

Prinzipielle kritische Bemerkungen zur Theorie der Keto-Enol-Umwandlung

Ergebnisse neuerer Messungen über Keto-Enol-Gleichgewichte von β -Diketonen und deren Temperaturabhängigkeit im Gaszustand¹⁾

Von Prof. Dr. G. BRIEGLER und Dr. W. STROHMEIER

Physikalisch-Chemische Abteilung

des Chemischen Institutes der Universität Würzburg

Eine Betrachtung der bisherigen Vorstellungen über die innermolekularen Vorgänge bei der Keto-Enol-Umwandlung ergibt die Notwendigkeit genauerer Angaben der für die Enolisierung maßgebenden, energetischen, thermodynamischen Größen. Diese wurden durch systematische Messungen der Temperatur-Abhängigkeit der Enolisierung homologer β -Diketone im Gaszustand ermittelt. An Beispielen wird der Einfluß der Wärmetönung (Enthalpieänderung) und der Entropieänderung bei der Enolisierung diskutiert. Es zeigt sich, daß die bisherigen Vorstellungen über die Konstitutionsabhängigkeit der Enolisierung beträchtlich korrigiert werden müssen. Einer der Hauptgründe für die aus Gasmessungen sich ergebende Diskrepanz zwischen bisherigen Spekulationen und experimentell gemessenen energetischen Größen der Keto-Enol-Umwandlung ist die Vernachlässigung der Unsicherheit des Solvations-einflusses. Bei Überlegungen über die Temperatur-Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichtes im Hinblick auf mögliche überlagerte Gleichgewichte zwischen offener und Ring-Enolform ergibt sich ein maßgebender Einfluß der Molwärmen und deren Änderung bei der Enolisierung. Die Konstitutions-abhängigkeit der Molwärmen ist ein wesentlicher Faktor bei der Beurteilung des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und Enolisierungstendenz.

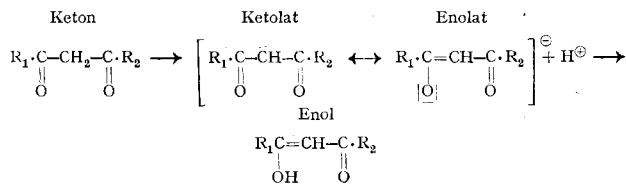
A. Allgemeines zur Theorie der Keto-Enol-Umwandlung

I. Zur Theorie der Keto-Enol-Umwandlung von Arndt und Martius

Nach Arndt²⁾ müssen bei der Enolisierung eines β -Diketons folgende Einzelvorgänge unterschieden werden:

a) Man nimmt an, daß der Primärprozeß der Keto-Enol-Umwandlung, z. B. bei den β -Diketonen, die Abspaltung eines Protons vom mittelständigen C-Atom ist. Das Proton wandert von einem C-Atom an das O-Atom einer enolisierbaren Carbonyl-Gruppe. Die dabei auftretende Differenz der Bindungsenergie der C-H-Bindung einerseits und der O-H-Bindung andererseits wird als prototrope Energie bezeichnet (E_p).

b) Der Übergang des Elektronensystems der Keto- in das der Enolform vollzieht sich im Ionenzustand (s. z. B. Näheres bei Henecka l. c.²⁾ S. 19).



Die dabei frei werdende Energie wird als elektromere oder enotrope Energie E_{en}^\ominus ³⁾ bezeichnet. Dabei bezieht sich E_{en}^\ominus auf den Ionenzustand. E_{en}^\ominus enthält die Bindungsenergiendifferenz der Bindungen C=O,

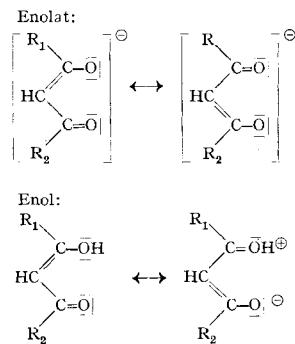
C-C einerseits und C-O, C=C andererseits, wie auch die Mesomerie-Energie des Ketolat- bzw. Enolat-Ions.

Der elektromere Effekt kann den prototropen Effekt mehr oder weniger kompensieren, so daß insgesamt sogar Energie frei werden kann. Man schreibt:

$$E_{K,E} = + E_{C-H} - E_{OH} - E_{en}^\ominus = E_p - E_{en}^\ominus \quad (1)$$

Es ist diese Darstellungsart der Enolisierungsenergiebilanz noch zu korrigieren, weil die Energieerniedrigung durch Mesomerie beim Enol kleiner ist als beim Enolat.

Das Enolat hat symmetrische, mesomere Grenzstrukturen, das Enol dagegen nicht:



Wir bezeichnen die Mesomerie-Energiedifferenz der π -Elektronen der konjugierten C=C-C=O-Bindungen im Enolat einerseits und Enol andererseits mit (ΔE_m).

Es gilt dann:

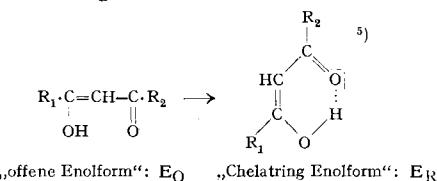
$$(1) \quad E_{K,E} = + E_p - E_{en}^\ominus + (\Delta E_m)$$

(ΔE_m) ist ausschlaggebend bei der Frage der Konstitutions-abhängigkeit der Säurestärke der Enolsäure.

¹⁾ VI. Mitteilung über Keto-Enol-Umwandlung im Gaszustand. IV. Mitt. W. Strohmeier u. I. Höhne, Z. Naturforsch. 7b, 184 [1952]. V. Mitt. G. Briegleb, u. W. Strohmeier, Z. Elektrochem. allgem. physik. Chemie 56, 240 [1952].
²⁾ F. Arndt u. C. Martius, Liebigs Ann. Chem. 499, 252 [1932]; vgl. ferner F. Arndt, L. Loewe u. R. Ginkök, Istanbul Universitesi, Rev. Fac. Sci. Istanbul 11, 147 [1946]; F. Arndt u. B. Eisert, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1629 [1938]; G. Schwarzenbach u. K. Lutz, Helv. Chim. Acta 23, 1162 [1940]; G. Schwarzenbach u. E. Felder, Helv. Chim. Acta 27, 1701 [1944]; und Zusammenfassendes bei Henecka: Chemie der β -Dicarbonyl-Verbindungen, Springer-Verlag 1950.
³⁾ Der Index „en“ soll „enotrop“ bedeuten.

⁴⁾ Die aufzuwendende Energie, d. h. die dem System zugeführte Energie wird — wie heute allgemein üblich — mit positiven Vorzeichen versehen, die vom System abgegebene Energie mit negativen Vorzeichen. $E_{K,E}^+$ pos. bedeutet also eine endotherme Reaktionswärme und $E_{K,E}^-$ negativ eine exotherme Reaktionswärme.

c. E_{Chelat} ist die bei der Wasserstoff-Brückenbindungsenergie frei werdende Energie.



Man faßt E_{en}^{\ominus} und (ΔE_m) zu einer Gesamtenergie E_{en} zusammen, die man als enotrope Energie bezeichnet:

$$(1') \quad E_{K, E} = + E_p - E_{\text{en}} - E_{\text{Chel}}$$

Zwischen diesen drei Energien muß Unterschiede vorhanden sein, wenn es sich darum handelt, die Konstitutionsabhängigkeit der Enolisierungstendenz zu deuten.

2. Kritisches zu den bisherigen Vorstellungen über den Substitutionseinfluß auf die Enolisierungstendenz von β -Diketonen

Man hat versucht, den Anteil des prototropen Effektes von dem des enotropen Effektes zu trennen, indem man z. B. in Verbindungen von Typus $\begin{array}{c} R_1 \cdot C \cdot CH_2 \cdot C \cdot R_2 \\ | \qquad | \\ O \qquad O \end{array}$ den Substituenten R_2 systematisch variierte und den Einfluß auf die Enolbildungstendenz studierte.

1. R_2 möge die Protonen-Ablöseenergie vom mittelständigen $-CH_2R_2$ verringern. Man spricht dann von einer acidifizierenden Wirkung von R_2 .

2. Es kann aber der Substituent auch die Protonen-Bindungsenergie der Enol-OH-Gruppe verringern.

3. Es kann R_2 den Elektromerie-Energiezustand im Keton und im Enol beeinflussen, somit auch den enotropen Effekt.

4. Der Substituent beeinflußt die Chelat-Bindungsenergie.

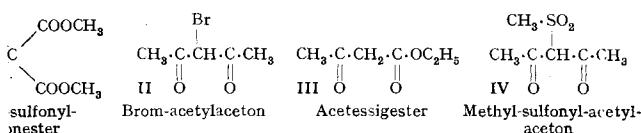
Überwiegt 1., so wird die Enolbildung begünstigt sein, dagegen benachteiligt 2. die Enolbildung. Über 3. läßt sich sagen, daß sich um so mehr Enol bildet, je größer die Mesomerie-Energie des Enols im Vergleich zum Keton ist. Die Chelatbildung begünstigt die Enolbildung.

Man argumentierte bisher folgendermaßen:

a) Erhöht ein an und für sich negativierender, d. h. acidifizierend wirkender Substituent R_2 den Enolgehalt im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung, so macht man Effekt 1) dafür verantwortlich. Z. B. bei Methylsulfon-malonester (I), der im Vergleich zu Malonester merklich enolisiert.

b) Erniedrigt R_2 den Enolgehalt, so sagt man entweder
α) es überwiegt 2) (z. B. bei Br-Acetylaceton (II) im Vergleich zu Acetylaceton in H_2O^6), oder

β) es wird trotz einer Begünstigung des prototropen Effektes, infolge von 1. der enotrope Effekt so stark ungünstig durch R_2 beeinflußt, daß letzten Endes insgesamt eine Erniedrigung des Enolgehaltes resultiert (z. B. bei Methylsulfonyl-acetylacetone IV, im Vergleich zu Acetylaceton in wässriger Lösung)⁷⁾.



⁶⁾ N. V. Sidgwick, J. Chem. Soc. [London] 127, 907 [1925] und 1).

⁷⁾ F. Arndt, L. Loewe u. Gingökt, loc. cit.

Nach Messungen von Schwarzenbach loc. cit. Schwarzenbach nimmt auch für Br-Acetylacetone an, daß der enotrope Effekt zu Ungunsten der Enolbildung beeinflußt wird und daß dieser Effekt die an und für sich acidifizierende Wirkung des Br auf C-H überkompenziert.

Diese Art Argumentierung a) und b) α) und β) ist willkürlich und besagt nichts Sichereres über die wirkliche Größe der einzelnen Energiebeträge, die, wenn nicht wenigstens ein Anteil bekannt ist, beliebig gegeneinander ausgespielt werden können.

Außerdem setzt man voraus, daß unabhängig von R_2 , E_{Chelat} immer gleich ist (Gl. 1') und daß das Enol immer zu 100% in der Ringform vorliegt. Das braucht aber keineswegs stets zuzutreffen, zumal die Enolprozente der in Wasser gelösten β -Diketone miteinander verglichen werden. Gerade durch die Hydratation ist aber, zumindest teilweise, eine Aufspaltung des Chelatringes denkbar. (Vgl. unten das über den Lösungsmittelseinfluß Gesagte.) Der Grad der Ringaufspaltung wird aber vom Substituenten R_2 nicht unabhängig sein (vgl. unten).

Man kann versuchen, den unter 2. genannten Substituenten-Einfluß mit der Säurekonstanten des Enols in Zusammenhang zu bringen. Zuweilen glaubte man, daß Stärke der Enolsäure und Enolisierungstendenz in H_2O parallel gehen.

Man könnte aber auch folgendermaßen argumentieren: Je stärker die azidifizierende Wirkung von R_2 auf die OH-Bindung ist (z. B. infolge induktiver und Coulombscher Feldwirkung), um so größer ist der prototrope Energieaufwand bei der Enolisierung — um so weniger Enol wird sich also bilden, um so stärker wird aber die Enolsäure sein.

Beide Voraussetzungen entsprechen aber nicht dem wahren Sachverhalt. Denn soweit der Substituent R_2 den Mesomerieanteil $\Delta (E_m)_{E^- \rightarrow E}$ beeinflußt (vgl. S. 409), wird er damit auch zusätzlich die Säurestärke beeinflussen, also nicht allein durch eine Wirkung auf die O-H-Bindungsenergie mit induktiven oder Coulombischen Feldeffekten.

$\Delta (E_m)_{E^- \rightarrow E}$ ist nämlich der Gewinn an Mesomerieenergie nach Abtrennung des Protons bei einer Säuredissociation der Enolsäure⁸⁾.

Wird $\Delta (E_m)_{E^- \rightarrow E}$ von R_2 vergrößert, so wird die Enolisierungstendenz erniedrigt und die Säurestärke des Enols erhöht und umgekehrt. Es ist aber nicht zu übersehen, ob R_2 einerseits auf die Protonenablöseenergie der O-H-Bindung und andererseits auf $\Delta (E_m)_{E^- \rightarrow E}$ gleichartig oder entgegengesetzt wirkt.

Außerdem geht in die Säurestärke noch die Differenz der Hydratationsenergien vor und nach der Säuredissociation ein⁹⁾. Diese kann ebenfalls durch den Substituenten R_2 beeinflußt werden.

So nimmt es keineswegs Wunder, wenn ein einfacher Zusammenhang zwischen der Enolisierungstendenz eines enolisierbaren Ketons und der Säurestärke des gebildeten Enols nicht besteht.

Z. B. setzen $R_2 = Br$ oder $CH_3SO_2^-$ den Enolgehalt herab, erhöhen aber beträchtlich die Säurestärke des Enols im Vergleich zur Enolform des unsubstituierten Acetylacetons.

B. Die für die Enolisierung maßgebenden Energien und thermodynamischen Größen nach neueren Messungen über Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand bei verschiedenen Temperaturen

1. Energiebilanz der Keto-Enol-Umwandlung unter Mitberücksichtigung offener und Ring-Enolformen. Die Temperaturabhängigkeit der Enolisierungsgleichgewichte

Wurde bisher von prototroper, enotroper oder Chelat-Energie gesprochen, so ohne jede Unterscheidung zwischen der bei der Enolisierung frei werdenden „freien Arbeitsenergie“: $A = \Delta G$ und der Änderung der „inneren Energie“: ΔH_{KE} . ΔH_{KE} ist die innere Energieänderung

⁸⁾ Vgl. dazu Näheres G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta 29, 493 [1936] u. G. Briegleb, Z. Naturforsch. 4a, 172 [1949]; Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 350 [1949].

⁹⁾ G. Briegleb, loc. cit. ¹⁾ u. Naturwiss. 30, 436, 506 [1942]; 31, 62 [1943].

bei der Enolisierung (bezogen auf konst. Druck). ΔH_{KE} kann auch als die Wärmetönung bei der Enolisierung bezeichnet werden¹⁰⁾.

Man spricht zwar im Zusammenhang mit E_p von „prototropem Arbeitsaufwand“, meint aber damit wohl offenbar einen Energiebetrag ΔG an freier Arbeitsenergie. Andererseits werden zur Abschätzung der einzelnen Bindungsenergiebeträge, insbes. auch der Mesomerie-Konjugationsenergie zwischen zwei Doppelbindungen, thermochemische Daten aus den Verbrennungswärmen zugrunde gelegt. D.h. man diskutiert Änderungen der inneren Energie, also Wärmetonungen, ΔH .

*Schwarzenbach*¹¹⁾ hat als erster darauf hingewiesen, daß die „Enolbildungstendenz“ nicht nur von der prototropen, der enotropen und der Chelat-Energie abhängt, sondern auch von der, bei der Keto-Enol-Umwandlung auftretenden Entropieänderung ΔS , was gegenüber den vorangegangenen Arbeiten, einen wesentlichen Fortschritt bedeutet. *Schwarzenbach* versteht unter „Enolbildungstendenz“ offenbar den Ausdruck

$$(2) \quad -RT \ln \mathfrak{K}_{K,E} = \Delta G_{KE}$$

Andererseits besteht die Beziehung:

$$(3) \quad \Delta G_{KE} = \Delta H_{KE} - T\Delta S_{KE}$$

Je negativer ΔH (je exothermer also die Enolisierung), um so größer ist die Enolisierungstendenz. Ist ΔS negativ, was im allgemeinen der Fall ist, so ist $-T\Delta S$ positiv und wirkt ΔH entgegen, so daß die Enolisierungstendenz trotz exothermer Reaktionswärme durch den Entropie-Einfluß stark vermindert sein kann.

Sofern also *Schwarzenbach* die Enolbildungstendenz in Zusammenhang bringt mit der Entropie einerseits und der prototropen, enotropen und Chelat-Energie andererseits, so muß er zwangsläufig unter prototroper, enotroper und Chelat-Energie die innere Energie (Enthalpie)-Änderung ΔH bei der Keto-Enol-Umwandlung meinen, d. h. die Wärmetonung der Enolisierungsreaktion.

Das müßte auch für die zeitlich nach der Arbeit von *Schwarzenbach* erschienenen Veröffentlichungen von *Arndt* und Mitarbeitern und von *Eistert* und Mitarbeitern gelten, soweit in diesen, in Anlehnung an *Schwarzenbach*, Entropieeffekte und Energieänderungen prototroper und enotroper Art mit der Enolisierungstendenz bestimmter Verbindungen in Zusammenhang gebracht werden.

Jedoch konnte es sich bei allen bisherigen theoretischen Diskussionen über die Energiebilanz der Keto-Enol-Umwandlung nur um qualitative Betrachtungen handeln. Es fehlten bislang quantitative Daten über die Größe der Änderung der Enthalpie und der Entropie bei der Keto-Enol-Umwandlung. Man konnte diese Energiebeträge nur roh und mehr spekulativ schätzen, was aber zu falschen Vorstellungen führen kann, wie näher auseinander gesetzt werden soll.

Wir werden im folgenden, wenn wir von prototroper oder enotroper und Chelat-Energie bei der Keto-Enol-Umwandlung sprechen, immer die innere Energieänderung ΔH , also die Wärmetonung bei der Umwandlung meinen. Nach (Gl 3) steht diese innere Energieänderung, zusammen mit der Änderung der Entropie, in direktem Zusammenhang mit der Enolbildungstendenz.

$E_{K,E}$ in (1) ist somit zu identifizieren mit ΔH in Gl (3) und bedeutet die Änderung der inneren Energie bei der Keto-Enol-Umwandlung.

Für die Umwandlung des Enols gilt:

$$(1') \quad \Delta H_{K,E} = E_p - E_{en} - E_{Chelat}$$

¹⁰⁾ Ist die Enolisierung $K \rightarrow E$ exotherm, so nimmt die innere Energie ab, d. h. ΔH ist negativ.

¹¹⁾ G. Schwarzenbach u. E. Felder, Helv. Chim. Acta 27, 1701 [1944].

Wir nennen die innere Energieänderung beim Übergang des Ketons in die offene Enolform ΔH_{KO} und die innere Energieänderung beim Übergang des offenen Enols in die Chelatringform ΔH_{OR} , dann ist:

$$(4a) \quad E_p - E_{en} = \Delta H_{KO} \text{ und } E_{Chel} = \Delta H_{OR}$$

und

$$(4b) \quad E_{K,E} = E_p - E_{en} - E_{Chel} = \Delta H_{KE} = \Delta H_{KO} + \Delta H_{OR}$$

Bei trans-Enolen (Typ: Dihydroresorein) fällt ΔH_{OR} fort.

ΔH_{KE} ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Enolgleichgewichte:

$$(5) \quad \frac{d \ln \mathfrak{K}_{KE}}{dT} = \frac{\Delta H_{KE}}{RT^2}$$

ΔH ist temperaturabhängig. Zwischen $T = 0 = 298^\circ$ und T gilt:

$$(6) \quad \Delta H_T = \Delta H + \Delta C_{pK,E}(T-\theta)$$

$\Delta C_{pK,E}$ ist die Änderung der Molwärme bei der Keto-Enol-Umwandlung. Aus (5) folgt für

$$(7) \quad \log \mathfrak{K}_{KE} = -\frac{\Delta H_{KE}}{2,3 RT} + \frac{\Delta C_{pK,E}}{2,3 R} \left(\log T + \frac{\theta}{T} \right) + B$$

B ist eine Konstante. Am Schluß unserer Betrachtungen wird auf den Fall einer Chelat-Ringauflösung näher eingegangen.

Gl. (6) wird in ausgezeichneter Weise durch die experimentellen Daten erfüllt (V. Mitteilung¹²⁾). Dabei ergibt sich ΔC_p im Bereich der experimentellen Genauigkeit von ca. 2 cal, mit der ΔC_p in unserem Fall überhaupt bestimmbar ist als praktisch konstant. Natürlich muß prinzipiell im Bereich höherer Meßgenauigkeiten mit einer T-Abhängigkeit von $\Delta C_{pK,E}$ gerechnet werden.

Man bekommt also aus der T-Abhängigkeit von $\mathfrak{K}_{K,E}$ nach (5) die Wärmetonung ΔH , der K, E-Umwandlung.

2. Wärmetonung, Entropieänderung und Temperatur-Abhängigkeit der Enolisierung des Acetessigesters und des Acetylacetons im Gaszustand

Um unabhängig von Lösungsmitteleinflüssen zu sein, haben wir Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand bei verschiedenen Temperaturen gemessen¹²⁾.

Tab. 1 gibt die Ergebnisse für Acetessigester (III) und Acetylaceton (VII) (Formel S. 412). Vgl. auch Bild 1.

| Acetylaceton ¹⁴⁾ (VII) | | | | | Acetessigester ¹⁵⁾ (III) | | | | |
|-----------------------------------|---------------------|------------|------------------|-------------|-------------------------------------|---------------------|------------------|-------------|--|
| T | % E | ΔG | $\Delta H^{16)}$ | $T\Delta S$ | % E | ΔG | $\Delta H^{16)}$ | $T\Delta S$ | |
| 273° | 95,0 | -1,597 | -1,777 | -0,180 | 63,1 | -0,295 | -3,705 | -3,409 | |
| 293° | 93,7 ¹⁵⁾ | -1,574 | -2,062 | -0,488 | 52,0 ¹⁵⁾ | -0,647 | -3,572 | -3,524 | |
| 313° | 92,1 | -1,531 | -2,347 | -0,816 | 42,6 | +0,186 ⁵ | -3,440 | -3,626 | |
| 333° | 90,2 | -1,469 | -2,631 | -1,162 | 34,75 | +0,418 ⁵ | -3,310 | -3,728 | |
| 353° | 87,9 | -1,392 | -2,916 | -1,524 | 28,20 | +0,654 | -3,180 | -3,834 | |
| 373° | 85,2 | -1,297 | -3,201 | -1,904 | 24,10 | +0,850 | -3,047 | -3,897 | |
| 393° | 82,0 | -1,188 | -3,486 | -2,298 | 20,63 | +1,052 | -2,916 | -3,968 | |
| 413° | | | | | 17,84 | +1,252 | -2,783 | -4,035 | |
| 433° | | | | | 15,72 | +1,442 | -2,653 | -4,095 | |
| 453° | | | | | 13,95 | +1,635 | -2,520 | -4,155 | |

Tabelle 1. ΔG , ΔH und $T\Delta S$ sind in kcal angegeben

¹²⁾ I. Mitteilung: G. Briegleb u. H. Rebelein, Z. Naturforsch. 2a, 562 [1947]; II. Mittel.: W. Strohmeier u. G. Briegleb, ebenda 6b, 1 [1951]; III. Mittel.: G. Briegleb u. W. Strohmeier, Z. Naturforsch. 6b, 6 [1951]; IV. Mittel.: W. Strohmeier, ebenda 7b, 184 [1952]. V. Mittel., G. Briegleb u. W. Strohmeier, Z. Elektrochem. 56, 240 [1952], und weitere demnächst erscheinende Arbeiten in der Z. Naturforsch.

¹³⁾ S. Anm. 12) unter I., II u. III.

¹⁴⁾ S. Anm. 12) unter IV.

¹⁵⁾ J. B. Conant u. A. F. Thomson, J. Amer. Chem. Soc. 54, 4039 [1932] finden für Acetessigester bei 298° 46% Enol im Gas und bei Acetylaceton 92% Enol.

¹⁶⁾ J. Powling u. H. J. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4353 [1951] geben für Acetylaceton und Acetessigester andere Werte für die Enthalpieänderung bei der Enolisierung im Gaszustand. Ohne anzugeben, auf welche Temperatur sie ihre Werte beziehen wollen, berechnen Powling u. Bernstein ΔH aus Gleichgewichtsmessungen bei 25° und 200° C. Die Autoren berücksichtigen also nicht die Temperaturabhängigkeit von ΔH . Außerdem bestimmen Powling u. Bernstein zusätzlich die ΔH in Lösungsmitteln durch Gleichgewichtsmessungen bei 25° und 100°, auch ohne Rücksicht auf die Temperaturabhängigkeit von ΔH . Die Temperaturabhängigkeit von ΔH bei der Keto-Enol-Umwandlung in Lösungsmitteln ist aber anders als im Gaszustand. Zudem beziehen sich die im Gas und in Lösungsmitteln gemessenen ΔH auf verschiedene mittlere Temperaturen. Dennoch vergleichen die genannten Autoren die im Gas und in Lösungsmitteln gemessenen ΔH und verwenden die Werte als Grundlage einer Theorie über den Lösungsmitteleinfluß auf die Keto-Enol-Tautomerie. (Vgl. auch S. 412).

1. Der Enolgehalt im Gaszustand ist sowohl bei Acetessigester III als bei Acetylaceton VII wesentlich größer als im flüssigen Zustand (7,6 und 76 %).

2. Der Enolgehalt ist temperaturabhängig. Eine Theorie über die Konstitutionsabhängigkeit der Enolisierungstendenz hat nur einen Sinn bei Mitberücksichtigung der Temperatur-Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichtes (vgl. a. weiter unten).

3. Die Enolisierung ist eine exotherme Reaktion. Bei 273° K ist ΔH bei III -3,7 kcal und bei VII -1,8 kcal. Setzt man für die Chelat-Ring-Energie etwa 6 kcal an, wie bisher für eine O-H . . . O-Wasserstoffbrücken-Bindung gemessen wurde, so würde nach Gl. (1') bei T = 273° K für die Energie $+E_p - E_{en}$ ein endothermer Beitrag von ca. 2 kcal (bei III) und ca. 4 kcal (bei VII) in Frage kommen. Daraus ist zu ersehen, daß überhaupt erst durch die Chelat-Brückenbindung die Enolisierung exotherm ist und dadurch der Enolgehalt im Gaszustand relativ groß wird.

Über Einzelbeiträge von E_p und E_{en} kann nichts ausgesagt werden. Das gilt ganz allgemein auch für alle anderen β -Diketone. Die bisherigen Versuche – (vgl. oben unter A₂) – zwischen einem Einfluß eines Substituenten auf E_p und E_{en} getrennt zu unterscheiden, sind rein spekulativ und willkürlich.

4. Nach Gl. (3) hängt aber der Enolgehalt nicht allein von der Wärmetönung ΔH ab, sondern auch von der Entropieänderung $T\Delta S$.

Im allgemeinen besteht in Bezug auf ΔS die Vorstellung, daß ΔS um so negativer, je „geordneter“, d. h. symmetrischer und starrer eine Molekel ist. Bei der Enolisierung werden dadurch, daß sich eine Doppelbindung ausbildet, Rotationsmöglichkeiten der Molekelseite innerhalb der Molekel eingefroren¹⁷⁾, in erhöhtem Maße aber außerdem durch die innermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindung. Es ist daher verständlich, daß bei Acetessigester ΔS negativ ist; bei Acetylaceton ist ΔS auch negativ, strebt aber bei 273° K gegen Null. Obgleich bei der Enolisierung Rotationsfreiheitsgrade einfrieren. Es kann aber ΔS nicht allein danach abgeschätzt werden, ob und wieweit Rotationsmöglichkeiten in der Molekel bei der Enolisierung einfrieren, sondern in ΔS geht auch die Änderung der Normalschwingungsfrequenzen bei der Enolisierung ein (vgl. unten).

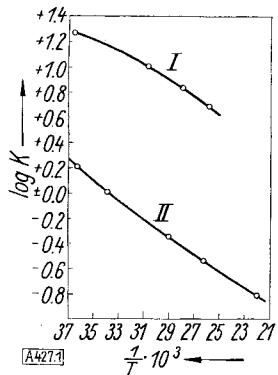


Bild 1
log ξ_{KE} als Funktion von $1/T$ im Gaszustand¹⁸⁾.
I. Acetylaceton. II. Acetessigester

5. Der Enolgehalt des Acetylacetons im Gas ist im gesamten gemessenen Temperaturbereich größer als der des Acetessigesters.

Bild 2 zeigt, daß beim Acetylaceton bei allen Temperaturen $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ist und die Differenz $\Delta H - T\Delta S$ sich nur

wenig verändert, was nach Gl. 2 und 3 zur Folge hat, daß damit der Enolgehalt relativ wenig von T abhängt und außerdem verhältnismäßig groß ist.

Bei Acetessigester ist bei $T > 293^{\circ} K$ $|\Delta H| < |T\Delta S|$. Die Kurven ΔH und $T\Delta S$ schneiden sich. Daher ist der Enolgehalt stark temperaturabhängig und wird bei etwas höheren Temperaturen relativ klein. Im Schnittpunkt ist nach Gl. 2 und 3 $\ln \xi_{K,E} = 0$, also der Enolgehalt 50%.

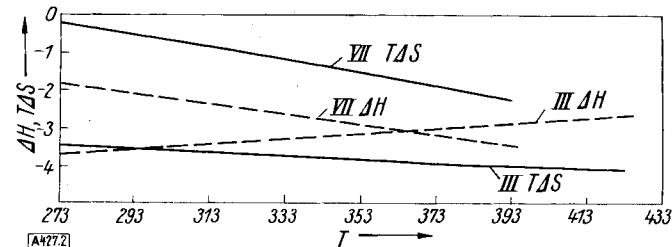
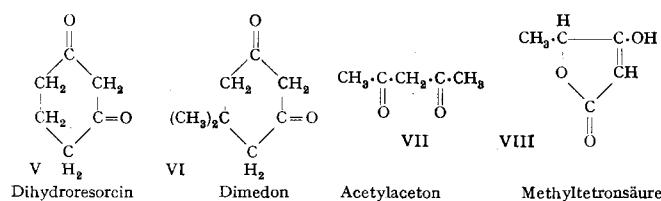


Bild 2
 ΔH und $T\Delta S$ als Funktion von T für Acetessigester III und Acetylaceton VII¹²⁾

3. Konstitutionsabhängigkeit der Enolisierungstendenz vom Standpunkt des Einflusses der Entropie und inneren Energieänderung bei der Enolisierung. Neuere Messungen der Keto-Enol-Gleichgewichte substituierter Acetessigester im Gaszustand

Um den Einfluß der Entropieänderung auf die Enolisierungstendenz zu studieren, hat man die Enolisierungstendenz offener β -Diketone (Acetylaceton und Acetessigester), deren Enol in der cis-Form chelatisieren kann, mit Ring- β -Diketonen (Dihydroresorcin V, Dimedon VI, Methyl-tetronsäure VIII) verglichen, deren Enol als trans-Enol nicht chelatisieren kann.



Wie betont, bewirkt die Doppelbindung in der Enol-Form ein Starrwerden der Molekel, also eine Abnahme der Entropie. Dazu kommt der Einfluß der Chelat-Ringbildung, die eine weitere Entropieabnahme, d. h. eine Abnahme der Enolisierungstendenz zur Folge hat. Bei den Ring- β -diketonen fällt der Einfluß der Entropie fort, also müßte der Enolgehalt unter gleichen Bedingungen bei den Ring- β -Diketonen größer sein als bei den offenen β -Diketonen.

Der Vergleich des Enolgehalts des Acetylacetons (15,5%) und von Dimedon (95%) in Wasser schien diese Annahme zu bestätigen. Die Messungen im Gaszustand zeigen aber im Gegenteil, daß der Enolgehalt des Acetylacetons bei gewöhnlicher Temperatur 90 bis 95 % beträgt und die Entropieabnahme, ΔS , bei der Enolisierung entgegen der Vorhersage um 273° K nahezu = 0 ist.

Es ist denkbar, daß cyclische β -Diketone im Gas einen kleineren Enolgehalt haben als offene β -Diketone¹⁸⁾ und zwar, weil bei den Ring- β -Diketonen der die Enolisierung begünstigende Einfluß der Chelat-Ringbildung fortfällt.

¹⁷⁾ G. Schwarzenbach u. E. Felder, Helv. Chim. Acta 27, 1058 [1944].

¹⁸⁾ Diesbezügliche Messungen sind in Angriff genommen.

Wir glauben nicht, daß es berechtigt ist, aus dem kleineren Enolgehalt des Acetylacetons in Wasser im Vergleich zum Dihydroresorcin in Wasser den Schluß zu ziehen, daß die Chelat-Ringbildung keinen besonderen Einfluß auf die Enolisierungstendenz haben kann¹⁹⁾.

Daß Acetylaceton – wie sich aus Messungen im reinen flüssigen Zustand oder in wässriger Lösung ergab – einen höheren Enolgehalt hat als Acetessigester unter gleichen Bedingungen, hat man in folgender Weise gedeutet:

Die Carboxäthyl-Gruppe hat eine stärkere acidifizierende Wirkung auf die C–H-Bindung, also einen den prototropen Energieaufwand mehr verminderten Einfluß als die Acetyl-Gruppe. Da trotzdem der Acetessigester einen geringeren Enolgehalt hat als das Acetylaceton, so schloß man daraus, daß die $\text{COO-C}_2\text{H}_5$ -Gruppe in ungünstiger Weise den entropischen Effekt beeinflußt. Auf jeden Fall müßte also $\Delta H_{\text{Acetessigester}}$ weniger exotherm sein als $\Delta H_{\text{Acetylaceton}}$. Unsere Messungen zeigen entgegen dieser Erwartung, daß die Enolisierung des Acetessigesters (III) stärker exotherm ist als die des Acetylacetons (VII) (Tab. 1, Bild 2).

Nimmt man an, daß bei III und VII E_{Chelat} praktisch gleich ist, so sprechen die ΔH -Werte für die aus chemischen Erfahrungen bekannte stärkere acidifizierende Wirkung der Carboxäthyl-Gruppe, demzufolge $(E_p)_{\text{III}} < (E_p)_{\text{VII}}$.

Daß, obwohl $|\Delta H|_{\text{Acetylaceton}} < |\Delta H|_{\text{Acetessigester}}$, dennoch die Enolisierungstendenz bei VII erheblich größer ist als bei II, liegt, wie erläutert, allein am Entropie-Glied, das bei VII bei gew. Temperatur praktisch Null ist.

Schwarzenbach²⁰⁾ vermutete bereits aus der Temperaturabhängigkeit des Enolgehaltes des flüssigen Acetylacetons²¹⁾, daß die Enolisierung exotherm ist. Daß trotzdem in Wasser das Gleichgewicht zu Gunsten der Ketoform liegt, müßte seinen Grund in einem stark negativen Entropieglied der Enolisierung haben – de facto ist aber im Gaszustand bei $T = 273\text{--}293 \Delta S \approx 0$.

Schwarzenbach stellt die Regel auf, daß die Entropieabnahme um so stärker sein wird, je größer die Substituenten sind, die gegeneinander durch die Doppelbindung bei der Enolisierung blockiert werden. Es wird damit auch versucht, den hohen Enolgehalt von Malondialdehyd (IX) in Wasser zu erklären ($> 90\%$) im Gegensatz zu Acetylaceton, das nur 15% Enol im Wasser hat.

Auch diese Deutung erübrigt sich nicht allein dadurch, daß ΔS bei Acetylaceton bei gewöhnlicher Temperatur praktisch Null ist, sondern auch dadurch, daß VII im Gas einen Enol-Gehalt von ca. 95% hat.

Die Annahme, daß die Entropieabnahme bei der Enolisierung um so stärker ist, je größer die Gruppen sind, die durch die Doppelbindung im Enol blockiert werden, scheint nicht allgemein erfüllt zu werden. Dies zeigen auch unsere Messungen an C-substituierten Acetessigestern und an den Ester-homologen Acetessigestern (Tab. 2).

| | $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COOR}$ | | | | | |
|---|--|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| R | CH_3 | C_2H_5 | $n\text{C}_3\text{H}_7$ | $n\text{C}_4\text{H}_9$ | $n\text{C}_8\text{H}_{17}$ | $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ |
| $+ T\Delta S$ | -2,60 | -3,55 | -2,60 | -2,60 | -3,10 | -1,25 |
| $\text{CH}_3\text{-CO-CHR-COOCH}_2\text{H}_5$ | | | | | | |
| R | H | CH_3 | C_2H_5 | C_6H_5 | $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ | |
| $+ T\Delta S$ | -3,5 | -3,9 | -6,45 | -4,45 | -1,85 | |

Tabelle 2

ΔS -Änderung in kcal bei der Enolisierung homologer Acetessigester. $T = 295^\circ\text{K}$ ¹²⁾

4. Unsicherheit in der Beurteilung des Solvations-einflusses auf die Enolisierung im flüssigen oder gelösten Zustand

Die immer wieder festzustellenden starken Diskrepanzen zwischen den bisherigen Anschauungen und Erwartungen zur Theorie der Keto-Enol-Umwandlung und den Ergebnissen unserer Messungen im Gaszustand haben folgenden Grund:

Man stellt Messungen in irgendwelchen Lösungsmitteln an, meist in Wasser und bringt konstitutionell bedingte Unterschiede in der Enolisierungstendenz verschiedener β -Diketone mit Energiezuständen und innermolekularen Vorgängen in Zusammenhang, die sich auf die freie Molekeln im Gaszustand beziehen. Aber man berücksichtigt nicht den Einfluß der Solvatation bzw. Hydratation, der von ausschlaggebender Bedeutung sein kann, insbes. wenn man beachtet, daß bereits kleine Unterschiede in den verschiedenen Energiegrößen von 1 bis 2 kcal den Enolgehalt erheblich beeinflussen. Der Einfluß der Hydratation zeigt sich bereits in dem großen Unterschied im Enolgehalt in wässriger Lösung im Vergleich zum Gaszustand oder im Vergleich zu einem hydrophoben Lösungsmittel.

Der Solvationsgrad der Keto- und Enolform ist nicht gleich, daher liefert die Solvatation, insbes. in hydrophilen Lösungsmitteln, einen zusätzlichen Energiebeitrag bei der Enolisierung, den wir mit E_{Hydr} bzw. E_{Solv} bezeichnen wollen. E_{Solv} enthält auch den Einfluß der Solvatation auf mesomere Effekte und auf die Chelat-Ringbildung. Es ist durchaus denkbar, daß z. B. in Wasser durch die starke Wirkung der Hydratation eine mehr oder weniger starke Ringaufspaltung oder zumindest eine Schwächung der Ringbildungsenergie eintritt. Unter Berücksichtigung der Solvatation hat in irgendwelchen Lösungsmitteln Gl. (3) und (4b) die Form:

$$(7) -RT \ln \mathfrak{R}_{K,E} = E_p - E_{\text{en}} - E_{\text{Chel.}} \pm E_{\text{Solv.}} - T\Delta S - T\Delta S_{\text{Solv.}}$$

Über den Grad und über das Vorzeichen des Solvationsenergieanteils $E_{\text{Solv.}}$ und $\Delta S_{\text{Solv.}}$ ist vorerst nichts bekannt.

In hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln soll zu den bisher genannten Einflüssen einer mehr „physikalischen“ Solvatation nach Ansicht von Arndt und Eistert noch eine Acetal-Bildung bzw. chemische Hydratbildung – nach Art des Chloralhydrates – hinzukommen²²⁾, wodurch ein zu kleiner Enolgehalt infolge Aufrichtung der Doppelbindung vorgetäuscht werden soll. Schlüssige Beweise für eine solche „chemische Umsetzung“ mit dem Lösungsmittel scheinen allerdings noch nicht vorzuliegen. Wenn damit auch der geringe Enolgehalt des Acetessigesters oder des Acetylacetons in Wasser im Vergleich zu dem viel höheren Enolgehalt in hydrophoben Lösungsmitteln erklärt wäre, so bleibt aber die Frage offen, warum andere β -Diketone, mit ganz entsprechender Konstitution, wie z. B. Dihydroresorcin, Dimedon oder Malondialdehyd in Wasser einen hohen Enolgehalt $> 90\%$ haben, also demnach keine Hydrate bilden würden.

Im allgem. scheint (Eistert²³⁾) die Enolisierungstendenz der offenen β -Diketone, die als cis-Enole einen Chelatring bilden können, in anderer Weise vom Lösungsmittel abzuhängen, als es bei den Ring- β -Diketonen der Fall ist, die trans-Enole bilden und daher nicht chelatisieren können.

¹⁹⁾ B. Eistert, F. Arndt, L. Loewe u. E. Ayca, Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 156 [1951]. Vgl. dazu weiter unten die Bemerkungen über den Lösungsmitteleinfluß.

²⁰⁾ G. Schwarzenbach u. E. Felder, Helv. Chim. Acta 27, 1701 [1944].
²¹⁾ K. H. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 832 [1914]; P. Grossmann, Z. Physik. Chem. 109, 305 [1924].

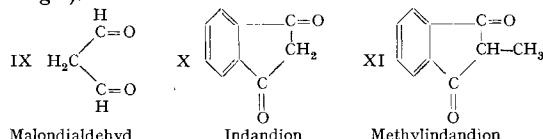
Die offenen β -Diketone sollen in hydrophoben Lösungsmitteln großen und in hydroxyl-haltigen kleinen Enolgehalt haben. Dagegen haben umgekehrt die β -Ringdiketone in hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln einen hohen Enolgehalt, dagegen in hydrophoben einen kleinen Enolgehalt (s. Tab. 3).

| | H ₂ O | Hexan | |
|--------------------------------------|------------------|---------------|-----------------|
| Acetessigester | 0,4% | 50% | Chelatring |
| Acetylacetone | 15,5% | 93% | |
| Dimedon | 95 % | — | Kein Chelatring |
| Dihydroresorcin | 95 % | — | |
| Methyl-Tetronsäure ²⁴⁾ .. | 97 % | Benzol 69% | |

Tabelle 3. Enolprozente

Man kann aber das unterschiedliche Verhalten der offenen und der Ring- β -Diketone nicht als allgemeine Regel betrachten.

Malondialdehyd (IX) ist in Wasser stark enolisiert, obwohl er in der Enolform einen Chelatring bilden kann. Indandion (X) und Methylindandion (XI), bei denen das Enol zwangsläufig in der trans-Form vorliegt, sind in Wasser – im Gegensatz zu Dimedon und Dihydroresorcin – nur sehr wenig enolisiert²⁵⁾. Schwarzenbach erklärt dies durch die Ringspannung des Fünfringes. Auch diese Erklärung bedarf aber noch einer quantitativen Überprüfung²⁶⁾.



Schwarzenbach und Wittwer²⁷⁾ folgern aus Meßergebnissen in wäßriger Lösung, daß „cyclische Ketone, bei welchen der Carbonylkohlenstoff Ringatom ist, stets viel weitgehender enolisiert sind als offenkettige Verbindungen“ und führen dies darauf zurück, daß bei offenkettigen Molekülen die Enolisierung eine größere Einbuße an freier Drehbarkeit zur Folge hat. Die dadurch bedingte stärkere Entropieabnahme bedinge eine Herabsetzung des Enolgehaltes offenkettiger β -Diketone im Vergleich zu Ring- β -Diketonen.

Offenbar spielt aber bei den Meßergebnissen und theoretischen Schlüssefolgerungen von Schwarzenbach und Wittwer²⁷⁾ ein Solvationseinfluß eine entscheidende Rolle. Neuere Messungen²⁸⁾ an Cyclopentanon- und Cyclohexanon-carbonsäureester im Gaszustand ergeben, daß Cyclopentanon-carbonsäureester einen kleineren Enolgehalt hat als Acetessigester und Acetylacetone im Gaszustand. Cyclohexanon-carbonsäureester hat im Gas wie in wäßriger Lösung einen größeren Enolgehalt als die offenkettigen Diketone, dennoch unterscheiden sich entgegen der obigen Prognose die ΔS von Cyclohexanon-carbonsäureester und Acetessigester kaum, und im Vergleich zu Acetylacetone hat Cyclohexanon-carbonsäureester sogar eine stärkere Entropieabnahme. Wenn dennoch Cyclohexanon-carbonsäureester auch im Gaszustand einen höheren Enolgehalt hat, so deshalb, weil die Keto-Enol-Umwandlungswärme ΔH exothermer ist als bei Acetylacetone.

Da man den Einfluß des Lösungsmittels auf die Keto-Enol-Gleichgewichte noch keineswegs theoretisch sicher deuten kann, so kann man aus dem unterschiedlichen Lösungsmitteleinfluß bei offenen und Ring-Diketonen lediglich den Schluß ziehen, daß der Lösungsmitteleinfluß bei offenen und Ring-Ketonen, trotz gleicher Konfiguration des für die Enolisierung maßgebenden Anteils $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ sehr unterschiedlich ist, daß also der Lösungsmitteleinfluß sehr konstitutionsempfindlich ist.

Die eigentlichen Vorgänge und der nähere Mechanismus der Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel auf die

²⁴⁾ B. Eistert, Vortrag, Hamburg Nov. 1951.

²⁵⁾ G. Schwarzenbach u. Lutz u. G. Schwarzenbach u. E. Felder, loc. cit.

²⁶⁾ Vgl. auch die neuesten Untersuchungen von G. Schwarzenbach, M. Zimmermann u. V. Parlog, an hochgliedrigen β -Diketonen. Helv. Chim. Acta 34, 1954 [1951].

²⁷⁾ G. Schwarzenbach u. Ch. Wittwer, Helv. Chim. Acta 30, 663 [1947].

²⁸⁾ W. Strohmeier u. I. Höhne, demnächst in Z. Naturforsch. 7b [1952].

Enolisierung der β -Diketone, in Abhängigkeit von deren Konstitution, sind vorerst ungeklärt. Auch die kürzlich erschienene Arbeit von Powling²⁹⁾ scheint uns keine generelle Deutung zu geben. Es wird von spezialisierten Vorstellungen über das „innere Feld“ ausgegangen, unter Zugrundelegung der Onsager-Kirkwoodschen Theorie³⁰⁾ der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöster Molekel (s. a. ¹⁶⁾). Es bleiben noch thermodynamische Ergebnisse an solchen β -Diketonen zu erwarten, die im Vergleich zu Acetessigester und Acetylacetone in Wasser einen anomalen Enolgehalt haben, wie z. B. Malondialdehyd mit einem hohen Enolgehalt in Wasser oder Indandion (X) Methylindandion (XI) mit einem, im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten cyclischen β -Diketonen, kleinen Enolgehalt in Wasser.

C. Temperaturabhängigkeit der Enolisierung, Gleichgewichte zwischen Ring- und offenen Enolformen. Einfluß der Molwärmemänderung bei der Enolisierung

Der Enolgehalt im Gaszustand ist – wie bei Acetessigester und Acetylacetone hervorgehoben – bei allen bisher von uns gemessenen β -Diketonen im allgemeinen recht empfindlich von der Temperatur abhängig (Tab. 1, 2, 4 u. 5).

| R | Temp. | % E | Δ_{K-E} | R | Temp. | % E | Δ_{K-E} |
|-------------------------|-------|------|--------------------|-------------------------|-------|------|--------------------|
| CH_3 | 290,2 | 19,3 | 0,240 ₅ | $n\text{C}_3\text{H}_7$ | 387,7 | 5,4 | 0,037 ₁ |
| | 324,2 | 12,2 | 0,139 ₀ | | 413,7 | 5,0 | 0,052 ₆ |
| | 332,2 | 11,5 | 0,130 ₀ | | 440,2 | 4,8 | 0,050 ₄ |
| | 373,7 | 8,8 | 0,096 ₅ | | 454,2 | 4,7 | 0,049 ₃ |
| | 412,2 | 7,2 | 0,077 ₆ | | 448,2 | 6,3 | 0,062 ₃ |
| | | | | | | | |
| C_2H_5 | 289,2 | 15,7 | 0,186 | $n\text{C}_4\text{H}_9$ | 295,0 | 14,4 | 0,168 ₉ |
| | 317,2 | 7,5 | 0,081 | | 325,2 | 11,2 | 0,123 ₅ |
| | 330,2 | 6,35 | 0,067 ₃ | | 350,0 | 9,2 | 0,101 ₄ |
| | 346,7 | 4,83 | 0,050 ₇ | | 368,0 | 8,5 | 0,096 ₄ |
| | 401,2 | 3,60 | 0,037 ₃ | | 384,0 | 8,2 | 0,089 ₃ |
| CH_2 | 453,2 | 4,0 | 0,041 ₇ | | 420,0 | 7,6 | 0,082 ₂ |
| | 298,2 | 12,5 | 0,142 ₈ | | 463,0 | 6,95 | 0,075 ₃ |
| | 376,2 | 9,4 | 0,103 ₇ | | 298,2 | 80,8 | 4,0 |
| | 437,2 | 7,7 | 0,083 ₄ | | 333,2 | 59,5 | 1,47 |
| | 481,2 | 6,65 | 0,071 ₂ | | 353,2 | 53,0 | 1,128 |
| $n\text{C}_3\text{H}_7$ | 290,2 | 16,5 | 0,197 ₅ | | 383,2 | 45,6 | 0,838 |
| | 349,2 | 7,4 | 0,079 ₇ | | 404,7 | 41 | 0,695 |
| | 367,2 | 6,2 | 0,066 ₁ | | 426,2 | 36 | 0,562 |
| | 374,2 | 6,1 | 0,065 | | 453,2 | 32 | 0,471 |
| | 273,2 | 59,1 | 1,445 | | 297,0 | 30,5 | 0,439 |
| | | | | | | | |

Tabelle 4. $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{R}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$

| R | Temp. | % Enol | Δ_{K-E} | R | Temp. | % Enol | Δ_{K-E} |
|--|-------|--------|----------------|-------------------------|-------|--------|----------------|
| CH_3 | 273,2 | 51,4 | 1,065 | $n\text{C}_3\text{H}_7$ | 273,2 | 59,0 | 1,44 |
| | 293,7 | 41,6 | 0,712 | | 295,7 | 50,5 | 1,021 |
| | 322,5 | 32,3 | 0,477 | | 326,2 | 39,7 | 0,658 |
| | 353,7 | 24,6 | 0,326 | | 357,6 | 38,8 | 0,445 |
| | 385,2 | 20,3 | 0,255 | | 390,5 | 23,7 | 0,31 |
| C_2H_5 | 415,2 | 17,1 | 0,206 | | 427,2 | 18,6 | 0,228 |
| | 273,2 | 57 | 1,325 | | 295,2 | 42,5 | 0,74 |
| | 292,7 | 49,9 | 0,996 | | 336,2 | 29,0 | 0,409 |
| | 322,2 | 39,5 | 0,652 | | 361,7 | 24,3 | 0,321 |
| | 353,7 | 31,0 | 0,449 | | 394,7 | 20,6 | 0,259 |
| $n\text{C}_4\text{H}_9$ | 382,5 | 24,5 | 0,324 | | 423,2 | 17,3 | 0,209 |
| | 413,2 | 19 | 0,234 | | 457,2 | 14,6 | 0,171 |
| | 444,2 | 15,2 | 0,179 | | 297,0 | 30,5 | 0,439 |
| | 273,2 | 59,1 | 1,445 | | 370,2 | 23,3 | 0,304 |
| | 295,7 | 50,5 | 1,021 | | 404,7 | 20 | 0,250 |
| | | | | | | | |
| CH_2 | 273,2 | 59,1 | 1,445 | 436,6 | 17 | 0,205 | |
| | 295,7 | 50,5 | 1,021 | 470,5 | 13,3 | 0,157 | |
| | 326,2 | 39,7 | 0,658 | 297,0 | 30,5 | 0,439 | |
| | 357,6 | 38,8 | 0,445 | 370,2 | 23,3 | 0,304 | |
| | 390,5 | 23,7 | 0,31 | 404,7 | 20 | 0,250 | |
| $n\text{C}_5\text{H}_12$ | 427,2 | 18,6 | 0,228 | 436,6 | 17 | 0,205 | |
| | 295,2 | 42,5 | 0,74 | 470,5 | 13,3 | 0,157 | |
| | 336,2 | 29,0 | 0,409 | 297,0 | 30,5 | 0,439 | |
| | 361,7 | 24,3 | 0,321 | 370,2 | 23,3 | 0,304 | |
| | 394,7 | 20,6 | 0,259 | 404,7 | 20 | 0,250 | |
| | | | | | | | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$ | 423,2 | 17,3 | 0,209 | 436,6 | 17 | 0,205 | |
| | 457,2 | 14,6 | 0,171 | 470,5 | 13,3 | 0,157 | |
| | 297,0 | 30,5 | 0,439 | 297,0 | 30,5 | 0,439 | |
| | 370,2 | 23,3 | 0,304 | 370,2 | 23,3 | 0,304 | |
| | 404,7 | 20 | 0,250 | 404,7 | 20 | 0,250 | |
| | | | | | | | |

Tabelle 5. $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOR}$

²⁹⁾ J. Powling u. H. J. Bernstein, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4353 [1951].
³⁰⁾ L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1486 [1936]; J. G. Kirkwood, J. Chem. Physics 7, 351 [1939]; 7, 911 [1939].

Die verschiedenartige Temperaturabhängigkeit der Enolprozente homologer β -Diketone hat zur Folge, daß die Reihenfolge der Enolisierungstendenz homologer Verbindungen, je nachdem Temperaturgebiet, verschieden sein kann. Dies zeigt Tabelle 6.

| T | R |
|--------|---|
| 270° K | C ₆ H ₅ , H, C ₂ H ₅ , CH ₃ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₉ , H ₂ C·C ₆ H ₅ |
| 278° K | C ₆ H ₅ , H, CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₉ , H ₂ C·C ₆ H ₅ |
| 294° K | C ₆ H ₅ , H, CH ₃ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ , H ₂ C·C ₆ H ₅ |
| 303° K | C ₆ H ₅ , H, CH ₃ , C ₃ H ₇ , C ₄ H ₉ , CH ₂ ·C ₆ H ₅ , C ₂ H ₅ |
| 323° K | C ₆ H ₅ , H, CH ₃ , H ₂ C·C ₆ H ₅ , C ₄ H ₉ , C ₃ H ₇ , C ₂ H ₅ |
| 473° K | C ₆ H ₅ , H, H ₂ C·C ₆ H ₅ , C ₄ H ₉ , CH ₃ , C ₃ H ₇ , C ₂ H ₅ |

Tabelle 6

Reihenfolge abnehmender Enolisierungstendenz homologer Acetessigester CH₃·CO·CHR·COO·C₂H₅³¹⁾

Eine Theorie über die Enolisierungstendenz und chemische Konstitution hat demnach nur einen Sinn, wenn man den Temperatur-Effekt mit berücksichtigt, was bisher nicht geschah.

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{K,E}$ ist im Prinzip durch (Gl. 5) gegeben, d. h. es kommt dabei auf die Wärmetonung, bzw. Enthalpieänderung bei der Enolisierung an. Die Enthalpieänderung $\Delta_{K,E}$ ist aber ebenfalls temperaturabhängig. Die Integration von Gl. (5) unter Berücksichtigung von (6) führt zu (7).

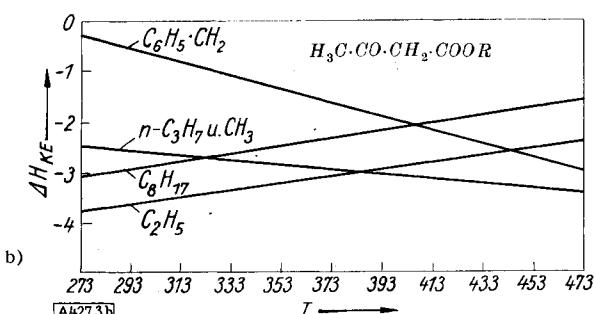
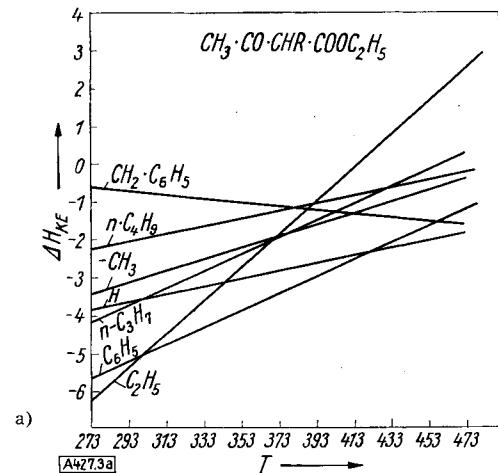


Bild 3a und 3b

Enthalpieänderung ΔH in kcal bei der Enolisierung substituierter Acetessigester CH₃·CO·CHR·COOC₂H₅; a) und CH₃·CO·CH₂·COOR; b), als Funktion der Temperatur³¹⁾

Der Vergleich der ΔH als Funktion von R bei homologen CH₃·CO·CHR·COO·C₂H₅ bei 278° K zeigt, daß die ΔH keinen so regelmäßigen Gang zeigen wie die Enolprozente,

³¹⁾ G. Briegleb u. W. Strohmeier, Z. Elektrochem., 56, 240 [1952]; V. Mitt. über Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand.

sondern die ΔH fallen zunächst von CH₃ bis -C₂H₅ und steigen dann regelmäßig (Bild 4).

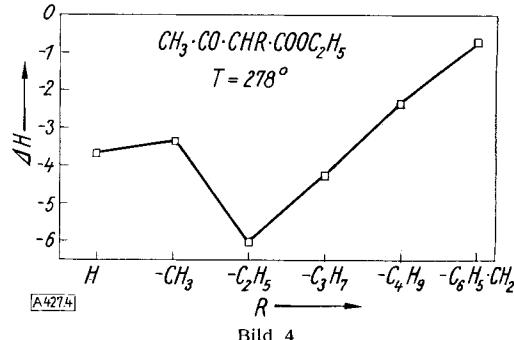


Bild 4

Enthalpieänderung bei der Enolisierung der Acetessigester-Homologen CH₃·CO·CHR·COO·C₂H₅ als Funktion von R

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{K,E}$ ist nach Gl. (6) gegeben durch die Änderung der Molwärmen bei der Enolisierung, d. h. durch die Differenz der Molwärmen der Enol- und der Keto-Form. Es muß also bei Überlegungen über die Konstitutionsabhängigkeit der Enolisierungstendenz substituierter β -Diketone die Konstitutionsabhängigkeit der Molwärmen des Ketons und des Enols mit berücksichtigt werden.

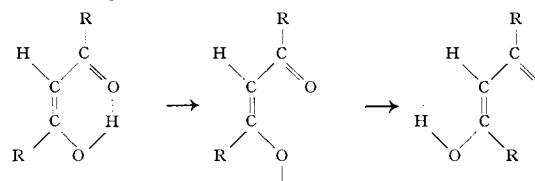
Die Molwärmen der Keto- und Enolform unterscheiden sich a) durch den verschiedenen Beitrag der inneren Rotation gegeneinander frei drehbarer Gruppen, b) durch die in beiden Formen unterschiedlichen Anteile aller Normalschwingungsmöglichkeiten einschließlich der Kippschwingungen ganzer Molekelparteien und Molekelpartien gegenüber, deren Rotation gehemmt ist.

Der Beitrag einer einzigen Normalschwingung der Frequenz v zur Molwärme ist gegeben durch

$$(8) \quad C_{S,v} = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{-\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2}, \quad \Theta = \frac{h \cdot v}{K}$$

Dieser Ausdruck ist zu summieren über alle überhaupt möglichen Frequenzen unter Berücksichtigung evtl. Entartungen.

Bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Enolisierung muß aber – soweit es sich um cis-Enole handelt – außerdem noch der Einfluß einer möglichen Chelat-Ringöffnung mit einer teilweisen Umwandlung in



die Trans-Enolform berücksichtigt werden.

Wir unterscheiden also zwischen einer Ring-Enolform und einer offenen Enolform³²⁾ und bezeichnen diese mit den Symbolen E_R und E_O.

Es bestehen folgende Gleichgewichte:

$$(9) \quad a) K \rightarrow E_O \quad b) K \rightarrow E_R \quad c) E_O \rightarrow R_R$$

$$(10) \quad a) \xi_{KO} = \frac{\xi_O}{\xi_K} \quad b) \xi_{KR} = \frac{\xi'_R}{\xi_K} \quad c) \xi_{OR} = \frac{\xi_R}{\xi_O} = \frac{\xi'_R}{\xi'_O}$$

$$\text{es ist: } \xi'_R + \xi'_O = 1; \quad \xi_R + \xi_O + \xi_K = 1; \quad \xi_E = \xi_O + \xi_R$$

Aus (10) folgt:

$$(11) \quad \xi_{KE} = \frac{\xi_E}{\xi_K} = \frac{\xi_O + \xi_R}{\xi_K} = \xi_{KO} + \xi_{KR}$$

³²⁾ h = Planck- u. k = Boltzmann-Konstante.

³³⁾ Vgl. auch die Untersuchungen von B. Eistert, F. Weyand u. E. Csendes über die „Modifikationen des Benzoyl“, Chem. Ber. 84, 755 [1951].

ferner

$$(12) \quad \xi_{KO} = \xi_{KR} / \xi_{OR}$$

und

$$(13) \quad \xi_{KE} = \xi_{KR} \frac{1}{\xi_R} = \xi_{KO} \cdot \xi_{OR} \frac{1}{\xi_R}$$

Danach gilt also:

$$(14) \quad \frac{d \ln \xi_{KE}}{dT} = \frac{d \ln \xi_{KO}}{dT} + \frac{d \ln \xi_{OR}}{dT} - \frac{d \ln \xi'_R}{dT}$$

und somit:

$$(15) \quad (\Delta H_{KE})_T = (\Delta H_{KO})_T + (\Delta H_{OR})_T - \left(\frac{d \ln \xi'_R}{dT} \right)_T RT^2$$

oder da nach (10) $c \ln \frac{\xi'_R}{1-\xi'_R} = \ln \xi_{OR}$ ist so folgt durch differenzieren nach dT

$$(16) \quad \frac{d \ln \xi'_R}{dT} = \frac{d \ln \xi_{OR}}{dT} (1-\xi'_R) = \frac{(\Delta H_{OR})_T}{RT^2} \cdot (1-\xi'_R)$$

Man kann daher an Stelle von (15) auch schreiben:

$$(17) \quad (\Delta H_{KE})_T = (\Delta H_{KO})_T + (\Delta H_{OR})_T - (\Delta H_{OR})_T \cdot (\xi'_O)_T$$

Wir können Gl. (17) folgendes entnehmen:

In einem Temperaturbereich, in welchem praktisch $\xi'_O = 0$ ist, ist die gesamte Wärmetönung der Enolisierung

$$(\Delta H_{KE})_T = (\Delta H_{KO})_T + (\Delta H_{OR})_T = E_p - E_{en} - E_{Chel}.$$

d. h. wir haben Gl. (4b).

Würden wir sichere Aussagen über $(\Delta H_{KO})_T$ und $(\Delta H_{OR})_T = E_{Chel}$ machen können, so wäre es möglich, nach (17) unter Verwendung des experimentell gemessenen $(\Delta H_{KE})_T$ $(\xi'_O)_T$ abzuschätzen.

Die einzige Möglichkeit hierzu scheint uns mit Hilfe von Ultrarotmessungen etwas über ein mögliches Gleichgewicht $E_R \rightarrow E_O$ auszusagen, indem man die Intensität der bei einer Ringöffnung zu erwartenden scharfen OH-Bande in Abhängigkeit von der Temperatur mißt. Die Ring-Enole haben die übliche, bei Wasserstoff-Brückenbindungen auftretende, unscharfe, gegenüber der normalen OH-Bande verschobene OH-Bande bei ca. 3300 cm^{-1} , an Stelle von ca. 3600 cm^{-1} .

Ultrarotmessungen am Acetessigester in inertem Lösungsmittel bei gewöhnlichen Temperaturen³⁴⁾ zeigen die Bande 3300 cm^{-1} . Da in einem Lösungsmittel durch die Solvatation eine Ringaufspaltung eher denkbar ist als im Gas, so ist anzunehmen, daß Acetessigester bei gewöhnlichen Temperaturen auch im Gaszustand praktisch vollständig in Ringform vorliegt.

Wenn bei Acetessigester $(\xi'_O) = 0$ ist, so würde Gl. (4b) gelten. Würde man $(\Delta H_{OR}) = -6000 \text{ cal}$ setzen, wie es der Chelatringenergie etwa entspräche, so bekäme man mit dem bei $T = 273^\circ \text{ K}$ gemessenen $(\Delta H_{KE}) = -3700 \text{ cal}$ für $(\Delta H_{KO}) + 2300 \text{ cal}$, d. h. $E_p - E_{en} = \Delta H_{KO}$ bedeutet einen Energieverbrauch.

Bei Acetylacetone werden von Rasmussen und Tunnicliff³⁵⁾ in einer 10proz. Lösung in CCl_4 beide Typen von OH-Banden beobachtet, wobei allerdings der Solvations-einfluß eine teilweise Ringöffnung bewirkt. Wir müssen aber immerhin bei Acetylacetone auch im Gaszustand mit der Möglichkeit rechnen, daß schon bei gewöhnlichen Temperaturen das Enol u. U. z. T. in der offenen Form vorliegt. Eine sichere Entscheidung ist aber erst auf Grund von U.R.-Messungen im Gaszustand möglich³⁶⁾. (Vgl. weiter unten).

Acetylacetone hat bei gewöhnlichen Temperaturen weniger negative (ΔH_{KE}) -Werte als Acetessigester. Man könnte damit in Zusammenhang bringen, daß in Gl. (17) ξ'_O einen endlichen Betrag hat, so daß der dritte Term die beiden anderen verkleinert. Es könnte aber auch ebenso-

gut der dritte Term praktisch Null sein (d. h. $\xi'_O \approx 0$), dafür könnte aber z. B. $|\Delta H_{OR}|$ bei Acetylacetone aus irgendwelchen, vorerst unbekannten Gründen kleiner sein als bei Acetessigester. Auch die (ΔH_{KO}) können sich unterscheiden.

Man ist summa summarum auf Grund der thermodynamischen Daten allein nicht in der Lage, zu entscheiden, ob eine Ringöffnung vorliegt oder nicht.

Wir müssen prinzipiell davon ausgehen, daß die Energie der Wasserstoff-Brückenbindung beim Acetessigester und Acetylacetone voneinander verschieden sind, so daß daher auch die Gleichgewichte zwischen Ring- und offener Enol-form verschieden sein werden. Dazu müssen sterische Faktoren berücksichtigt werden. Das gilt ganz besonders auch bei den substituierten Acetessigestern sowohl vom Typus $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHR}\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ als auch vom Typus $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOR}$. Durch die sterische Behinderung infolge der Raumbeanspruchung seitens der Substituenten R kann die Chelat-Ringbildung mehr oder weniger erschwert sein.

Man kann daran denken, den Gang der ΔH der homologen $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHR}\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ in Abhängigkeit von $-R$ bei gewöhnlichen Temperaturen (Bild 4) auf folgende beiden Einflüsse zurückzuführen:

1) Durch die mit größer werdendem R zunehmende acidifizierende Wirkung von R wird der prototrope Energieaufwand erniedrigt, wodurch der bei der Enolisierung frei werdende innere Energiebetrag erhöht wird.

2) E_{Chel} nimmt mit größer werdendem R ab. Bei genügend großen R kann ξ'_O u. U. auch schon bei gewöhnlicher Temperatur endliche Beträge haben.

Bei den niederen Homologen scheint offenbar der ersten genannte Einfluß zu überwiegen. Die bei gewöhnlichen Temperaturen recht negativen (ΔH_{KE}) -Werte (Bild 4) sprechen nach Gl. (17) dafür, daß bei gewöhnlicher Temperatur ξ'_O praktisch Null sein muß. Denn allenfalls würde aus sterischen Gründen $-R$ die Chelatbindungsenergie : ΔH_{OR} herabsetzen. Würde darüber hinaus aber noch der dritte Term in Gl. (17) einen endlichen Betrag haben, so müßte ΔH_{KE} insgesamt einen relativ kleinen negativen Betrag haben, denn (ΔH_{KO}) dürfte etwa Null oder eher sogar endotherm sein (vgl. oben).

Der trotz der relativ stark negativen ΔH -Werte im Vergleich zu Acetessigester geringe Enolgehalt der Homologen $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHR}\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ selbst bei gewöhnlicher Temperatur ist auf die auffallend starke Entropieabnahme bei der Enolisierung zurückzuführen.

Bei den höheren Homologen mit großem R wird sich der unter 2) genannte Effekt dem ersten überlagern, so daß bei größer werdendem R ΔH_{KE} wieder weniger negativ wird durch Verringerung des Einflusses von $E_{Chel} = (\Delta H_{OR})$ und durch eine teilweise Ringöffnung. Für eine solche würden auch die Ultrarot-Untersuchungen von Schigorin und Skobecinow³⁷⁾ sprechen, die bei den Homologen $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHR}\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ weder im flüssigen Zustand noch in inertem Lösungsmittel die Wasserstoffbrücken-Bindungsfrequenz $\nu_{OH} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ finden, sondern nur die Frequenz 3500 bis 3600 cm^{-1} der normalen OH-Bindung.

Immerhin ist es, besonders bei den niederen Homologen, durchaus möglich, daß ein mehr oder weniger großer Anteil des Enols in der Ringform vorliegt; bei dem ohnehin schon geringen Enolgehalt (max. 15–19%) werden Anteile der wenig scharfen und weniger intensiven OH-Chelat-Frequenz 3300 cm^{-1} experimentell leichter übersehbar sein.

³⁴⁾ Le Févre u. H. Welch, J. Chem. Soc. [London] 1949, 1909.
³⁵⁾ R. S. Rasmussen u. D. D. Tunnicliff, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1068 [1949].
³⁶⁾ Diesbezügliche Messungen sind beabsichtigt.

³⁷⁾ D. N. Schigorin u. H. P. Skobecinow, Chem. Zbl. 1951, II, 1712.
Wir waren nicht in der Lage, die russische Arbeit im Original zu lesen.

Mit zunehmender Temperatur wird (ΔH_{KE}) bei Acetessigester immer weniger und bei Acetylaceton immer mehr negativ. Prinzipiell muß angenommen werden, daß (ΔH_{KO}) und (ΔH_{OR}) temperaturabhängig sind.

$$(19) \quad (\Delta H_{KO})_T = (\Delta H_{KO})_\theta + \Delta C_{KO} (T - \theta)$$

$$(\Delta H_{OR})_T = (\Delta H_{OR})_\theta + \Delta C_{OR} (T - \theta) \quad ^{38)}$$

Das Zusammenspiel der Temperaturabhängigkeit von (ΔH_{KO}) und (ΔH_{OR}) und der von ξ'_R kann nach Gl. (17) sowohl eine Temperaturabnahme als auch Zunahme von (ΔH_{KE}) herbeiführen. Zwischen den einzelnen Einflüssen

der drei Terme in (17) kann vorerst nicht unterschieden werden³⁸⁾.

Das gleiche gilt auch für den Temperaturgang der (ΔH_{KE}) -Werte der homologen Acetessigester, der in einzelnen Fällen besonders groß ist (z. B. Bild 3).

Der sehr verschiedene Temperaturgradient der ΔH_{KE} ist auf die besondere konstitutive Empfindlichkeit der ΔC_{KE} zurückzuführen.

Die ΔC_{KE} zeigen einen auffallenden Gang mit $-R$ (Bild 5). Außerdem sind die zum Teil recht hohen Werte von ΔC_{KE} bemerkenswert (vgl. aber weiter unten). Schließlich hat sich experimentell ergeben, daß – wie schon erwähnt – die ΔC_{KE} innerhalb der Meßgenauigkeit praktisch unabhängig von der Temperatur sind.

ΔC_{KE} substituierter Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ in Abhängigkeit von R in cal

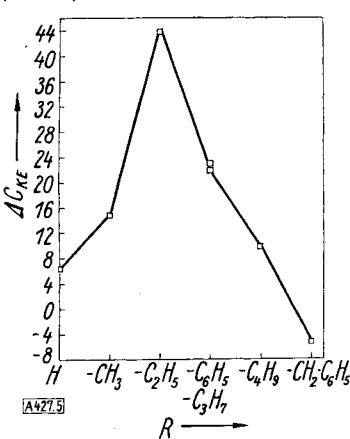


Bild 5

Aus (17) folgt durch Differentiation

$$(20) \quad \Delta C_{KE} = (\Delta C_{KO})_T + (\Delta C_{OR})_T (\xi'_R)_T + \left(\frac{d \xi'_R}{dT} \right)_T (\Delta H_{OR})_T$$

Die angenäherte Temperaturkonstanz von ΔC_{KE} im Bereich der Meßtemperaturen von 273 bis ca. 500° K kommt durch Kompensation der verschiedenartigen Temperaturabhängigen von (ΔC_{KO}) und $(\Delta C_{OR})\xi'_R$ einerseits und von $\left(\frac{d \xi'_R}{dT} \right) \cdot \Delta H_{OR}$ andererseits zustande. Die Summe $\Delta C_{KO} + \Delta C_{OR}$ kann nur maximal etwa 7 bis 10 kcal betragen, wahrscheinlich noch weniger. Die hohen ΔC_{KE} -Werte sind dann für $\xi'_R \approx 1$ nach Gl. (20) auf endliche Werte von $\frac{d \xi'_R}{dT}$ zurückzuführen.

Setzt man z. B. in (20) $\xi'_R \approx 1$, so liefert mit $\Delta H_{OR} = -6000$ cal. und $\frac{d \xi'_R}{dT} = 3 \cdot 10^{-3}$, der dritte Term in (20) einen Betrag von 18 cal zu $(C_{KO} + C_{OR}) \approx 7$ cal. Es genügen also selbst relativ kleine Temperaturgradienten von ξ'_R , um relativ hohe Werte von ΔC_{KE} zu ermöglichen.

Die Wirkung der Substituenten R und auf ξ'_R und auf $\frac{d \xi'_R}{dT}$ in Gl. (20) kann sehr verschiedenartig sein, so daß der in Bild 4 zum Ausdruck kommende charakteristische Gang der ΔC_{KE} in Abhängigkeit von R nach Gl. (20) durchaus möglich erscheint.

³⁸⁾ Dazu kommt noch, daß im Bereich größerer Meßgenauigkeit mit einer, wenn auch geringen T-Abhängigkeit von ΔC_{KO} und ΔC_{OR} gerechnet werden muß. ΔC_{KO} läßt sich nach einem Näherungsverfahren nach K. Bennewitz u. Roßner, Z. physikal. Chemie 39, 126 [1938] für verschiedene T berechnen und ist praktisch T-unabhängig.

Zusammenfassung

Ein Maß für die Enolisierungstendenz ist die freie Energieänderung $\Delta G_{KE} = -RT \ln \xi_{KE}$ bei der Keto-Enol-Umwandlung.

ΔG_{KE} läßt sich aufteilen in die Änderung der inneren Energie ΔH_{KE} , d. h. in die Wärmetönung und in die Entropieänderung $T \cdot \Delta S_{KE}$. ΔH_{KE} und $T \cdot \Delta S_{KE}$ lassen sich experimentell bestimmen aus der Temperaturabhängigkeit der Keto-Enol-Gleichgewichte im Gas. Die Meßergebnisse solcher Messungen an homologen β-Diketonen werden dazu verwendet, die bisherigen Vorstellungen über die energetischen Vorgänge bei der Keto-Enol-Umwandlung zu überprüfen.

ΔH_{KE} enthält den von Arndt und Martius beschriebenen prototropen und enotropen Energieanteil und – soweit es sich um offene β-Diketone handelt, die cis-Enole bilden – den Beitrag der Chelat-Brückenbindungsenergie. In irgendwelchen Lösungsmitteln kommt dazu aber noch die Solvationsenergiedifferenz bei der Keto-Enol-Umwandlung.

Man kann zwar den Chelat-Energie-Anteil von dem Anteil der prototropen und enotropen Energie abtrennen, dagegen ist aber jede Aufteilung und Unterscheidung zwischen E_p und E_{en} vollkommen willkürlich.

Die bisherigen Spekulationen über Abhängigkeit und Größe von E_p und E_{en} von irgendwelchen Substituenten R haben sich auf Grund genauer Messungen der Temperaturabhängigkeit der Keto-Enol-Gleichgewichte im Gaszustand als irrig erwiesen.

Der Hauptgrund für eine Reihe aus den Gasmessungen sich ergebenden Diskrepanzen zwischen bisherigen Spekulationen und experimentell gemessenen Energiegrößen ist, daß man Keto-Enol-Gleichgewichte verschiedener homologer β-Diketone in irgendwelchen Lösungsmitteln, meist Wasser, gemessen und miteinander verglichen hat. Ohne daß man den Hydratationseinfluß (bzw. Solvationseinfluß) berücksichtigte, brachte man aber Unterschiede in der Enolisierungstendenz mit Molekeleigenschaften in Zusammenhang, die sich auf die freie Molekel im Gas beziehen.

Ferner wurde nicht der Temperatureinfluß auf die für die Enolisierung maßgebenden Molekelgrößen berücksichtigt. Die Konstitutionsabhängigkeit der Enolisierungstendenz ist aber so sehr temperaturabhängig, daß sich in homologen Reihen in verschiedenen Temperaturgebieten die Reihenfolge der Homologen, in Abhängigkeit von ihrer Enolisierungstendenz, umkehren kann.

Für die Temperaturabhängigkeit der für die Enolisierung maßgebenden Wärmetönung ΔH ist die Molwärmenänderung ΔC_{KE} bei der Enolisierung erscheint als neue wichtige Größe zur Deutung der Enolisierungsvorgänge. In die Molwärmen gehen die sämtlichen Normalschwingungsfrequenzen der Keto- und Enolform ein und dazu bei cis-Enolen der Einfluß einer evtl. Ringöffnung eines Chelat-Ringes. Bei Überlegungen über die Temperaturabhängigkeit der Keto-Enol-Gleichgewichte ist es nämlich – soweit es sich um cis-Enole handelt – unerlässlich, mit einer bei höheren Temperaturen zunehmenden Chelat-Ringöffnung bei gleichzeitiger teilweiser Umwandlung in die trans-Enolform zu rechnen. Es wurden genauere Überlegungen angestellt, in welcher Weise ein solcher Ringöffnungseffekt die Keto-Enol-Gleichgewichte und die Energiegrößen ΔH_{KE} und ΔC_{KE} beeinflußt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung unserer Untersuchungen.

Eingeg. am 17. Januar 1952 [A 427]