

201. K. v. Auwers:
Zur Spektrochemie von α -Diketonen und Äthylendioxyden.

(Eingegangen am 3. April 1929.)

Moureu¹⁾ hat gezeigt, daß Diketone von der Art des Benzyl-methyl-glyoxals, $C_6H_5.CH_2.CO.CO.CH_3$ (I), und Benzyl-phenyl-glyoxals, $C_6H_5.CH_2.CO.CO.C_6H_5$ (II), in je 2 verschiedenen Formen bestehen, die unter dem Einfluß von Katalysatoren wechselseitig ineinander übergehen. Die niedrigschmelzenden, gelb gefärbten Isomeren sind nach Moureu die wahren Diketone, während er in den hochschmelzenden, farblosen Substanzen die Keto-Enole $C_6H_5.CH:C(OH).CO.CH_3$ (Ia) und $C_6H_5.CH:C(OH).CO.C_6H_5$ (IIa) erblickt.

Wenn auch die chemischen Beweise, die Moureu für seine Auffassung beibringt, überzeugend sind, schien es doch nicht überflüssig, sie durch einen spektrochemischen zu ergänzen und zu stützen, zumal die Verhältnisse für eine derartige Beweisführung hier sehr günstig liegen. Denn die echten Diketone durften nur mäßige Exaltationen besitzen, während für die Keto-Enole mit ihren gehäuften Konjugationen sehr hohe zu erwarten waren.

Das Benzyl-phenyl-glyoxal erwies sich allerdings als ungeeignet für genaue Bestimmungen, denn seine Enolform mußte wegen ihres Schmelzpunktes 90^0 bei 100^0 untersucht werden und wandelte sich bei dieser Temperatur in Berührung mit dem alkali-haltigen Glase des Troges und des Prismas so rasch in das isomere Diketon um, daß die zu messenden Spektrallinien mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit durch das Gesichtsfeld wanderten. Immerhin zeigten einige rohe Messungen, daß dem Körper tatsächlich hohe Exaltationen eigen sind.

Das Benzyl-methyl-glyoxal war ein passenderes Untersuchungsobjekt, da sein Enol 20^0 tiefer schmilzt und überdies weniger zur Umlagerung neigt. Man untersuchte daher die beiden Formen dieses Glyoxals und nahm zum Vergleich noch das [Benzal-aceton]-oxyd, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$ (III), als drittes Isomeres hinzu.

Diketon I: $d_4^{15.8} = 1.0919$. — $d_4^{25} = 1.089$. — $n_D = 1.52767$, $n_{He} = 1.53404$ bei 15.8^0). — $n_{He}^{20} = 1.5322$.

	M _a	M _D
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2'' \left \frac{3}{3} \right. (162.08) \dots\dots\dots$	44.49	44.80
Gef. $\dots\dots\dots$	45.69	46.14
EM $\dots\dots\dots$	+ 1.20	+ 1.34
EΣ $\dots\dots\dots$	+ 0.74	+ 0.83

Keto-Enol Ia: $d_4^{78.4} = 1.0756$. — $n_D = 1.58698$, $n_{He} = 1.59953$ bei 78.4^0).

	M _a	M _D
Ber. für $C_{10}H_{10}O_2'' \left \frac{4}{4} \right. (162.08) \dots\dots\dots$	45.51	45.85
Gef. $\dots\dots\dots$	50.64	51.52
EM $\dots\dots\dots$	+ 5.13	+ 5.67
EΣ $\dots\dots\dots$	+ 3.17	+ 3.50

¹⁾ Dufraisse und Moureu, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1607 [1927]; Moureu, Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 380, 503 [1928]; Trans. Faraday Soc. **24**, 562 [1928].

²⁾ H_β und H_γ waren in der gelben Schmelze nicht sichtbar.

Oxyd III³⁾: $n_D^{66.0} = 1.0733$. — $n_\alpha = 1.51529$, $n_{H_0} = 1.52016$, $n_\beta = 1.53196$
bei 66.0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{10}O^{\prime}O'' \left \frac{1}{3} \right. (162.08) \dots \dots \dots$	43.94	44.23	0.96
Gef. $\dots \dots \dots$	45.56	45.92	1.23
EM $\dots \dots \dots$	+ 1.62	+ 1.69	+ 0.27
EΣ $\dots \dots \dots$	+ 1.00	+ 1.04	+ 28 %

Erwartungsgemäß zeichnet sich das als Keto-Enol angesehene Isomere durch starke Exaltationen aus und erweist sich dadurch tatsächlich als ein Abkömmling des Benzal-acetophenons, dessen spektrochemischer Charakter ganz ähnlich ist⁴⁾.

Die für das flüssige Isomere I gefundenen Exaltationen lassen es als *o*-Diketon erkennen. Allerdings sind die Überschüsse im Brechungsvermögen etwas größer als bei den früher untersuchten, rein aliphatischen α -Diketonen⁵⁾. Dies mag daher kommen, daß im Molekül des fraglichen Diketons ein Benzolkern — wenn auch nicht in konjugierter Stellung — enthalten ist. Näher liegt jedoch die Vermutung, daß dem Präparat eine gewisse Menge der Keto-Enol-Form beigemischt war⁶⁾.

Auch die spezifischen Exaltationen des Oxyds III sind höher als sie beispielsweise bei den ähnlich gebauten Verbindungen $C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{C}}(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2R$ gefunden worden sind⁷⁾, denn der Wert für $E\Sigma_D^{20}$ ist +0.85 gegen +0.45. Nach Analogien ist die Annahme möglich, daß durch die Konjugation einer Gruppe CO.R mit dem Dreiring des Äthylenoxyds eine stärkere optische Wirkung ausgeübt wird, als wenn der Ring mit einem Radikal CO.OR verbunden ist, doch läßt sich hierüber vorläufig nichts Sicheres aussagen.

Praktisch ergibt sich aus den mitgeteilten Beobachtungen, daß sich Keto-Enol und Diketon spektrochemisch mit aller Schärfe erkennen lassen, daß aber eine Unterscheidung von Diketon und Oxyd auf diesem Weg nicht möglich erscheint.

Die Molekularrefraktion der Diketon-Form des Benzyl-phenylglyoxals ist von Dufraisse und Moureu⁸⁾ bestimmt worden. Daß sich in diesem Fall ein höherer Wert (+1.08) für $E\Sigma_D^{20}$ ergibt als beim Benzylmethyl-glyoxal, ist eine Folge der Konjugation zwischen Benzolkern und Carboxylgruppe.

Bei einfacher gebauten Verbindungen sollte sich die Frage, ob eine gegebene Substanz ein Oxyd oder ein Keton ist, spektrochemisch lösen lassen, da die Refraktions-Äquivalente von O' und O^c hinreichend verschieden voneinander sind. Nun haben vor kurzem Arndt und Eistert⁹⁾ auf chemischem

3) Dargestellt nach Weitz und Scheffer, B. **54**, 2336 [1921].

4) Auwers, B. **45**, 2766 [1912].

5) Auwers, B. **51**, 1116 [1918].

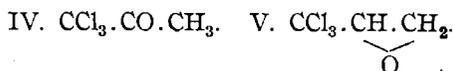
6) Dafür spricht auch, daß der Brechungsindex des Präparates erheblich höher war als Moureu (Trans. Faraday Soc. **24**, 564 [1928]) bei dem seinigen ($n_D^{16.3} = 1.5192$) fand. Dagegen stimmen die Beobachtungen über den Brechungsindex der Keto-Enol-Form überein, denn aus den beiderseitigen Angaben berechnet sich für $n_D^{16.3}$ bzw. $n_{H_0}^{16.3}$ der Wert 1.627.

7) Auwers, A. **415**, 102 [1918].

8) Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1618 [1927].

9) B. **61**, 1118 [1928].

Wege bewiesen, daß das Schlotterbecksche „Trichlor-aceton“ in Wirklichkeit nicht der Formel IV entspricht, sondern das Oxyd V ist.



Die optische Untersuchung des Körpers führte zu folgendem Ergebnis:

$d_4^{19.0} = 1.4962$. — $d_4^{20} = 1.495$. — $n_\alpha = 1.47310$, $n_{\text{He}} = 1.47729$, $n_\beta = 1.48235$, $n_\gamma = 1.48786$ bei 19.0° . — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4768$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}''\text{Cl}_3$ (Keton) (161.41)	30.51	30.67	0.52	0.84
Ber. für $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}'\text{Cl}_3$ (Oxyd) (161.41)	29.96	30.10	0.48	0.78
Gef.	30.27	30.47	0.50	0.80
EM für Keton	-0.24	-0.20	-0.02	-0.04
EΣ für Keton	-0.15	-0.12	-4 %	-5 %
EM für Oxyd.	+0.31	+0.37	+0.02	+0.02
EΣ für Oxyd.	+0.19	+0.23	+4 %	+3 %

Die gefundenen Zahlen liegen zwischen den für die beiden Formen berechneten. Die Entscheidung hängt davon ab, ob Anhäufung von Chloratomen an einem Kohlenstoffatom die optischen Konstanten erhöht oder erniedrigt. Aus der Literatur läßt sich darüber nichts Sicheres entnehmen; es wurde daher das Chloral, bei dem eine Oxydform ausgeschlossen ist, zum Vergleich untersucht.

$d_4^{21.4} = 1.5059$. — $d_4^{20} = 1.508$. — $n_\alpha = 1.44988$, $n_{\text{He}} = 1.45412$, $n_\beta = 1.45964$, $n_\gamma = 1.46544$ bei 21.4° . — $n_{\text{He}}^{20} = 1.4548$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_2\text{HO}''\text{Cl}_3$ (147.39) ...	25.91	26.05	0.45	0.72
Gef.	26.30	26.51	0.49	0.78
EM	+0.39	+0.46	+0.04	+0.06
EΣ	+0.26	+0.31	+9 %	+8 %

Ähnliche Werte berechnen sich aus älteren Beobachtungen von Brühl¹⁰⁾.

Der Vergleich der verschiedenen Zahlenreihen läßt keinen Zweifel darüber, daß die Schlotterbecksche Verbindung ein Oxyd ist, bestätigt also den chemischen Befund. Offen bleibt nur die Frage, ob etwa diese flüssige Substanz ein Gleichgewichts-Gemisch von viel Oxyd und wenig Keton ist; hierüber kann die Spektrochemie keine Auskunft geben.

Hrn. Dr. F. Bergmann danke ich bestens für die Ausführung der Bestimmungen.

Marburg, Chemisches Institut.

¹⁰⁾ A. 203, 12 [1880].