

WALTER WALISCH

Coulometrische Bromtitration der „Enolisierung“ von Acetylaceton in Wasser/Schwefelsäure-Gemischen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 4. März 1960)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Fritz Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet

Es wird ein Verfahren beschrieben, das den Enolgehalt tautomerer β -Dicarbonylverbindungen durch eine vollautomatische, coulometrische Bromtitration auch in den Fällen zu bestimmen gestattet, in denen die klassische Methode versagen mußte. Dieses Verfahren wird u. a. auf die Bestimmung des Enol + Enol-Oxoniumgehalts von Acetylaceton im System Wasser/Schwefelsäure angewendet. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung kann geschlossen werden, daß Acetylaceton in konzentrierter Schwefelsäure vollständig in der Enol-Oxoniumform vorliegt. Eine quantitative Auswertung zeigt einen starken Gang in der „Basizitätskonstanten“, so daß damit gerechnet werden muß, daß die Aciditätsfunktion H_0 von HAMMETT in diesem Fall kein brauchbares Maß für die Protonenaktivität darstellt.

Die maßanalytische Bestimmung eines Tautomeriegleichgewichtes erfordert ein Reagenz, welches mit einer der tautomeren Formen ausreichend schnell und mit der anderen Form möglichst gar nicht reagiert, und ein Reaktionsmilieu, in dem die Tautomerisierungsgeschwindigkeit wesentlich kleiner ist als die Geschwindigkeit der Titrationsreaktion. Im Falle der Keto-Enol-Tautomerie sind diese Voraussetzungen oft in guter Annäherung bei der direkten oder indirekten Bromtitration nach K. H. MEYER¹⁾ erfüllt, da bei vielen β -Dicarbonylverbindungen die Enolform sehr schnell, die Ketoform als solche gar nicht mit Brom reagiert und die Enolisierungsgeschwindigkeit in wasserfreiem Methanol ausreichend langsam ist. (Die von A. GERO²⁾ ausgesprochene Vermutung, Brom würde zu langsam mit der Enolform reagieren, haben wir an anderer Stelle³⁾ widerlegt.) Dagegen ist u. E. bei der Enoltitration nach G. SCHWARZENBACH⁴⁾ die zweite Bedingung nicht erfüllt, da bekanntlich die Enolisierungsgeschwindigkeiten in Wasser sehr viel größer sind als in Methanol.

Die Nachteile der Meyerschen Methode — die Inkonstanz der Bromlösung beim direkten Verfahren, die Möglichkeit von Nebenreaktionen beim indirekten Verfahren und die Unmöglichkeit, Fehlergebnisse, die durch eine zu hohe Enolisierungsgeschwindigkeit⁵⁾ oder eine

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 379, 212 [1911]; K. H. MEYER und P. KAPPELMEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2718 [1911].

²⁾ J. org. Chemistry 19, 469 [1954]; 19, 1960 [1954].

³⁾ W. WALISCH und J. E. DUBOIS, Chem. Ber. 92, 1028 [1959].

⁴⁾ G. SCHWARZENBACH und E. FELDER, Helv. chim. Acta 27, 1044 [1944]; G. SCHWARZENBACH und CH. WITTWER, Helv. chim. Acta 30, 656 [1947].

⁵⁾ Bei einigen Verbindungen wurde das Versagen der Methode schon von Meyer festgestellt. Besonders stark wirkt sich dieses Versagen bei den „transfixierten“ β -Dicarbonylverbindungen aus, für die B. EISTERT und W. REISS, Chem. Ber. 87, 92 [1954], sehr schlecht reproduzierbare Werte erhalten haben; zudem waren diese viel zu hoch (oft wesentlich größer als 100%), was wir⁶⁾ durch Bromtitration und optische Messungen nachgewiesen haben.

⁶⁾ W. WALISCH, Dissertat. Univ. des Saarlandes, Saarbrücken 1956.

zu kleine Bromierungsgeschwindigkeit der Enolform bedingt sind, als solche zu erkennen — lassen sich, wie wir schon früher gezeigt haben⁶⁾, vermeiden, wenn man die Enoltitration mit der von uns entwickelten automatischen, coulometrischen Bromierungsanordnung durchführt; diese eignet sich auch gut zur Bestimmung der Bromzahl⁷⁾. Da die Apparatur^{6,8)} und die Arbeitsweise³⁾ schon beschrieben wurden, gehen wir hier nur auf die Besonderheiten bei der Enoltitration ein.

Die zu untersuchende Gleichgewichtslösung wird zur Zeit Null in eine methanolische Natriumbromidlösung von ca. -50° gegeben. Sofort schaltet das als Steuerorgan dienende TITRAVIT-Gerät^{6,9)} einen elektronisch stabilisierten Elektrolysestrom und eine Stoppuhr ein. Sobald der als Enol vorgelegte Anteil vollständig mit Brom reagiert hat, steigt die Bromkonzentration in der Reaktionslösung an, und das Steuerorgan schaltet den Elektrolysestrom und die Stoppuhr ab. Der gesuchte Enolgehalt errechnet sich aus der gemessenen Stromflußzeit u_m und der theoretischen Stromflußzeit u'_0 . Ist die Enolisierungsgeschwindigkeit nicht vernachlässigbar klein (z. B. bei höherer Meßtemperatur, bei Wassergehalt im Methanol oder bei *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen), so schaltet die Apparatur nach dem ersten Abschalten den Elektrolysestrom in Impulsen ein und aus. Liest man die Stromflußzeit α in Abhängigkeit von der Zeit ab, so erhält man ein Maß für die Bromierungsgeschwindigkeit, die in diesem Falle mit der Enolisierungsgeschwindigkeit identisch ist; den gesuchten Enolgehalt in der vorgelegten Gleichgewichtslösung kann man durch Extrapolation der „Bromierungskurve“ ermitteln.

Die Vorteile dieser Enol-Titrationsmethode sind folgende:

- a) Zu einer genauen Titration benötigt man nur einige mg Enol.
- b) Da die Bromkonzentration immer sehr klein ist, finden praktisch keine Nebenreaktionen statt (wie möglicherweise bei der indirekten Bromtitration nach MEYER).
- c) Da das Brom erst am Reaktionsort erzeugt wird und der elektrolytische Wirkungsgrad 100% beträgt^{6,7)}, existiert das Problem der Inkonzanz der Titerlösung nicht (Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit bei der direkten Titration nach MEYER).
- d) Es wird in jedem einzelnen Fall festgestellt, ob die eingangs gestellten Bedingungen zur Durchführung einer maßanalytischen Bestimmung eines Tautomeriegleichgewichtes erfüllt sind, d. h., ob die Bromierungsgeschwindigkeit sehr groß ist gegenüber der Tautomerisierungsgeschwindigkeit und ob die letztere durch Wahl der Meßtemperatur und des Reaktionsmilieus so klein gehalten werden kann, daß eine maßanalytische Bestimmung nicht gestört wird.
- e) Sollten die unter d) aufgestellten Bedingungen nicht erfüllt sein, so kann trotzdem — durch entsprechende Extrapolation der Bromierungskurve — der Gleichgewichts-Enolgehalt annähernd bestimmt werden.
- f) Durch Aufnahme der Bromierungskurve bei verschiedenen Sollwert-Bromkonzentrationen kann festgestellt werden, ob die Bromkonzentration einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, d. h., es kann entschieden werden, ob es sich bei der gemessenen Bromierungsgeschwindigkeit um eine Enolisierungsgeschwindigkeit oder um die Reaktionsgeschwindigkeit des Broms mit der jeweiligen Verbindung handelt (das letztere unter der Annahme, daß die Bromkonzentration einen Einfluß auf die Bromierungsgeschwindigkeit hat, was mit Sicherheit bei der Bromaddition der Fall ist³⁾).

Die hier geschilderte vollautomatische, coulometrische Enoltitration haben wir auf verschiedene noch ungeklärte Probleme der Keto-Enol-Tautomerie angewendet.

⁷⁾ W. WALISCH und M. R. F. ASHWORTH, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 1959, 497.

⁸⁾ W. WALISCH, Ann. Univ. Saraviensis Sci. VII, 289 [1958].

⁹⁾ W. WALISCH, Chim. analytique 39, 63 [1957].

U. a. konnte gezeigt werden, daß der „Enolgehalt“¹⁰⁾ einfacher Ketone wesentlich kleiner ist, als man auf Grund der Messungen von G. SCHWARZENBACH und CH. WITTEWIT¹¹⁾ angenommen hat, und daß die von B. EISTERT und F. GEISS¹²⁾ über den Enolgehalt von *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen gemachten Aussagen den tatsächlichen Gegebenheiten viel näher kommen als die Ergebnisse der klassischen Bromtitration. Ferner untersuchten wir mit unserer Anordnung am Beispiel von Acetylaceton und Acetessigester die Beziehungen, die zwischen dem durch Bromtitration bestimmten Enolgehalt und dem p_H -Wert der vorgelegten Lösung bestehen. Unsere Ergebnisse für den basischen Bereich stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von M. L. EIDINOFF¹³⁾ überein; die von uns durch potentiometrische¹⁴⁾ und UV-spektroskopische¹⁵⁾ Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurden dadurch zusätzlich bestätigt. Im Gegensatz dazu fanden wir für Acetylaceton im übersauren Bereich Resultate, die sich nicht mit den bisherigen Vorstellungen decken.

Aus den Ergebnissen ihrer Messungen über die UV-Absorption von Acetylaceton in Schwefelsäure/Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung folgerten B. EISTERT, E. MERKEL und W. REISS¹⁶⁾, daß die Enolform des Acetylacetons sich wie eine schwache Base verhält, deren Dissoziationskonstante sich unter Zugrundelegung der Aciditätsfunktion H_0 von HAMMETT aus der experimentell ermittelten Brutto-Basizitätskonstanten errechnen läßt, wenn man gewisse Vernachlässigungen in Kauf nimmt. Das Postulat von G. SCHWARZENBACH und CH. WITTEWIT¹⁷⁾, daß auch die Ketoform *direkt* als Base wirke und neben dem Enol-Oxoniumsalz auch ein Keto-Oxoniumsalz gebildet werde, lehnen EISTERT und Mitarbb. u. a. an Hand der UV-optischen Ergebnisse ab. U. E. sind allerdings die Ergebnisse von SCHWARZENBACH nicht damit zu erklären, daß es prinzipiell unmöglich ist, derartige Fälle durch Bromtitration zu untersuchen, sondern der für konzentrierte Schwefelsäure gefundene Wert von nur 70% Enol – bei vollständiger Enol-Oxoniumbildung müßten 100% gefunden werden – ist auf die schon eingangs erwähnte Schwäche der SCHWARZENBACHschen Bromtitration zurückzuführen, daß nämlich unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Tautomerisierungsgeschwindigkeiten – in diesem speziellen Fall die Ketsierungsgeschwindigkeit – sehr groß sind.

Führt man die Bromtitration von partiell neutralisiertem Acetylaceton in angesäuertem Methanol aus, so bestimmt man die Summe [Enol] + [Enolat]. Es kann also angenommen werden, daß bei der Zugabe der Probe zum angesäuerten Methanol das Enolat momentan in die Enolform umgewandelt wird und daß, da die Tautomerisierungsgeschwindigkeiten durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sehr klein gehalten werden, diese Enolform in der anschließenden Bromtitration erfaßt

¹⁰⁾ Wie wir in einer späteren Arbeit ausführlich zeigen werden, ist es sogar sehr zweifelhaft, ob der von uns bei der Bromtitration einfacher Ketone gefundene geringe Bromverbrauch überhaupt auf eine im Gleichgewicht vorliegende Enolform zurückgeführt werden darf, so daß die auf Grund theoretischer Erwägungen gemachte Aussage von F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 423 [1941], daß einfache Ketone nicht in nachweisbaren Mengen enolisiert sein können, sich zu bewahrheiten scheint.

¹¹⁾ Helv. chim. Acta **30**, 669 [1947].

¹²⁾ Tetrahedron **7**, 1 [1959].

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 2072 [1945].

¹⁴⁾ W. WALISCH und A. H. RUPPERSBERG, Ann. Univ. Saraviensis Sci. **VIII**, 1 [1959];

¹⁵⁾ W. WALISCH und A. H. RUPPERSBERG, Chem. Ber. **92**, 2622 [1959].

¹⁶⁾ Chem. Ber. **87**, 1513 [1954].

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta **30**, 659 [1947].

wird. Analog hierzu nehmen wir an, daß bei der Zugabe der im zu untersuchenden Schwefelsäure/Wasser-Gemisch gelösten Probe in einen sehr großen Überschuß an Methanol die Enol-Oxoniumform quantitativ und momentan in die Enolform umgewandelt wird¹⁸⁾. In diesem Falle wird also die Summe [Enol] + [Enol-Oxonium] durch die Bromtitration erfaßt.

Bedeutend die Symbole in eckigen Klammern die Konzentrationen, die in runden Klammern die Aktivitäten und die entsprechenden kleinen Buchstaben die jeweiligen Aktivitätskoeffizienten des Protons H, des durch Anlagerung eines Protons an die Enolform entstehenden Oniumions S, der Enolform EH und der Ketoform KH, so lassen sich folgende Beziehungen aufstellen:

$$[\text{EH}] + [\text{KH}] + [\text{S}] = C \quad (1)$$

$$(\text{H})(\text{EH})/(\text{S}) = K_s^* \quad (2)$$

$$(\text{EH})/(\text{KH}) = [\text{EH}]eh/[\text{KH}]kh = X \cdot eh/kh = K_t \quad (3)$$

Setzen wir nach L. P. HAMMETT¹⁹⁾ für die Aciditätsfunktion

$$H_0 = -\log h_0 = -\log (\text{H})eh/s \quad (4)$$

so erhalten wir aus Gl. (2):

$$K_s^* = \frac{(\text{H})eh}{s} \cdot \frac{[\text{EH}]}{[\text{S}]} = h_0 \cdot \frac{[\text{EH}]}{[\text{S}]} \quad (5)$$

Formal läßt sich durch Kombination von Gl. (2) und (3) auch eine Basizitätskonstante der Ketoform K_t angeben, ohne daß dadurch etwas über den Weg ausgesagt wird, über den das betreffende Gleichgewicht eingestellt wird (analog zum Fall der Aciditätskonstanten):

$$(\text{KH})(\text{H})/(\text{S}) = K_s^*/K_t = K_t \quad (6)$$

Kombiniert man die durch die Bromtitration laut oben gemachter Voraussetzung bestimmbaren Größen $z = \frac{[\text{EH}] + [\text{S}]}{C}$ und $y = z/(1 - z)$ mit den Gleichungen (1) bis (5) so erhält man zwei Beziehungen, welche die Berechnung von $p_{K_s^*}$ unter der Annahme ermöglichen, daß X (s. Gl. 3) den für die wäßrige Lösung gefundenen Wert beibehält.

$$y = \frac{z}{(1 - z)} = \frac{[\text{EH}] + [\text{S}]}{[\text{KH}]} = X(1 + h_0/K_s^*) \quad (7)$$

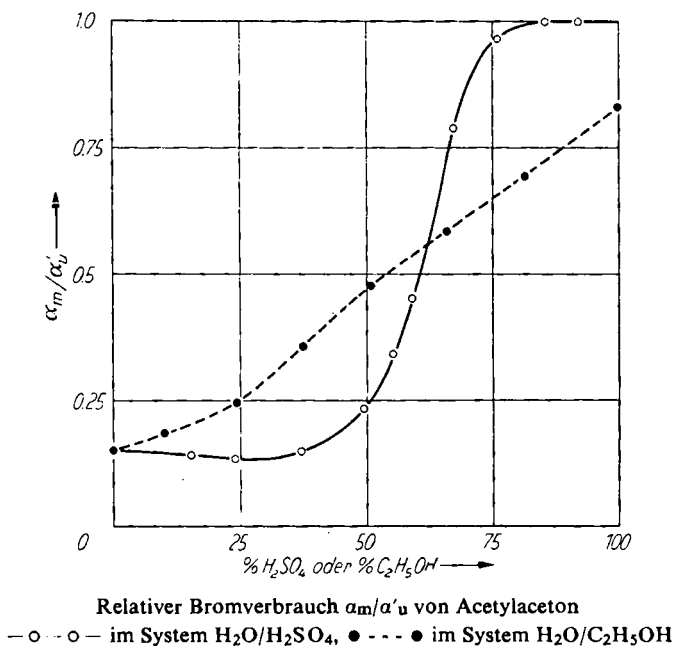
$$-\log K_s^* = p_{K_s^*} = H_0 + \log (y/X - 1) \quad (8)$$

Die von uns durch Bromtitration bestimmten z -Werte ($z = \alpha_m/\alpha'_m$) sind in der Abbild. als Funktion des Schwefelsäuregehaltes graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse unserer Messungen über den Enolgehalt im System Wasser/Äthanol ebenfalls in die Abbild. aufgenommen (da im zweiten Falle $[\text{S}] = 0$, bedeutet hier z den Enolisierungsgrad).

¹⁸⁾ Nach M. S. NEWMANN, H. G. KUIVILA und A. B. GARRET, J. Amer. chem. Soc. 67, 704 [1945], ist es gleichgültig, ob man die zur Rückverwandlung der durch Protonanlagerung entstandenen korrespondierenden Säure in die ursprüngliche Base erforderliche Verdünnung mit Wasser oder Methanol vornimmt.

¹⁹⁾ L. P. HAMMETT und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 56, 827 [1934]; 57, 2109 [1935]; Chem. Reviews 16, 67 [1935].

Aus der Abbild. ist ersichtlich, daß sich der Enolgehalt im System Wasser/Äthanol zwischen 15% in Wasser (der von K. H. MEYER angegebene Wert von 19% ist zu hoch) und 83% in Äthanol (nach MEYER 84%) fast linear verändert. Im Gegensatz hierzu sinkt der relative Bromverbrauch mit wachsendem Schwefelsäuregehalt zuerst langsam, um dann plötzlich steil anzusteigen, und beträgt ab 80% Schwefelsäuregehalt konstant 100%.



Die gute Reproduzierbarkeit der Einzelbestimmungen (s. Beschreibung der Versuche) und die Tatsache, daß bei hohen Schwefelsäuregehalten genau 100% titriert wurden, machen es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei den gefundenen Werten tatsächlich um „eingefrorene“ Gleichgewichtswerte handelt. (Im Gegensatz hierzu erhielt G. SCHWARZENBACH¹⁷⁾ bei hohen Schwefelsäuregehalten große Streuungen in den Einzelmessungen.) Demnach besteht keine Veranlassung mehr, die Existenz eines Keto-Oxoniums zu fordern, und die Überlegungen von B. EISTERT¹⁶⁾ sind qualitativ bestätigt. Setzt man voraus, daß sich das Tautomeriegleichgewicht auch bei großen Schwefelsäuregehalten so verhält, wie es von uns für Gehalte zwischen 1 und 30% festgestellt wurde, so kann X in grober Näherung als konstant angenommen und Gl. (8) darf zur Auswertung herangezogen werden. Das Ergebnis dieser Rechnung gibt Tab. 1 wieder.

Tab. 1. „Basizitätskonstante“ von Acetylaceton;
mit $X = \text{konst.} = 0.155$ (Wert von y in 24-proz. Schwefelsäure)

%H ₂ SO ₄	37.0	49.5	55.15	59.1	67.3	76.0
$-H_0$	2.05	3.17	3.78	4.23	5.13	6.27
$-pK_s^*$	2.90	3.15	3.41	3.59	3.77	4.00

Wie Tab. 1 zeigt, ist die nach Gl. (8) errechnete Größe $p_{K_s}^*$ keine Konstante. Während die durch eventuelle Meßfehler bedingte Unsicherheit in $p_{K_s}^*$ etwa ± 0.03 beträgt, tritt tatsächlich eine Änderung um 1.1 auf. Es wäre naheliegend, diesen Gang auf die Inkonzanz in X zurückzuführen, zumal $p_{K_s}^*$ mit wachsendem Schwefelsäuregehalt negativer wird, was einer weiteren Abnahme von X entspräche. Eine quantitative Auswertung nach Gl. (7) oder (8) ergibt aber, daß sich X sehr stark ändern müßte (z. B. für $p_{K_s}^* = -3$: $X = 0.03$ in 67.3-proz. Schwefelsäure), damit man für $p_{K_s}^*$ einen konstanten Wert erhält. Wegen der geringen Abhängigkeit des Tautomerisierungsgleichgewichtes vom Schwefelsäuregehalt im Bereich 1- bis 30-proz. Schwefelsäure halten wir jedoch derartig große Änderungen von X für unwahrscheinlich (s. hierzu auch Fußnote ⁷⁾ in l. c.¹⁵⁾). Was die von anderen Autoren¹⁶⁾ berechnete „Brutto-Basizitätskonstante“ $p_{K^*} = p_{K_s}^* - \log(1 + 1/X)$ betrifft, so kann mit Sicherheit ausgesagt werden, daß diese Größe nicht konstant sein kann, da $p_{K_s}^*$ schon nicht konstant ist und X mit größer werdendem Schwefelsäuregehalt abnimmt, so daß p_{K^*} sich noch stärker ändern wird als $p_{K_s}^*$.

Da u. E. die von uns mitgeteilten Werte keinesfalls durch Meßfehler oder eine falsche Arbeitshypothese erklärt werden können²⁰⁾, bleibt nur noch die Schlußfolgerung, daß sich die Enolform von Acetylaceton nicht wie eine HAMMETTSche Base verhält. Um die Ursache für dieses Verhalten zu finden, haben wir die Gefrierpunktsniedrigung und die Leitfähigkeitsänderung untersucht, die Acetylaceton in 99.9-proz. Schwefelsäure hervorruft. Beide Messungen ergaben übereinstimmend die Ionenzahl Zwei, so daß eine Erklärung für das Versagen der Aciditätsfunktion H_0 z. Zt. noch nicht gegeben werden kann.

Herrn Prof. Dr. B. EISTERT und seinen Mitarbeitern sei an dieser Stelle für wertvolle Diskussionsbeiträge gedankt. Ferner danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Meßanordnung: Es wurde, von unwesentlichen Verbesserungen abgesehen, die gleiche Anordnung benutzt, die wir in allen Einzelheiten in l. c.^{6,8)} beschrieben haben und deren prinzipielle Arbeitsweise in l. c.^{3,7)} mitgeteilt wurde. Durch Verwendung eines Ultra-Kryostaten konnten wir die Meßtemperatur zwischen -55 und $+40^\circ$ beliebig einstellen. Bei tieferen Temperaturen wurden größere Indikatorelektroden verwendet.

Arbeitsweise: Man füllt 50 ml $n/5$ methanol. NaBr in das Reaktionsgefäß ein und schaltet den Rührer im Gefäß und die Thermostatenumlaufpumpe ein. Nach spätestens 2 Min. ist auch bei sehr tiefen Meßtemperaturen das Temperaturgleichgewicht eingestellt. Jetzt wird der Elektrolysestrom eingeschaltet. Sobald die eingestellte Soll-Bromkonzentration erreicht ist — diese betrug bei -50° etwa 10^{-5} Mol/l — schaltet das Steuerorgan der Apparatur den Elektrolysestrom und die gleichgeschaltete Stoppuhr ab. Erfolgt kein erneutes Einschalten

²⁰⁾ Errechnet man aus den von B. EISTERT und Mitarbb.¹⁶⁾ für 55- und 60-proz. Schwefelsäure mitgeteilten Bruttokonzanten ($p_{K^*} = -4.3$ für 55-proz. und $p_{K^*} = -4.5$ für 60-proz. Schwefelsäure) die Basizitätskonstante der Enolform $p_{K_s}^*$ unter Verwendung unseres X -Wertes von 0.155, so erhält man $p_{K_s}^* = -3.4$ für 55% und $p_{K_s}^* = -3.6$ für 60%. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist also ausgezeichnet, obwohl die UV-optischen Messungen von EISTERT bei wesentlich kleinerer Konzentration vorgenommen wurden.

des Stromes mehr (eventueller Blindverbrauch des Methanols), so ist die Anordnung meßbereit, und man bläst die zu untersuchende Gleichgewichtslösung mittels einer Pippette ein oder läßt sie mittels einer Tropfpipette eintropfen. Im zweiten Falle wird die hinzugegebene Menge durch Differenzwägung bestimmt, so daß auch bei kleinen Zugaben ein schnelles und genaues Einfüllen der zu untersuchenden Lösung gewährleistet ist (die Zugabe erfolgt auf gleiche Weise, wenn der Enolgehalt im Schmelzfluß einer tautomeren Verbindung bestimmt werden soll). Schon vor Beendigung der Zugabe — dieser Vorgang soll in wenigen Sekunden abgeschlossen sein — schaltet das Steuerorgan den Elektrolysestrom I und die Stoppuhr ein. Der Strom wird automatisch ausgeschaltet, wenn in der Reaktionslösung kein freies Enol mehr vorhanden ist²¹⁾. Wird aus der Ketoform kein Enol mehr nachgebildet, so wird der Strom nicht mehr eingeschaltet, und die von der Stoppuhr angezeigte Stromflußzeit α_m liefert den gesuchten Wert. Ist jedoch die Enolisierungsgeschwindigkeit nicht sehr klein, so schaltet sich der Strom nach kurzer Zeit wieder ein, und es ist für eine korrekte Auswertung erforderlich, α als Funktion der Zeit t zu messen. Ist die Enolisierungsgeschwindigkeit groß, so kann die Messung $\alpha = f(t)$ bis zur vollständigen Bromierung der Verbindung fortgesetzt werden. Die dadurch bestimmte Stromflußzeit α_u muß mit der aus der Einwaage berechneten theoretischen Stromflußzeit α'_u übereinstimmen.

Auswerteverfahren: Wie wir an anderer Stelle^{6,7)} gezeigt haben, beträgt der elektrolytische Wirkungsgrad unter den gewählten Reaktionsbedingungen sehr genau 100%. Die elektrolytisch erzeugte Brommenge ist demnach $I \cdot \alpha / 1.93 \cdot 10^5$ (in mMol, wenn I in mA und α in sec gemessen werden). Werden n mMol der zu untersuchenden Verbindung vorgelegt, so errechnet sich die theoretische Stromflußzeit α'_u zu: $\alpha'_u = n \cdot 1.93 \cdot 10^5 / I$.

Die Molzahl n ist je nach Art der Zugabe nach einer der bekannten Beziehungen zu berechnen. In den hier beschriebenen Fällen war eine Extrapolation in keinem Fall erforderlich, und die gesuchte Größe $\frac{[EH] + [S]}{C} = z$ (für $[S] = 0$ ist diese Größe mit dem Enolisierungsgrad identisch) ergibt sich zu: $z = \alpha_m / \alpha'_u$.

Meßergebnisse

Zur Kontrolle der Arbeitsweise der Anordnung wurden eine Anzahl von Testuntersuchungen an bekannten Gleichgewichtslösungen vorgenommen. Um einen Vergleich über die Lösungsmittelabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichts anstellen zu können, wurde die Enolisierung von Acetylaceton in Äthanol/Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung untersucht. Alle Titrationen wurden bei -50° durchgeführt. Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, betrug $I = 58.15$ mA.

1. *Enolgehalt von Acetessigester im Schmelzfluß*²²⁾: Die Titrationen wurden mit verschiedenen Einwaagen und mit Stromstärken von 58.15 und 29.23 mA durchgeführt. Einzelmessungen: 7.49; 7.47; 7.53; 7.48; 7.47% Enol. Mittelwert: 7.49% Enol.

2. *Enolgehalt von Acetessigester in Methanol*: Vorgelegt wurden jeweils 3 ml einer Lösung von 410 mg/25 ml und etwa 25° ; $I = 58.15$ oder 29.23 mA. Einzelmessungen: 5.98; 5.98; 5.97; 6.01% Enol. Mittelwert: 5.98% Enol.

²¹⁾ Um auch die kleinsten Übertitrationen zu vermeiden, ist in die Apparatur eine Vorrichtung eingebaut, die den Strom schon ausschaltet, ehe der eingestellte Sollwert ganz erreicht ist. Stellt sich nach Ausschalten des Stromes der Sollwert noch nicht ein, so erfolgt wieder ein kurzer Stromimpuls und so fort, bis der Sollwert bei ausgeschaltetem Strom realisiert ist. Dieser „Einschwingvorgang“ ist zur Erreichung hoher Meßgenauigkeiten unbedingt erforderlich.

²²⁾ In einer früheren Untersuchung⁶⁾ hatten wir für diesen Fall einen Enolgehalt von 7.47% gefunden (nach K. H. MEYER 7.4%).

3. *Acetylaceton in Wasser/Schwefelsäure*: Die Einzelmessungen enthält Tab. 2. Es wurden jeweils etwa 100 mg einer annähernd 1-proz. Lösung eingewogen. Alle Lösungen wurden durch Einwaage entsprechender Mengen von Acetylaceton, Wasser und 93.6-proz. Schwefelsäure hergestellt.

Tab. 2. Enol + Enol-Oxoniumgehalt von Acetylaceton im System Wasser/Schwefelsäure

% H ₂ SO ₄	1.0	15.25	24.06	37.0	49.5	55.15	59.1	67.3	76.0	85.6	92.2
z · 100	15.1	14.1	13.4	15.2	23.2	34.2	45.0	78.5	96.6	99.6	100.0
	15.3	14.1	13.4	14.9	23.3	34.4	45.3	79.2	96.7	100.1	100.1

4. *Enolgehalt von Acetylaceton im System Wasser/Äthanol*: Die Untersuchungen wurden auf die gleiche Weise durchgeführt wie die Messungen im System Wasser/Schwefelsäure. Der gefundene Enolisierungsgrad ist in der Abbild. in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration dargestellt.

KURT HEYNS, HANS-FRIEDRICH GRÜTZMACHER und ALFRED ROGGENBUCK

Der Stickstoffaustausch in Carbonsäureamiden, II¹⁾

Vergleichende Untersuchungen über die säurekatalysierte Ammonolyse der Amide in flüssigem Ammoniak und deren Hydrolyse in Wasser

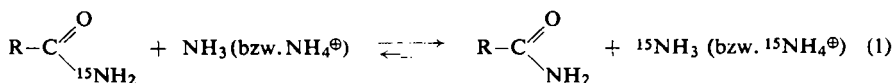
Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg,
Institut für Organische Chemie

(Eingegangen am 9. März 1960)

Herrn Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c. Fritz Arndt zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierungsenergie beim Austausch der NH₂-Gruppe von *p*-Nitrobenzamid-[¹⁵N] in flüssigem NH₃ mit NH₄Cl und NH₄NO₃ als Katalysator wurde zu 17.0 kcal/Mol bestimmt. Die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration wurde untersucht. — Die *p*_K-Werte einiger aliphatischer Säureamide wurden bestimmt und die Substituentenkonstanten der sauren Amidhydrolyse berechnet. Ein Vergleich der Substituenteneinflüsse von aliphatischen Acylresten bei der Ammonolyse der Amide in flüssigem Ammoniak und der Hydrolyse der Amide und Ester in wäßriger Phase zeigt, daß bei der sauren Amidhydrolyse Abweichungen auftreten, die durch Solvatationseffekte erklärt werden.

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde der Austausch von ¹⁵N-markierten Amidgruppen in Carbonsäureamiden gegen Ammoniak bzw. Ammoniumsalze untersucht.



¹⁾ I. Mitteil.: K. HEYNS, R. BROCKMANN, A. ROGGENBUCK, Liebigs Ann. Chem. **614**, 97 [1958].