

haut. Ceci s'explique parfaitement, la glaçure n'ayant pas pu être séparée de la pâte. Cette glaçure est beaucoup plus riche en calcium, donc il est normal que notre rapport soit inférieur.

En résumé, l'étude analytique de ces porcelaines montre qu'au point de vue chimique elles peuvent appartenir à la collection de la Manufacture Impériale « Ku Yüeh Hstüan » du « Pavillon de la Lune Antique ».

Genève, le 26 mai 1944.

Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie.

---

### 121. Bestimmung von Keto-Enol-Gleichgewichten in Wasser.

von G. Schwarzenbach und E. Felder.

(27. V. 44.)

Wir interessierten uns für die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes in wässriger Lösung<sup>1)</sup>. Die Durchsicht der Literatur zeigt, dass wir hierüber sehr spärlich unterrichtet sind. Sorgfältige Messungen liegen nur für das Acetylaceton vor<sup>2)</sup> und wir fanden dann, dass auch diese Werte einer erheblichen Korrektur bedürfen. Weil die Hin- und Herreaktion des desmotropen Gleichgewichtes der Säure-Basen-Katalyse unterliegen, stellt sich dieses in Wasser besonders schnell ein; das ist der Grund der besonderen Meßschwierigkeiten, denen man in diesem Lösungsmittel begegnet.

Von den verschiedenen zur Verfügung stehenden Methoden haben wir die bekannte Bromierung der Enolform nach K. H. Meyer<sup>3)</sup> zur Grundlage unseres Verfahrens gemacht.

Leider kommt eine physikalische Bestimmungsmethode nicht in Betracht, da uns zuverlässige Angaben über die Refraktion<sup>4)</sup> oder Lichtabsorption<sup>5)</sup> der beiden Tautomeren fehlen. Wir wissen heute, dass es sehr gewagt ist, auf die Annahme zu bauen, dass Verbindungen ähnlicher Konstitution, z. B. die Enolform und der Enoläther, exakt dasselbe absorptive Verhalten zeigen werden<sup>6)</sup>. Über die Möglichkeit, mit Hilfe des Polarographen das Gleichgewicht zwischen dem Keton und der Enolform zu bestimmen, wissen wir nichts Zuverlässiges. Wahrscheinlich sind die diesbezüglichen Messungen<sup>7)</sup>, die an Hand der

<sup>1)</sup> Siehe nächstfolgende Arbeit.

<sup>2)</sup> F. C. Nachod, Z. physikal. Ch. [A] **182**, 193 (1938).

<sup>3)</sup> K. H. Meyer, A. **380**, 212 (1911).

<sup>4)</sup> L. Knorr, B. **44**, 1138 (1911).

<sup>5)</sup> A. Hantzsch, B. **43**, 3049 (1910).

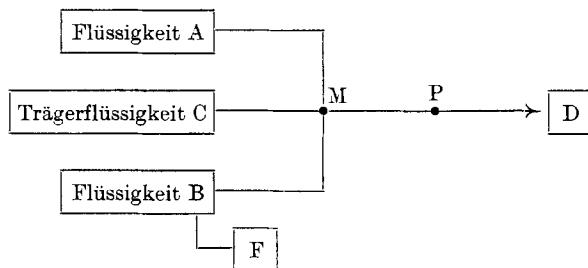
<sup>6)</sup> Z. B. H. Biltz, B. **72**, 809/10 (1939), bei der Kritik einer Arbeit von Fromherz, B. **71**, 1391 (1938).

<sup>7)</sup> O. H. Müller und I. P. Baumberger, Am. Soc. **61**, 590 (1939). Über die Interpretation der mit Hilfe des Polarographen bei Ketonen erhaltenen Stromspannungskurven siehe auch: O. H. Müller, Am. Soc. **62**, 243 (1939); A. Winkel und G. Proske, B. **71**, 1785 (1938); G. Proske, „Die Chemie“ **56**, 24 (1939).

Brenztraubensäure durchgeführt wurden, falsch interpretiert worden, denn deren Befunde stehen der sonstigen chemischen Erfahrung<sup>1)</sup> diametral entgegen. Von weiteren chemischen Methoden, welche vorgeschlagen worden sind, hat sich die alkalimetrische Titration der sauren Enolform nach *Seidel*<sup>2)</sup> sowohl theoretisch wie praktisch als undurchführbar erwiesen<sup>3)</sup>, während die Fällung des Kupfersalzes nach *Hieber*<sup>4)</sup> nur in alkoholischer Lösung anwendbar ist.

### 1. Die Apparatur und Arbeitsweise.

Wegen der raschen Einstellung des desmotropen Gleichgewichtes ist es nötig, die Bromtitration in möglichst kurzer Zeit auszuführen. Mit Hilfe der von uns für Aciditätsmessungen schon einmal benutzten Strömungsapparatur<sup>5)</sup> ist es uns gelungen, diese Zeit auf 1—2 Sekunden zu reduzieren und trotzdem den Endpunkt genau festzustellen, obschon bei sehr grossen Verdünnungen gearbeitet wird. In dieser Apparatur strömen in einer kleinen Mischkammer M drei Flüssigkeiten A, B und C zusammen (die Buchstaben beziehen sich zugleich auf die Bezeichnung der Gefässe in der Fig. 1 der Arbeit mit *K. Lutz*<sup>5)</sup>), wonach das Gemisch an einer Platinelektrode P vorbeistreicht (diese ersetzt die mit *K. Lutz* verwendete Glaselektrode) und in das Gefäß D gelangt.



<sup>1)</sup> *F. Arndt* und Mitarbeiter, Rev. Faculté des Sciences, Univ. Istanbul **4**, 1—5 (1938). <sup>2)</sup> *Seidel*, B. **69**, 650 (1936).

<sup>3)</sup> *G. Schwarzenbach* und *K. Lutz*, Helv. **23**, 1151, Fussnote 1 (1940); *H. Böhme*, B. **76**, 106 (1943). <sup>4)</sup> *W. Hieber*, B. **54**, 902 (1921).

<sup>5)</sup> *G. Schwarzenbach* und *K. Lutz*, Helv. **23**, 1147 (1940). In dieser Arbeit ist es unterlassen worden, darauf hinzuweisen, dass schon früher Apparate konstruiert worden sind, in welchen die Lösungen der Reaktionsteilnehmer schnell verlaufender Reaktionen rasch gemischt werden können, worauf die strömende Mischung zur, meist optischen, Beobachtung gelangt. Auch im phys. chem. Institut der Universität Zürich ist ein derartiger Apparat konstruiert worden und die diesbezügliche Veröffentlichung enthält eine Literaturzusammenstellung (*v. Halban* und *Eisner*, Helv. **18**, 724 (1935)). Ein Vorwurf, wir hätten uns für die Erfinder des Strömungsverfahrens gehalten, ist indes unbegründet. Im Gegen teil war es uns stets bewusst, dass unsere Apparatur, die mit den einfachsten Mitteln selbst zusammengebaut wurde, in ihrer Leistungsfähigkeit weit hinter manchen der komplizierteren Konstruktionen anderer Autoren zurücksteht. Allerdings glauben wir, dass die Strömungsmethode noch nie in Kombination mit der Glaselektrode dazu verwendet wurde, Aciditätsgleichgewichte unbeständiger Substanzen zu messen. In der vorliegenden Arbeit besteht eine Neuheit darin, dass eine der zusammenströmenden Flüssigkeiten ihre Zusammensetzung während des Versuches ändert.

Die Trägerflüssigkeit C ist meistens destilliertes Wasser, welches mit einer konstanten Geschwindigkeit von etwa 5 Litern pro Stunde den Apparat durchfliesst. In einigen Fällen (beim Dimedon S. 1059) wurden Pufferlösungen hoher Pufferkapazität als Trägerflüssigkeit benutzt. Der Flüssigkeit C werden bei M die beiden andern A und B in konstantem Strom in Mengen von je etwa  $300 \text{ cm}^3$  pro Stunde beigemischt. Diese haben die folgende Zusammensetzung:

Flüssigkeit A: Lösung des Gleichgewichtsgemisches der Tautomeren in einer Konzentration von etwa 0,01- bis 0,001-molar mit 0,1-n. {KCl} als Indikator. Diese Lösung kann zudem andere Substanzen enthalten, um einen bestimmten  $\text{p}_\text{H}$ -Wert in A zu erzeugen.

Flüssigkeit B: Lösung von Bromat und Bromid im Gemisch mit einem sauren Puffer, nämlich  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \{ \text{K}_2\text{SO}_4 \}$ , zur Erzeugung eines  $\text{p}_\text{H}$ -Wertes in der Gegend von 1 bis 3. Je nach der Acidität und der Bromatkonzentration entwickelt sich in dieser Lösung mehr oder weniger rasch elementares Brom.

Da sich in der Flüssigkeit B langsam elementares Brom entwickelt, treffen in der Mischkammer M immer grössere Mengen davon mit der Flüssigkeit A zusammen. Schliesslich wird der Moment kommen, in welchem die Flüssigkeit B der Mischkammer eben gerade die dem Enolgehalt von A entsprechende Menge Brom zuführt. Diesen Äquivalenzpunkt erkennt man am Potential der Elektrode P, welches als Funktion der Zeit aufgetragen wird, durch einen scharfen Potentialsprung. Wenn man nun ermitteln kann, wieviel freies Brom die Flüssigkeit B in diesem Moment enthält, so lässt sich der Enolgehalt aus dem Mischungsverhältnis von A und B in D berechnen.

Es wurde anfänglich versucht, den Bromgehalt von B aus dem Potential einer weiteren Elektrode, welche direkt in B taucht, zu berechnen. Die erreichte Genauigkeit war aber ungenügend und so wurde dazu übergegangen, den Bromgehalt in B titrimetrisch mit Arsenit als Masslösung zu bestimmen. Sobald nämlich die Elektrode P durch ihren Potentialsprung den Äquivalenzpunkt anzeigt, wird durch Öffnen eines Hahns die Flüssigkeit B in das evakuierte Gefäß F gesaugt, in welchem sich etwas festes Natriumacetat befindet (das Gefäß F wurde in der Arbeit mit K. Lutz nicht verwendet und findet sich nicht in dortiger Fig. 1). Durch diese Beimischung steigt der  $\text{p}_\text{H}$ -Wert von B plötzlich an und die weitere Bromentwicklung wird unterbunden. Nun hat man genügend Zeit, die Bromkonzentration zu ermitteln, was mit Arsenit und potentiometrischer Endpunktsbestimmung<sup>1)</sup> mit hoher Genauigkeit geschehen kann.

Das zweite Bestimmungsstück zur Berechnung des Enolgehaltes, nämlich das Mischungsverhältnis von A und B in der endgültigen Mischung D, wird folgendermassen erhalten: D wird zunächst stark angesäuert und zur Entfernung des eventuell entstehenden Broms Aceton zugegeben. Dadurch verschwindet alles Bromat und zugleich

1) E. Müller, Elektrometrische Massanalyse. Dresden und Leipzig 1932. S. 203.

pro Bromation noch zwei Bromionen. Nun werden mit Silbernitrat und potentiometrischer Endpunktsbestimmung die Konzentrationen von Cl' und Br' in dieser Lösung ermittelt. Gleichartig wird mit einem weiteren Teil der Lösung in F verfahren, indem man auch hier durch Ansäuern und Acetonzusatz das Bromat und elementare Brom zum Verschwinden bringt und das verbleibende Br' titriert. Der Vergleich der Cl'-Konzentrationen von A und D ergibt die Verdünnung  $V_A$ , welche die Flüssigkeit A erlitten hat und der Vergleich der Br'-Konzentrationen von F und D diejenige  $V_B$  der Flüssigkeit B.

$$V_A = [Cl']_A/[Cl']_D \quad (1)$$

$$V_B = [Br']_F/[Br']_D \quad (2)$$

Bezeichnen wir nun die molare Konzentration an elementarem Brom in F mit  $[Br_2]_F$  und die aus der Einwage zu berechnende Konzentration der enolisierbaren Substanz in A mit  $S_A$ , so berechnet sich der Enolgehalt zu:

$$\% \text{ Enol} = \frac{100 \cdot [Br_2]_F \cdot V_A}{[S]_A \cdot V_B} \quad (3)$$

Laut Angaben in der Literatur<sup>1)</sup> verursacht die gleichzeitige Bestimmung von Cl' und Br' mit Silbernitrat auf potentiometrischem Wege etwelche Schwierigkeiten, weil der erste Potentialsprung, welcher das Bromid anzeigt, zu spät erscheint. Wir haben deshalb verschiedene Testkurven an Gemischen aufgenommen, welche in ihrer Zusammensetzung der Flüssigkeit D entsprachen. Dabei zeigte sich, dass der erste Wendepunkt bei langsamer Zugabe der Masslösung und sorgfältiger Potentialeinstellung, genau an der richtigen Stelle erschien. Wahrscheinlich wirken sich die grosse Verdünnung und die hohe Konzentration an Schwefelsäure (0,5) günstig aus. Glücklicherweise hatte die Flüssigkeit in D bei allen Bestimmungen fast dieselbe Zusammensetzung, so dass alle diese Titrationen unter identischen Bedingungen ausgeführt werden konnten. Trotzdem ist diese Titration von Cl' und Br' nebeneinander das am wenigsten genaue Bestimmungsstück unseres Messverfahrens, so dass durch sie die Fehlergrenze unserer Resultate bedingt wird.

## 2. Die Deutung der Potential-Zeit-Kurven der Elektrode P und der Anwendungsbereich der Methode.

Wir müssen uns noch genau überlegen, wie das Potential der Elektrode P zustande kommt, welches als Funktion der Zeit aufgetragen wird und uns den Äquivalenzpunkt anzeigt. Fast stets war es so, dass bald nach Ingangsetzen der Strömung die Elektrode einen konstanten Potentialwert von etwa + 500 Millivolt (gegen gesättigte Kalomelelektrode) annahm und bis kurz vor den Äquivalenzpunkt behielt. Dieser selbst macht sich dann durch einen sehr raschen Potentialanstieg auf + 800 M.V. bemerkbar (s. Kurve Fig. 1). Der Moment des Äquivalenzpunktes, in welchem der Hahn zum Gefäß F geöffnet werden muss, kann somit sehr genau ermittelt werden. Die Kurven der verschiedenen Substanzen unterschieden sich lediglich im

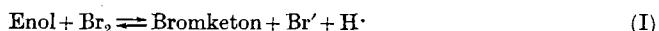
<sup>1)</sup> H. Flood und E. Sletten, Z. anal. Ch. 115, 30 (1938); H. Schütza, Angew. Ch. 51, 55 (1938).

Anfangspotential, welches einmal nur 400 M.V. betrug und beim Bromacetylacetone und Methylsulfonyl-acetylacetone in der Gegend von 600 M.V. lag. Der Endwert des Potentials war natürlich stets derselbe, da hier die Elektrode mit einem Überschuss von Brom in Berührung ist.

Sicherlich äussert sich in den Anfangspotentialen der Charakter des durch die Bromierung entstehenden Bromdiketons, welches ein mehr oder weniger starkes Oxydationsmittel sein kann. Allerdings muss man bedenken, dass die Anfangspotentiale keine stabilen Gleichgewichtspotentiale sind, da ein Gemisch von Diketon und Bromdiketon einer Elektrode kein bestimmtes Redoxpotential aufdrückt, wie es reversible Redoxsysteme tun. Auch die Anfangspotentiale sind Brom-Bromidpotentiale, wobei der wenig positive Wert einer sehr kleinen Bromkonzentration entspricht.

Unsere obige Frage lautet deshalb jetzt: Wie kommt diese Bromkonzentration zustande? Offenbar bestehen die folgenden Möglichkeiten:

a. Die Bromierung der Enolform erfolgt sehr rasch, so dass beim Passieren der Elektrode das Gleichgewicht:



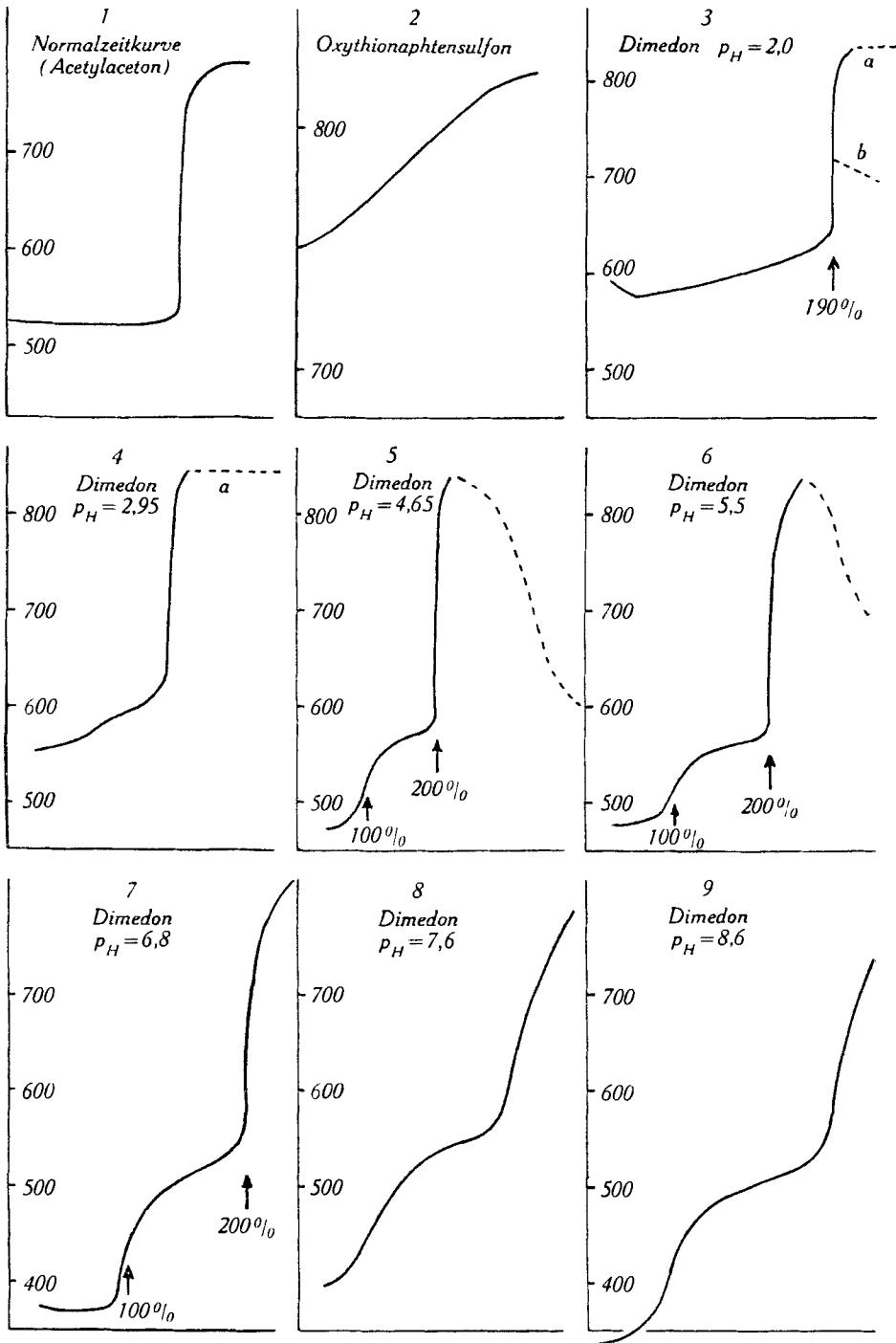
praktisch schon erreicht ist.

b. Die Bromierung erfolgt nicht momentan. Dann kommt die Elektrode mit einer Bromkonzentration zusammen, welche höher ist als diejenige, die der Gleichgewichtskonzentration entspricht.

Wir glauben, dass unsere Potential-Zeit-Kurven sich nicht anders interpretieren lassen als mit der Annahme a. Wenn das Bromierungs-gleichgewicht an der Elektrode noch nicht erreicht wäre, so würde das Anfangspotential nicht so schön konstant bleiben, sondern müsste schon lange vor dem Äquivalenzpunkt stark ansteigen. Dieser selbst könnte sich nicht durch einen so gut ausgeprägten Potentialsprung äussern, wie wir ihn in allen Fällen beobachtet haben, in denen eine gewisse Menge Enolform im Gleichgewicht mit der Ketoform vorliegt. Im Falle b bekämen wir Kurven von der Form derjenigen in Fig. 2, die dem nicht enolisierten Oxythionaphtensulfon angehört (s. unten).

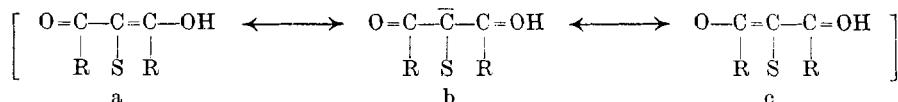
So schliessen wir, dass auch die Enolformen von Diketonen mit stark acidifizierenden Substituenten am mittelständigen C-Atom (wir haben Bromacetylacetone und Methylsulfonyl-acetylacetone untersucht) momentan mit Brom reagieren und stehen damit im Widerspruch zu einer Aussserung Arndt's, wonach acidifizierende Substituenten die Bromierungsgeschwindigkeit herabsetzen würden<sup>1)</sup>. Diese Annahme verleitet dann später Böhme und Fischer dazu, das Methylsulfonyl-acetylacetone als vollkommenen enolisiert anzusprechen, ob-schon es nicht rasch bromiert wird<sup>2)</sup>, währenddem wir feststellen

<sup>1)</sup> F. Arndt und Mitarbeiter, A. **521**, 101, Zeile 13 (1935); F. Arndt und B. Eistert, B. **74**, 428 (1941).      <sup>2)</sup> H. Böhme und H. Fischer, B. **76**, 100, 102, 103 (1943).



konnten, dass diese Verbindung nur einen Enolgehalt von 1% aufweist in wässriger Lösung. Wir sind im Gegensatz zu den genannten Autoren der Ansicht, dass es nicht die Geschwindigkeit der Bromierung ist, welche durch acidifizierende Substituenten eine Einbusse erleidet, sondern, dass diese Substituenten bewirken, dass das Gleichgewicht der Reaktion (I) mehr links liegt, also das Gleichgewichtsgemisch mehr freies Brom enthält. Dies eben wirkt sich ja auch auf die Anfangspotentiale unserer Elektrode aus.

Dieser Schluss, den wir aus der Form unserer Potential-Zeit-Kurven ziehen, findet durch andere Überlegungen eine Stütze. An die einsamen Elektronenpaare von  $\text{NH}_3$  und  $\text{OH}'$  lagert sich ja das Brom auch momentan an, obschon diese viel weniger basisch (nucleophil) sind als ein einsames Elektronenpaar an selbst sehr stark acidifiziertem Kohlenstoff. Je mehr in der mesomeren Partikel des Enols die Grenzform b, mit dem Carbeniatatom, am Zwischenzustand anteilig ist, umso schneller muss die Bromierung erfolgen. Die Bromierungsgeschwindigkeit wird deshalb durch einen acidifizierenden



Substituenten S erhöht und nicht erniedrigt, obschon das Bromierungsprodukt das Brom wieder leichter abgibt als dasjenige des unsubstituierten Diketons.

Wir kommen somit zum Schluss, dass unsere Methode nicht deshalb versagen kann, weil die Bromierung der Enolform zu langsam erfolgt. Auch bei unserem Verfahren kommen wir dann an die Grenzen der Anwendbarkeit, wenn die Ketoform ebenfalls mit grosser Geschwindigkeit bromiert wird. Einem solchen Fall sind wir beim Oxythionaphthensulfon begegnet, dessen Kurve (Fig. 2) schon oben Erwähnung fand. Diese Kurve entspricht einer langsamen Bromierung, aber nicht etwa der Enolform, sondern der Ketoform. Dass Oxythionaphthensulfon kein Enol enthält, zeigt auch die Abwesenheit der Eisen(III)-chloridreaktion. Einen weiteren Fall von Zeitkurven, die in der Form von der normalen Gestalt Fig. 1 abweichen, trafen wir beim Dimedon. Wir beschäftigen uns dort (S. 1058) noch eingehend damit.

### 3. Die Messresultate.

Wir wollen hier jede Substanz, welche wir einer Prüfung unterzogen haben, gesondert aufführen und angeben, wie sie hergestellt, gereinigt und charakterisiert wurde. Dann folgt in einer kleinen Tabelle das Zahlenmaterial, wobei die vertikalen Kolonnen den ausgeführten gleichartigen Messungen entsprechen. Die Zeichen in der ersten Kolonne bedeuten:

A: Zusammensetzung der Flüssigkeit A.

B: Zusammensetzung der Flüssigkeit B. Das Wort „H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Puffer“ bedeutet dabei eine 1-n. Schwefelsäure, die mit Kaliumsulfat gesättigt ist. Das Wort „Bromid-Bromat“ bedeutet eine Lösung, welche 0,5 Formelgewichte {KBr} und 0,02 Formelgewichte {KBrO<sub>3</sub>} im Liter enthält.

[S]<sub>A</sub>: Der Gehalt der Flüssigkeit A an enolisierbarer Substanz in Molen im Liter.

[Br<sub>2</sub>]<sub>F</sub>: Molare Konzentration an elementarem Brom in F.

V<sub>A</sub>: Die Verdünnung der Flüssigkeit A in D gemäss Gleichung (1).

V<sub>B</sub>: Die Verdünnung der Flüssigkeit B in D gemäss Gleichung (2).

% Enol: Der Enolgehalt in der Flüssigkeit A in % der Einwage S<sub>A</sub>.

Wo nichts Spezielles bemerkt ist, hat die Potential-Zeitkurve die normale Form der Fig. 1. Sämtliche Messungen sind in einem Raumthermostaten durchgeführt worden, in welchem alle Lösungen und das benötigte destillierte Wasser aufbewahrt wurden. Die Zahlen gelten also für dessen Temperatur von 20°.

#### Acetylaceton-Enolat.

Eine grössere Menge von Acetylaceton wurde nach Adkins<sup>1)</sup> hergestellt, über das Kupferenolat gereinigt und das wieder in Freiheit gesetzte Diketon über Calciumchlorid und dann über geglühter Pottasche getrocknet. Schliesslich wurde sorgfältig in einer Glasschliffapparatur destilliert und für die Messungen nur die Fraktion, welche zwischen 135—137° übergang, verwendet.

A	Diketon, 0,08-n. KCl, 0,02-n. NaOH				
B	30 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ auf 110 cm <sup>3</sup> aufgefüllt				
[S] <sub>A</sub>	4,20 × 10 <sup>-3</sup>	3,63 × 10 <sup>-3</sup>	4,32 × 10 <sup>-3</sup>	4,20 × 10 <sup>-3</sup>	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	3,59 × 10 <sup>-3</sup>	3,09 × 10 <sup>-3</sup>	3,60 × 10 <sup>-3</sup>	3,59 × 10 <sup>-3</sup>	
V <sub>A</sub>	15,62	15,40	16,33	15,26	
V <sub>B</sub>	13,40	13,32	13,75	13,23	
% Enol	99,6%	98,5%	99,0%	98,5%	Mittel: 98,8%

Das Acetylaceton-Enolat sollte als Testsubstanz für die Zuverlässigkeit unseres neuen Verfahrens zur Bestimmung des Enolgehaltes dienen. Dieses hat ja den besonderen Vorteil, dass man das Diketon in einer Lösung beliebigen pH-Wertes zur Messung bringen kann. Oberhalb pH = 11 liegt aber das Acetylaceton sicher als Enolat vor. In unserer Strömungsapparatur wird nun diese Lösung rasch angesäuert und gleichzeitig bromiert. Wir haben erwartet, dass dann 100% des Diketons als Enol titrierbar sein müsse. Dies ist in der Tat angenähert der Fall. Die Abweichung von etwa 1% nach unten hat sicher zum Teil als Ursache den langsamen Zerfall des Acetylacetons in Aceton oder Acetat. Dass diese alkalischen Lösungen recht unbe-

<sup>1)</sup> Adkins, Am. Soc. 52, 3218 (1930).

ständig sind, ist von uns schon früher gezeigt worden<sup>1)</sup>. Leider lässt es sich nicht vermeiden, dass zwischen den Momenten der Herstellung der Lösung A und der Erreichung des Äquivalenzpunktes bei der Bromierung etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde verstreicht. Wahrscheinlich röhrt ein Teil der Abweichung von 100 % auch davon her, dass sich beim raschen Ansäuern der Enolatlösung eine kleine Menge Diketon bildet. Innerhalb des Puffergebietes verläuft die Ketisierung sehr rasch. Diese Messung des Acetylaceton-Enolates zeigt aber, dass unser Bestimmungsverfahren gut arbeitet. Wir glauben, dass die auftretenden Fehler geringer sind als die Differenz von 1,2 %, die wir hier beim Acetylaceton-Enolat vom erwarteten Wert von 100 % festgestellt haben. Sie dürften 1 % des Enolgehaltes nicht überschreiten und bei Enolgehalten von weniger als 10 % also nur 0,1 betragen.

### Acetylaceton.

Zur Bestimmung des Enolgehaltes vom Diketon selbst wurde dieses in einem verdünnten Phosphatpuffer gelöst, wobei die Lösung einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von 6,3 annahm. Die Pufferkapazität ist dabei so gering gewählt worden, dass durch die Anwesenheit des Puffers die Acidität der Mischung beim Bromieren nicht wesentlich geändert wird. Die Flüssigkeit A wurde 12 Stunden vor der Messung zubereitet, um dem desmotropen Gleichgewicht Zeit zur Einstellung zu geben.

A	Diketon, 0,08-n. KCl, 0,004-n. Phosphat, $p_{\text{H}} = 6,3$			
B	30 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ auf 110 cm <sup>3</sup> aufgefüllt			
[S] <sub>A</sub>	$2,48 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-3}$	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$3,49 \times 10^{-3}$	$3,44 \times 10^{-3}$	$3,57 \times 10^{-3}$	
V <sub>A</sub>	16,23	15,56	16,26	
V <sub>B</sub>	14,58	13,97	15,24	
% Enol	15,6	15,5	15,4	Mittel: 15,5%

Zum Vergleich dieses Wertes mit dem besten der Literatur sei erwähnt, dass Nachod<sup>2)</sup> 19,2% Enol fand.

### Methyl-acetylaceton (Methyl-diacetylmethan).

Dieses Diketon wurde nach Angaben von Sprague<sup>3)</sup> aus Acetylaceton und Methyljodid gewonnen und über das Kupferenolat gereinigt; es ging unter 20 mm Hg bei 70° über. Beim Aufbewahren im Eisschrank bildete sich aus dem Öl ein grosser Krystall von hohem Lichtbrechungsvermögen und einem Schmelzpunkt von +7°. Die Eisen(III)-chloridreaktion ist tief violett. Zur weiteren Charakterisierung wurde auch ein Kondensationsprodukt mit o-Phenyldiamin erzeugt<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. **23**, 1147 (1940).

<sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Sprague, Am. Soc. **56**, 2667 (1934).

<sup>4)</sup> J. Thiele, Steimig, B. **40**, 955 (1907).

Die Lösung für die Messoperation in der Strömungsapparatur wurde wieder einige Stunden vor Beginn zubereitet.

A	Diketon in 0,1-n. KCl			
B	20 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> 0,5-n. KBr + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ auf 110 cm <sup>3</sup> aufgefüllt			
[S] <sub>A</sub>	$4,02 \times 10^{-2}$	$4,02 \times 10^{-2}$	$4,02 \times 10^{-2}$	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$8,85 \times 10^{-4}$	$9,35 \times 10^{-4}$	$9,45 \times 10^{-4}$	
V <sub>A</sub>	17,8	18,48	19,90	
V <sub>B</sub>	14,26	15,30	16,39	
% Enol	2,75	2,81	2,84	Mittel: 2,80%

### Brom-acetylacetone (Brom-diacetyl-methan).

Diese Verbindung ist von *v. Auwers*<sup>1)</sup> und dann später von *Birkenbach*<sup>2)</sup> beschrieben worden. Ersterer fasste sie als ein gelbliches Öl vom Sdp. 96°/13 mm Hg, während letzterer Krystalle erhalten konnte, Smp. 23—24°. Wir stellten zunächst das Präparat genau nach der Vorschrift von *v. Auwers* her (Präparat I), dessen Angaben wir bestätigen konnten. Dann wurde das folgende Herstellungsverfahren entwickelt, welches Krystalle Smp. 29,0—29,5° lieferte (Präparat II):

10 g Acetylacetonkupfer wurden in 50 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> aufgeschlämmt und unter heftigem Rühren bei etwa —10° innerhalb von 30 Minuten 8 g Brom in 30 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> zugetropft. Aus dem Filtrat dieser Suspension schied sich das Bromacetylacetone in 1 cm langen farblosen Nadeln ab, die im Hochvakuum getrocknet wurden.

Sowohl von Präparat I als auch von Präparat II wurden Messungen in der Strömungsapparatur durchgeführt. Um die hydrolytische Zersetzung kleiner zu gestalten, wurde im 2. Fall Salzsäure an Stelle von KCl in der Flüssigkeit A verwendet, ohne dass sich dieses aber wesentlich auf das Resultat auswirkte.

Die Zeit-Potential-Kurve hat die übliche Gestalt, das Anfangspotential liegt aber bei 630 M.V., so dass der den Äquivalenzpunkt anzeigen Sprung auf 800 M.V. weniger gross erscheint. Wie eingangs erwähnt, hängt dieses Verhalten mit den stark oxydierenden Eigenschaften des Dibrom-acetylacetons zusammen.

A	Präparat I, 0,1-n. KCl			
B	20 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> 0,5-n. KBr + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ auf 110 cm <sup>3</sup> aufgefüllt			
[S] <sub>A</sub>	$1,19 \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{-2}$	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$8,40 \times 10^{-4}$	$8,80 \times 10^{-4}$	$9,35 \times 10^{-4}$	
V <sub>A</sub>	16,40	16,20	16,20	
V <sub>B</sub>	15,00	14,98	14,90	
% Enol	7,7	8,0	8,5	Mittel: 8,1%

<sup>1)</sup> *K. v. Auwers*, B. 50, 951 (1917).

<sup>2)</sup> *L. Birkenbach*, B. 65, 1078 (1932).

A	Präparat II in 0,1-n. HCl			
B	20 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> 0,5-n. KBr + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ auf 110 cm <sup>3</sup> aufgefüllt			
[S] <sub>A</sub>	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-2}$	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$7,25 \times 10^{-4}$	$7,90 \times 10^{-4}$	$7,75 \times 10^{-4}$	
V <sub>A</sub>	19,85	19,48	19,20	
V <sub>B</sub>	14,20	13,62	13,70	
% Enol	7,3	7,52	7,74	Mittel: 7,53%

Sowohl bei Präparat I als auch bei Präparat II sind die drei Messungen jeweils mit ein und derselben Lösung des Bromdiketons ausgeführt worden. Da zwischen den Messungen eine erhebliche Zeit verstreicht, kann sich eine eventuelle Zersetzung der Substanz bemerkbar machen. Damit erklären wir die deutlich steigende Tendenz der Messwerte beider Reihen und glauben, dass der wirkliche Enolgehalt des Brom-acetylacetons eher etwas unter 7,5% liegt. Dass wir beim weniger reinen, nicht krystallisierten Präparat I einen höheren Enolgehalt finden, erklärt sich mit einem Gehalt an unbromiertem Acetyl-aceton.

#### Methylsulfonyl-acetylacetone<sup>1)</sup> (1,1-Diacetyl-dimethylsulfon).

Zu 2,3 g feinzerschnittenen Natriums wurde 10 g reines Acetylaceton gegeben. Nach vollendet Salzbildung wurde im Laufe von 15 Minuten 11,5 g Methansulfochlorid zugetropft und 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nun wurde mit sehr kalter 2-n. NaOH versetzt, der Äther im Scheidetrichter abgetrennt und die Lösung des Enolates mit kalter 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Schliesslich wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform wegdestilliert und so 2,5 g krystallisiertes Rohprodukt erhalten. Dieses liess sich im Hochvakuum sehr schön sublimieren, wobei farblose Krystalle vom Smp. 65° entstanden. Die Eisen(III)-chloridreaktion ist gelbrot.

Wie Böhme nachwies, zerfällt das Methylsulfonyl-acetylaceton mit heissem Wasser in Essigsäure und Methylsulfonacetone. Wir dachten, dass eine Lösung in verdünnter Salzsäure beständiger sein könnte als eine Lösung höheren pH-Wertes. Eine Prüfung zeigte,

A	Diketonsulfon in 0,1-n. HCl				
B	20 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> 0,5-n. KBr + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ auf 110 cm <sup>3</sup> aufgefüllt				
Zeit	15 Minuten	65	130	145	330 Minuten
[S] <sub>A</sub>	$1,73 \times 10^{-2}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$1,73 \times 10^{-2}$	$1,73 \times 10^{-2}$
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$12,2 \times 10^{-4}$	$1,94 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-4}$	$1,57 \times 10^{-4}$
V <sub>A</sub>	23,1	18,7	20,75	20,70	18,55
V <sub>B</sub>	15,82	17,13	16,58	16,80	15,50
% Enol	10,3	1,23	0,92	1,16	1,09
					Mittel: 1,1

<sup>1)</sup> H. Böhme und H. Fischer, B. 76, 99 (1943).

dass bei langem Stehen in 0,1-n. HCl unter den Zersetzungssprodukten auch Acetylacetone auftritt, denn der Chloroformauszug gibt nun violette Eisen(III)-chloridreaktion. Für die Bestimmung des Tautomeriegleichgewichtes wurden derart saure Lösungen hergestellt und zu verschiedenen Zeiten nach dem Moment der Herstellung der Messung unterworfen. Diese Zeiten sind in der Tabelle S. 1054 in der dritten Horizontalreihe aufgeführt.

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, fanden wir kurz nach der Herstellung der Lösung einen recht grossen Gehalt an Enol, der aber dann rasch absinkt und schon nach einer Stunde den konstant bleibenden Wert von etwa 1% annimmt. Sicherlich ist das, was wir hier beobachten, die langsame Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes, denn wenn es sich um die von Böhme beschriebene Zersetzung handelte, so könnten die Werte nicht einem konstanten Wert zustreben. Zudem entsteht ja bei der Zersetzung in saurer Lösung nach unserem Befund auch Acetylacetone, was ja den scheinbaren Enolgehalt erhöhen müsste.

#### Acetessigester.

Acetessigester „reinst Kahlbaum“ wurde zweimal destilliert und jeweils die Mittelfraktion abgetrennt. Zur Messung in der Strömungsapparatur kamen relativ konz. Lösungen (ca. 0,1-molar) zur Verwendung, da der Enolgehalt in Wasser sehr gering ist. Auch hier wurde eine kleine Menge Phosphatpuffer zugegeben.

A	Esterketon, 0,08-n. KCl, 0,004-m. Phosphat, pH der Mischung = 7,2		
B	$5 \text{ cm}^3$ „Bromid-Bromat“ + $7 \text{ cm}^3$ „ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Puffer“ + $25 \text{ cm}^3$ KBr, aufgefüllt auf $110 \text{ cm}^3$		
[S] <sub>A</sub>	$9,48 \times 10^{-2}$	$9,48 \times 10^{-2}$	$9,48 \times 10^{-2}$
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$3,54 \times 10^{-4}$	$3,43 \times 10^{-4}$	$3,34 \times 10^{-4}$
V <sub>A</sub>	16,04	16,04	16,82
V <sub>B</sub>	15,05	15,10	15,16
% Enol	0,40	0,39	0,38 Mittel: 0,38%

#### 1-Acetyl-cyclohexanon-(2).

Dieses Diketon wurde nach der Vorschrift von Meerwein<sup>1)</sup> aus Cyclohexanon und Essigsäure-anhydrid unter Einwirkung von Bortrifluorid dargestellt. Schliesslich wurde ein Präparat erhalten, welches bei 14 mm Druck genau bei  $101^\circ$  überging. Die Lösung für die Messung des Enolgehaltes ist einige Stunden vor Beginn der Messoperation hergestellt worden.

A	Diketon + 0,1-n. KCl in Wasser		
B	20 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> 0,5-n. KBr + 10 cm <sup>3</sup> „ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Puffer“ verdünnt auf 110 cm <sup>3</sup>		
[S] <sub>A</sub>	$4,79 \times 10^{-3}$	$4,79 \times 10^{-3}$	$4,79 \times 10^{-3}$
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$
V <sub>A</sub>	16,62	16,26	16,62
V <sub>B</sub>	15,48	15,15	15,17
% Enol	29,0	29,1	29,2 Mittel: 29,1%

<sup>1)</sup> H. Meerwein, J. pr. [2] 141, 159 (1934).

**1-Acetyl-cyclopentanon-(2)<sup>1)</sup>.**

Herstellung ganz analog dem Acetyl-cyclohexanon aus Cyclopentanon, Essigsäure-anhydrid und  $\text{BF}_3$ . Nach Vollendung der Reaktion wurde mit Wasserdampf destilliert, aus dem Destillat das Kupfersalz gefällt und aus diesem das Diketon in Freiheit gesetzt. Schliesslich wurde ein Produkt erhalten, welches scharf bei  $82^\circ$  bei einem Druck von 14 mm überging. Auch hier wurde die Lösung A 10 Stunden vor Beginn der Messung zubereitet.

A	Diketon + 0,1-n. KCl in Wasser			
B	$22 \text{ cm}^3$ „Bromid-Bromat“ + $8 \text{ cm}^3$ 0,5-n. KBr + $10 \text{ cm}^3$ „ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Puffer“ verdünnt auf $110 \text{ cm}^3$			
[S] <sub>A</sub>	$1,81 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-2}$	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$2,45 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$	$2,37 \times 10^{-3}$	
V <sub>A</sub>	16,22	16,41	16,41	
V <sub>B</sub>	14,61	15,02	14,17	
% Enol	15,1	15,1	15,1	Mittel: 15,1%

**1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2).**

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte nach *Borsche*<sup>2)</sup>, durch Kondensation von Cyclohexanon und Isoamylformiat, mit Natriummethyl. Das Fertigprodukt ging unter 14 mm bei  $86-87^\circ$  über und stellt eine geruchlose, wasserklare Flüssigkeit dar, die intensiv violette Eisen(III)-chloridreaktion gibt. Die wässrige Lösung für die Messoperation wurde 24 Stunden vor Beginn zubereitet.

A	Ketonaldehyd in 0,1-n. KCl			
B	$30 \text{ cm}^3$ „Bromid-Bromat“ + $8 \text{ cm}^3$ „ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Puffer“ aufgefüllt auf $111 \text{ cm}^3$			
[S] <sub>A</sub>	$4,50 \times 10^{-3}$	$4,50 \times 10^{-3}$	$4,50 \times 10^{-3}$	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$1,82 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-3}$	
V <sub>A</sub>	19,90	19,90	17,73	
V <sub>B</sub>	16,55	16,80	16,30	
% Enol	48,6	48,4	48,2	Mittel: 48,4%

**1-Oxymethylen-cyclopentanon-(2).**

Dieser Ketonaldehyd wurde nach *Wallach*<sup>3)</sup> durch Kondensation von Cyclopentanon und Isoamylformiat mit Hilfe von Natrium dargestellt. Schliesslich wurde er im Vakuum bei  $65^\circ$  sublimiert und in schönen farblosen Krystallen vom Smp.  $73^\circ$  erhalten. Bei der alkalimetrischen Titration wurde genau die theoretische Menge NaOH verbraucht. Oxymethylen-cyclopentanon gibt violette Eisen(III)-chloridreaktion.

<sup>1)</sup> R. Kuhn, Z. physiol. Ch. **242**, 197 (1936).

<sup>2)</sup> W. Borsche, A. **377**, 84 (1910).

<sup>3)</sup> O. Wallach, A. **329**, 114 (1903).

A	Ketonaldehyd in 0,1-n. KCl			
B	30 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 15 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ aufgefüllt auf 110 cm <sup>3</sup>			
[S] <sub>A</sub>	$5,82 \times 10^{-3}$	$5,82 \times 10^{-3}$	$5,82 \times 10^{-3}$	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$2,27 \times 10^{-3}$	$2,25 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	
V <sub>A</sub>	18,00	17,92	19,80	
V <sub>B</sub>	17,22	17,15	17,55	
% Enol	40,7	40,3	40,8	Mittel: 40,6%

### Indandion-(1,3) (1,3-Dioxo-hydrinden).

Dieses cyclische Diketon wurde nach *Wislicenus*<sup>1)</sup> durch Kondensation von Phthaläure-ester und Äthylacetat und nachherige Decarboxylierung gewonnen. Zur Reinigung wurde aus heißer Salzsäure umkristallisiert, wobei das Präparat in schönen langen Nadeln erhalten wurde, die sich in Natronlauge mit rein gelber Farbe lösen. Sowohl die stark saure als auch die stark alkalische Lösung sind völlig beständig, während in Wasser oder Acetatpuffer rasche Kondensation zu Bindon eintritt.

Zur Bereitung der Flüssigkeit A wurden 0,1007 g Indandion in wenig Natronlauge gelöst und die rein gelbe Lösung in 20 cm<sup>3</sup> n. HCl gegossen und mit Wasser auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Die Messung fand am nächsten Tag statt.

A	Indandion in 0,1-n. HCl			
B	20 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> 0,5-n. KBr + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ aufgefüllt auf 110 cm <sup>3</sup>			
[S] <sub>A</sub>	$3,45 \times 10^{-3}$	$3,45 \times 10^{-3}$	$3,45 \times 10^{-3}$	
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$4,35 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-4}$	$4,17 \times 10^{-4}$	
V <sub>A</sub>	18,90	18,70	19,50	
V <sub>B</sub>	14,25	14,71	14,28	
% Enol	1,66	1,55	1,60	Mittel: 1,60%

### 2-Methyl-indandion-(1,3).

Methyl-indandion wurde uns von cand. chem. W. Jenny zur Verfügung gestellt. Wir haben es in das Natriumsalz übergeführt, welches in schönen, dunkelroten Blättchen ausfiel und sich leicht umkristallisieren lässt. Beim Trocknen im Vakuum verlieren die Krystalle Krystallwasser und färben sich dabei heller rot. Dann wurde die Säure in Freiheit gesetzt und aus Wasser-Alkohol umkristallisiert. Methyl-indandion zeigt wie Indandion keine Eisen(III)-chloridreaktion.

Zur Messung wurden etwa 0,1 g des Diketons in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und die Lösung dann in Wasser gegossen.

<sup>1)</sup> *J. Wislicenus*, A. 252, 72 (1889).

A	Methylindandion, 0,1-n. KCl, 2% Alkohol		
B	10 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 20 cm <sup>3</sup> 0,5-n. KBr + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ aufgefüllt auf 110 cm <sup>3</sup>		
[S] <sub>A</sub>	$3,01 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-3}$
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$2,10 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$
V <sub>A</sub>	20,95	21,00	21,00
V <sub>B</sub>	15,30	15,54	14,55
% Enol	0,96	1,08	1,04
			Mittel: 1,03%

#### 4. Die Zeit-Potential-Kurven beim Dimedon (1,1-Dimethyl-cyclohexandion-(3,5)).

Beim Dimethyl-dihydroresorcin haben wir überraschende Feststellungen gemacht. Zunächst diente als Trägerflüssigkeit C, wie bei allen bisherigen Versuchen, Wasser. Die Potential-Zeit-Kurve, die dabei erhalten wurde (Fig. 3), weicht von der üblichen Form (Fig. 1) nur wenig ab, obschon es bemerkenswert ist, dass das Anfangspotential von der 2. Hälfte an etwas anzusteigen beginnt, um dann erst später den steilen Sprung aufzuweisen. Die Titrationen zeigten, dass dieser Potentialsprung in dem Moment eintritt, bei welchem in der Mischkammer 1,90 Mol Brom auf ein Mol Dimedon auftreffen. Offenbar ist also Dibromierung eingetreten. Wie wird aber nun die Zahl von 190 % verständlich? Ist alles Diketon zunächst monobromiert und 90 % davon weiter dibromiert worden, oder haben sich 95 % direkt dibromiert, während ein Rest von 5 % unbromiert geblieben ist? Von diesen beiden Möglichkeiten kann nur die zweite die richtige Annahme sein. Der steile Potentialsprung beweist nämlich, dass auch in diesem Fall beim Passieren der Elektrode P die Bromierung eines sich schnell bromierenden Anteils der Substanz zum Abschluss gekommen ist. Der Potentialsprung stellt nicht einen zufälligen Punkt einer noch nicht zum Stillstand gekommenen Reaktion dar. Die Annahme, dass das Dimedon zu 100 % enolisiert sei und zunächst zu 100 % monobromiert wurde, worauf eine ebenfalls noch ziemlich schnelle Dibromierung eintrete, von der zufällig mit dem Potentialsprung der Punkt bei 90proz. Dibromierung erfasst wurde, kann den Kurvenverlauf keineswegs erklären. Auch die Annahme, dass das Monobromdimedon eben zu 90 % enolisiert sei, ist zu verwerfen, denn dieses entsteht ja zunächst als Ketoform und die rasche Dibromierung beweist, dass diese selbst sehr rasch enolisiert und deshalb auch sehr rasch weiterbromiert wird. Daher müssen, ungeachtet des Gleichgewichtswertes [Monobromketon ⇌ Monobromenol], 100 % des Monobromketons dibromiert werden. Die festgestellte Tatsache, dass beim Po-

tentialsprung 1,90 Mol Brom auf 1,00 Mol Dimedon kommen, kann nur bedeuten, dass das Dimedon zu 95 % rasch dibromiert wird, währenddem die restlichen 5 % viel langsamer mit Brom reagieren. Das Dimedon enthält somit einen Enolgehalt von  $190/2 = 95\%$ . Diese Enolform wird unter den vorliegenden Bromierungsbedingungen direkt dibromiert.

A	Dimedon in 0,1-n. KCl			
B	30 cm <sup>3</sup> „Bromid-Bromat“ + 10 cm <sup>3</sup> „H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Puffer“ auf 110 cm <sup>3</sup> aufgefüllt			
[S] <sub>A</sub>	$3,57 \times 10^{-2}$	$3,44 \times 10^{-2}$	$3,44 \times 10^{-2}$	..
[Br <sub>2</sub> ] <sub>F</sub>	$5,03 \times 10^{-4}$	$4,93 \times 10^{-4}$	$4,88 \times 10^{-4}$	
V <sub>A</sub>	19,00	19,30	18,48	
V <sub>B</sub>	14,18	14,41	13,95	
% Bromaufnahme	190	192	190	
% Enol	95	96	95	Mittel: 95,3%

Um eine weitere Stütze für die oben gegebene Erklärung der Zeit-Potential-Kurve des Dimedons zu bekommen, haben wir verschiedene derartige Kurven aufgenommen und dabei jeweils die Zusammensetzung der Trägerflüssigkeit C geändert. Diese wurde nämlich mit puffernden Substanzen beschickt, so dass die Bromierung bei verschiedenen pH-Werten zu erfolgen hatte. Ist die Trägerflüssigkeit Wasser, so wird die Acidität in der Mittelflüssigkeit durch den „H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Puffer“ der Bromid-Bromatlösung B erzeugt und auf etwa pH = 2,0 gehalten. Durch Zugabe von Acetat oder Phosphat zur Trägerflüssigkeit C kann man natürlich auch andere pH-Werte innerhalb der Mischkammer, wo die Bromierung stattfindet, erzeugen und damit die Geschwindigkeit der verschiedenen, nebeneinander verlaufenden Reaktionen verändern. Einige der typischen derart erhaltenen Potential-Zeit-Kurven geben die Fig. 4 bis 9 wieder. Der in jedem Bild vermerkte pH-Wert ist jeweils in der Mischung in C ermittelt worden und bedeutet somit den pH-Wert, bei dem die Bromierung stattfindet. (Wir dürfen wohl annehmen, dass sich der pH-Wert momentan einstellt, also rascher als die Bromierung erfolgt.) Die Abszisse der Bilder registriert die Zeit. Einige Pfeile geben aber an, wieviel Molprozente Brom in jenem Zeitpunkt auf ein Mol Dimedon kommen. Um das zu bestimmen musste die Operation jeweils in jenem Zeitpunkt unterbrochen und die Bestimmungsstücke V<sub>A</sub>, V<sub>B</sub> und [Br<sub>2</sub>]<sub>F</sub> ermittelt werden. Zudem enthalten die Bilder gestrichelte Kurven. Im Zeitpunkt, wo die gestrichelte Kurve von der ausgezogenen abweigt, ist die Strömung jeweils durch Schliessen eines Hahns in der Leitung zwischen M und P unterbrochen worden. Die gestrichelte Kurve gibt dann den Potentialverlauf von P nach diesem Unterbruch an, während also die Elektrode P in der nunmehr ruhenden Flüssigkeit liegt. In dieser gestrichelten Kurve spiegeln sich deshalb auch nachträglich vor sich gehende langsame Bromierungsreaktionen wieder.

Durch nur eine kleine Erhöhung des pH-Wertes von 2 auf 2,95 erscheint in der Potential-Zeit-Kurve Fig. 4 ein neuer Sprung, der sich weiter ausbildet, wenn der pH-Wert ansteigt. Beim pH-Wert 4,65, Fig. 5, ist er so deutlich geworden, dass es leicht gelingt, genau an dieser Stelle die Strömung zu unterbrechen und das Mischungsverhältnis zu bestimmen. Dabei zeigt es sich, dass hier 100 Molprozente Brom auf ein Dimedon kommen und beim zweiten Potentialsprung genau doppelt so viel. Diese Werte von 100% beim ersten Potentialanstieg und 200% beim zweiten können auch bei pH 5,5 und 6,8 bestätigt

werden. Die Dibromierung erfolgt also bei höheren  $p_{\text{H}}$ -Werten, im Gegensatz zu den stark sauren Lösungen, stufenweise. Hier kann man auch nach Angaben in der Literatur das Monobrom-dimedon fassen, was in sauren wässrigen Lösungen nicht gelingt. Dass 100 Molprozente und nicht 95 auf ein Dimedon beim ersten Sprung kommen, ist darauf zurückzuführen, dass wir uns bei  $p_{\text{H}} 4,65$  bereits im Puffergebiet des Dimedons befinden, dieses also zum Teil schon als Enolat vorliegt. Im Puffergebiet ist ja auch die Einstellungs geschwindigkeit des desmotropen Gleichgewichtes besonders gross, so dass das Enol nachgeliefert wird bei der Bromierung, bevor die Strömung die Elektrode passiert.

Nach Zugabe von 200 Molprozenten Brom spielen sich in der sauren Lösung bei  $p_{\text{H}} 2,0$  und  $p_{\text{H}} 2,95$  keine weiteren Vorgänge ab (konstantes Brompotential, gestrichelte Kurven a in den Fig. 3 und 4). Unterbricht man bei  $p_{\text{H}} 2,00$  die Strömung mitten im Sprung, so wird natürlich durch Nachenolisieren der restlichen 5% Ketoform die kleine Menge des überschüssigen Broms gebunden und wir erhalten die fallende gestrichelte Kurve b in Fig. 3. Bei den  $p_{\text{H}}$ -Werten 4,65 und 5,50 werden in langsamer Folgereaktion noch mehr als 200% Brom verschluckt (gestrichelte Kurven Fig. 5 und 6), wobei Dimethyl glutarsäure und Bromoform entstehen.

Je alkalischer die Lösung wird, desto undeutlicher erfolgt die Dibromierung, was sich in einer Verflachung des zweiten Potentialsprungs bei  $p_{\text{H}} 7,6$  und 8,6 äussert. Offenbar erfolgen hier die Reaktionen der Dibromierung und der Aufspaltung zu Dimethyl glutarsäure nebeneinander.

Der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel danken wir bestens für die Überlassung grösserer Mengen Cyclohexanon und Oxythionaphtencarbonsäure.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

## 122. Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus.

### 3. Über den oxydativen Abbau der Aminosäuren im Gehirn

von S. Edlbacher und O. Wiss.

(6. VI. 44.)

*Thunberg*<sup>1)</sup> zeigte als Erster im Jahre 1923, dass *l*-Glutaminsäure durch Nervengewebe oxydiert wird. Weiterhin konnten *Quastel* und *Wheatley*<sup>2)</sup> sowie *H. A. Krebs*<sup>3)</sup> zeigen, dass Retina und Gehirngewebe bei Gegenwart von *l*-Glutaminsäure eine erhöhte Atmung bewirken. Endlich hat *Weil-Malherbe*<sup>4)</sup> 1936 dieselbe Frage bearbeitet und gefunden, dass die einzige Aminosäure, welche durch Gehirngewebe oxydiert wird, die *l*-Glutaminsäure sei. Das Enzym, welches für die Oxydation der *l*-Glutaminsäure zu  $\alpha$ -Ketoglutaräsäure verantwortlich ist, reagiert mit *d*-Glutaminsäure so lange nicht, als es an die Zelle gebunden ist. In wässriger Lösung kehrt sich die Spezifität des Enzyms um und nur *d*-Glutaminsäure wird oxydiert (vgl. jedoch weiter unten, S. 1072). Neben diesem oxydativen Abbau zu  $\alpha$ -Ketoglutaräsäure beschrieb *H. A. Krebs*<sup>3)</sup> eine Umwandlung von glutaminsaurem Am-

<sup>1)</sup> Skand. Arch. Physiol. **43**, 275 (1923).

<sup>2)</sup> Biochem. J. **26**, 2169 (1932).

<sup>3)</sup> Z. physiol. Ch. **217**, 191 (1933).

<sup>4)</sup> Biochem. J. **30**, 665 (1936).