

## 202. Acidität und Enolisierungstendenz

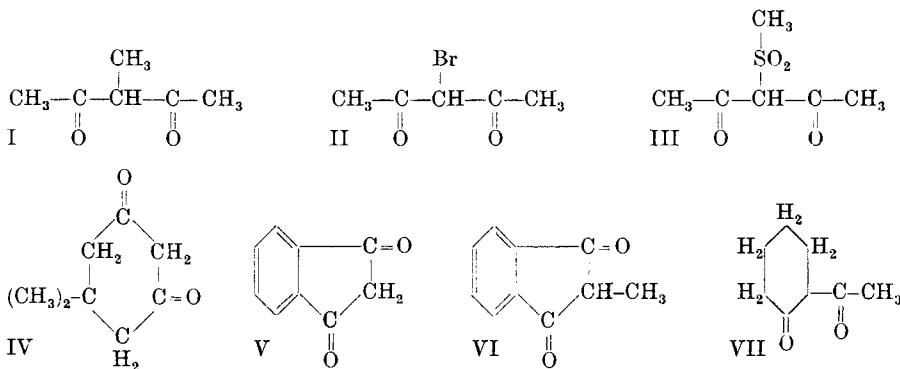
von G. Schwarzenbach und E. Felder.

(24. X. 44.)

1. Die saure Natur von Enolformen ist genau so zu erklären wie diejenige der Carboxylgruppe. Sowohl im Enolat- als auch im Carboxylation haben wir symmetrische Partikel<sup>1)</sup> vor uns, in welchen ein Valenzausgleich, ähnlich demjenigen im Benzol, anzunehmen ist. Solche mesomeren Zustände sind aber stets durch eine Resonanzenergie stabilisiert, welche ja auch für die besondere Stabilität aromatischer Strukturen und viele andere Erscheinungen verantwortlich ist. Wir haben den Einfluss solcher Resonanzenergien auf die Acidität zuerst bei Farbstoffen untersucht<sup>2)</sup>. Wenn wir nun dasselbe bei den Enolen tun wollen, so benötigen wir neben der Aciditätskonstanten  $K$ , die uns über die Bruttoacidität unterrichtet, noch die Tautomerisierungskonstante  $K_T$ . Eine einfache Rechnung liefert uns dann die Aciditätskonstante  $K_E$  der Enolform:

$$\frac{(\text{Enol})}{(\text{Keton})} = K_T \quad \frac{(\text{H}^{\cdot}) (\text{Enolat}')}{(\text{Enol} + \text{Keton})} = K \quad \frac{(\text{H}^{\cdot}) (\text{Enolat}')}{(\text{Enol})} = K_E = K + \frac{K}{K_T}$$

In der vorangegangenen Arbeit<sup>3)</sup> haben wir zuverlässige Werte von Tautomerisierungskonstanten  $K_T$  für Wasser als Lösungsmittel mitgeteilt. Diese sind nun in der Tabelle 1 im Verein mit den Aciditätskonstanten  $K$  und  $K_T$  zusammengestellt. Über die Ermittlung von  $K$  berichtet der experimentelle Teil dieser Veröffentlichung, sofern die Werte nicht der Arbeit mit *K. Lutz*<sup>4)</sup> entnommen werden konnten.



<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Z. El. Ch. **47**, **40** (1941).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach und Mitarbeiter, *Helv.* **20**, 490, 498, 627 (1937).

<sup>3)</sup> G. Schwarzenbach und E. Felder, Helv. **27**, 1044 (1944).

<sup>4)</sup> G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. **23**, 1162 (1940).

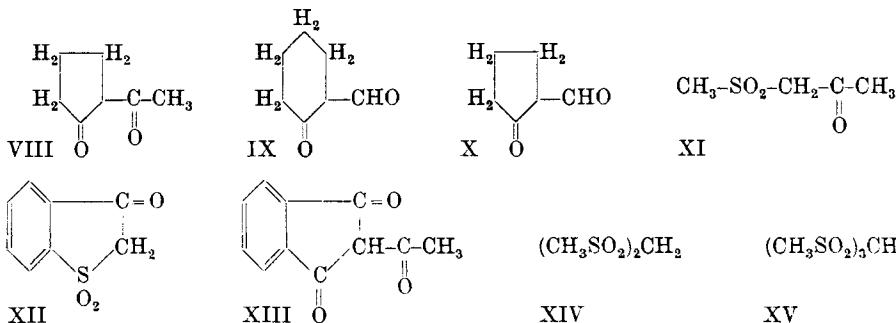


Tabelle 1.  
(gültig für 20°)

Substanz	For- mel	% Enol	K <sub>T</sub>	P <sub>K</sub>	P <sub>K<sub>E</sub></sub>
1. Acetessigester . . . . .		0,39	0,0039	10,49	8,09
2. Acetylaceton . . . . .		15,5	0,184	8,94*	8,13*
3. Methyl-acetylaceton . . . .	I	2,8	0,029	11,06	9,50
4. Brom-acetylaceton . . . .	II	7,5	0,081	ca. 7	ca. 5,9
5. Methylsulfonyl-acetylaceton	III	1,1	0,011	ca. 4,7	ca. 2,7
6. Dimedon . . . . .	IV	95,3	20,3	5,25*	5,23*
7. Indandion . . . . .	V	1,6	0,015	—	—
8. Methyl-indandion . . . .	VI	1,0	0,011	6,15	4,19
9. Acetyl-cyclohexanon . . .	VII	29,1	0,413	10,09	9,57
10. Acetyl-cyclopantanone . .	VIII	15,1	0,178	7,82	7,00
11. Oxymethylen-cyclohexanon	IX	48,4	0,94	6,35	6,03
12. Oxymethylen-cyclopantanone	X	40,6	0,68	5,83	5,44
13. Methylsulfonyl-aceton . .	XI	s. klein	—	10,03	—
14. Oxythionaphthen-sulfon . .	XII	s. klein	—	7,65	—
15. Acetyl-indandion . . . .	XIII	—	—	2,88	—
16. Bis-methylsulfonyl-methan	XIV	—	—	ca. 14	—
17. Tris-methylsulfonyl-methan	XV	—	—	ca. 0	—

\*) Diese Werte gelten für 25° C.

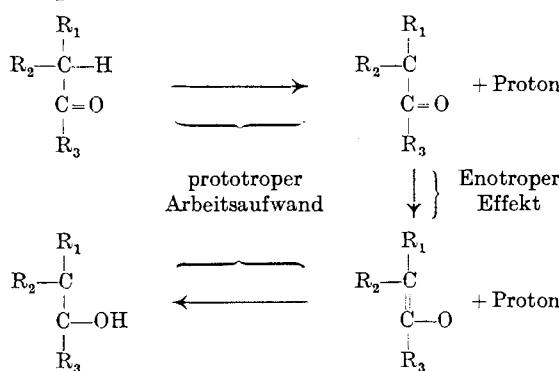
2. Nachdem es anfänglich naheliegend war, eine einfache Proportionalität zwischen Enolgehalt und Acidität anzunehmen<sup>1)</sup>, zeigte sich, dass diese durchaus nicht immer besteht. Das vollkommen enolierte Phenol ist nur eine sehr schwache Säure, und *Dieckmann* zeigte dann<sup>2)</sup>, dass Cyclohexanon-carbonsäure-ester schwächer sauer, aber stärker enolisiert ist als Cyclopantanone-carbonsäure-ester. Eine Behandlung, die auf unsrigen heutigen Anschauungen über die chemische Bindung beruht, hat die Frage nach den Beziehungen zwischen Enolierungstendenz und Acidität durch *Arndt* erfahren<sup>3)</sup>. Er macht dar-

<sup>1)</sup> Dies ist die sog. *Claisen'sche Regel*, s. *L. Claisen*, A. **277**, 296 (1893).

<sup>2)</sup> *W. Dieckmann*, B. **55**, 2470 (1921).

<sup>3)</sup> *Arndt* und *Martius*, A. **499**, 228 (1932). Siehe auch *W. Hückel*, „Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie“, 3. Auflage, Bd. I.

auf aufmerksam, dass beim Übergang eines Ketons in die Enolform ein Proton von einer Stelle, an welcher es fester sitzt (am C-Atom), an eine solche wandert, wo es lockerer haftet (etwa an ein O-Atom). Die Enolisierung ist deshalb gerade die Umkehr einer Neutralisation. Es ist eine Protonenwanderung mit negativer freier Energie, welch letztere *Arndt* den prototropen Arbeitsaufwand nennt. Damit diese Reaktion zustande kommt, muss in allen Fällen freiwilliger Enolisierung der prototrope Arbeitsaufwand mit einer positiven freien Energie gekoppelt sein, welche offenbar beim Bindungswechsel entsteht. Diese letztere, positive, freie Energie des Bindungswechsels ist ihrem Wesen nach eine Resonanzenergie. *Arndt* spricht von ihr als vom „enotropen Effekt“.



Diese Zweiteilung der freien Energie der Enolisierung macht es verständlich, dass Acidität und Enolisierungstendenz nicht parallel zu gehen brauchen. Zwar steigert die Enolisierung die Acidität der Verbindung gewaltig, indem ja das Proton von einer stark basischen Stelle an eine solche wandert, an welcher es lockerer sitzt. Aber über den endgültigen Verlust des Protons durch die Molekel ist damit noch nichts ausgesagt. An der neuen Stelle kann das Proton immer noch mehr oder weniger fest haften.

a) Weitgehende Enolisierung einer Verbindung kann zustande kommen durch einen kleinen prototropen Arbeitsaufwand. Das wird dann der Fall sein, wenn  $R_1$  und  $R_2$  stark acidifizierende Substituenten sind, so dass das Proton den Sitz am C leichter verlassen kann. Weitgehende Enolisierung kann aber auch durch einen starken enotropen Effekt bedingt sein. Einen solchen sollen wir nach *Arndt* nur dadurch erreichen können, dass durch die Wanderung der Doppelbindung diese mit einer zweiten der Molekel in Konjugation tritt. (*Theile'sches Konjugationsbestreben*).

b) Die Acidität ist offenbar andern Gesetzen unterworfen, indem enolische Hydroxylgruppen ausserordentlich verschieden sein können in ihrer Acidität. Als Beispiele seien Phenol und die Tetrosäuren erwähnt, deren Aciditäten sich um den Faktor  $10^6$  unterscheiden. Zudem gibt es Fälle, bei denen an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff zur Salzbildung in wässriger Lösung befähigt ist, ohne dass eine Enolform auftritt. Das ist z. B. beim Bis-methylsulfonyl-methan (Tabelle, Nr. 16) und Tris-methylsulfonyl-methan (Nr. 17) der Fall, wo zwei und drei sehr stark acidifizierende Sulfongruppen direkt am C sitzen. Diese Verbindungen lösen sich in wässrigem Alkali. Dass sie sich

nicht enolisieren, wird von der einfachen Oktettregel verlangt und durch die Reaktion mit Diazomethan bestätigt, die keinen Enoläther, sondern in hoher Ausbeute ein C-Methylderivat liefert<sup>1)</sup>.

Die Zerlegung der freien Energie der Enolisierung in den prototropen Arbeitsaufwand und den enotropen Effekt gestattet also zweifellos einen tieferen Einblick in das Wesen der Enolisierungsreaktion. Leider müssen wir nun aber widersprechen, wenn von diesen Teilen als von zwei voneinander unabhängigen Größen geredet wird. *Arndt* legt den verschiedenen denkbaren Gruppen, die wir in unsere allgemeine Formel als  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  einführen können, bestimmte, im wesentlichen unveränderliche Eigenschaften bei, von denen die eine die Acidität beeinflusst und die andere auf den enotropen Effekt wirkt. So kommt er zu zwei verschiedenen Reihen solcher Gruppen. In der einen sind sie nach steigender acidifizierender Wirkung geordnet und in der andern nach steigendem enotropen Effekt. An Hand dieser Reihen soll sich die Enolisierungstendenz irgendeiner Verbindung qualitativ vorhersagen lassen. Eine derart abgeleitete Schlussfolgerung ist etwa die folgende:

Halten wir  $R_1$  und  $R_3$  konstant und setzen als  $R_2$  immer stärker acidifizierende Gruppen ein, so müssen wir zu einer Reihe von Verbindungen kommen, welche steigende Enolisierungstendenz aufweisen, da der prototrope Arbeitsaufwand in dieser Reihe von Glied zu Glied kleiner wird. Betrachten wir Acetylaceton-Derivate ( $R_3 = \text{CH}_3$ ,  $R_1 = \text{CO}-\text{CH}_3$ ), die wir am mittelständigen C-Atom verschiedenartig substituieren wollen ( $R_2 = \text{variabel}$ ). Wenn  $R_2$  selbst keine Doppelbindung enthält, so muss nach *Arndt* und *Eistert* der enotrope Effekt all' dieser Verbindungen mit verschiedenen  $R_2$ -Gruppen identisch sein. Je acidifizierender die Gruppe  $R_2$  deshalb ist, um so kleiner muss der prototrope Arbeitsaufwand werden, und um so stärker muss sich die Verbindung enolisieren.

Diese theoretische Voraussage ist bisher noch nicht an Hand quantitativer Zahlen nachgeprüft worden<sup>2)</sup>; aber ihre Richtigkeit erschien so überzeugend, dass man die weitgehendsten Schlussfolgerungen aus ihr zog. So sollte die Bromierung von Aceton nicht über das Enol verlaufen können, wie man seit *Lapworth*<sup>3)</sup> zur Interpretation der kinetischen Messungen stets annahm, da *Arndt* beim

<sup>1)</sup> *Arndt* und *Martius*, A. **499**, 228 (1932). Siehe auch *W. Hückel*, „Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie“, 3. Auflage, Bd. I.

<sup>2)</sup> *F. Arndt* und *B. Eistert*, B. **74**, 437 (1941), geben folgende Beispiele an: 1. Tosyl-malonester ist merklich enolisiert gegenüber unsubstituiertem Malonester, bei welchem kein Enol nachzuweisen ist. 2. Acetaldehyd ist nicht enolisiert, wohl aber Formylmethionid.

<sup>3)</sup> *A. Lapworth*, Soc. **85**, 30 (1904); s. die Besprechung der säurekatalysierten Bromierungsreaktionen bei *R. P. Bell*, „General acid catalysis“, im Handbuch der Katalyse von *G. M. Schwab*, Bd. II, Springer, Wien 1940.

Ditosyl-aceton<sup>1)</sup> kein Enol nachweisen konnte und infolgedessen das Aceton selbst auch nicht spurenweise enolisirt sein könne.

Unsere Zahlen zeigen nun aber, dass von einem Zutreffen der obigen theoretischen Voraussage auch nicht im entferntesten die Rede sein kann. Die stark acidifizierenden Substituenten Brom und Methylsulfonyl setzen den Enolgehalt genau so herab wie eine Methylgruppe, während sie auf die Acidität der Verbindung in gewohnter Weise verstärkend wirken. Die fehlerhafte Voraussage ist offenbar dadurch zustande gekommen, dass angenommen wurde, die beiden Teile, „prototroper Arbeitsaufwand“ und „enotroper Effekt“, seien unabhängig voneinander durch Substituenten beeinflussbar. Diese Annahme ist aber nicht nur unbegründet, sondern ihre Richtigkeit auch sehr unwahrscheinlich. Genau so, wie der acidifizierende Substituent die Bindung des C-Atoms zum Proton schwächt, so wird er auch die C=C-Doppelbindung der Enolform schwächen. Ein acidifizierender Substituent wird deshalb nicht nur den prototropen Arbeitsaufwand, sondern auch den enotropen Effekt verringern. Unsere Zahlen deuten an, dass das etwa in demselben Ausmass geschieht.

3. Offenbar kann man nicht vom enotropen Effekt als von einer eigentümlichen Grösse einer Gruppe reden. Der S. 1703 als freie Energie des Überganges: Ketonation → Enolation, definierte enotrope Effekt ist eine Eigentümlichkeit der ganzen Ketonmolekel und lässt sich nicht einfach aus Gruppenanteilen zusammensetzen. Unsere Auffassung geht dahin, dass selbst bei den einfachen Ketonen der enotrope Effekt nicht sehr viel kleiner sein wird als der prototrope Arbeitsaufwand. Die freie Energie des Überganges des Ketonations in das Enolation muss auch dann beträchtlich sein, wenn durch die Wanderung der Doppelbindung keine Konjugation erreicht wird. Deshalb wird das Keton-Enol-Gleichgewicht im allgemeinen nicht sehr extrem liegen, wenn nicht das eine der Desmotropen aus irgend-einem Grunde zusätzlich stabilisiert ist, wie etwa das Phenol durch die Benzolresonanz.

Betrachten wir die Wärmetönung der Enolisierungsreaktion. Diese lässt sich bei einfachen Ketonen, bei welchen weder in der Keto- noch in der Enolform konjugierte Doppelbindungen oder gespannte Ringe auftreten, aus den Bindungsenergien angenähert berechnen. Man erhält dabei für die Wärmetönung der Enolisierungsreaktion -10 bis -15 Cal.<sup>2)</sup>, je nachdem man die Bindungsenergien der einen oder der anderen Autoren benutzt<sup>3)</sup>. Die Enolisierung ein-

<sup>1)</sup> Ditosyl-aceton:  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ .

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu *Wheland*, J. chem. Physics 1, 731 (1933).

<sup>3)</sup> Zum Beispiel *R. Kremann*, „Physikal. Eigenschaften und chem. Konstitution“, Th. Steinkopff, Dresden, 1937, S. 45, oder *L. Pauling*, „The nature of the chemical bond“, Cornell University Press 1939, S. 52.

facher Ketone ist somit nur eine schwach endotherme Reaktion, und es ist naheliegend, dass sie auch schwach endergonisch ist (dass die freie Energie schwach negativ ist), wie wir es schon oben dargelegt haben.

Ebenfalls mit Hilfe der über die Verbrennungswärmenden erhaltenen Bindungsenergien erfahren wir nun weiter<sup>1)</sup>, dass eine Konjugation zweier Doppelbindungen eine Stabilisierung der Molekel um etwa 10–15 Cal. bedingt. Kann sich bei der Enolisierung eine derartige Konjugation ausbilden, so wird also die Wärmetönung der Enolisierungsreaktion in die Gegend von 0 zu liegen kommen. Auch die freie Energie der Reaktion ist von dieser Grössenordnung, was durch die experimentellen Daten gezeigt wird, indem der Enolgehalt von  $\beta$ -Diketonen meistens zwischen 1 und 99 % liegt, und die freie Energie somit zwischen –3 und +3 Cal. beträgt. Diese energetische Überschlagsrechnung zeigt, dass also wirklich das Thiele'sche Konjugationsbestreben die Ursache der freiwilligen Enolisierung ist, indem es die schwach endotherme und endergonische Reaktion zu einer schwach exothermen und oft auch exergonischen macht.

Zum Verständnis unserer Messergebnisse wollen wir auf zwei Fragen eintreten, nämlich a) den Einfluss von Substituenten auf Enolisierung und Acidität bei offenen 1,3-Diketonen, und b) den Verhältnissen bei den ringgeschlossenen Verbindungen.

a) Wenn wir uns daran erinnern, dass der Malondialdehyd stark sauer ( $p_K$  etwa 5) und offenbar weitgehend enolisiert ist, so stellen wir fest, dass die Einführung zweier Methylgruppen beim Übergang zum Acetylaceton den Enolgehalt und besonders die Acidität gewaltig verringert<sup>2)</sup>. Da wir nicht glauben, dass die unpolare Alkylgruppe die Wärmetönung irgendeiner Reaktion wesentlich verändert wird, müssen wir annehmen, dass beim Übergang zum Acetylaceton lediglich die freie Energie der Enolisierung und der Salzbildung betroffen worden sind. Auch beim Acetylaceton ist die Enolisierungsreaktion exotherm, was mit ziemlicher Sicherheit aus den bis heute bekannt gewordenen Daten über die Temperaturabhängigkeit des desmotropen Gleichgewichtes<sup>3)</sup> hervorgeht. Dass trotzdem das Gleichgewicht in Wasser auf Seiten der Ketoform liegt, muss seinen Grund in einem grossen Entropieglied der Enolisierungsreaktion haben. Der Übergang Keton  $\rightarrow$  Enol ist also aus andern als energetischen Gründen unwahrscheinlich. Das wird begreiflich, wenn wir bedenken, dass die Wanderung der Doppelbindung zwischen die beiden Kohlenstoffatome die freie Drehbarkeit in der Molekельmitte

<sup>1)</sup> Roth, Z. El. Ch. **16**, 655 (1910); **17**, 791 (1911).

<sup>2)</sup> Dieselbe starke Aciditätsverminderung findet bei der Einführung von Methylgruppen in die stark saure Enolform des Glutacon-dialdehydes statt. G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. **23**, 1166 (1940).

<sup>3)</sup> K. H. Meyer, B. **47**, 832 (1914); P. Grossmann, Z. physikal. Ch. **109**, 305 (1924).

unterbindet. Grosse Teile der Molekel werden dadurch bei der Enolisierung in einer bestimmten Stellung gegeneinander fixiert. Von den vielen verschiedenen Formen, welche die Diketonmolekel infolge der freien Drehbarkeit der C—C-Bindungen annehmen kann, ist nur eine kleine Anzahl befähigt, ohne vorhergehende Verstellung der Gruppen zueinander in die Enolform überzugehen. Dieser Umstand macht die Enolisierung zu einem Vorgang, der weniger oft stattfindet als die Ketisierung und bevorzugt somit im Gleichgewicht die Ketoform gegenüber dem Enol.

Ein weiteres Erstarren erlebt die Enolmolekel bei der Salzbildung. Im Enolation bilden die beiden Sauerstoffatome die Enden einer Kette von vier gleichartigen  $1\frac{1}{2}$ -Bindungen, die ebenfalls keine freie Drehbarkeit besitzen und starre Winkel einschliessen. Auch die Salzbildung des Enoles ist somit, abgesehen von den energetischen Verhältnissen, ein unwahrscheinlicher Vorgang.

Das Starrwerden der Diketonmolekel beim Übergang in die Enolform und noch einmal beim Übergang in das Enolation, wird sich um so nachteiliger auf die freie Energie dieser Reaktionen auswirken, je grösser die Gruppen sind, welche gegeneinander blockiert werden. So wird der Einfluss der Methylgruppen verständlich, welchen wir beim Vergleich von Malondialdehyd und Acetylaceton beobachten können. Genau einen entsprechenden Einfluss übt eine dritte Methylgruppe des Methyl-acetylacetons (Nr. 3) aus, indem sie sowohl den Enolgehalt als auch die Acidität weiter erniedrigt.

Auch andere Substituenten müssen den eben beschriebenen „sterischen“ Effekt ausüben. So erklären wir den Rückgang des Enolgehaltes bei Brom- und Methylsulfonyl-acetylacetone (Nr. 4, 5) gegenüber dem Acetylacetone. Warum die bekannte acidifizierende Wirkung dieser Substituenten keinen Einfluss auf die Enolisierungstendenz ausübt, ist oben (S. 1705, Zeile 15—18) erklärt worden. Bei der Salzbildung aus diesen substituierten Verbindungen wird der kleine sterische Effekt aber durch die gewaltige acidifizierende Wirkung überkompensiert. Die Enolformen von Brom- und Methylsulfonyl-acetylacetone sind sehr starke Säuren. Die Substituenten üben dabei eine stärkere Wirkung aus als bei der Einführung in die Essigsäure, weil offenbar der Substituent der sauren Gruppe, zu welcher hier auch das mittelständige C-Atom gehört, näher liegt.

b) Beim Dimedon (Nr. 6), wo die beiden Carbonylkohlenstoffatome einem 6-Ring angehören, finden wir weitgehende Enolisierung und hohe Acidität, weil der sterische Einfluss hier nicht wirksam werden kann, denn die Ketoform selbst ist ja schon eine starre Partikel. Wahrscheinlich hat hier die Wärmetönung dieselbe Grösse wie die freie Energie der Enolisierung.

Gehören die Carbonylkohlenstoffatome des 1,3-Diketons hingegen einem 5-Ring an (Indandion und Methyl-indandion, Nr. 7 und 8), so fällt wohl der sterische Faktor weg, aber es tritt bei der Verlagerung der Doppelbindung in den Ring eine Ringspannung auf. Der geringe Enolgehalt ist hier auf eine negative Wärmetönung der Enolisierungsreaktion zurückzuführen. Man beachte den geringen Einfluss, den hier die Methylierung am mittelständigen C-Atom ausübt. Während der Einführung einer Doppelbindung in den 5-Ring Widerstand entgegengesetzt wird, steht einer Verteilung dieser Bindung in zwei  $1\frac{1}{2}$ -Bindungen nichts im Wege. Das Indandion ist deshalb wohl wenig enolisiert, aber trotzdem stark sauer.

Diesen Unterschied zwischen 5-Ring und 6-Ring treffen wir auch wieder beim Vergleich von Acetyl-cyclohexanon (Nr. 9) und -pentanon (Nr. 10), nur dass die Diskrepanz kleiner ist, da ein Teil des Resonanzsystems ausserhalb des Ringes liegt. Zum dritten Male finden wir die Erscheinung, dass das Pentanon weniger enolisiert, aber stärker sauer ist als Hexanon, beim Oxymethylen-cyclohexanon (Nr. 11) und -pentanon (Nr. 12). Der Unterschied ist hier natürlich am geringsten, weil die Enolisierung vorzugsweise bei der Aldehydgruppe stattfindet, welche bei beiden Verbindungen ausserhalb des Ringes liegt.

Methylsulfonyl-aceton (Nr. 13) und Oxythionaphten-sulfon (Nr. 14) sind nicht nachweisbar enolisiert. Ihre ziemlich hohe Acidität ist aber sicher auf einen geringen (in der Gegend von etwa 0,01 % liegenden) Enolgehalt zurückzuführen. Dass keine C—H-Acidität die Salzbildung bedingt<sup>1)</sup>, geht aus unserer Aciditätsmessung an Bis-methylsulfonyl-methan (Nr. 16) hervor, welches, obwohl Löslichkeit in wässrigem Alkali vorhanden ist, erst eine äusserst schwache Säure darstellt. Verblüffend ist die gewaltige Aciditätssteigerung, welche die Verbindung bei der Einführung der dritten Methylsulfonylgruppe erfährt (Nr. 17). Tris-methylsulfonyl-methan gehört zu den starken Säuren, so dass ihr  $p_K$ -Wert nicht genau gemessen werden kann.

### Experimenteller Teil.

Bei den Substanzen 8, 9, 12, 13, 14 und 15 geschah die Aciditätsmessung durch Aufnahme von Titrationskurven, genau in der Weise, wie es in der Arbeit mit K. Lutz beschrieben worden ist<sup>2)</sup>. Die Messtemperatur betrug aber diesmal 20°. Der Neutralisationsgrad a, der aus der Potentialmessung erhaltene  $p_H$ -Wert und  $p_K$  der folgenden Tabellen, haben die Bedeutung, die dort angegeben ist.

#### Substanz 8. Methyl-indandion

Da sich das Natriumsalz des Methyl-indandions leicht rein erhalten lässt, wurde dieses zur Titration eingewogen.

<sup>1)</sup> Dieses ist die Ansicht von Eistert in „Tautomerie und Mesomerie“, S. 51. Verl. Ferd. Enke, Stuttgart 1938.

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. 23, 1183 (1940).

Titration: 0,0795 g Natriumsalz in 100 cm<sup>3</sup> Wasser, Masslösungen 0,104-n. HCl und 0,139-n. NaOH.

	Titration mit HCl			Titration mit NaOH			
a	0,750	0,500	0,250	0,250	0,500	0,750	
p <sub>H</sub>	6,625	6,122	5,610	5,611	6,112	6,609	
p <sub>K</sub>	6,178	6,152	6,117	6,112	6,150	6,174	Mittel: 6,15

Substanz 9. Acetyl-cyclohexanon

Titration: 0,0576 g Diketon in 100 cm<sup>3</sup> Wasser mit 0,0908-n. NaOH und 0,0808-n. HCl.

	Titration mit NaOH			Titration mit HCl			
a	0,250	0,500	0,750	0,750	0,500	0,250	
p <sub>H</sub>	9,509	10,001	10,439	10,456	10,002	9,523	
p <sub>K</sub>	10,03	10,07	10,13	10,16	10,08	10,06	Mittel: 10,09

Substanz 12. Oxymethylen-cyclopentanon

Titration: 0,1211 g Aldehydketon in 100 cm<sup>3</sup> Wasser mit 0,1395-n. NaOH und 0,104-n. HCl.

	Titration mit NaOH			Titration mit HCl			
a	0,250	0,500	0,750	0,750	0,500	0,250	
p <sub>H</sub>	5,296	5,797	6,301	6,280	5,783	5,286	
p <sub>K</sub>	5,799	5,833	5,869	5,855	5,835	5,815	Mittel: 5,83

Substanz 13. Methylsulfonyl-aceton.

Titration: 0,0502 g in 100 cm<sup>3</sup> Wasser mit 0,0947-n. NaOH und 0,104-n. HCl.

	Titration mit NaOH			Titration mit HCl			
a	0,250	0,500	0,750	0,750	0,500	0,250	
p <sub>H</sub>	9,549	9,960	10,299	10,294	9,945	9,525	
p <sub>K</sub>	10,069	10,033	9,981	9,996	10,045	10,081	Mittel: 10,03

Substanz 14. Oxythionaphten-sulfon.

Titration: 0,0949 g in 100 cm<sup>3</sup> Wasser mit 0,101-n. NaOH und 0,104-n. HCl.

	Titration mit NaOH			Titration mit HCl			
a	0,250	0,500	0,750	0,750	0,500	0,250	
p <sub>H</sub>	7,121	7,604	8,091	8,098	7,609	7,127	
p <sub>K</sub>	7,624	7,641	7,658	7,665	7,659	7,654	Mittel: 7,65

Substanz 15. Acetyl-indandion.

Diese Substanz ist in Wasser recht schwer löslich. Deshalb wurde sie in Natronlauge gelöst und dann mit Säure zurücktitriert. Es gelingt so, ein erhebliches Stück der Neutralisationskurve aufzunehmen, bevor die Säure wieder auszuflocken beginnt.

a	0,500	0,250	
p <sub>H</sub>	3,353	3,155	
p <sub>K</sub>	2,879	2,875	Mittel: 2,88

Bei Durchsicht der obigen Tabellen fällt es auf, dass die  $p_K$ -Werte bei demselben Neutralisationsgrad immer besser übereinstimmen als diejenigen, welche von verschiedenen Neutralisationsgraden hergeleitet sind. Dies besagt, dass die Neutralisationskurven stets etwas zu steil verlaufen. Wir haben viele dieser Kurven oftmals und mit verschiedenartig vorbehandelten Wasserstoffelektroden aufgenommen und sind immer wieder zu demselben Befund gelangt, so dass wir heute zu der Ansicht neigen, die Differenzen zwischen den  $p_K$ -Werten, hergeleitet von Punkten verschiedenem Neutralisationsgrades, seien nicht durch Versuchsfehler vorgetäuscht, sondern durch die Bildung saurer Salze bedingt, d. h. eines Additionsproduktes eines Anions und einer Säurepartikel.

Bei den Substanzen 1, 3, 10 und 11 gab es bei der Titration gewisse Schwierigkeiten, weil hier die Substanzen sich in alkalischer Lösung besonders leicht aufspalten. Um die Zeit zwischen dem Einbringen der Substanz ins alkalische Medium und der Potentialablesung möglichst zu verkürzen, wurde das Puffergemisch deshalb hier so erzeugt, dass die eingewogene Substanzmenge in die vorbereitete (NaOH)-Lösung geworfen wurde, in welcher sich bereits eine Wasserstoffelektrode im Gleichgewicht befand. Darauf wurde der Abfall des negativen Potentials beobachtet und dieses nach Erreichen der Konstanz abgelesen.

Substanz 1. Acetessigester.

Den unter a verzeichneten Neutralisationsgraden entsprechen Einwaagen von 0,2757 g, 0,1906 g und 0,2590 g Substanz in 105 cm<sup>3</sup> NaOH 0,00481-n.

a	0,238	0,346	0,254	
p <sub>H</sub>	9,816	10,286	9,946	
p <sub>K</sub>	10,37	10,64	10,47	Mittel: 10,49

Substanz 3. Methyl-acetylacetone.

Den angegebenen Neutralisationsgraden entsprechen Einwaagen von 0,0960 g 0,1360 g und 0,2771 g Substanz in je 105 cm<sup>3</sup> NaOH 0,00452-n.

a	0,562	0,379	0,195	
p <sub>H</sub>	10,964	10,759	10,308	
p <sub>K</sub>	11,098	11,082	10,995	Mittel: 11,06

Substanz 10. Acetyl-cyclopentanon.

Den angegebenen Neutralisationsgraden entsprechen Einwaagen von 0,0880, 0,106 0,1504, 0,1813, 0,2156 und 0,1192 g Substanz in je 105 cm<sup>3</sup> NaOH 0,00433-n.

a	0,6501	0,5391	0,3803	0,3155	0,2653	0,4799	
p <sub>H</sub>	8,053	7,837	7,552	7,410	7,336	7,750	
p <sub>K</sub>	7,831	7,816	7,811	7,794	7,825	7,832	Mittel: 7,82

Substanz 11. Oxymethylen-cyclohexanon.

Den angegebenen a-Werten entsprechen die folgenden Einwaagen an Substanz: 0,0971, 0,0801, 0,0858, 0,0839 und 0,0849 g. Sie wurden jeweils in 102 cm<sup>3</sup> NaOH 0,00198-n. gelöst.

a	0,262	0,317	0,371	0,455	0,526	
p <sub>H</sub>	5,852	5,962	6,106	6,243	6,329	
p <sub>K</sub>	6,334	6,327	6,371	6,370	6,326	Mittel: 6,35

Die Substanz 16 wurde in {NaOH} gelöst und die Lösung dann mit HCl titriert, wobei sich eine Neutralisationskurve ergab, welche identisch war mit einer solchen von reiner Natronlauge. Bis-methylsulfonyl-methan muss somit eine sehr schwache Säure

sein. Ihr  $p_K$ -Wert liegt sicher unter 13. Da sich aber die Substanz in Natronlauge löst, kann der  $p_K$ -Wert auch wiederum nicht viel über 14 liegen.

Auch die Substanz 17 wurde in Natronlauge gelöst und die Lösung dann mit HCl titriert, wobei der grosse Potentialabfall an derjenigen Stelle auftrat, welcher der überschüssig zugegebenen Menge  $\{\text{NaOH}\}$  entspricht. Tris-methylsulfonyl-methan verhält sich dabei wie eine starke Säure, so dass auch hier kein  $p_K$ -Wert gemessen werden kann. Dieser liegt sicher unter 1, aber wohl kaum viel unterhalb 0, da man ja die Substanz mit Säure ausfällen kann.

Substanz 4, Brom-acetylaceton, wird an der Wasserstoffelektrode rasch reduziert. Wegen der leicht eintretenden Hydrolyse würde auch die Titration mit einer andern Elektrode kaum zum Ziel führen, genaue  $p_K$ -Werte zu erhalten. Mit Hilfe eines Indikators kann aber gezeigt werden, dass die Substanz in der Gegend von  $p_H = 7$  stark puffert, so dass der  $p_K$ -Wert in der Nähe von 7 liegen muss.

Methylsulfonyl-acetylaceton (Substanz 5) zeigt bei der Titration ein Puffergebiet genau an der Stelle, an welcher auch Essigsäure puffert. Wir waren aber erstaunt, bei langsamer Titration noch ein zweites Puffergebiet bei  $p_H = 10$  zu finden, bei welchem um so weniger Lauge verbraucht wird, je rascher die Neutralisation der ersten Stufe vollzogen wird. Offenbar wird die Substanz leicht in Essigsäure und Methylsulfonyl-aceton hydrolysiert. Das Puffergebiet dieser letzteren Substanz liegt ja eben bei  $p_H = 10$ . Da sich die Lage und das Aussehen des ersten Puffergebietes während der Hydrolyse nicht verändern, muss angenommen werden, dass Methylsulfonyl-acetylaceton dieselbe Acidität besitzt wie Essigsäure. Auf eine genauere Auswertung der Kurven wurde jedoch vorläufig verzichtet.

Herrn Dr. H. Fritzsche danken wir auch hier bestens für seine Mitarbeit bei der Darstellung einiger Sulfone.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

### 203. Über die Hydrazo-Verbindungen aus p-Disazo-benzol

(27. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli und Ernst Iselin.

(20. X. 44.)

Im Laufe unserer Studien über auxochromlose Poly-azoverbindungen<sup>2)</sup> war es u. a. gelungen, das o-Disazo-benzol darzustellen und durch seine Reduktion einen Hydrazo-azokörper sowie den Dis-hydrazokörper<sup>3)</sup> darzustellen. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, das schon länger bekannte p-Disazo-benzol (I) zu hydrieren bzw. anderweitig zu reduzieren, um festzustellen,

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung Helv. **27**, 1371 (1944).

<sup>2)</sup> P. Ruggli und M. Hinovker, Helv. **17**, 982 (1934); P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. **21**, 711 (1938); P. Ruggli und M. Stäuble, Helv. **24**, 1080 (1941); P. Ruggli und J. Rohner, Helv. **25**, 1533 (1942); P. Ruggli und K. Hölzle, Helv. **26**, 814 (1943); P. Ruggli und G. Bartusch, Helv. **27**, 1371 (1944).

<sup>3)</sup> P. Ruggli und J. Rohner, Helv. **25**, 1533 (1942).