

232. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

59. Mitteilung¹⁾.

Über die Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts bei Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern von der Ringgrösse

von G. Schwarzenbach, M. Zimmermann und V. Prelog.

(13. VIII. 51.)

*W. Dieckmann*²⁾ hat schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass das Keto-Enol-Gleichgewicht bei Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern stark von der Ringgrösse abhängig ist. Es wurde von ihm gefunden, dass im Gleichgewicht der Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester 4,5% Enol, der Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester 76% Enol und der Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-ester 18% Enol enthält. Ähnliche Verhältnisse findet man auch in verschiedenen Lösungsmitteln und wie in neuerer Zeit *R. Schreck*³⁾ zeigte, auch in der Gasphase.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Keto-Enol-Gleichgewichte (*G. Sch.*) und über den Einfluss der Ringgrösse auf die Eigenschaften der vielgliedrigen Verbindungen (*V. P.*) haben wir die Keto-Enol-Gleichgewichte bei einer Reihe von vielgliedrigen Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern gemessen und mit den niedrigen Ringhomologen verglichen. Die benötigten vielgliedrigen Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester sind teilweise schon früher nach der Methode von *E. Baumgarten, R. Levine & C. R. Hauser*⁴⁾ hergestellt worden. Die bisher nicht beschriebenen Verbindungen mit 11, 12 und 14 Ringgliedern wurden nach dem gleichen Verfahren hergestellt und sind im experimentellen Teil der Arbeit erwähnt.

Für die Messung der Keto-Enol-Gleichgewichte fand die klassische Titrationsmethode nach *K. H. Meyer*⁵⁾ Verwendung in der von *G. Schwarzenbach & E. Felder*⁶⁾ angegebenen potentiometrischen Modifikation. Als Lösungsmittel wurde 95-proz. Äthylalkohol verwendet.

Einige Versuche in der Strömungsapparatur zeigten, dass mit dieser, besonders bei den Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern mit hohem Enolgehalt, etwas zu kleine Werte erhalten werden. Offenbar ist diesmal die Reaktion zwischen der Enolform und dem Brom nicht

¹⁾ 58. Mitt., Helv. **34**, 401 (1951).

²⁾ B. **55**, 2470 (1922).

³⁾ Am. Soc. **71**, 1881 (1949).

⁴⁾ Am. Soc. **66**, 862 (1944).

⁵⁾ A. **380**, 212 (1911).

⁶⁾ Helv. **27**, 1044 (1944).

rasch genug, so dass sie auf der kurzen Wegstrecke zwischen der Mischkammer und der Indikatorelektrode nicht genügend Zeit findet, um vollständig abzulaufen. Wir haben deshalb wie üblich die Bromlösung direkt in die alkoholische Lösung des Esters einlaufen lassen und eine blanke Platinelektrode zur Anzeige des Endpunktes verwendet. Diese Methode funktioniert gut, wenn die Elektrode vor jeder Zugabe des Broms aus der Lösung herausgezogen wird. Erst nach Schliessung des Bürettenhahns wird sie dann für die Potentialablesung wieder eingetaucht. Belässt man nämlich die Elektrode während der Bromzugabe in der Lösung, so schnellt ihr Potential schon vor Erreichen des Endpunktes hinauf und kehrt nur langsam wieder zurück, weil das Verbindungs paar: Bromester-Enolform, kein elektroaktives Redoxsystem ist. Nach Überschreiten des Endpunktes blieb das Potential jeweils für einige Minuten bei den hohen Werten stehen, welche die Anwesenheit überschüssigen Broms anzeigen. Das beweist, dass die Nachenolisierung recht langsam ist und die Resultate der Messungen nicht wesentlich verfälscht.

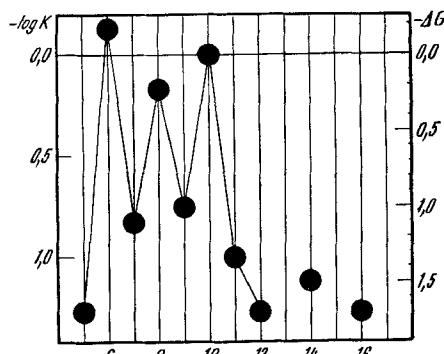


Fig. 1.

Die Ergebnisse unserer Messungen sind in der Figur graphisch, und in der Tabelle im experimentellen Teil numerisch dargestellt. Man kann daraus entnehmen, dass die Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester mit 6–11 Ringgliedern stärker enolisiert sind als die anderen, wobei sich die Verbindungen mit 6, 8 und 10 Ringgliedern durch einen besonders hohen Enol-Gehalt auszeichnen. Der grösste durch den Einfluss der Ringgrösse verursachte Unterschied in den freien Enthalpien der Reaktion (ΔG) beträgt jedoch etwas weniger als 2 kcal/Mol.

Da es sich um einen Reaktionstyp handelt, bei dem eine Doppelbindung aus einer exocyclischen Lage in den Ring wandert und der bis jetzt nicht diskutiert worden war, möchten wir mit den Versuchen zur Erklärung des beobachteten Einflusses der Ringgrösse abwarten, bis sich mehr experimentelles Material über ähnliche Reaktionen angesammelt hat.

Experimenteller Teil.

Präparatives.

Cyclo-undecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester. Aus 10 g Cyclo-undecanon liessen sich nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾ 10 g (75% der Theorie) Cyclo-undecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester herstellen, welcher im *Hickman*-Kolben im Hochvakuum bei 94° destillierte.

3,933 mg Subst. gaben 9,889 mg CO₂ und 3,434 mg H₂O
 $C_{13}H_{22}O_3$ Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,62 H 9,77%

Cyclo-dodecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester. Auf analoge Weise konnte aus 5 g Cyclo-dodecanon 5,6 g (85% der Theorie) Cyclo-dodecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester vom Sdp. 0,02 92° gewonnen werden.

3,386 mg Subst. gaben 8,653 mg CO₂ und 3,033 mg H₂O
 $C_{14}H_{24}O_3$ Ber. C 69,96 H 10,07% Gef. C 69,75 H 10,02%

Cyclo-tetradecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester. Aus 2 g Cyclo-tetradecanon wurde 1,9 g (82% der Theorie) Cyclo-tetradecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester vom Sdp. 0,03 111° erhalten, den man bei niedriger Temperatur (Trockeneis) aus Petroläther umlöste und der dann bei 41 – 42° schmolz.

3,551 mg Subst. gaben 9,289 mg CO₂ und 3,296 mg H₂O
 $C_{16}H_{28}O_3$ Ber. C 71,60 H 10,52% Gef. C 71,39 H 10,39%

Die Analysen sind in der mikrochemischen Abteilung des organ.-chem. Laboratoriums der Eidg. Technischen Hochschule von Hrn. W. Manser ausgeführt worden.

Bestimmung des Enol-Gehaltes.

In ein zylindrisches doppelwandiges Gefäss, dessen Temperatur mittels eines Thermostaten konstant gehalten wurde, tauchte einerseits eine kleine Platinblech-Elektrode, die leicht aus der Lösung gehoben werden konnte, und andererseits eine Kalomel-Elektrode. Diese war über eine pfeifenförmig abgebogene Glasfritte mit der zu untersuchenden Lösung in Verbindung. Der Stromkreis wurde über ein *Beckman*'sches Potentiometer geschlossen. Den Inhalt des Gefäßes hat man während der Titration von aussen mit einem magnetischen Rührer durchmischt.

Die Substanz, ca. 50 mg, wurde 16 – 20 Stunden vor der Messung in etwa 100 cm³ 95-proz. Äthylalkohol gelöst. Zur Titration verwendete man eine Lösung von Brom in absolutem Methanol, deren Konzentration je nach dem Enol-Gehalt des β-Keto-esters zwischen 0,1 – 0,01-m. variierte. Sie wurde mit 0,1-n. Thiosulfat-Lösung nach jeder zweiten Messung neu eingestellt.

Die Messung selbst wurde auf folgende Weise ausgeführt. Bei unterbrochenem Stromkreis hat man die Platin-Elektrode aus der Lösung gehoben, eine gemessene Menge der Brom-Lösung zugesetzt, die Elektrode wieder eingetaucht und den Stromkreis über das Potentiometer geschlossen. Nach etwa 30 Sekunden war die Spannung konstant und wurde abgelesen. Diese Operation wurde bei jeder Brom-Zugabe wiederholt, wobei zuerst ein langsamer Anstieg des Potentials beobachtet werden konnte. In der Nähe des Endpunktes der Titration wurde festgestellt, dass nach erfolgter Brom-Zugabe das Messinstrument stark ausschlägt, jedoch innert einer Minute wieder auf einen Spannungs-wert zurückkommt, der nur wenige mV vom vorhergehenden Wert verschieden war. Führte man nun eine minimale Menge von Brom zu, so schnellte die Spannung um ca. 200 mV hinauf und blieb bei diesem Wert konstant.

Die Messergebnisse sind in der Tabelle angegeben, wobei die Enol-Gehalte, die negativen Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten und die freien Enthalpien in Abhängigkeit von der Ringgrösse dargestellt sind.

¹⁾ Vgl. z. B. Helv. **28**, 1679 (1945); **29**, 1430 (1946); **31**, 92 (1948).

Tabelle.

Ringgrosse	% Enol	$-\log \frac{[\text{Enol}]}{[\text{Keton}]}$	G	
5	5	1,278	1,71	Äthylester
6	57	0,127	- 0,17	Äthylester
7	12	0,834	1,12	Äthylester
8	40	0,176	0,24	Methylester
9	15	0,753	1,01	Methylester
10	50	0,000	0,00	Methylester
11	9	1,005	1,34	Methylester
12	5	1,278	1,71	Methylester
14	7	1,123	1,50	Methylester
16	5	1,278	1,71	Methylester

Zusammenfassung.

Die Keto-Enol-Gleichgewichte bei Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-estern mit 5 bis 12 sowie 14 und 16 Ringgliedern, wurden gemessen. Es wurde festgestellt, dass besonders die Ringhomologen mit 6, 8 und 10 Ringgliedern stark enolisiert sind.

Chemisches Institut der Universität und Organ.-chem.
Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

233. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften kristallisierter Verbindungen. VI. Die Verteilung der Kristallstrukturen über die Raumgruppen und die allgemeinen Bauprinzipien kristallisierter organischer Verbindungen¹⁾

von Werner Nowacki.

(13. VIII. 51.)

In der ersten Arbeit dieser Serie (I, 1942) veröffentlichten wir eine Statistik, die zeigte, in welchem Ausmasse die verschiedenen Raumgruppen realisiert sind. Wir haben diese Statistik weitergeführt, indem wir alle uns zugänglichen Arbeiten mit röntgenographischen, neutronographischen oder morphologischen Raumgruppenbestimmungen, welche bis Ende Juni 1948 publiziert worden waren, berücksichtigt haben. Die Verbindungen wurden in sieben Kategorien unterteilt:

¹⁾ Mitt. Nr. 63 von W. N. u. Mit. (Referat, gehalten am 2. Internat. Kongress für Kristallographie in Stockholm, 27. Juni bis 5. Juli 1951). — I. Helv. **25**, 863 (1942); II. ibid. **26**, 459 (1943); III. Mitt. Natf. Ges. Bern [N. F.] **2**, 43 (1945); IV. Helv. **28**, 664 (1945); V. Schweiz. Miner. Petr. Mitt. **28**, 502 (1948) (*Niggli-Festschrift*).