwindend geringe Enolkonzentration im Gleichgewicht vorhanden ist, z. B. also beim Aceton. LAPWORTH hat nämlich gezeigt, dass die Bromierungsgeschwindigkeit eines Ketons in homogener, verdünnter Lösung unabhängig von der Bromkonzentration und erster Ordnung in bezug auf das Aceton ist, wonach zu vermuten war, dass der Bromierung eine Enolbildung vorangeht und dass diese der reaktionsbestimmende Schritt ist. Diese Auffassung ist durch die Versuche von DAWSON [2]), PEDERSEN [3]) und insbesondere von REITZ [4]) zur Sicherheit geworden.

Es schien von vornherein möglich, die Methode auch auf solche Substanzen anzuwenden, die bereits eine beträchtliche Menge Enol im Gleichgewicht enthalten. Die Schwierigkeit, die dabei vorauszusehen war, bestand nun darin, dass zunächst von dem bereits vorhandenen Enol eine bestimmte Menge Brom sofort beschlagnahmt und dass dabei augenblicklich Bromwasserstoff gebildet wurde, der auf die Reaktion katalytisch wirkt. Man hat nun die Wahl, entweder eine so grosse H^+-Ionenkonzentration vorzugeben, dass die zusätzlich gebildete Bromwasserstoffmenge praktisch keinen Einfluss ausübt oder die Lösung zu puffern. In den folgenden Versuchen wurde der erste Weg eingeschlagen, weil über

---

[1]) LAPWORTH, A., J. chem. Soc. London **85** (1904) 30, 32.
[2]) DAWSON, H. M., Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 640; DAWSON, H. M. und KEY, A., J. chem. Soc. London **1928** 2154.
[3]) PEDERSEN, K. J., J. physik. Chem. **38** (1934) 1000.
[4]) REITZ, O., l. c.

das Verhalten von Puffern in alkoholischen Lösungen noch zu wenig bekannt war.

Eine weitere Schwierigkeit, die bei dem LAPWORTHschen Verfahren auftritt, besteht darin, dass im allgemeinen mehrfach bromsubstituierte Ketone entstehen können und man etwas über das Verhältnis der verschiedenen Bromierungsgeschwindigkeiten wissen muss, um Rückschlüsse auf die Enolisierungsgeschwindigkeiten zu ziehen. Beim Acetylaceton stellten wir nun eigens zu diesem Zweck folgende Versuche an. Es wurde eine verdünnte wässrige Lösung bekannten Gehaltes an Acetylaceton hergestellt und in Portionen soviel Brom zugegeben, als dem Verhältnis von zwei Molen Br_2 auf ein Mol $CH_3COCH_2COCH_3$ entsprach; die Lösung entfärbt sich dabei nach jeder Bromzugabe immer wieder sehr schnell, aber bei einem geringen Ueberschuss über die angegebene Menge von zwei Molen Brom bleibt die Gelbfärbung bei Zimmertemperatur längere Zeit (einige Stunden) erhalten. Dieselben Versuche wurden auch in alkoholischer Lösung angestellt und ergaben dasselbe Resultat, nämlich, dass die Bromierung zunächst nur bis zum Dibromketon verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3COCH_2COCH_3 + 2Br_2 = CH_3COCBr_2COCH_3 + 2HBr.$$

Eine Enolisierung des Dibromketons nach den endständigen Methylgruppen hin, die sich durch den langsamen anschliessenden weiteren Bromverbrauch anzeigt, kann in den vorliegenden Versuchen unberücksichtigt bleiben. Die Tatsache, dass eine Dibromverbindung entstehen kann, erfordert also Vorsicht im Hinblick auf die Rückschlüsse für die Enolisierungsgeschwindigkeit.

Zur Bestimmung der Bromierungsgeschwindigkeit wurde die Aenderung der Extinktion der Bromlösung mit der Zeit verfolgt. Bei dem Versuch, die Bromierungsge-

schwindigkeit des Acetylacetons in wässriger Lösung zu messen — wobei natürlich das im Gleichgewicht befindliche Enol sofort bromiert wird und es nur auf das Keton ankommt —, tritt eine milchige Trübung auf, die die Durchführung dieser Versuche unmöglich machte. Die Trübung beruht wahrscheinlich auf der Schwerlöslichkeit des erwähnten Diketons. Dass es sich nicht um das Monobromketon handeln kann, geht vielleicht aus der Tatsache hervor, dass die Trübung bei den entsprechenden Versuchen mit Methylacetylaceton nicht auftrat. Dagegen konnten die Versuche mit Acetylaceton in alkoholischer Lösung durchgeführt werden. Die folgende Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der vier Versuche, die mit zwei Lösungen angestellt wurden. (Ueber die Berechnung der Konstanten s. weiter unten.) Die Gesamtmolarität an Acetylaceton war hier 0.01. In der Tabelle sind weiter-

Tabelle 5.

Versuche mit Acetylaceton.

Enolisierungsgeschwindigkeit in CH_3OH/HCl bei 25° C.; $K_{Gl.} = 2.65$, $K_{Komplex} = 0.06$; Gesamtkonzentration 0.01 molar; blaue Quecksilberlinie $\lambda = 4359$ Å, $\epsilon = 116$.

Versuch Nr.	Normal an HCl	c_0 Keton +Komplex	% Enol	% Keton +Komplex	% Komplex	t′ Minuten	$k_{Enol.}$
27	0.085	0.00476	53	47	27	1.3′	0.225
28	0.085					1.3′	0.225
29	0.036	0.00380	62	38	14	2.1′	0.270
30	0.036					2.1′	0.270
							0.248

hin die im Gleichgewicht befindlichen Mengen Enol, Keton und Komplex angegeben, die zich mit $K_{Gl.}$ und $K_{Komplex}$ (vgl. S. 24) berechnen lassen. Aus der Variation der Säuremenge kann man auch die lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der H^+-Ionenkonzentration erkennen. Die Angabe t′ bedeutet die Zeit der Aenderung der Extinktion um 10 %. Der Mittelwert der erhaltenen Konstante beträgt 0.248.

Es ist aber zu vermuten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der hierbei gemessenen Bromierung in der Bildung des Dibromids aus dem Monobromid besteht, dass man also die Enolisierungsgeschwindigkeit des Monobromacetylacetons misst und nicht die des Acetylacetons. Denn auf Grund der im vorigen Abschnitt erwähnten orientierenden Messungen der Einstellungsgeschwindigkeiten von Gleichgewichten sollte man eine viel grössere Geschwindigkeit für die Enolisierung erwarten müssen. [1])

Um den Schwierigkeiten, die beim Acetylaceton auftreten, aus dem Wege zu gehen, wurde das Methylacetylaceton untersucht, das dem Acetylaceton gegenüber zwei wesentliche Vorteile bietet, nämlich erstens, dass es nur ein Monobromketon bilden kann, und zweitens, dass es langsamer reagiert. Daher wurden die quantitativen Messungen mit Methylacetylaceton durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche in leichtem und schwerem Wasser und Methylalkohol sind in Tab. 6 und Tab. 7 zusammengestellt und bedürfen wohl keiner weiteren Erklärung. t′ bedeutet wieder die Zeit der Extinktionsänderung um 10 %. Die Anfangskonzentrationen als Einwaage (Sp. 2) und als Molarität (Sp. 3) sind um die sofort ausscheidende Menge Enol in Sp. 4 korrigiert. Am Ende der Tabellen sind die Enolisierungsgeschwindigkeit als

---

[1]) Vgl. den Wert von $\overline{k}_{Enol., CH_3OH}$ bei Methylacetylaceton in Tab. 7.

Tabelle 6.

Enolisierungsgeschwindigkeit von Methylacetylaceton (H, D) in H_2O/HCl und D_2O/DCl bei 25° C., Normalität an Säure = 0.1 n. $K_{Gl.} = \frac{c_E}{c_K}$ für H_2O = 0.0375, für D_2O = 0.0257; Versuch Nr. 39 und 40 4 bis 5 Std., Nr. 41 14 Std. und Nr. 42 18 Stunden Austausch.

Versuch Nr. Lösungsmittel	Einwaage (auf 1 ccm)	Molarität Mol/lit	Reduziert (—3.6 bzw. 2.6 % Enol)	Zeit t′ in Min. für 10 % δE[1])	$k_{H^+Enol.}$ mol⁻¹ lit min⁻¹ 25° C.	$k_K = \frac{k_E}{K_{Gl.}}$
35 H_2O	0.1 molare Lösung	0.100	0.0964	23.0	0.0470	1.25
36 H_2O	,,	0.100	0.0964	24.0	0.045	1.20
37 H_2O	7.2 mg	0.063	0.061	39.5	0.0435	1.16
38 H_2O	9.3 mg	0.0815	0.079	27.0	0.0488	1.30
39 D_2O	9.5 mg	0.0835	0.0815	47.5	0.0270	1.05
40 D_2O	9.1 mg	0.080	0.0780	62.1	0.0215	0.84
41 D_2O	11.4 mg	0.100	0.0995	40.1	0.0267	1.04
42 D_2O	10.3 mg	0.0905	0.088	54.2	0.022	0.86

$\bar{k}_{E_{H_2O}} = 4.61 \cdot 10^{-2}$ $\bar{k}_{E_{D_2O}} = 2.44 \cdot 10^{-2}$ $\bar{k}_{K_{H_2O}} = 1.23$

$\bar{k}_{K_{D_2O}} = 0.95$ $\bar{k}_{E_{D_2O}} / \bar{k}_{E_{H_2O}} = 0.53$ $\bar{k}_{K_{D_2O}} / \bar{k}_{K_{H_2O}} = 0.77$

[1]) δE = 10 % Aenderung der Extinktion.

Tabelle 7.

Enolisierungsgeschwindigkeit von Methylacetylaceton (H, D) in CH_3OH/HCl und CH_3OD/DCl bei 25° C., Normalität an Säure = 0.1 n. $K_{Gl., CH_3OH} = \frac{c_E}{c_K} = 0.54$; $K_{Gl., CH_3OD} = 0.41$.

Nr. 43—47 CH_3OH SCHERING & KAHLBAUM „reinst".

Nr. 48—54 CH_3OH und CH_3OD „Norsk-Hydro", nach der Vorschrift S. 14 getrocknet.

Versuch Nr. Lösungsmittel	Einwaage (auf 1 ccm)	Molarität Mol/lit	Reduziert (Keton + Komplex) —20 % Enol	Zeit t' in Min. für 10 % δE[1])	k_{H^+} Enol. mol^{-1} lit min^{-1} 25° C.	$k_K = \frac{k_E}{K_{Gl.}}$
43 CH_3OH	10.5 mg	0.092	0.073	13.0'	0.235	0.435
44 CH_3OH	11.5 mg	0.101	0.081	11.0'	0.225	0.417
45 CH_3OH	15.8 mg	0.138	0.110	7.3'	0.250	0.464
46 CH_3OH	15.2 mg	0.133	0.106	6.9'	0.274	0.508
47 CH_3OH	8.7 mg	0.073	0.0585	11.5'	0.298	0.550
48 CH_3OH	14.2 mg	0.125	0.100	9.0'	0.235	0.435
49 CH_3OH	14.8 mg	0.130	0.104	8.5'	0.240	0.445
50 CH_3OH	15.1 mg	0.132	0.106	8.0'	0.235	0.435
51 CH_3OD	17.1 mg	0.150	0.120	12.5'	0.134	0.326
52 CH_3OD	15.6 mg	0.137	0.109	10.0'	0.181	0.440
53 CH_3OD	15.6 mg	0.137	0.109	12.8'	0.145	0.354
54 CH_3OD	15.7 mg	0.138	0.110	12.5'	0.146	0.356

$\bar{k}_{E_{CH_3OH}} = 0.249$ $\bar{k}_{E_{CH_3OD}} = 0.152$ $\bar{k}_{K_{CH_3OH}} = 0.461$

$\bar{k}_{K_{CH_3OD}} = 0.366$ $\bar{k}_{E_{CH_3OD}}/\bar{k}_{E_{CH_3OH}} = 0.61$ $\bar{k}_{K_{CH_3OD}}/\bar{k}_{K_{CH_3OH}} = 0.79$

[1]) δE = Aenderung der Extinktion.

$k_{H^+, \text{Enolisierung}}$, mol^{-1} lit min^{-1} und die Ketisierungsgeschwindigkeit $k_K = k_E/K_{Gl.}$ angegeben.

Messmethodik.

Die Messapparatur soll hier nur kurz beschrieben werden, im übrigen sei auf die Arbeit von O. REITZ verwiesen [1]). Eine Hochdruckquecksilberlampe nach v. HIPPEL, die über einen Eisenwasserstoffwiderstand mit 220 Volt Spannung betrieben wurde (Stromstärke 180 mA), diente als Lichtquelle. Das Licht tritt durch eine Blende und wird durch das Monochromatfilter (ZEISS, Monochromatfilter B) monochromatisch gemacht. Für die Versuche 27 bis 30 diente die blaue, für die Versuche 35 bis 54 die grüne Linie des Quecksilberspektrums. Das Licht passiert nun zwei Linsen, sodann zwei Blendenverschlüsse und tritt in eine von Thermostatenwasser durchspülte Küvette. In dem einen Lichtweg befindet sich die Mikroküvette mit der Reaktionslösung und gelöstem Brom. Nach dem Austritt aus der Küvette werden beide Lichtstrahlen durch Prismen wieder vereinigt und treffen auf eine SPERRSCHICHT-Photozelle (PRESSLER-Photoelement System FALKENHAGEN), die mit einem empfindlichen, gedämpftschwingenden Galvanometer (ZERNICKE-Galvanometer Z_C) verbunden ist. Die Ausschläge des Galvanometers werden in der üblichen Weise mit Skala und Fernrohr abgelesen. Die Bromkonzentration berechnet man nach:

$$c_{Br_2} = \frac{1}{\epsilon \cdot d} \cdot \log \frac{C \cdot I_0}{I_1};$$

d ist die Schichtdicke der Mikroküvette, die bei allen Versuchen 1.06 cm war; C ist eine apparative Konstante,

---

[1]) REITZ, O., l. c.

die sich bei den einzelnen Messungen heraushebt (cf. REITZ, l. c.); die Intensitäten $I_{0.1..}$ sind den gemessenen Galvanometerausschlägen $g_{0.1..}$ proportional. Die dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ sind für:

H_2O $\lambda = 5461$ Å, $\epsilon = 9.04$; $\lambda = 4359$ Å, $\epsilon = 118$

CH_3OH $\lambda = 5461$ Å, $\epsilon = 4.7$; $\lambda = 4359$ Å, $\epsilon = 116$[1])[2]).

In den Tabellen ist die Zeit t′ angegeben, in der sich die Extinktion um 10 % geändert hat, extrapoliert aus der Tangente, die die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion darstellt. Fig. 7 und Tab. 8 sollen den Versuch Nr. 37 als Beispiel erläutern. k_{H^+} ist durch den Ausdruck:

$$k_{H^+,\,\text{Enol.}} = \frac{0.1}{[H^+] \cdot \epsilon \cdot d \cdot c_{(\text{Keton} + \text{Komplex})} \cdot t'}$$

gegeben. Als Ausgangskonzentration c wurde die gesamte verfügbare Menge der Substanz vermindert um den Enolgehalt (der ja sofort bromiert wird), also Keton + Komplex in Rechnung gesetzt.

---

[1]) Ausgedrückt in cm^{-1} lit mol^{-1}.

[2]) Ueber die Extinktion von Brom in alkoholischer Lösung bei den Wellenlängen $\lambda = 5461$ Å und $\lambda = 4359$ Å lagen bisher in der Literatur keine Angaben vor. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten ϵ geschah ebenfalls mit der oben beschriebenen Messapparatur. Nur wurde an Stelle der Mikroküvette eine grössere Küvette benutzt, die genau 20 mm Schichtdicke hatte. Die Berechnung geschah nach der bekannten LAMBERT-BEER'schen Formel

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c d}.$$

Ein Mass für die Intensität I_0 ist hier der Galvanometerausschlag g_0, wenn die Küvette mit reinem Lösungsmittel, also in diesem Falle mit CH_3OH gefüllt ist, für I_1 der Galvanometerausschlag g_1, wenn die Lösung Brom enthält. Die Schichtdicke d ist in den Versuchen konstant = 20 mm und die Bestimmung der analytischen Konzentration an Brom geschah durch Titration von Proben der Lösung mit arseniger Säure. Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt. Die angegebenen Werte von ϵ für die beiden Linien 5461 Å und 4359 Å ergeben sich aus Mittelwerten von je drei Versuchsreihen mit verschiedenen Bromkonzentrationen. Vergleichende Messungen der Extinktion von Brom in Wasser, um die angegebene Methode zu kontrollieren, führten zu guter Uebereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten (PLOTNIKOW, J., Z. physik. Chem. **79** (1912) 362). Gefunden wurde für Wasser $\epsilon = 9.02$ ($\lambda = 5462$ Å) und $\epsilon = 119$ ($\lambda = 4359$ Å).

Tabelle 8.

Versuchsprotokoll zu Versuch Nr. 37.

Bromierung von Methylacetylaceton in H_2O bei Gegenwart von H_3O^+-Ionen, 0.10 normal, Gesamtmolarität an Methylacetylaceton 0.063 molar, reduzierte Molarität (Keton + Komplex) 0.061 molar, T = 25.0 $\pm$ 0.03° C, t′ (Zeit der Extinktionsänderung um 10 %) = 39.5 Minuten.

Zeit in Minuten	Galvanometerausschläge		log g_0/g_1
	g_0 ohne Absorption	g_1 mit Absorption	
3	576	302	0.280
5	576	307	0.273
10	575	318	0.257
15	574	327	0.244
22	573	346	0.223
31	573	367	0.1935
37	574	380	0.179
41	571	388	0.168
45	572	397	0.159

$$k_{H^+} = \frac{0.1}{0.1 \cdot 9.6 \cdot 0.061 \cdot 39.5} =$$

$$4.35 \cdot 10^{-2} \text{ lit mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

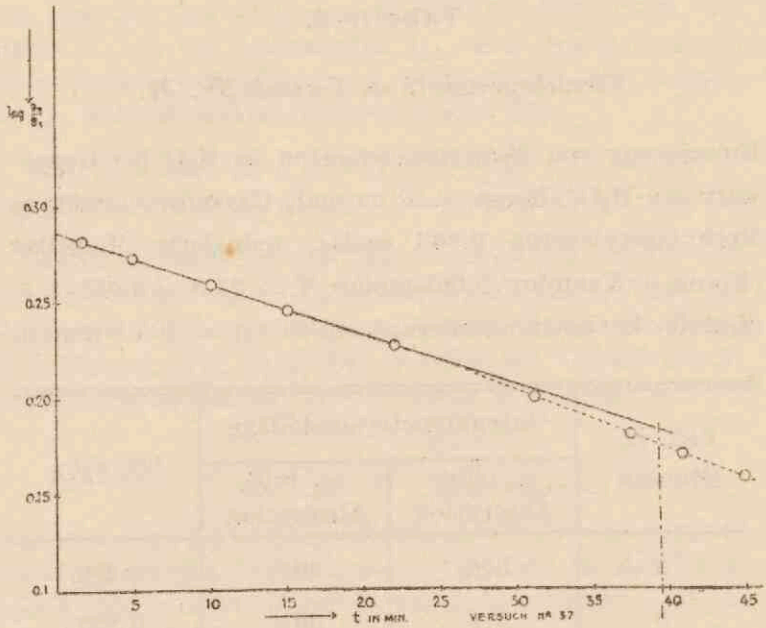


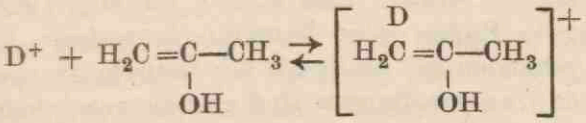
Fig. 7

Diskussion der Versuchsergebnisse vom reaktionskinetischen Standpunkt.

Will man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vom kinetischen Standpunkt aus betrachten, so sieht man, dass schon die im Teil B mitgeteilten Gleichgewichtsbestimmungen im Zusammenhang mit älteren Beobachtungen von Reitz [1]) von Interesse sind. Bonhoeffer und Reitz [2]) haben aus der beobachteten Erhöhung der Enolisierungsgeschwindigkeit des Acetons in schwerem Wasser geschlossen, dass der Ablauf der sauren Enolisierung folgendermassen vor sich geht: Zunächst lagert das Keton

[1]) Reitz, O., l. c.
[2]) Bonhoeffer, K. F. und Reitz, O., l. c. i

ein Wasserstoffion (Proton oder Deuteron) an, wobei die Konzentration des gebildeten Komplexes gleichgewichtsmässig durch das Massenwirkungsgesetz bestimmt ist. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit in schwerem Wasser soll durch die grössere Konzentration des gebildeten Komplexes $[CH_3CODCH_3]^+$, verglichen mit $[CH_3COHCH_3]^+$ erklärt werden. Es liess sich aus modellmässigen Vorstellungen glaubhaft machen, dass sich ein solches Gleichgewicht einstellen würde. Dagegen gelang es nicht, eine entsprechende, präzise Vorstellung für die Ketisierung zu gewinnen, so dass es als offen angesehen werden musste, ob sich auch bei der säurekatalysierten Ketisierung ein entsprechendes Vorgleichgewicht ausbilden würde oder nicht. Versuche von Reitz, welche gezeigt hatten, dass die säurekatalysierte Einbaugeschwindigkeit von Deuterium gleich der Enolisierungsgeschwindigkeit ist, konnten die Vermutung entstehen lassen, dass bei der Ketisierung kein solches Vorgleichgewicht entstehen würde. Denn es war naheliegend, anzunehmen, dass durch ein Vorgleichgewicht bei der Ketisierung nach dem Schema:



die Wasserstoffatome der Methylengruppe erst durch Deuterium ersetzt werden, bevor die Rückbildung zum Enol eintritt, was aber nach den Reitz'schen Versuchen nicht der Fall sein kann, da sonst der Einbau dreimal so schnell wie die Enolisierung erfolgen müsste. Unter der Voraussetzung, dass die Verhältnisse vom Aceton auf das Acetylaceton übertragen werden können, zeigen die in der Arbeit mitgeteilten Versuche, dass die Ketisierungsgeschwindigkeit ebenfalls, und zwar in noch höherem

Masse beschleunigt wird, als die Enolisierungsgeschwindigkeit. Setzen wir:

$$K_{Gl.,\,H} = \frac{k_{H,\,Enolisierung}}{k_{H,\,Ketisierung}} = 0.241 \text{ und}$$

$$K_{Gl.,\,D} = \frac{k_{D,\,Enolisierung}}{k_{D,\,Ketisierung}} = 0.136$$

und andererseits für das Verhältnis $\frac{k_{D,\,Enolisierung}}{k_{H,\,Enolisierung}}$ den von Reitz beim Aceton gefundenen Wert von 2.1, so berechnet sich für $\frac{k_{D,\,Ketisierung}}{k_{H,\,Ketisierung}}$ der Wert 3.7, d.h. eine Beschleunigung der Ketisierung in einem Ausmass, wie sie bisher noch für keine Reaktion bekannt ist.

Man wird hiernach dazu geführt, auch für die Ketisierung Vorgleichgewichte anzunehmen. Der Befund von Reitz der Gleichheit von Austauschgeschwindigkeit und Bromierungsgeschwindigkeit in saurer Lösung muss dann dahin erklärt werden, dass das an die Methylengruppe angelagerte Proton oder Deuteron in anderer lockerer Weise gebunden ist, als es die der Methylengruppe zugehörenden Wasserstoffatome sind und deswegen beim Vorgleichgewicht immer wieder dasselbe, zuerst angelagerte Wasserstoffion wieder abgespalten wird.

In den voranstehenden Ueberlegungen wurde angenommen, dass ganz allgemein die säurekatalysierte Enolisierung in schwerem Wasser schneller vor sich geht als in leichtem, so wie es Reitz beim Aceton gefunden hat. Hiermit stehen die hier mitgeteilten reaktionskinetischen Versuche am Methylacetylaceton nicht im Widerspruch, obwohl hier eine Reaktionsgeschwindigkeitserniedrigung in schwerem Wasser beobachtet wird. Man muss nämlich

nach O. Reitz [1]) vier verschiedene Möglichkeiten unterscheiden, und zwar leichte Verbindung in leichtem und schwerem Wasser und schwere Verbindung ebenfalls in leichtem und schwerem Wasser. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit in schwerem Wasser beobachtet man nur dann, wenn man dieselbe Verbindung einmal in leichtem und einmal in schwerem Wasser vergleicht. Bei den hier mitgeteilten Versuchen mit Methylacetylaceton vergleicht man aber die leichte Substanz in leichtem Lösungsmittel mit der schweren in schwerem Lösungsmittel.

Der Grund dafür, dass man die leichte Substanz nicht in schwerem Lösungsmittel untersuchen kann, besteht darin, dass zunächst einmal das im Gleichgewicht befindliche Enol sofort austauscht und dann auch darin, dass das vorhandene Keton wegen der grösseren Enolisierungsgeschwindigkeit, bevor man überhaupt zur Messung schreiten kann, gleichfalls Deuterium aufnimmt. Um saubere Versuchsbedingungen zu erhalten ist es daher notwendig, das Methylacetylaceton sich bezüglich des Wasserstoffatoms am C_3-Kohlenstoffatom zunächst mit schwerem Wasser ins Gleichgewicht setzen zu lassen.

Für $k_{D.\,D^+} / k_{H.\,H^+}$, wobei $k_{D.\,D^+}$ die Enolisierungsgeschwindigkeitskonstante des ausgetauschten schweren Methylacetylacetons in D_2O/DCl und $k_{H.\,H^+}$ die des leichten Methylacetylacetons in H_2O/HCl bedeuten sollen, ergibt sich im Falle des Acetons [1]) 0.27, im hier vorliegenden Falle des Methylacetylacetons, 0.53.

---

[1]) Reitz, O., l. c., S. 131.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wurden die Keto-Enolgleichgewichte von Acetylaceton und Methylacetylaceton in leichtem und schwerem Wasser und leichtem und schwerem Methylalkohol (CH_3OD) bestimmt; dabei wurde in den Versuchen in schwerem Wasser eine Erniedrigung des Enolgehaltes im Falle des Acetylacetons von 19.6 auf 12.0 % Enol und im Falle des Methylacetylacetons von 3.6 auf 2.5 % Enol beobachtet und eine Erklärung auf Grund der Theorie der Wasserstoffbindung gegeben. Bei den Versuchen in schwerem Alkohol wird gleichfalls eine Erniedrigung des Enolgehaltes gefunden, doch ist sie wesentlich kleiner und liegt beim Acetylaceton innerhalb der Fehlergrenze.

2. Man beobachtet, dass das Keto-Enolgleichgewicht durch Zusatz von Säure zu ungunsten des Enols verschoben wird. In 0.1 normaler salzsaurer alkoholischer Lösung ist der Enolgehalt des Acetylacetons nur 50 % verglichen mit 72.5 % in neutraler alkoholischer Lösung. In wässriger Lösung ist der Effekt wesentlich kleiner. Die Verschiebung des Gleichgewichts wird durch eine Anlagerung der Säure an das im Gleichgewicht befindliche Keton erklärt.

3. An verschiedenen organischen Substanzen (Acetylaceton, Mannit, Phenol) wurden vergleichende Löslichkeitsbestimmungen in leichtem und schwerem Wasser vorgenommen und mit den Gleichgewichtsverschiebungen in Beziehung gebracht.

4. Vom Methylacetylaceton wurde die Enolisierungsgeschwindigkeit in wässrigen und alkoholischen Lösungen bestimmt. Die Unterschiede der Geschwindigkeiten von leichter Substanz in leichtem Lösungsmittel gegenüber denen von schwerer Substanz in schwerem Lösungsmittel werden erklärt.

Dem Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Leipzig, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für seine Anregung und seine stete Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ferner möchte ich Herrn Dr. Th. Förster, Herrn Dr. K. H. Geib und insbesondere Herrn Dr. O. Reitz für ihren ebenfalls stets liebenswürdigen Beistand in allen Fragen herzlichen Dank sagen.

Prof. Dr. Ernst Cohen, die zoo vriendelijk is geweest als mijn promotor op te treden, ben ik daarvoor ten zeerste erkentelijk.

LITERATURVERZEICHNIS.

ADKINS, H., KUTZ, W. und COFFMANN, D. D.: J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3212.

AUWERS, K. v. und JACOBSEN, H.: Liebigs Ann. Chem. **426** (1921) 162.

BAWN, C. E. H.: J. chem. Soc. London **1932** 1189.

BERTHELOT, M.: Ann. Chim. [3] **47** 301.

BONHOEFFER, K. F. und REITZ, O.: Z. physik. Chem. A **179** (1937) 137.

BRIEGLEB, G. und LAUPPE, W.: Z. physik. Chem. B **37** (1937) 260.

BUTLER, J. A. V. und RAMCHANDANI, C. N.: J. chem. Soc. London **1935** 952.

COHEN, E., INOUYE, K. und EUWEN, C., Z. phys. u. Chem. **75** (1910) 257.

COMBES, A.: Ann. Chim. [6] **12** (1887) 213.

CONNOR, R. und ADKINS, H.: J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3420.

DAWSON, H. M.: Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 640.

DAWSON, H. M. und KEY, A.: J. chem. Soc. London **1928** 2154.

DEHN, W. M.: J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1399.

ERLENMEYER, E. und WANKLYN, J. A.: Liebigs Ann. Chem. **135** (1865) 132.

FINDLAY, A.: J. chem. Soc. London **81** (1902) 1218.

FISCHER, H.: Diss. Jena 1911.

FLEXSER, L. A., HAMMETT, L. P. und DINGWALL, A.: J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2103.

FÖRSTER, TH.: Z. Elektrochem. **44** (1938) 81.

GOLDSCHMIDT, H.: Z. physik. Chem. **89** (1915) 129.

GOLDSCHMIDT, H. und MELBYE, R. S.: Z. physik. Chem. **143** (1929) 139.
GROSSMANN, P.: Z. physik. Chem. **109** (1924) 334.
GUINCHANT, J.: Ann. Chim. [9] **9** (1918) 139.
GYR, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **41** (1908) 4322.
HANTZSCH, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910) 3049.
HIEBER, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **54** (1921) 902.
KNORR, L., ROTHE, O. und AVERBECK, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 1138.
KOPPESCHAAR, W. F.: Z. analyt. Ch. **15** (1876) 233.
KRUSEMANN, H. D.: Ber. dtsch. chem. Ges. **9** (1867) 1467.
LAPWORTH, A.: J. chem. Soc. London **85** (1904) 30.
MEYER, K. H.: Liebigs Ann. Chem. **380** (1911) 218.
MEYER, K. H. und Mitarbeiter: Ber. dtsch. chem. Ges. **44** (1911) 2720; **45** (1912) 2825; **53** (1920) 1412; **54** (1921) 580.
NACHOD, F. C.: Z. Elektrochem. **44** (1938) 80.
PEDERSEN, K. J.: J. phys. Chem. **38** (1934) 1000.
PLOTNIKOW, J.: Z. physik. Chem. **79** (1912) 362.
REITZ, O.: Z. physik. Chem. A **179** (1937) 119.
ROTHMUND, V.: Z. physik. Chem. **26** (1898) 454.
SIDGWICK, N.V., J. chem. Soc. London **127** (1925) 907.
WEINREB, C. und BONDI, S.: Mh. Chem. **6** (1885) 508.

STELLINGEN

I.

De enoliseering van een keton is geen verschuiving binnen het molekuul.

PEDERSEN, K. J., J. phys. Chem. **38** (1934) 581; REITZ, O., Z. physik. Chem. A **179** (1937) 119; BONHOEFFER, K. F. en REITZ, O., ib., 135, 138; FRANKENBURGER, W., Katalyt. Umsetzungen Leipzig, 1937 S. 186.

II.

De reactie van CANNIZZARO heeft plaats zonder opneming van de elementen van het oplosmiddel.

FREDENHAGEN, H. en BONHOEFFER, K. F., Z. physik. Chem. A **181** (1938) 379, 389.

III.

De opvattingen van F. K. MÜNZBERG over de starre dubbelbinding in aromatische systemen zijn volgens de proeven van K. H. GEIB niet juist.

MÜNZBERG, F. K., Z. physik. Chem. B. **33** (1936) 23, 29; GEIB, K. H., Z. physik. Chem. A **180** (1937) 211.

IV.

1,3-diketonen hebben niet den gewonen enolvorm, maar de zoogenaamde chelaatstructuur (Wasserstoffbindung, hydrogen bond).

SIDGWICK, N., J. chem. Soc. London **127** (1925) 907; HUGGINS, M. L., J. org. Chemistry Vol. 1, No. 5, 407, 411; o.a. FÖRSTER, TH., Z. Elektrochem. **44** (1938) 81 en NACHOD, F. C., Diss.

V.

Het evenwicht ester + water $\rightleftarrows$ alcohol + zuur wordt door de aanwezigheid van zwaar water niet verschoven.

KAILAN, A. en EBENEDER, F., Z. physik. Chem. A **180** (1937) 157; NACHOD, F. C., Z. Elektrochem. **44** (1938) 80 en ongepubliceerde experimenten.

VI.

Bij den directen weg voor de synthese van een polysaccharide moet men niet uitgaan van de hexose, die de bouwsteen van het polysaccharide is; veeleer is het vaststellen langs experimenteelen weg van het hiertoe in ieder geval meest geschikte hexose noodig.

GÜNTHER, G., Diss. Leipzig 1937, 30, 39; GÜNTHER, G. en BONHOEFFER, K. F., Z. physik. Chem. A **180** (1937) 205.

VII.

De eenvoudige suikerreakties kunnen de veel gekompliceerdere biologische synthese van cellulose niet verklaren.

GÜNTHER, G., l.c. 32f; GÜNTHER, G. en BONHOEFFER, K. F., l.c. 208 ff.

VIII.

Bij de quantitative bepaling van lood in bloed door droge verassching kan soms verlies van lood plaats vinden. Bij andere behandelingsmethoden kan deze eventueele fout geëlimineerd worden.

SCHMIDT, P. und WEYRAUCH, F., Über die Diagnostik der Bleivergiftung im Lichte moderner Forschung, Jena 1933; KRAFT-STRÖM, H., WÜLFERT, K. en SYDNES, O., Biochem. Z. **290** (1937) 382; FORCHE, H. E., niet gepubliceerde Diss., Leipzig.