

89. C. Weygand und H. Baumgärtel: Über Enolisations-Tendenz und Enolisations-Richtung, II. Mitteilung zum Konstitutionsproblem der 1.3-Diketone ¹⁾.

[Aus d. Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie d. Univers. Leipzig.]

(Eingegangen am 24. Januar 1929.)

Der eine von uns¹⁾ hat vor einiger Zeit gezeigt, daß die zu den unsymmetrisch gebauten 1.3-Diketonen vom Typus der substituierten Dibenzoyl-methane, $R.C_6H_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$, rein formal gehörigen beiden strukturisomeren Keto-Enole $R.C_6H_4.C(OH):CH.CO.C_6H_5$ und $R.C_6H_4.CO.CH:C(OH).C_6H_5$ bei der Hydrolyse ihrer *O*-Methyläther, also bei derjenigen Reaktion, aus der sie erwartungsgemäß, wenn überhaupt, am ehesten entstehen sollten, nicht gefunden werden können, wenn auch in einem Falle eine zwar kleine, aber deutliche Anomalie beobachtet wurde, die immerhin eine Deutung in dem Sinne erlaubt, daß bei der Verseifung des einen von den beiden strukturisomeren *O*-Methyläthern der beiden Anisoyl-acetophenon-Enole nicht das gewöhnliche, sondern ein (im Schmelzpunkt abweichendes), vielleicht als Gemisch zweier strukturisomerer Keto-Enole aufzufassendes Anisoyl-acetophenon-Enol gebildet wird.

Es fragt sich danach, ob überhaupt und welchen Enolisations-Produkten aus 1.3-Diketonen (und sinngemäß β -Ketonsäure-estern) künftig eine bestimmte Strukturformel zugeordnet werden kann. Für die Keto-Enole aus den substituierten Dibenzoyl-methanen ist dies zurzeit zweifellos nicht möglich, in der genannten Arbeit wurde das Konstitutionsproblem der 1.3-Diketone deshalb ausdrücklich zu dem der am Stickstoff nicht, aber 3(5).5(3)-substituierten Pyrazolderivate in Parallele gestellt.

Es war bemerkenswert, daß die schöne Methode der Konstitutions-Bestimmung an Enolen von J. Scheiber und P. Herold²⁾ gerade bei den substituierten Dibenzoyl-methanen zu keiner Klärung führte, denn nicht nur wurden aus den Lösungen von vier, allem Anschein nach in festem Zustande einheitlichen Keto-Enolen stets die Spaltprodukte der beiden struktur-theoretisch möglichen Enolformen gefunden, sondern es kam als ein komplizierender Umstand hinzu, daß die substituierten Dibenzoyl-methane sich Ozon gegenüber so verhielten, als wären sie weitgehend Dienole vom Typus $R'.C(OH):C:C(OH).R''$.

Daß den Dibenzoyl-methanen aber im festen Zustande keine Dienol-Struktur zukommt, erhellt einwandfrei daraus, daß sie sich bezüglich der bei ihnen auftretenden Polymorphie-Erscheinungen in jeder Beziehung als zur Chalkon-Familie gehörig, im besonderen aber noch als aufs engste verwandt mit den zugehörigen *O*-Äthern, den β -Alkoxy-chalkonen, und also ganz entschieden als β -Oxy-chalkone erweisen³⁾.

So außerordentlich unübersichtlich sich danach die Enolisations-Verhältnisse bei rein aromatisch substituierten 1.3-Diketonen gestalten, so bestechend einfach erscheinen sie in gewisser Hinsicht bei den einfachsten Vertretern der Gruppe, den von uns erstmalig systematisch darauf untersuchten Homologen des Acetyl-acetons. Hier ließ sich der Zusammen-

¹⁾ I. Mitteilung: A. 459, 99—122 [1927].

²⁾ A. 405, 295 [1914].

³⁾ C. Weygand, B. 60, 2428 [1927]; vergl. a. die voranstehende Mitteilung.

hang von Enolisations-Tendenz und Enolisations-Richtung, der von K. H. Meyer vermutet und von J. Scheiber und P. Herold in allen wesentlichen Punkten erwiesen worden ist, zum mindesten, was die gegen Ozon in Erscheinung tretende Konstellation der Moleküle anlangt, an einer homologen Reihe bzw. an einer größeren Anzahl von Gliedern einer solchen in vollkommener Reinheit aufzeigen. Überraschend war dabei allerdings der Sinn der Enolisations-Richtung. Da man bisher geneigt war, einen inneren Zusammenhang zwischen der Stärke der zu einem gewissen Acyl gehörigen Monocarbonsäure und der Enolisations-Tendenz des ersteren anzunehmen, so wie etwa im Benzoyl-aceton-Enol sowohl nach K. H. Meyer als auch nach Scheiber und Herold das zur stärkeren Benzoesäure gehörige Benzoyl vorzugsweise, das Acetyl aber höchstens untergeordnet enolisiert sein soll, hätte man erwarten können, daß im Decoyl-aceton vorwiegend das Acetyl, und daß es ferner schwächer enolisiert sein würde als Acetyl-aceton mit seinen beiden Acetylresten.

Die Untersuchung ergab das Gegenteil. In der Reihe: Acetyl-aceton, *n*-Propionyl-aceton, *n*-Butyryl-aceton, *n*-Heptyl-aceton, *n*-Decoyl-aceton steigt der Enol-Gehalt der Gleichgewichts-Gemische regelmäßig an, und das bei 24–27° schmelzende, krystallisierte Decoyl-aceton erwies sich als ein reines, 100-proz. Keto-Enol, das erste stabile, reine Enol der aliphatischen Reihe.

Acetyl-	<i>n</i> -Propionyl-	<i>n</i> -Butyryl-	<i>n</i> -Heptyl-	<i>n</i> -Decoyl-aceton	(Schmp. 24–27°).
76.4 %	80.2 %	83.6 %	93.9 %	100.2 %	(Enol-Gehalt).

Die Ozon-Spaltung, die hier wegen der günstigen Löslichkeits-Verhältnisse in dem außerordentlich indifferenten Chloräthyl vorgenommen werden konnte, lieferte uns Spaltprodukte, deren Natur diesem an sich unerwarteten Verhalten durchaus entsprach. Während nämlich aus Acetyl-aceton, entsprechend dem enolisierten Anteil das charakteristische Spaltprodukt Methyl-glyoxal, wie schon Scheiber und Herold festgestellt haben, leicht und in Gestalt des Osazons isoliert werden kann, bekamen wir aus den Spaltprodukten des Propionyl-acetons kein Methyl-glyoxal-Osazon, sondern nur schmierige, nicht zur Krystallisation zu bringende Fällungen, in denen wir Gemische von Methyl- und *n*-Propyl-glyoxal-Osazon erblicken müssen. Aus dem Butyryl-aceton erhielten wir, neben einem öligen Hauptprodukt, zwar nur ein unreines, aber doch bereits ein krystallisiertes (Methyl-glyoxal-)Osazon, daneben aber reichlich Buttersäure, also die Spaltprodukte des *B*-Enols (Butyryl-Enols), $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Beim Heptyl-aceton bekamen wir dann Methyl-glyoxal-Osazon in reichlicher Menge und daneben Önanthensäure, die durch ihr charakteristisches Ba-Salz vom Schmp. 238° nachgewiesen wurde. Das Decoyl-aceton, wie oben bereits erwähnt, ein 100-proz. Keto-Enol, lieferte zwar unreines Methyl-glyoxal-Osazon, daneben aber große Mengen von Decylsäure (Caprinsäure), die durch ihren Schmelzpunkt identifiziert wurde. Danach würde dem Decoyl-aceton die Formel $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zukommen.

Dieser starke Einfluß einer langen Kohlenstoffkette auf die Beständigkeit der Oxy-äthylen-Gruppierung erscheint recht bemerkenswert. Es wird zu prüfen sein, ob etwa bereits die CO-Gruppe im Methyl-nonyl-

Keton, das eine ungewöhnliche Differenz zwischen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt zeigt, sich leichter enolisieren läßt als im Aceton.

Interessanterweise ändern sich die Enolisations-Verhältnisse sofort, wenn die Kohlenstoffkette verzweigt ist. So enthält das Pivalyl-aceton, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, im Gleichgewicht nur etwa 60% Enol, also noch weniger als Acetyl-aceton. Diese sehr einfachen Resultate schienen sich aber nicht mit den Beobachtungen vereinigen zu lassen, die wir bei der Synthese der Diketone, die bekanntlich über die Kupfersalze führt, zu machen Gelegenheit hatten.

Es sei gleich bemerkt, daß von unserem Ausgangsmaterial die Aceton-Homologen Methyl-äthyl-keton und Methyl-*n*-propyl-keton aus der Destillation des Acetonöls stammten, und wenn sie auch mit der größten Sorgfalt bis zum konstanten Siedepunkt fraktioniert worden waren, doch immerhin der Verdacht nicht völlig ausgeschlossen werden konnte, daß sich in den Destillaten Spuren der Homologen befunden hätten. Dieser Verdacht scheidet aber für Methyl-hexyl-keton und für das Methyl-nonyl-keton aus. Wir fanden nun, daß die aus den rohen Kupfersalzen in Freiheit gesetzten Diketone bei der Vakuum-Destillation, andeutungsweise beim Propionyl-aceton, deutlich schon beim Butyryl-aceton, in zwei deutlich getrennte Fraktionen auseinanderfielen. Daß es sich bei dieser Erscheinung nicht um einen „Vor- und Nachlauf“ handelt, geht schon daraus hervor, daß die beiden Fraktionen aus nahezu gleichen Mengen bestanden. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt etwas derartiges nicht ein. Wir bekamen aus den einzelnen Fraktionen dann jeweils wieder Kupfersalze von verschiedenen, wenn auch nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten (beim Heptoyl-aceton 122–123° und 125–126°), und zwar aus der höher siedenden Fraktion das niedriger schmelzende Kupfersalz und umgekehrt.

Beim Decoyl-aceton traten derartige Unregelmäßigkeiten nicht auf, allerdings konnten wir den von G. Morgan und Holmes⁴⁾ angegebenen Siedepunkt nicht bestätigen, wir fanden ihn bei 150–152° und 16 mm, statt bei 180° und 11 mm. Da der von den englischen Autoren angegebene Schmelzpunkt aber mit dem von uns gefundenen übereinstimmt, so läßt sich vorläufig nichts Näheres darüber sagen.

Wir glaubten zunächst, diese Erscheinung darauf zurückführen zu sollen, daß in den rohen Diketonen Gleichgewichte der Diketoform mit den beiden möglichen strukturisomeren Enolformen vorlägen, die beim Fraktionieren sich in ternäre, konstant siedende Gemische zerlegen ließen. Ein solches Verhalten hätte nach den Beobachtungen von K. Meyer und V. Schöller⁵⁾ über die aseptische Destillation des Acetyl-acetons nichts prinzipiell Unerhörtes an sich gehabt; doch glauben wir nach den Untersuchungen des einen von uns über die substituierten Dibenzoyl-methan-Enole, daß die Frage nach der Enol-Strukturisomerie zurzeit mit äußerster Vorsicht zu behandeln ist; gegen die Enol-Strukturisomerie spricht auch, daß die beiden Siedefraktionen stets fast gleichen Enol-Gehalt zeigen.

Es drängt sich aber eine Vorstellung auf, die unsere Beobachtung unter einem anderen Gesichtspunkt erscheinen läßt. Bekanntlich hat C. Harries⁶⁾

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 764 [1924]; vergl. dazu A. Segitz, Leipziger Dissertation, 1928. ⁵⁾ B. **53**, 1410 [1920].

⁶⁾ B. **32**, 1326 [1899]; A. **330**, 189 [1904].

am Mesityloxyd Beobachtungen gemacht, die dieses einfache ungesättigte Keton als ein Gemisch von zwei, wie er sich ausdrückt, verschiedenen Molekül-Spielarten erscheinen läßt, wobei der Grund dafür in einer feineren „physikalischen“ Isomerie zu suchen wäre. Der eine von uns hat nun kürzlich mitgeteilt, daß die für viele Chalkon-Derivate typische Chalkon-Isomerie sich auch bei den β -Oxy-chalkonen, d. h. den Dibenzoyl-methan-Enolen, wiederfindet. Sinngemäß könnte sich die Mesityloxyd-Isomerie bei den aliphatischen Keto-Enolen vom Typus der Acetyl-aceton-Homologen ebenso wiederfinden, und die Siedepunkts- und Schmelzpunkts-Differenzen (der Kupfersalze) könnten durch eine — vorläufig wie oben Mesityloxyd-Isomerie zu benennende — Art der Formverschiedenheit erklärt werden. Befriedigend ist bei dieser Auffassung, daß es damit gelingt, eine weitverbreitete, strukturchemisch unerklärliche Vielheit von Erscheinungen auf einen einzigen Träger, die valenzmäßig höchst bedeutsame Gruppe — CH:CH.CO — zurückzuführen.

Die Arbeit wurde zum Teil mit vor längerer Zeit von den Elberfelder Farbenfabriken freundlichst überlassenem Material durchgeführt.

Beschreibung der Versuche⁷⁾.

Acetyl-*n*-propionyl-methan, *n*-Propionyl-aceton.

Das aus dem Kupfersalz nach I. Claisen und F. Erhardt⁸⁾ erhaltene rohe Acetyl-propionyl-methan zerfiel bei der Fraktionierung im Vakuum bei 12 mm in zwei um 43° und 45° siedende Anteile. Ausbeute 60% d. Th.

Titration nach K. H. Meyer, direkte Methode: 191.1, 141.8, 161.6, 139.2 mg verbrauchten 212.7, 160.9, 180.3, 157.3 mg Brom. — Enol-Gehalt gef.: 79.46, 81.00 (Sdp.₁₂ 43°), 79.66, 80.64 (Sdp.₁₂ 45°). Im Mittel: 80.2% Enol-Gehalt nach K. v. Auwers⁹⁾ 76%.

Ozon-Spaltung: In der von J. Scheiber und P. Herold²⁾ beschriebenen Weise (vergl. auch C. Weygand¹⁾) wurde 1 g Propionyl-aceton bei -15° mit Ozon behandelt, über Nacht mit Wasser digeriert und danach die wäßrige Schicht von dem obenauf schwimmenden Öl (unverändertes Diketon) getrennt. Der wäßrige Anteil der Spaltprodukte wurde mit essigsaurem Phenyl-hydrazin versetzt, wobei sich nur eine ölige Fällung abschied, auch bei vielfacher Wiederholung wurden niemals krystallisierte Produkte erhalten. Unter den gleichen Bedingungen gab Acetyl-aceton glatt reines Methyl-glyoxal-Osazon.

Acetyl-*n*-butyryl-methan, *n*-Butyryl-aceton⁸⁾.

Die Aufarbeitung des rohen Keto-Enols ergab beim Fraktionieren im Vakuum von 11 mm zunächst ein Siede-Intervall von etwa 12°. Schließlich wurden zwei scharf getrennte Fraktionen, Sdp.₁₁ 57—61° und Sdp.₁₂ 64—68° erhalten (59% d. Th.). Aus der niedriger siedenden Fraktion entstand ein Kupfersalz vom Schmp. 164—165°, bei 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol unverändert. Ebenso blieben die Schmelzpunkte der anderen Kupfersalze beim Umkrystallisieren konstant. Aus der höher siedenden Fraktion

⁷⁾ Ausführliche Darstellung: H. Baumgärtel, Leipziger Dissertat., 1927 und A. Segitz, Leipziger Dissertat., 1928.

⁸⁾ B. 22, 1015 [1889].

⁹⁾ A. 426, 187 [1922].

entstand ein Kupfersalz vom Schmp. 161–162°. Ausbeute an reinem Di-keton 59% der Theorie.

Titration nach K. H. Meyer: 267.4, 154.6, 166.5, 219.2 mg verbrauchten 277.6, 161.8, 175.1, 227.2 mg Brom. Enol-Gehalt gef.: 83.17, 83.89 (Sdp.₁₁ 57.61°), 84.27, 83.07 (Sdp.₁₂ 66–68°), im Mittel 83.6%.

Ozon-Spaltung: In derselben Weise wie beim Propionyl-aceton wurde die vom Öl getrennte Lösung mit Phenyl-hydrazin gefällt und dabei eine geringe Menge eines gelben Niederschlages erhalten, der bei 139° schmolz und vermutlich aus unreinem Methyl-glyoxal-Osazon bestand. Das abgetrennte Öl roch stark nach Buttersäure; es wurde mit Äther aufgenommen und mit Natriumbicarbonat ausgeschüttelt. Aus der Lösung wurde Calcium-butyrat isoliert und an der mit steigender Temperatur sinkenden Löslichkeit erkannt.

Acetyl-*n*-heptoyl-methan, *n*-Heptoyl-aceton (in der Hauptsache Enol).

Das rohe, über das Kupfersalz gewonnene Keto-Enol¹⁰) wurde wieder im Vakuum fraktioniert, die beiden Fraktionen gingen bei 108–112° (13 mm) und 114–118° (12 mm) über. Aus der niedriger siedenden entstand ein Kupfersalz vom Schmp. 125–126°, aus der höher siedenden eines vom Schmp. 122–123°. Ausbeute an reinem Keto-Enol 69% der Theorie.

Titration nach K. H. Meyer: 148.3, 147.9, 159.2, 161.0 mg verbrauchten 131.5, 130.9, 139.4, 142.0 mg Brom. Enol-Gehalt gef.: 94.41, 94.22 (Sdp.₁₃ 108–112°), 93.21, 93.89 (Sdp.₁₂ 114–118°). Im Mittel 94%.

Ozon-Spaltung: Diesmal wurde aus dem wäßrigen Anteil der Spaltprodukte mit Phenyl-hydrazin ein gut filtrierbarer, kanariengelber Niederschlag von Methyl-glyoxal-Osazon erhalten, der roh bei 144° schmolz, nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 151°. Der ölige Anteil wurde wie beim Butyryl-aceton aufgearbeitet, aus der wäßrigen Lösung ließ sich önanthsaures Barium isolieren, das durch seinen Schmp. von 238° identifiziert wurde.

Acetyl-*n*-decoyl-methan-, *n*-Decoyl-aceton-Enol.

Bei der Darstellung des Decoyl-acetons, das bereits von G. Morgan und Holmes⁴⁾ beschrieben worden ist, wurde nur eine bei 150–152° und 16 mm siedende Fraktion erhalten. Morgan und Holmes geben den Siedepunkt zu 180° bei 11 mm an. Der Schmelzpunkt liegt bei 24–27° (Morgan und Holmes: 26°). Für das Kupfersalz fanden wir den Schmp. 110° (Morgan und Holmes: 114°). Ausbeute an reinem Keto-Enol 69% der Theorie.

Titration nach K. H. Meyer: 177.3, 145.2, 102.5, 126.3 mg verbrauchten 170.4, 145.5, 96.4, 117.3 mg Brom. Enol-Gehalt gef.: 99.1, 103.4, 99.7, 98.4; im Mittel 100.2%.

Ozon-Spaltung: Genau wie beim Hexoyl-aceton. Als Spaltstücke wurden Methyl-glyoxal-Osazon, allerdings in auffallend geringer Menge und nicht sehr reiner Form, *n*-Decylsäure (Caprinsäure) dagegen in reichlicher Menge gefunden. Die Caprinsäure hatte den angegebenen Schmp. 31–32°.

¹⁰⁾ J. Kramers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 16, 120 [1897].

Acetyl-pivalyl-methan, Pivalyl-aceton¹¹⁾.

Bei der Kondensation von Pinakolin und Essigester mit Natrium entstehen neben Pivalyl-aceton höher siedende Anteile in größerer Menge. Das reine Diketon siedet bei 67—71° und 18 mm. Ausbeute 30% der Theorie.

Titration nach K. H. Meyer: 315.4, 216.9, 215.3, 238.8 mg verbrauchten 215.2, 146.8, 146.1, 162.9 mg Brom. Enol-Gehalt gef.: 60.7, 60.2, 60.4, 60.7; im Mittel 60.4%.

Ozon-Spaltung: Es konnte kein festes Osazon, dagegen aber Pivalinsäure (Trimethyl-essigsäure) vom angegebenen Schmp. 33° erhalten werden.

90. M. Krajčinović:

Über die Produkte der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Propionylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur.

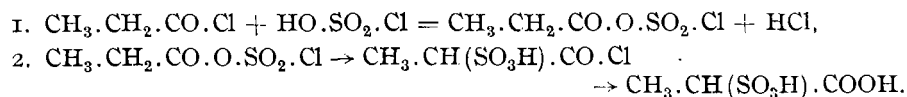
[Aus d. Laborat. für organ. Chem. d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Jugoslav.]

(Eingegangen am 14. Januar 1929.)

Anschließend an meine Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf Acetylchlorid bei verschiedenen Temperaturen¹⁾ habe ich die Isolierung und Identifizierung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf Propionylchlorid als nächstes Homologes des Acetylchlorids vorgenommen.

Ich untersuchte zunächst diejenigen Produkte, welche bei gewöhnlicher Temperatur entstehen. Dabei vollzieht sich die Reaktion allmählich und langsam (in 5—10 Tagen). Die Entwicklung von HCl konnte erst am zweiten Tage deutlich konstatiert werden.

Auf Grund der isolierten α -Sulfo-propionsäure konnte der Reaktionsverlauf analog wie bei der Bildung von Sulfo-essigsäure aus Acetylchlorid¹⁾ durch folgende Gleichungen erklärt werden:



Gleichzeitig entsteht ein durch Äther extrahierbares Kondensationsprodukt, das die 3-fache Molgröße des zunächst entstandenen Monomethylketens, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, besitzt und nicht die vierfache, wie diés bei Verwendung von Acetylchlorid der Fall ist. Die Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ wurde durch die Elementaranalyse und Molekulargewichts-Bestimmung, ferner durch die physikalischen Konstanten (Schmp. 151°, leichte Löslichkeit in Alkohol, Chloroform und Äther) bestätigt. Auf Grund seiner chemischen Reaktionen ließ sich das Produkt als α' -Äthyl- β , β' -dimethyl-pyrnon identifizieren.

Die Bildung dieses Kondensationsproduktes ist wie folgt zu erklären: Die Chlor-sulfonsäure verbindet sich vorübergehend mit 3 Mol. Propionylchlorid unter Abspaltung von 4 HCl:

¹¹⁾ F. Couturier, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 928—930 [1910]; G. Morgan, Journ. Amer. chem. Soc. **121**, 922—940 [1922].

¹⁾ M. Krajčinović, B. **59**, 2117 [1926].