

## Chloräthyl und Kohlenoxyd.

100 g Chloräthyl werden mit 150 g Aluminiumchlorid und 120 Atm. CO<sub>12</sub> Std. bei 40–50° gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält ca. 50 g reine Propionsäure vom Sdp. 139–142° und 23 g eines chlor-haltigen Öles.

Hrn. Prof. Dr. K. H. Meyer bin ich für das fördernde Interesse an der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

**448. K. v. Auwers und H. Wunderling: Über Ketimid-Enamin-Tautomerie (II. Mitteil.).**

(Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

## I. Einfluß des Lösungsmittels.

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> war gezeigt worden, daß in den bisher untersuchten Körpergruppen das Gleichgewicht zwischen Ketimid und Enamin ganz oder fast ganz zugunsten der zweiten Form eingestellt ist. Dies galt für die homogenen Substanzen sowohl bei niedriger wie bei höherer Temperatur. Bekanntlich können bei Keto-Enolen Lösungsmittel einen bedeutenden Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts ausüben, so daß man sie ihrer Wirkung nach in ketisierende und enolisierende Mittel einteilen kann. Es ist daher denkbar, daß auch bei den stickstoff-haltigen Analogon der Keto-Enole unter Umständen bestimmte Lösungsmittel die vorerst ganz in den Hintergrund tretenden Ketimid-Formen begünstigen könnten.

Der Enol-Gehalt eines Gemisches läßt sich sowohl titrimetrisch wie spektrometrisch bestimmen, und beide Methoden führen bei richtiger Anwendung in den meisten Fällen zu genügend übereinstimmenden Ergebnissen<sup>2)</sup>. Dieser Satz gilt jedoch, was die Spektrochemie betrifft, zunächst nur für die Untersuchung homogener flüssiger oder geschmolzener Verbindungen. Ob die Spektrochemie auch für Lösungen brauchbar sein würde, mußte von vornherein stark bezweifelt werden, da bei den verschiedensten Substanzen beobachtet worden ist, daß sich ihre spektrochemischen Konstanten in diesem oder jenem Mittel in einer vorläufig unerklärbaren Weise ändern.

Trotzdem erschien es nicht überflüssig, genauer zu prüfen, ob sich etwa doch der ketisierende oder enolisierende Einfluß der Lösungsmittel auch spektrochemisch mit einiger Sicherheit zahlenmäßig bestimmen läßt, und ob dann verwandte Erscheinungen bei den tautomeren stickstoff-haltigen Körpern festzustellen sind. Zu diesem Zweck wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Substanzen teils in homogenem Zustand, teils in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Von den ersten 6 — konstitutiv unveränderlichen — Verbindungen sind die ersten beiden gesättigt; die dritte enthält 2 isolierte Doppelbindungen; Nr. 4 und 5 sind durch ein konjugiertes System ausgezeichnet; in Nr. 6 ist dessen Wirkung noch durch ein Äthoxyl verstärkt. Bei den letzten 3 Körpern ist Keto-Enol- oder Ketimid-Enamin-Tautomerie möglich.

<sup>1)</sup> Auwers u. Susemihl, B. **63**, 1072 [1930].

<sup>2)</sup> Auwers u. H. Jacobsen, A. **426**, 161 [1922].

Tabelle I.

Nr.	Substanz	Zustand	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma\gamma - \Sigma_a)$
1	n-Buttersäure-propylester ..	homogen	-0.02	-0.02	- 2 %	-3 %
		in Methylalkohol	+0.01	+0.08	- 5 %	-7 %
		„ $\alpha$ -Methyl-naphthalin	+0.45	+0.46	+ 25 %	— <sup>3)</sup>
2	Diäthyl-acetessigsäure-äthylester	homogen	-0.13	-0.13	+ 1 %	$\pm 0$ %
		in Äthylalkohol	-0.12	-0.08	-6 %	— <sup>3)</sup>
		„ Hexan	-0.15	-0.15	-3 %	-4 %
3	Diallyl-malonsäure-diäthylester	homogen	-0.01	-0.02	- 3 %	-3 %
		in Äthylalkohol	+0.10	+0.12	- 1 %	+ 5 %
		„ Hexan	+0.06	+0.07	+ 1 %	-1 %
		„ $\alpha$ -Methyl-naphthalin	+0.26	+0.29	+ 11 %	—
4	Crotonsäure-methylester ...	homogen	+0.80	+0.82	+ 20 %	+ 21 %
		in Methylalkohol	+0.97	+1.01	+ 29 %	+ 28 %
		„ $\alpha$ -Methyl-naphthalin	+0.95	+0.96	+ 32 %	— <sup>3)</sup>
5	Crotonsäure-äthylester .....	homogen	+0.54	+0.57	+ 20 %	+ 21 % <sup>4)</sup>
		in Äthylalkohol	+0.66	+0.71	+ 26 %	+ 26 %
		„ Hexan	+0.52	+0.54	+ 22 %	+ 20 %
		„ $\alpha$ -Methyl-naphthalin	+0.91	+0.93	+ 33 %	— <sup>3)</sup>
6	$\beta$ -Äthoxy-crotonsäure-äthylester	homogen	+0.98	+1.04	+ 41 %	+ 45 %
		in Methylalkohol	+1.23	+1.28	+ 45 %	—
		„ Äthylalkohol	+1.10	+1.16	+ 50 %	+ 59 % <sup>3)</sup>
		„ Hexan	+0.97	+1.02	+ 43 %	+ 40 %
		„ $\alpha$ -Methyl-naphthalin	+0.97	+1.02	+ 48 %	+ 57 % <sup>3)</sup>
7	Acetessigsäure-äthylester ...	homogen	+0.35	+0.35	+ 8 %	+ 8 %
		in Methylalkohol	+0.38	+0.47	+ 9 %	— <sup>3)</sup>
		„ Äthylalkohol	+0.35	+0.37	+ 20 %	— <sup>3)</sup>
		„ Hexan	+1.28	+1.35	+ 48 %	+ 58 %
		„ $\alpha$ -Methyl-naphthalin	+0.73	+0.76	+ 30 %	— <sup>3)</sup>
8	$\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester	homogen	+1.92	+2.05	+ 103 %	+ 120 % <sup>5)</sup>
		in Äthylalkohol	+2.38	+2.52	+ 122 %	+ 145 %
		„ Aceton	+2.39	+2.84	+ 131 %	+ 148 %
		„ Essigester	+2.14	+2.32	+ 107 %	+ 131 %
		„ $\alpha$ -Methyl-naphthalin	+2.01	+2.16	+ 106 %	—
9	$\beta$ -Piperido-crotonsäure-äthylester	homogen	+1.70	+1.85	+ 109 %	+ 128 % <sup>5)</sup>
		in Methylalkohol	+2.79	+3.10	+ 155 %	+ 188 %
		„ Äthylalkohol	+2.32	+2.60	+ 149 %	—
		„ Hexan	+1.91	+2.10	+ 116 %	+ 136 %
		„ $\alpha$ -Methyl-naphthalin	+2.13	+2.29	+ 111 %	—

<sup>3)</sup> Mittelwerte.<sup>4)</sup> B. 45, 2785 [1912].<sup>5)</sup> B. 63, 1076 [1930].

Eine Durchsicht des ersten Teils der Tabelle (Nr. 1—6) ergibt als hervorstechendstes Ergebnis, daß in Methyl-naphthalin die Konstanten fast ausnahmslos höher gefunden worden sind als bei den homogenen Substanzen. Namentlich in der Dispersion macht sich dies stark bemerkbar. Dieses Mittel, das sich für die spektrochemische Untersuchung aromatischer Verbindungen neben Chinolin als besonders geeignet erwiesen hat, ist somit im Bereich der ganz anders gebauten aliphatischen Körper weniger empfehlenswert, jedoch keineswegs unbrauchbar. Denn da es sich um ziemlich gleichförmige Erhöhungen handelt, kann man nötigenfalls ihren Betrag als Korrektur in Rechnung setzen, wenn man durch Schmelzpunkt und Löslichkeits-Verhältnisse zur Anwendung von Methyl-naphthalin bei einem aliphatischen Körper gezwungen wird.

Die anderen Mittel üben auf die Konstanten der gesättigten Verbindungen keinen merklichen Einfluß aus. Hexan tut dies auch bei den ungesättigten Substanzen nicht, während die beiden Alkohole hier eine ähnliche, die Exaltationen etwas steigernde Wirkung hervorrufen wie Methyl-naphthalin.

Sehr interessant ist nun das Verhalten, das die zur tautomeren Umlagerung fähigen Körper in den verschiedenen Mitteln zeigen.

Beim Acetessigester bleiben die spez. Exaltationen des Brechungsvermögens in beiden Alkoholen fast unverändert, während sie im Hexan außerordentlich und im Methyl-naphthalin immerhin kräftig gesteigert sind. Hexan wird also auch bei der spektrochemischen Untersuchung als stark enolisierendes Mittel erkannt, und Methyl-naphthalin stellt sich als Kohlenwasserstoff, allerdings weniger stark wirkend, ihm zur Seite. Von einer quantitativen Auswertung der Zahlen kann natürlich nach den vorausgehenden Darlegungen nicht die Rede sein; in dieser Hinsicht kann auf dem Gebiet der Lösungen die Spektrochemie mit der titrimetrischen Methode nicht in Wettbewerb treten.

Ganz anders ist das Bild beim Amino- und Piperido-crotonsäure-ester. Die Alkohole und Aceton vergrößern die schon an sich hohen spez. Exaltationen der Refraktion und Dispersion sehr erheblich, während die anderen Mittel nur einen schwachen Einfluß ausüben. Von einer enolisierenden Wirkung des Hexans ist hier nichts zu spüren. Dies bestätigt den aus den früheren Beobachtungen gezogenen Schluß, daß diese Körper und ihre Verwandten einheitliche oder nahezu einheitliche Enamine sind. Der exaltierende Einfluß der Alkohole beruht also nicht auf einer Veränderung im Molekül der gelösten Substanzen, sondern auf einer Wechselwirkung zwischen diesen und den Lösungsmitteln. Wahrscheinlich spielt die Doppelbindung der Enamine hierbei eine Rolle, denn auch bei Azokörpern ist seinerzeit der gleiche optische Einfluß von Alkoholen und Estern festgestellt worden<sup>6)</sup>. Beim Acetessigester kann er nicht zum Ausdruck kommen, weil infolge der ketisierenden Wirkung dieser Mittel nur ein geringer Prozentsatz ungesättigter Moleküle in den Lösungen vorhanden ist.

#### Beobachtungsmaterial.

Um Raum zu sparen, teilen wir in der folgenden Tabelle nicht, wie sonst, jedesmal die bei den betreffenden Temperaturen gefundenen Konstanten

<sup>6)</sup> Auwers u. Heimke, B. 61, 1032 [1928].

der Lösungsmittel mit, sondern geben hier für Hexan,  $\alpha$ -Methyl-naphthalin, Essigester und Aceton eine Anzahl von Werten wieder, aus denen sich die Konstanten für naheliegende Temperaturen mit hinreichender Genauigkeit berechnen lassen. Für Methyl- und Äthylalkohol ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, da der Wasser-Gehalt und damit Dichte und Brechungsindices dieser Stoffe in den einzelnen Fällen zu stark schwankten. Für die Beobachtungsreihen in solchen Lösungen sind daher die jeweiligen Konstanten der Mittel in den Fußnoten angegeben.

Tabelle II.

Lösungsmittel	$t^{\circ}$	$d_4^t$	$n_{\alpha}^t$	$n_{\text{He}}^t$	$n_{\beta}^t$	$n_{\gamma}^t$
Hexan .....	10.1	0.6949	1.38871	1.39070	1.39548	1.39957
	14.2	0.6925	1.38668	1.38868	1.39344	1.39741
	19.0	0.6887	1.38405	1.38618	1.39091	1.39485
$\alpha$ -Methyl-naphthalin ....	17.0	1.0212	1.61052	1.61898	1.64060	—
	19.8	1.0192	1.60919	1.61757	1.63931	—
Essigester .....	18.0	0.9012	1.37187	1.37368	1.37831	1.38205
Aceton .....	19.3	0.7920	1.35768	1.39570	1.36434	1.36835

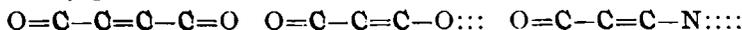
Die Dichten sind, wie stets, auf den luftleeren Raum bezogen. Das benutzte Hexan hatte höhere Dichte und Brechungsindices als den meisten Literatur-Angaben entspricht.

## II. Weitere Beobachtungen über Enamin-Ketone und Enamin-Säureester.

Vor kurzem hat Benary<sup>7)</sup> eine Reihe einfacher Enamin-Ketone beschrieben, die er durch Einwirkung primärer und sekundärer Basen auf aliphatische Oxymethylenketone erhielt. Diese Substanzen boten ein geeignetes Material, um die aus Beobachtungen an ähnlichen Verbindungen gezogenen Schlüsse auf ihre Allgemeingültigkeit zu prüfen. Wir danken daher Hrn. Benary verbindlichst dafür, daß er uns einige dieser Körper freundlichst zur Verfügung stellte. Es sind dies die unter Nr. 1–4 der Tabelle auf S. 2752/3 aufgeführten Substanzen.

Die spez. Exaltationen der 4 Verbindungen sind ebenso hoch wie die der früher untersuchten Enamin-Ketone. Man kann darnach als „Normalwerte“ der spez. Exaltationen dieser Körpergruppe  $E_{\Sigma}^{\text{O}} = +3.3$  und  $E(\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\gamma}) = +185\%$  setzen.

Es wurde seinerzeit darauf hingewiesen<sup>8)</sup>, daß störende Substituenten in den Konjugationen:



nicht den üblichen deprimierenden Einfluß ausüben. Daß dies nicht nur für die damals herangezogenen Enamin-Säureester gilt, sondern in gleicher Weise auch für Enamin-Ketone, zeigt ein Vergleich der beiden ersten Verbindungen der Tabelle einerseits mit Nr. 3 und andererseits mit den entsprechenden Derivaten des Acetyl-acetons, die unter Nr. 4–6 in Tabelle IV der früheren Arbeit aufgeführt sind. Man hat es also hier mit einer vermutlich ganz allgemeinen Erscheinung zu tun.

<sup>7)</sup> B. 63, 1573 [1930].

<sup>8)</sup> B. 63, 1077 [1930].

Ta-

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t°	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup>	n <sub>He</sub> <sup>t</sup>	
1	<i>n</i> -Buttersäure-propyl-ester in Methylalkohol <sup>9)</sup> . „ $\alpha$ -Methyl- naphthalin . „ „ „ „	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O' O''	130.11	100	19.1	0.8735	1.39851	1.40050	
				16.013	19.2	0.8063	1.33845	1.34011	
				14.533	13.6	1.0024	1.57835	1.58569	
				14.310	12.7	1.0038	1.57916	1.58651	
				15.616	17.3	0.9978	1.57380	1.58110	
2	Diäthyl-acetessigsäure- äthylester in Äthylalkohol <sup>10)</sup> . „ „ <sup>11)</sup> . „ Hexan .....	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O' O <sub>2</sub> ''	186.14	100	17.6	0.9717	1.43073	1.43303	
				17.376	11.6	0.8224	1.37304	1.37502	
				15.673	14.2	0.8180	1.37116	1.37306	
				16.730	11.3	0.7277	1.39314	1.39517	
3	Diallyl-malonsäure- diäthylester in Äthylalkohol <sup>12)</sup> . „ Hexan .....	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> ' O <sub>2</sub> '' <sup>12)</sup>	240.16	100	17.9	0.9943	1.44454	1.44730	
				16.953	10.5	0.8281	1.37552	1.37756	
				17.090	10.5	0.7315	1.39550	1.39761	
				18.272	19.5	1.0173	1.57876	1.58612	
4	Crotonsäure-methyl- ester in Methylalkohol <sup>13)</sup> . „ $\alpha$ -Methyl- naphthalin . „ „	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O' O'' <sup>13)</sup>	100.06	100	19.0	0.9294	1.41773	1.42088	
				18.565	19.9	0.8171	1.34308	1.34503	
				13.376	17.5	1.0118	1.58442	1.59192	
				16.237	14.1	1.0127	1.58000	1.58751	
5	Crotonsäure-äthyl- ester in Äthylalkohol <sup>14)</sup> . „ Hexan .....	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O' O'' <sup>14)</sup>	114.08	100	16.438	13.2	0.8144	1.37153	1.37353
				17.388	11.8	0.7229	1.39176	1.39390	
				16.297	16.9	1.0059	1.57811	1.58554	
				17.580	16.6	1.0052	1.57599	1.58327	
5	$\beta$ -Äthoxy-crotonsäure- äthylester in Methylalkohol <sup>15)</sup> . „ Äthylalkohol <sup>16)</sup> . „ „ <sup>17)</sup> . „ Hexan .....	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> ' O'' <sup>15)</sup>	158.11	100	56.5	0.9500	1.43356	1.43708	
				17.472	11.4	0.8286	1.34919	1.35110	
				17.852	11.1	0.8255	1.37667	1.37888	
				16.397	9.7	0.8251	1.37619	1.37831	
				17.929	10.2	0.7335	1.39689	1.39908	
				16.398	16.9	1.0164	1.58341	1.59100	
16.624	17.4	1.0168	1.58295	1.59056					

<sup>9)</sup> Methylalkohol bei 19.2°: d<sub>4</sub> = 0.7946; n<sub>D</sub> = 1.32822, n<sub>He</sub> = 1.32987, n<sub>B</sub> = 1.33363, n<sub>γ</sub> = 1.33663.

belle III.

$n_D^t$	$n_D^t$	$M_\alpha$		$M_D$		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$EM_\alpha$	$EM_D$	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$	$\frac{L}{Z}$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
I.40535	I.40946	36.01	35.99	36.18	36.15	0.56	0.55	0.90	0.87	-0.02	-0.03	-0.01	-0.03	1
I.34407	I.34719		36.02		36.29		0.53		0.84	+0.01	+0.11	-0.03	-0.06	
I.60463	—		36.68		36.86		0.70		—	+0.67	+0.68	+0.14	—	
I.60551	—		36.54		36.73		0.70		—	+0.53	+0.55	+0.14	—	
I.59965	—		36.53		36.76		0.71		—	+0.54	+0.59	+0.14	—	
I.43861	I.44331	49.81	49.56	50.04	49.79	0.78	0.79	1.26	1.26	-0.25	-0.25	+0.01	$\pm 0.00$	2
I.37939	—		49.61		49.90		0.70		—	-0.20	-0.14	-0.07	—	
I.37751	—		49.57		49.87		0.76		—	-0.24	-0.17	-0.03	—	
I.39994	I.40399		49.53		49.76		0.77		1.21	-0.28	-0.28	-0.02	-0.05	
I.45386	I.45939	64.25	64.23	64.61	64.57	1.19	1.16	1.91	1.85	-0.02	-0.04	-0.03	-0.06	3
I.38211	I.38607		64.48		64.89		1.18		2.00	+0.23	+0.28	-0.01	+0.09	
I.40253	I.40678		64.39		64.77		1.20		1.89	+0.14	+0.16	+0.01	-0.02	
I.60487	—		64.87		65.30		1.32		—	+0.62	+0.69	+0.13	—	
I.42849	I.43507	26.32	27.12	26.48	27.30	0.51	0.61	0.81	0.98	+0.80	+0.82	+0.10	+0.17	4
I.34945	I.35305		27.29		27.49		0.66		1.04	+0.97	+1.01	+0.15	+0.23	
I.61166	—		27.37		27.50		0.67		—	+1.05	+1.02	+0.16	—	
I.60678	—		27.18		27.37		0.68		—	+0.86	+0.89	+0.17	—	
I.37833	I.38241	30.92	31.67	31.09	31.90	0.58	0.73	0.93	1.17	+0.75	+0.81	+0.15	+0.24	5
I.39908	I.40343		31.51		31.71		0.71		1.12	+0.59	+0.62	+0.13	+0.19	
I.60466	—		31.98		32.18		0.76		—	+1.06	+1.09	+0.18	—	
I.60223	—		31.93		32.12		0.78		—	+1.01	+1.03	+0.20	—	
I.44555	I.45318	41.75	43.30	41.97	43.61	0.74	1.04	1.17	1.70	+1.55	+1.64	+0.30	+0.53	6
I.35570	—		43.69		43.99		1.07		—	+1.94	+2.02	+0.33	—	
I.38386	I.38827		43.46		43.78		1.14		1.90	+1.71	+1.81	+0.40	+0.73	
I.38329	I.38756		43.50		43.81		1.07		1.81	+1.75	+1.84	+0.33	+0.64	
I.40445	I.40892		43.27		43.58		1.08		1.65	+1.52	+1.61	+0.34	+0.48	
I.61040	I.62858		43.45		43.77		1.11		1.85	+1.70	+1.80	+0.37	+0.68	
I.60986	I.62805		43.09		43.40		1.07		1.81	+1.34	+1.43	+0.33	+0.64	

<sup>10)</sup> Äthylalkohol bei 11.6°:  $d_4 = 0.7959$ ;  $n_D = 1.36285$ ,  $n_{He} = 1.36469$ ,  $n_B = 1.36905$ ,  $n_\gamma = 1.37266$ .

Fortsetzung der

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t°	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>a</sub> <sup>t</sup>	n <sub>He</sub> <sup>t</sup>
7	Acetessigsäure-äthyl-ester	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O' O <sub>2</sub> ''	130.08	100	16.1	1.0306	1.41892	1.42137
	in Methylalkohol <sup>18)</sup>			15.521	12.0	0.8314	1.34219	1.34408
	„ „ <sup>19)</sup> .			9.833	19.0	0.8149	1.33526	1.33726
	„ „ <sup>20)</sup> .			15.319	12.9	0.8293	1.34202	1.34376
	„ Äthylalkohol <sup>21)</sup> .			14.500	13.9	0.8219	1.36880	1.37074
	„ „ <sup>22)</sup> .			15.306	13.8	0.8237	1.36955	1.37139
	„ Hexan . . . . .			9.184	18.3	0.7148	1.38941	1.39159
	„ α-Methyl-naphthalin .			22.948	17.1	1.0247	1.56661	1.57357
„ „	16.698	18.5	1.0216	1.57793	1.58529			
8	β-Amino-crotonsäure-äthylester in Äthylalkohol <sup>23)</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O' O' N <sup>III</sup> '	129.10	17.468	18.4	0.8272	1.38133	1.38377
	in Aceton . . . . .			12.438	19.3	0.8163	1.37230	1.37524
	„ Essigester . . . . .			18.598	18.0	0.9239	1.39354	1.39616
	„ α-Methyl-naphthalin .			18.068	18.1	1.0194	1.58825	1.59620
9	β-Piperido-croton-säure-äthylester	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O' O' N <sup>III</sup> '	197.16	100	18.2	1.0320	1.52954	1.53604
	„			100	15.5	1.0351	1.53129	1.53786
	in Methylalkohol <sup>24)</sup>			19.756	20.0	0.8336	1.36199	1.36500
	„ Äthylalkohol <sup>25)</sup> .			16.899	11.8	0.8314	1.38705	1.38972
	„ Hexan . . . . .			17.982	10.3	0.7395	1.40815	1.41066
	„ „ . . . . .			16.826	19.4	0.7359	1.40538	1.40822
	„ „ . . . . .			17.386	12.2	0.7366	1.40576	1.40828
	„ α-Methyl-naphthalin .			16.856	15.2	1.0257	1.59891	1.60707

Die Körper 5 und 6 der Tabelle I sind von Wittig und Blumenthal<sup>26)</sup> beschrieben worden, jedoch ließen die Autoren die Frage offen, ob die Substanzen Enamine oder Ketimide seien. Die für den Methyläther gefundenen E<sub>N</sub>-Werte beweisen ohne weiteres, daß nur die erste Konstitutions-Möglich-

<sup>11)</sup> Äthylalkohol bei 14.2°: d<sub>4</sub> = 0.7940; n<sub>a</sub> = 1.36197, n<sub>He</sub> = 1.36374, n<sub>β</sub> = 1.36814.

<sup>12)</sup> Äthylalkohol bei 10.5°: d<sub>4</sub> = 0.8001; „ = 1.36382, „ = 1.36565, „ = 1.36996, n<sub>γ</sub> = 1.37352.

<sup>13)</sup> Methylalkohol bei 19.9°: d<sub>4</sub> = 0.7941; „ = 1.32791, „ = 1.32956, „ = 1.33332, „ = 1.33632.

<sup>14)</sup> Äthylalkohol bei 13.2°: d<sub>4</sub> = 0.7958; „ = 1.36239, „ = 1.36416, „ = 1.36845, „ = 1.37209.

<sup>15)</sup> Methylalkohol bei 11.4°: d<sub>4</sub> = 0.8006; „ = 1.33098, „ = 1.33260, „ = 1.33647, „ = 1.33953.

<sup>16)</sup> Äthylalkohol bei 11.1°: d<sub>4</sub> = 0.7969; „ = 1.36322, „ = 1.36506, „ = 1.36932, „ = 1.37291.

<sup>17)</sup> Äthylalkohol bei 9.7°: d<sub>4</sub> = 0.7988; „ = 1.36371, „ = 1.36555, „ = 1.36989, „ = 1.37330.

Tabelle III.

$n_D^t$	$n_D^t$	$M_x$		$M_D$		$M_3 - M_x$		$M_\gamma - M_x$		$EM_x$	$EM_D$	$E(M_3 - M_x)$	$E(M_\gamma - M_x)$	$\frac{L}{Z}$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.42708	1.43186	31.42	31.87	31.57	32.03	0.50	0.54	0.80	0.86	+0.45	+0.46	+0.04	+0.06	7
1.34806	—	—	31.90	—	32.16	—	0.56	—	—	+0.48	+0.59	+0.06	—	
1.34081	—	—	31.85	—	32.23	—	0.53	—	—	+0.43	+0.66	+0.03	—	
1.34783	—	—	31.99	—	32.16	—	0.54	—	—	+0.57	+0.59	+0.04	—	
1.37527	—	—	31.71	—	31.90	—	0.64	—	—	+0.29	+0.33	+0.14	—	
1.37598	—	—	32.05	—	32.21	—	0.56	—	—	+0.63	+0.64	+0.06	—	
1.39637	1.40053	—	33.08	—	33.33	—	0.74	1.26	1.66	+1.66	+1.76	+0.24	+0.46	
1.59153	—	—	32.26	—	32.44	—	0.65	—	—	+0.84	+0.87	+0.15	—	
1.60422	—	—	32.48	—	32.68	—	0.65	—	—	+1.06	+1.11	+0.15	—	
1.38980	1.39504	34.32	37.39	34.52	37.77	0.67	1.49	1.04	2.55	+3.07	+3.25	+0.82	+1.51	8
1.38061	1.38577	—	37.40	—	38.18	—	1.55	—	2.58	+3.08	+3.60	+0.88	+1.54	
1.40246	1.40812	—	37.08	—	37.52	—	1.39	—	2.40	+2.76	+3.00	+0.72	+1.36	
1.61671	—	—	36.91	—	37.31	—	1.38	—	—	+2.59	+2.79	+0.71	—	
1.55325	1.57034	55.62	58.97	55.92	59.57	1.05	2.19	1.65	3.74	+3.35	+3.65	+1.14	+2.09	9
1.55501	—	—	58.96	—	59.57	—	2.18	—	—	+3.34	+3.65	+1.13	—	
1.37078	1.37653	—	61.00	—	62.03	—	2.68	—	4.75	+5.38	+6.11	+1.63	+3.10	
1.39595	—	—	60.19	—	61.04	—	2.61	—	—	+4.57	+5.12	+1.56	—	
1.41695	1.42241	—	59.70	—	60.27	—	2.25	—	3.75	+4.08	+4.35	+1.20	+2.10	
1.41423	1.41981	—	59.40	—	60.19	—	2.35	—	4.01	+3.78	+4.27	+1.30	+2.36	
1.41450	—	—	59.05	—	59.68	—	2.19	—	—	+3.43	+3.76	+1.14	—	
1.62795	—	—	59.82	—	60.43	—	2.21	—	—	+4.20	+4.51	+1.16	—	

keit in Frage kommt. Bemerkenswert sind die ganz abnorm hohen Werte, die sich für das spez. Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des 4-Methyl-6-[ $\alpha$ -amino- $\beta$ -acetyl-vinyl]-phenols aus den Beobachtungen in Methylalkohol und Buttersäure-propylester ergeben, ein besonders eindringliches

<sup>18)</sup> Methylalkohol bei 12.0°:  $d_4 = 0.8009$ ;  $n_D = 1.33056$ ,  $n_{He} = 1.33219$ ,  $n_3 = 1.33607$ ,  $n_D = 1.33921$ .

<sup>19)</sup> Methylalkohol bei 19.2°:  $d_4 = 0.7958$ ;  $n_D = 1.32807$ ,  $n_D = 1.32979$ ,  $n_D = 1.33347$ .

<sup>20)</sup> Methylalkohol bei 12.9°:  $d_4 = 0.7991$ ;  $n_D = 1.33041$ ,  $n_D = 1.33207$ ,  $n_D = 1.33591$ .

<sup>21)</sup> Äthylalkohol bei 13.9°:  $d_4 = 0.7931$ ;  $n_D = 1.36187$ ,  $n_D = 1.36374$ ,  $n_D = 1.36798$ ,  $n_D = 1.37157$ .

<sup>22)</sup> Äthylalkohol bei 13.8°:  $d_4 = 0.7943$ ;  $n_D = 1.36215$ ,  $n_D = 1.36392$ ,  $n_D = 1.36832$ .

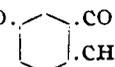
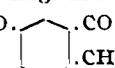
<sup>23)</sup> Äthylalkohol bei 18.4°:  $d_4 = 0.7928$ ;  $n_D = 1.36097$ ,  $n_D = 1.36285$ ,  $n_D = 1.36711$ ,  $n_D = 1.37058$ .

<sup>24)</sup> Methylalkohol bei 20.0°:  $d_4 = 0.7940$ ;  $n_D = 1.32786$ ,  $n_D = 1.32951$ ,  $n_D = 1.33332$ ,  $n_D = 1.33632$ .

<sup>25)</sup> Äthylalkohol bei 11.8°:  $d_4 = 0.7975$ ;  $n_D = 1.36286$ ,  $n_D = 1.36460$ ,  $n_D = 1.36904$ .

<sup>26)</sup> B. 60, 1085 [1927].

Tabelle IV.

Nr.	Substanz	Proz.-Gehalt	t°	EΣ <sub>a</sub>	EΣ <sub>D</sub>	E(Σ <sub>β</sub> -Σ <sub>α</sub> )
1	CH <sub>3</sub> .CO.CH:CH.NH.CH <sub>3</sub> .....	100	22.4	+3.23	+3.51	+182%
2	CH <sub>3</sub> .CO.CH:CH.N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	100	21.9	+3.69	+4.00	+194% <sup>27)</sup>
3	CH <sub>3</sub> .CO.C(CH <sub>3</sub> ):CH.N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	100	67.0	+3.15	+3.43	+185% <sup>27)</sup>
4	CH <sub>3</sub> .CO.CH:CH.N(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ) .....	100	21.9	+2.98	+3.27	+179%
5	CH <sub>3</sub> O.  .CO.CH:C(CH <sub>3</sub> ).NH <sub>2</sub> .....	100	99.7	+3.05	+3.33	+150%
	desgl. in α-Methyl-naphthalin .....	9.027	19.0	+2.06	+2.32	+181%
6	HO.  .CO.CH:C(CH <sub>3</sub> ).NH <sub>2</sub> in Methylalkohol .....	11.833	16.9	+5.97	+6.54	+412%
	desgl. in Buttersäure-propylester ...	5.279	18.0	+4.82	+5.30	+369%
7	CH <sub>3</sub> .CO.CH:C(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ).NH <sub>2</sub> .....	100	68.4	+2.30	+2.51	+155%

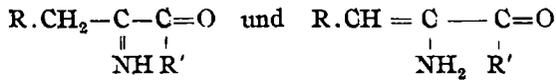
Ta-

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t°	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup>	n <sub>D</sub> <sup>t</sup> <sub>110</sub>
1	β-Acetyl-N-methyl-vinylamin	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O''N <sup>III</sup> '''	99.08	22.4	0.9869	1.53617	1.54566
2	β-Acetyl-N-dimethyl-vinylamin	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O''N <sup>III</sup> '''	113.10	23.0	0.9622	1.54802	1.55814
3	β-Acetyl-β-methyl-N-dimethyl-vinylamin	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O''N <sup>III</sup> '''	127.12	20.7 66.9	0.9639 0.9400	1.54967 1.52958	1.55982 1.53869
4	Piperidino-methylen-aceton .	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O''N <sup>III</sup> '''	153.13	21.9	0.9393 1.0114	1.52991 1.56553	1.53901 1.57524
5	Methyläther des 4-Methyl-6-[β-amino-crotonyl]-phenols desgl. in α-Methyl-naphthalin... 9.027% α-Methyl-naphthalin .	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O'O''N <sup>I</sup> '''	205.13	99.7 19.0 19.0	1.0608 1.0296 1.0188	1.58129 1.61035 1.60957	1.59229 1.61899 1.61795
6	4-Methyl-6-[β-amino-crotonyl]-phenol in Methylalkohol ..... 11.833% Methylalkohol..... desgl. in Buttersäure-propylester ..... 5.279% Buttersäure-propylester	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O'O''N <sup>I</sup> '''	191.12	16.9 16.9 18.0 18.0	0.8275 0.7960 0.8867 0.8743	1.35840 1.32916 1.40957 1.39860	1.36122 1.33076 1.41218 1.40068
7	α-Amino-β-acetyl-acrylsäure-äthylester	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O'O''N <sup>I</sup> '''	157.10	68.4	1.0608	1.48630	1.49383

<sup>27)</sup> Mittelwerte.

Beispiel für den in vielen Fällen jeder Voraussicht spottenden Einfluß des Lösungsmittels.

Es war seinerzeit die Frage aufgeworfen worden, ob auch von Verbindungen, bei denen Tautomerie im Sinne der Formeln:



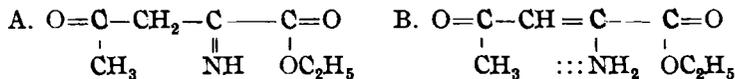
möglich erscheint, regelmäßig die zweite Form bevorzugt ist. Diese Substanzen, bei denen die basische Gruppe nicht wie in den bisher betrachteten endständig die Wirkung einer vorhandenen Konjugation verstärkt, sondern sich in der Mitte einer Konjugation befindet oder selber einen Teil einer solchen bildet, sind der spektrochemischen Erforschung weniger zugänglich. Denn bei diesen  $\alpha$ -Amino-ketonen und -estern würden sich aus Gründen, die hier nicht näher dargelegt zu werden brauchen, beide Formen in ihrem spektrochemischen Verhalten vermutlich zu wenig voneinander unterscheiden, als daß aus den gefundenen Werten Schlüsse auf die Struktur gezogen werden könnten.

#### belle V.

$n_{\beta}^t$	$M_x$		$M_D$		$M_{\beta} - M_x$		$EM_x$	$EM_D$	$E(M_{\beta} - M_x)$	$\frac{t}{Z}$
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1.57178	28.25	31.45	28.43	31.91	0.61	1.72	+3.20	+3.48	+1.11	1
1.58648	33.18	37.33	33.39	37.90	0.73	2.14	+4.15	+4.51	+1.41	2
1.58832		37.36		37.93		2.15	+4.18	+4.54	+1.42	
1.58452	37.77	41.75	38.01	42.35	0.80	2.27	+3.98	+4.34	+1.47	3
1.56513		41.80		42.40		2.29	+4.03	+4.39	+1.49	
1.60041	44.79	49.35	45.05	50.05	0.89	2.48	+4.56	+5.00	+1.59	4
1.61827	58.22	64.47	58.62	65.46	1.32	3.30	+6.25	+6.84	+1.98	5
1.64176		62.44		63.37		3.71	+4.22	+4.75	+2.39	
1.63967										
1.36938	53.51	64.91	53.89	66.40	1.24	6.36	+11.40	+12.51	+5.12	6
1.33450										
1.41895		62.73		64.03		5.81	+9.22	+10.14	+4.57	
1.40553										
1.51212	38.92	42.54	39.15	43.10	0.75	1.91	+3.62	+3.95	+1.16	7

Anders liegen die Verhältnisse bei solchen  $\alpha$ -Amino-Derivaten, von denen die eine ihrer desmotropen Formen eine verstärkte Konjugation besitzt.

Ein Beispiel für diesen Typus ist die Substanz, die aus dem Ammoniumsalz des Aceton-oxalesters durch freiwillige Wasser-Abspaltung entsteht. Ihre Entdecker, Mumm und Bergell<sup>28)</sup>, fassen sie als  $\alpha$ -Imid des Aceton-oxalesters (A) auf; die Möglichkeit, daß der Körper der  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -acetyl-acrylsäure-ester (B) sein könne, wird nicht erwähnt.



Wäre die Verbindung tatsächlich ein Imid, so sollte sie ganz schwache Exaltationen besitzen; in Wirklichkeit — vergl. Tab. IV, Nr. 7 — sind aber sowohl Brechungs- wie Zerstreuungsvermögen bei ihr sehr stark erhöht. Formel B verlangt dies; der Körper ist also ein Enamin.

Entsprechend werden die Formeln der von Mumm und Bergell als  $\alpha$ -Methylimid des Aceton-oxalsäure-nitrils bezeichneten Verbindung und ihres Phenylimids der Aceton-oxalsäure abzuändern sein, wenn wir dies auch nicht experimentell geprüft haben.

Auch von einer spektrochemischen Untersuchung irgendwelcher Amino-methylen-Verbindungen glaubten wir vorläufig absehen zu dürfen, da Claisen<sup>29)</sup>, der die Amino-methylen-Derivate des Acetyl-acetons, Acetessigesters und Malonesters eingehend untersucht hat, diese Substanzen samt ihren Abkömmlingen bereits als Enamine erkannt und als solche charakterisiert hat.

Auf Grund des zur Zeit vorliegenden Materials darf man zusammenfassend sagen, daß keine Neigung zur Bildung von Iminen mit der Atomgruppierung  $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{N}:::$  besteht, sondern an ihrer Stelle Enamine mit der Valenz-Verteilung  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{N}:::$  auftreten. Es empfiehlt sich daher, alle diese Verbindungen einheitlich als Enamine zu formulieren und entsprechend zu benennen. Das schließt natürlich nicht aus, daß diese Substanzen unter bestimmten Bedingungen auch als Ketimine reagieren können.

#### 449. K. v. Auwers und H. Wunderling: Über Ketimid-Enamin-Tautomerie, III. Mitteil.: Chemische und spektrochemische Methode der Struktur-Bestimmung.

(Eingegangen am 9. Oktober 1931.)

In einer langen Reihe von Abhandlungen, von denen wir hier nur die uns in erster Linie berührenden anführen<sup>1)</sup>, hat Thorpe die Ergebnisse seiner Untersuchungen über Körpergruppen, bei denen Ketimid-Enamin-Tautomerie möglich ist, niedergelegt. Als Ausgangsmaterialien dienten ihm Cyanverbindungen verschiedener Art, die sich unter dem Einfluß von Natriumalkoholat mit sich selber oder mit anderen Substanzen kondensieren. Hierbei entstehen in der Regel zunächst offenkettensförmige Produkte, die

<sup>28)</sup> B. 45, 3042, 3050 [1912].

<sup>29)</sup> A. 297, 7, 29, 65, 77 [1897].

<sup>1)</sup> Baron, Rumpf u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 85, 1726 [1904]; Atkinson u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 89, 1916 [1906]; Moore u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 93, 165 [1908]; Bert u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 95, 1506 [1909]; Mitchell u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London 97, 2261 [1910]; Thorpe, Journ. chem. Soc. London 101, 249 [1912].