

domatische Prismen, die neutral reagierten, viel Cl-Ionen und HClO_4 enthielten, erhitzt verpufften, keine FeCl_3 -Reaktion zeigten.

Verlust 20° (u. 95°), 15 mm: 1.5, 1, 0.2%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2, \text{HCl}, \text{HClO}_4$ (483). Ber. C 52.17, H 7.45, Cl' 7.35.
Gef. „ 51.99 (M), „ 7.48, „ 7.44 (M).

$[\alpha]_D^{20} = 0.01^0 \times 200/1.5 \times d = +1.3^0/d$ (unsicherer Wert).

Bei einem anderen Präparat fand man C 50.75, H 7.18. Diese Zahlen sprachen dafür, daß etwa $\frac{1}{7}$ Diperchlorat vorhanden war. In der Tat war die Menge des unmittelbar fällbaren Chlors nur 6.23%; ber. für Mischung 6 zu 1: 6.18% Cl'.

200. K. v. Auwers: Über die Spektrochemie von Keto-Enolen und die Frage nach der Existenz von Dienolen vom Allen-Typus.

(Eingegangen am 30. Mai 1933.)

Die spektrochemische Konstitutions-Bestimmung beruht bekanntlich darauf, daß zwischen der Struktur organischer Körper und ihren optischen Eigenschaften bestimmte Beziehungen bestehen. Die Zuverlässigkeit der Methode hängt also davon ab, daß die aufgefundenen Regeln eine wenigstens annähernd allgemeine Gültigkeit besitzen. Daß scheinbare Ausnahmen auf ungenügender Reinheit der untersuchten Präparate oder anderen Fehlerquellen beruhen, wurde mehrfach gezeigt¹⁾. Es gibt jedoch auch Fälle, wo trotz einwandfreier Beschaffenheit der Substanzen und sorgfältigster Ausführung der Bestimmungen die spektrochemischen Gesetze zu versagen scheinen. So kann ein oberflächlicher Vergleich der spez. Exaltationen von Keto-Enolen und deren Alkylderivaten leicht den Eindruck erwecken, als ob bei diesen Verbindungen von gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Konstitution und spektrochemischem Verhalten nicht die Rede sei, sondern völlige Regellosigkeit herrscht. Die folgende Tabelle bringt aus der großen Zahl von Beobachtungen ein paar charakteristische Beispiele dafür. Die Zahlen gelten für die reinen Enol-Formen der Substanzen.

Tabelle.

Nr.	Substanz	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_2)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	Literatur
1 a	Acetessigsäure-äthylester	-0.25	-0.26	-8%	-9%	Ztschr. f. physikal. Chem. 51 , 3 [1905]
b	C-Äthyl-Derivat	-0.52	-0.54	-8%	-7%	B. 46 , 505 [1913]
c	O-Äthyl-Derivat	+1.03	+1.08	+42%	+47%	B. 44 , 3530 [1911]
2 a	Benzoylessigsäure-äthylester	+0.48	+0.52	+44%	+50% ²⁾	A. 415 , 200 [1918], 426 , 208 [1921]
b	C-Äthyl-Derivat	+0.07	+0.13	+21%	+22% ²⁾	a. a. O., S. 202, 210
c	O-Äthyl-Derivat	+1.19	+1.27	+58%	+64%	A. 413 , 275 [1916]
3 a	Acetyl-aceton	+1.19	+1.28	+82%	+90% ²⁾	A. 415 , 187 [1918], 426 , 187 [1921]
b	C-Äthyl-Derivat	-0.19	-0.17	+19%	+22% ²⁾	a. a. O., S. 189, 190
c	O-Äthyl-Derivat	+1.27	+1.36	+62%	+71%	A. 415 , 188 [1918]

¹⁾ vergl. z. B. B. **60**, 2122 [1927].

²⁾ Mittelwerte.

Tabelle (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	Literatur
4 a	Benzoyl-aceton	+ 2.47	+ 2.68	+ 149 %	+ 177 %	A. 426, 197 [1921]
b	<i>C</i> -Methyl-Derivat	+ 0.14	+ 0.16	+ 30 %	+ 34 %	a. a. O., S. 203
c	<i>O</i> -Methyl-Derivat (A-Äther)	+ 1.26	+ 1.38	+ 73 %	—	diese Arbeit
d	<i>O</i> -Äthyl-Derivat (A-Äther)	+ 1.56	+ 1.68	+ 78 %	—	diese Arbeit
e	<i>O</i> -Methyl-Derivat (B-Äther)	+ 1.35	+ 1.47	+ 71 %	—	diese Arbeit
5 a	Aceton-oxalsäure- äthylester	+ 1.27	+ 1.38	+ 108 %	+ 124 % ²⁾	Journ. chem. Soc. London 61, 855 [1892]; Journ. prakt. Chem. [2] 50, 140f. [1894]; diese Arbeit
b	<i>O</i> -Methyl-Derivat	+ 1.17	+ 1.28	+ 92 %	—	diese Arbeit

In dem Auf und Nieder der Zahlen erkennt man zunächst, daß die Exaltationen der *C*-Derivate stets niedriger sind als die der Stammsubstanzen, jedoch sind die Unterschiede sehr wechselnd. Während sie beim Acetyl- und Benzoyl-essigester gering oder mäßig sind, fallen sie beim Acetyl-aceton durch ihre Größe auf und sind beim Benzoyl-aceton sogar noch mehr gesteigert. Nicht weniger schwankend ist die Wirkung einer Alkylierung am Sauerstoff, denn sie ruft beim Acetyl- und Benzoyl-essigester eine kräftige Steigerung hervor, ist beim Acetyl-aceton ziemlich bedeutungslos und setzt beim Benzoyl-aceton die Exaltationen stark herab.

Diese anfangs befremdenden Erscheinungen erklären sich in einfacher Weise aus dem ungleichen Enolisierungsgrad der einzelnen Verbindungen und dem optischen Einfluß von Hydroxyl- und Alkoxygruppen am Ende einer Konjugation. Bekanntlich sind die *C*-Alkyl-Derivate der β -Ketonsäureester und der 1,3-Diketone weniger enolisiert als die Stammsubstanzen; sie müssen dementsprechend kleinere Exaltationen besitzen. Hat schon der Grundkörper nur einen geringen Enol-Gehalt, wie z. B. der Acet-essigester (7–8 %), so können die $E\Sigma$ -Werte bei seinen Abkömmlingen nicht mehr viel sinken; das zeigt das Beispiel des *C*-Äthyl-Derivates (3 % Enol), bei dem nur das Brechungsvermögen ein wenig niedriger ist. Der etwas stärker enolisierte Benzoyl-essigester (etwa 22 %) wird durch den Eintritt eines Äthyls in eine fast enol-freie Substanz verwandelt, daher ist in diesem Fall ein deutliches Absinken der $E\Sigma$ -Werte sowohl im Brechungs-, wie im Zerstreungsvermögen festzustellen. Erheblich größer sind die Unterschiede der Konstanten des Acetyl-acetons und seiner *C*-Äthyl-Verbindung, im Einklang mit der Tatsache, daß der erste Körper im Gleichgewichtszustand 80–88 % Enol enthält, der zweite aber nur 31 %. Noch stärker sind endlich die Verschiedenheiten der spez. Exaltationen beim Benzoyl-aceton und dessen Äthyl-Derivat, jedoch wiederum durchaus begründet, denn die Stammsubstanz ist praktisch reines Enol, während die abgeleitete Verbindung nur etwa 9 % Enol enthält. Die spektrochemischen

Konstanten ändern sich somit keineswegs regellos, sondern spiegeln in allen Fällen den jeweiligen Enolisierungsgrad wieder.

Zum Unterschied von den *C*-Derivaten sind die *O*-Verbindungen ihrer Natur nach 100-proz. Enol-Abkömmlinge. Das Verhältnis ihrer Exaltationen zu denen der Stammkörper richtet sich also nach dem Enolisierungsgrad der letzteren. Ist dieser gering, wie beim Acetyl- und Benzoyl-essigester, so bewirkt die Alkylierung ein starkes Anwachsen der Werte; ist er dagegen groß, wie beim Acetyl- und Benzoyl-aceton, so ist keine nennenswerte Steigerung der Überschüsse mehr möglich. Allerdings könnte es überraschen, daß beim Übergang des Acetyl-acetons in einen *O*-Äther die spez. Exaltationen der Dispersion sinken, und die gleiche Erscheinung beim Benzoyl-aceton sowohl in Refraktion, wie in Dispersion auftritt, und zwar in sehr erheblichem Maße. Der Grund hierfür liegt darin, daß die exaltierende Wirkung einer Konjugation vom Schema $O:C(R).CH:\overset{*}{C}H.R'$ durch Eintritt eines Oxalkyls in die Gruppe $\overset{*}{C}H$ weniger verstärkt wird als durch ein Hydroxyl. Das 100-proz. Enol $C_6H_5.C(OH):CH.C(CH_3):O$ muß daher höhere Exaltationen aufweisen als seine Äther von der Form $C_6H_5.C(OR):CH.C(CH_3):O$ (*B*-Äther) oder $O:C(C_6H_5).CH:C(OR).CH_3$ (*A*-Äther). Auch die ungleiche Höhe der Exaltationen bei den verschiedenen Äthern der einzelnen Diketone läßt sich begründen, doch soll auf diese Einzelheiten hier nicht eingegangen werden. Es genügt der Nachweis, daß das scheinbar verworrene Zahlenbild der Tabelle in Wirklichkeit bekannte gesetzmäßige Beziehungen zum Ausdruck bringt.

Ein Beispiel für die praktische Verwertbarkeit dieser Erkenntnisse bieten der Aceton-oxalester und sein Methylierungsprodukt. Kötz und Lemien³⁾ glaubten durch Behandlung von Natrium-aceton-oxalester mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat ein *C*-Methyl-Derivat erhalten zu haben, während Favrel und Choz⁴⁾ bei der Nacharbeitung neben Zersetzungsprodukten nur Ausgangsmaterial zurückgewannen. Auch Auwers und Cauer⁵⁾ konnten keine glatte Umsetzung erzielen, erhielten jedoch in schlechter Ausbeute ein Methylierungsprodukt vom Sdp.₁₁ 121–123°. (Der angewandte Aceton-oxalester siedete bei 103°/13 mm.) Da Aceton-oxalester vermutlich reines Keto-Enol ist⁶⁾, in dieser Beziehung also dem Acetyl-aceton ähnelt, hätte Methylierung am Kohlenstoff die Exaltationen des Stammkörpers stark herabdrücken müssen. In Wirklichkeit besaß aber das fragliche Produkt ähnliche Exaltationen wie das Ausgangsmaterial (s. Tabelle), ebenso wie es beim *O*-Methyl- und -Äthyl-äther des Acetyl-acetons der Fall ist. Danach konnte die Verbindung nur ein *O*-Methyläther sein, was durch sein chemisches Verhalten bestätigt wurde.

Die Tatsache, daß die Mol-Refraktion und -Dispersion — und ebenso die Mol-Rotation — bei vielen β -Ketonsäure-estern und 1,3-Diketonen weit höher sind als sich für die reinen Enolformen berechnet, haben seinerzeit W. H. Perkin sen.⁷⁾ und Brühl⁸⁾ zu dem Schluß geführt, daß diese Sub-

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **90**, 386 [1914].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1603 [1927].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2], **126**, 174 [1930].

⁶⁾ Genau festgestellt ist sein Gleichgewichtszustand noch nicht.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **61**, 818 [1892]; **69**, 1 [1896].

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 188 [1892].

stanzen im Gleichgewichtszustand mehr oder weniger viel Dienol enthalten. Auch von anderer Seite, beispielsweise von Scheiber und Herold⁹⁾, ist diese Auffassung vertreten worden. Indessen konnte gezeigt werden¹⁰⁾, daß die exaltationssteigernde Wirkung eines Hydroxyls am Ende eines konjugierten Systems vollauf genügt, um die beobachteten Überschüsse hervorzurufen. Einen Beweis für die Existenz von Dienolen bilden mithin jene Beobachtungen nicht. Andererseits schließen die spektrochemischen Konstanten das Vorhandensein gewisser Mengen von Dienol in jenen Körpern nicht aus; etwas Bestimmtes über das Bestehen von Dienolen vermag also die Spektrochemie nicht auszusagen.

Es fragt sich, ob es andere Beweise dafür gibt. Nach Ansicht von Scheiber und Herold liegt ein solcher in der Entstehung von Kohlendioxyd bei der Ozonisierung gewisser Keto-Enole vor, denn dieses Oxydationsprodukt soll dem mittleren Kohlenstoffatom des Systems $-C(OH):C:C(OH)-$ entstammen. Wenn diese Annahme auch nahe liegt, so ist doch ihre Richtigkeit bis jetzt noch nicht überzeugend nachgewiesen. Nur beiläufig erwähnen die Autoren, daß bei der Einwirkung von Ozon auf *asymm.* Dimethyl-allen, $(CH_3)_2C:C:CH_2$, „reichlich“ Kohlensäure entwickelt werde. Ob hierbei zunächst ein Diozonid gebildet wird, und die Menge des erhaltenen Kohlendioxyds der angewandten Substanzmenge entspricht, scheint nicht geprüft worden zu sein. Die Möglichkeit, daß die besondere Struktur dieses Allens bei dem Prozeß eine Rolle gespielt habe, bleibt daher zunächst offen. So lange nicht einfache Allene, namentlich symmetrisch dialkylierte, eingehend nach dieser Richtung untersucht worden sind, erscheint es zweifelhaft, ob die bei manchen Keto-Enolen auftretenden kleinen Mengen von Kohlendioxyd tatsächlich aus der angenommenen Quelle hervorgehen oder irgendwelchen Nebenreaktionen ihre Entstehung verdanken.

Verstärkt wird die Unsicherheit dadurch, daß manche der von Scheiber und Herold vermuteten Dienole der Anlagerung von Ozon einen großen Widerstand entgegensetzen sollen. Auch befremdet die Angabe, daß selbst bei langer Versuchsdauer nur der ursprünglich vorhandene Anteil an Enol oder Dienol in Ozonid verwandelt wird, also keine Nach-enolisierung stattfinden soll. Dies würde dem Grundsatz widersprechen, daß bei Störung eines Gleichgewichtes durch Entfernung eines Bestandteiles dieser wieder nachgeliefert wird.

Die Arbeit von Scheiber und Herold hat bei einer ganzen Reihe von Keto-Enolen wertvolle Aufschlüsse über die Richtung der Enolisierung geliefert, aber auf die Frage, ob und wieviel Dienol diese oder jene Substanz enthält, vermag sie keine sichere Auskunft zu geben.

In einzelnen Fällen schließen die genannten Autoren auf das Vorhandensein von Dienolen daraus, daß sie bei der Brom-Titration der betreffenden Substanzen Werte erhielten, die einem Gehalt von mehr als 100% Enol entsprachen.

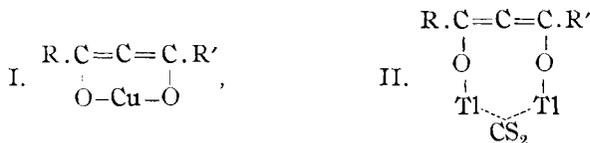
Beispielsweise ergaben sich für Aceton-oxalester bei 0° 160–172%, bei –15° 136–147% Enol. Die Höhe der bei 0° gefundenen Werte suchen Scheiber und Herold durch die Annahme zu erklären, daß das bei der Titration entstandene gebromte Keton sich bei dieser Temperatur sehr schnell

⁹⁾ A. 405, 295 [1914].

¹⁰⁾ Auwers, A. 415, 169 [1918]; Auwers u. H. Jacobsen, A. 426, 161 [1922].

enolisieren. Ebenso werden Überwerte beim Oxal-essigester gedeutet. Dann kann sich aber der gleiche Prozeß — wenn auch weniger rasch — schon bei -15° abspielen; d. h. die Brom-Titration ist in diesem Fall unzuverlässig. Daß die Methode nicht überall anwendbar ist, hat K. H. Meyer selber festgestellt.

Aus den Darlegungen von Scheiber und Herold ist zu entnehmen, daß nach ihrer Auffassung Keto-Enole nicht nur einige Prozente, sondern mitunter recht erhebliche Beträge von Dienolen enthalten können. Sie nehmen dies besonders für die 1,3-Diketone an und neigen beim Acetophenon-oxalester zu der Ansicht, daß diese Substanz im wesentlichen aus einem Dienol bestehe. Wäre tatsächlich die Neigung zur Bildung von Dienolen bei einzelnen 1,3-Diketonen so groß, so sollte sich dies auch bei anderen Umsetzungen, z. B. bei der Salzbildung, zu erkennen geben. Die Salze der 1,3-Diketone, ebenso wie die der β -Ketonsäure-ester, leiten sich aber regelmäßig von der Form eines Mono-enols ab. Allerdings ist auch über die Salze der Dienol-Form der Malonester wenig bekannt, doch muß ihrer Bildung erst eine Enolisierung vorangehen, und das zunächst entstehende Monosalz scheidet sich aus Mitteln wie Äther aus und entzieht sich dadurch der weiteren Einwirkung des Metalls. In Alkohol geht die Reaktion zwar weiter, doch scheint es dabei zu Gleichgewichten, z. B. zwischen Dinatriumsalz und Natriumäthylat, zu kommen. Liegt aber von vornherein ein Dienol in größerer Konzentration vor, so sollte man die Bildung von entsprechenden Salzen, namentlich von Kupfersalzen der Form I, erwarten, doch sind solche bis jetzt nicht bekannt.



Nur in einem Fall hat man die Bildung von Dienol-Salzen angenommen. Durch Erhitzen von normalen Thallosalzen der Mono-enol-Formen von 1,3-Diketonen und β -Ketonsäure-estern mit Schwefelkohlenstoff erhielten Feigl und Bäcker¹¹⁾ farbige Anlagerungsprodukte, für die sie Formulierungen nach dem Schema II vorschlugen. Indessen wird kein Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung beigebracht, die vielmehr stark bezweifelt werden muß.

Auch das Verhalten von Keto-Enolen gegen Grignardsche Reagenzien spricht gegen die Annahme, daß sie unter Umständen größere Mengen von Dienol enthalten, denn J. Smedley¹²⁾ fand bei einer systematischen Untersuchung keinerlei Anzeichen dafür. Beispielsweise lieferte Dibenzoylmethan, das nach Scheiber und Herold z. T. aus Dienol bestehen soll, nach der Methode von Zerewitinoff die für Monoenol berechnete Menge Methan, im Einklang mit dem Befund K. H. Meyers, daß die Substanz ungefähr 100-proz. Keto-Enol ist.

Die Dinge liegen demnach zur Zeit m. E. so, daß die Möglichkeit der Existenz von Dienolen zwar nicht unbedingt verneint werden kann, anderer-

¹¹⁾ Monatsh. Chem. **49**, 401 [1928].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1484 [1910].

seits aber ein sicherer Beweis für sie noch nicht erbracht worden ist. Zum mindesten darf es als unwahrscheinlich bezeichnet werden, daß von den bisher untersuchten 1,3-Diketonen und verwandten Verbindungen das eine oder andere zu einem großen Prozentsatz aus Dienol bestehe. Kleinere Beträge sind nicht ausgeschlossen, wenn auch im allgemeinen die Neigung zur Bildung von Systemen konjugierter Doppelbindungen bei organischen Verbindungen gering ist.

Spektrochemisches Beobachtungsmaterial.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	t ⁰	d ₄ ^t
4c	A-Methyläther des Benzoyl-acetons ¹³⁾ ...	C ₁₁ H ₁₂ O ⁴ O''	176.10	18.8	1.0779
d	A-Äthyläther des Benzoyl-acetons ¹⁴⁾	C ₁₂ H ₁₄ O ⁴ O''	190.11	17.2	1.0512
e	B-Methyläther des Benzoyl-acetons ¹⁵⁾ ...	C ₁₁ H ₁₂ O ⁴ O''	176.10	19.2	1.0774
5a	Aceton-oxalsäure-äthylester	C ₇ H ₁₀ O ⁴ O ₂ ''	158.08	18.1	1.1261
b	α-Methoxy-β-acetyl-acrylsäure-äthylester ¹⁶⁾	C ₈ H ₁₂ O ₂ ⁴ O ₂ ''	172.10	17.0	1.1051

Nr.	α _α ^t	n _{He} ^t	n _β ^t	M _α		M _β		M _β -M _α		EM _α	EM _D	E (M _β -M _α)
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.			
4c	1.55509	1.56234	1.58112	50.22	52.44	50.58	53.01	1.17	2.02	+2.22	+2.43	+0.85 ¹⁷⁾
d	1.55203	1.55911	1.57778	54.82	57.79	55.20	58.40	1.24	2.21	+2.97	+3.20	+0.97 ¹⁷⁾
e	1.55683	1.56395	1.58271	50.22	52.60	50.58	53.16	1.17	2.00	+2.38	+2.58	+0.83 ¹⁷⁾
5a	1.46699	1.47228	1.48654	37.04	38.95	37.25	39.33	0.67	1.39	+1.91	+2.08	+0.72 ¹⁸⁾
b	1.47421	1.47923	1.49253	41.76	43.78	41.98	44.18	0.75	1.44	+2.02	+2.20	+0.69 ¹⁸⁾

Marburg, Chemisches Institut.

¹³⁾ Dargestellt nach Weygand, B. 58, 1479, Nr. 5 [1925].

¹⁴⁾ Dargestellt nach Claisen, B. 40, 3909 [1907].

¹⁵⁾ Dargestellt nach Weygand, B. 58, 1478, Nr. 2 [1925].

¹⁶⁾ Auwers und Cauer, Journ. prakt. Chem. [2] 126, 174 [1930].

¹⁷⁾ Bestimmungen von Hrn. K. Dietrich.

¹⁸⁾ Bestimmungen von Hrn. E. Cauer.