

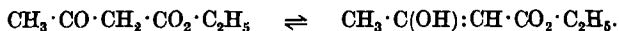
**29. Hans Henecka: Zur Kenntnis der  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, I. Mitteil.: Abhängigkeit der Farbe der Eisenchlorid-Reaktion von der Konstitution.**

[Aus dem wissenschaftlichen Forschungslaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.]

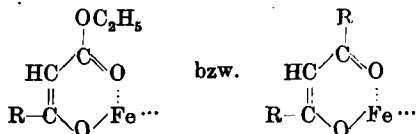
(Eingegangen am 11. April 1947.)

Es wird eine bei  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern und  $\beta$ -Diketonen allgemein gültige Regel beschrieben, wonach  $\alpha$ -Monosubstitution durch neutrale Reste eine Rotverschiebung des Extinktionsmaximums der Farbe der Eisenchlorid-Reaktion dieser Verbindungen bewirkt, während elektronter und protonlockernd wirkende  $\alpha$ -Substituenten eine Blauverschiebung dieses Maximums erzeugen.

In den flüssigen  $\beta$ -Keto-estern und  $\beta$ -Diketonen vom Typus des Acetessigesters und des Acetylacetons steht die Ketoform im Gleichgewicht mit der tautomeren Enolform, z.B.:



Die Anwesenheit dieser Enolformen läßt sich im allgemeinen leicht erkennen durch den Eintritt der bekannten Farbreaktion, die wäßrige bzw. alkoholische Lösungen dieser Verbindungen auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid geben. Nach A. Hantzsch<sup>1)</sup> ist die Ursache dieser Färbung in der Bildung innerer Komplexsalze folgender Konstitution zu erblicken:



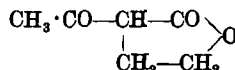
Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß die Farbe der Eisenchlorid-Reaktion der  $\beta$ -Keto-carbonsäureester und der  $\beta$ -Diketone gewisse, streng von der Konstitution abhängige Gesetzmäßigkeiten zeigt.



I.



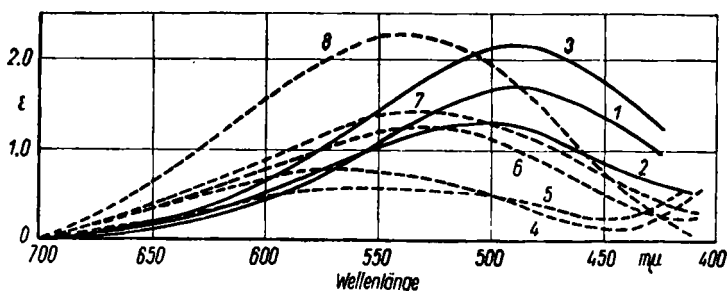
II.



III.

So zeigen alle am  $\alpha$ -C-Atom unsubstituierten  $\beta$ -Keto-carbonsäureester der allgemeinen Formel I eine charakteristische bläustichig-weinrote Färbung, die weitgehend unabhängig ist von der Natur der Radikale R und R'. Die spektralphotometrische Aufnahme dieser in methanolischer Lösung erzeugten Färbungen ergab die in der Abbild. 1 dargestellten Extinktionskurven 1, 2 und 3.

<sup>1)</sup> A. 892, 292 [1912]; vergl. L. Knorr, B. 44, 2772 [1911].



Abbild. 1. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von

	Max.	Min.
Acetessigester (1).....	490 m $\mu$	—
Benzoylessigester (2).....	500-505 m $\mu$	—
tert.-Valerylessigester (3) .....	490 m $\mu$	—
$\alpha$ -Butyl-acetessigester (4).....	565 m $\mu$	445 m $\mu$
$\alpha$ -Heptyl-acetessigester (5) .....	545 m $\mu$	450 m $\mu$
$\alpha$ -Phenyl-acetessigester (6) .....	530-540 m $\mu$	415 m $\mu$
$\alpha$ -Phenyl-formylessigester (7).....	530-540 m $\mu$	—
Acetylbutyro-lacton (8) .....	535-540 m $\mu$	—

Da die Konzentration der  $\beta$ -Keto-carbonsäureester willkürlich so gewählt wurde, daß der Verlauf der Extinktionskurve, insbesondere die Lage des Maximums, klar erkennbar wird, sind die Höhen der Maxima uncharakteristisch und untereinander nicht vergleichbar; charakteristisch ist lediglich der Verlauf der Kurven und die Lage des Maximums, das bei den in  $\alpha$ -Stellung unsubstituierten  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern bei 490—500 m $\mu$  liegt.

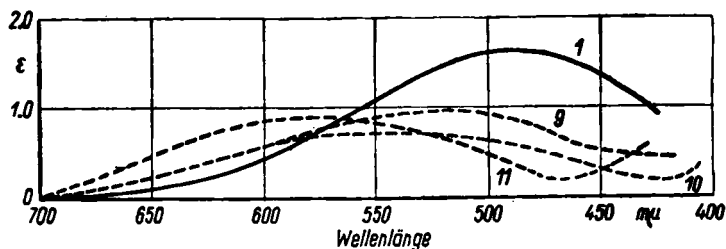
Demgegenüber geben die  $\alpha$ -monosubstituierten  $\beta$ -Keto-carbonsäureester der allgemeinen Zusammensetzung II mit Eisenchlorid eine im allgemeinen blaue bis blauviolette Färbung (Abbild. 1, Kurven 4—8).

Das Extinktionsmaximum wird also durch die  $\alpha$ -Monosubstitution nach längeren Wellen hin verschoben, während gleichzeitig zumeist ein Minimum im Violett erkennbar wird. Wie die Kurve des  $\alpha$ -Phenyl-formylessigesters erkennen läßt, gilt dies auch dann, wenn R = H ist; weiterhin tritt die charakteristische Blaufärbung der Eisenchlorid-Reaktion auch dann ein, wenn in dem  $\alpha$ -substituierten  $\beta$ -Keto-carbonsäureester die Substituenten R' und R'' Glieder eines Rings sind, wie im Acetylbutyro-lacton (III).

Analog tritt diese Verschiebung des Extinktionsmaximums der durch Eisenchlorid erzeugten Färbungen auch dann ein, wenn in der Formel II R und R'' Glieder eines Rings sind, wie beim Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-ester (Abbild. 2).

Cyclopentanon- und auch Cyclohexanon-carbonsäureester geben mit Eisenchlorid die blauviolette Reaktion der  $\alpha$ -monosubstituierten  $\beta$ -Keto-carbonsäureester; der Cumaranon-carbonsäureester, der seines hohen Enolgehalts von 96 % wegen<sup>2)</sup> richtiger als 3-Oxy-cumaron-carbonsäure-(2)-ester aufzufassen ist, gibt mit Eisenchlorid eine reine Blaufärbung.

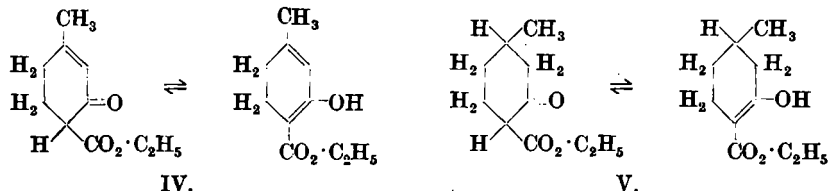
<sup>2)</sup> H. Henecka, unveröffentlichte Beobachtung; vergl. K. v. Auwers, A. 393, 350 [1912].



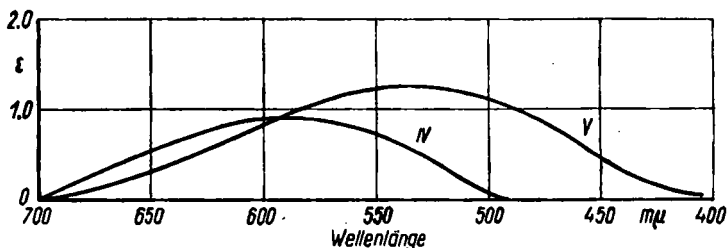
Abbild. 2. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von Acetessigester (1) und von

	Max.	Min.
Cyclohexanon-(1)-carbonester-(2) (9)....	520 $\mu$	—
Cyclopentanon-(1)-carbonester-(2) (10)..	540 $\mu$	425 $\mu$
Cumaranon-(3)-carbonester-(2) (11)....	575 $\mu$	465 $\mu$ .

Man ist daher geneigt, anzunehmen, daß durch eine durch die Enolisierung eintretende Aromatisierung des Rings, in den der  $\beta$ -Keto-carbonsäureester eingebaut ist, eine abermalige Verschiebung des Extinktionsmaximums nach längeren Wellen hin eintritt. Dies zeigt sich bereits beim Vergleich der Eisenchlorid-Reaktion des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(4)-esters-(IV) mit der Reaktion des entsprechenden gesättigten Esters V: Der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ester gibt wiederum reine Blaufärbung im Gegensatz zum gesättigten Ester mit der normalen blauvioletten Eisenchlorid-Reaktion.



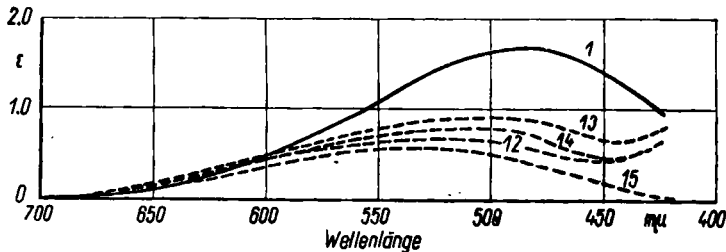
Es genügt also bereits das Vorhandensein nur einer zur enolischen Doppelbindung konjugierten Doppelbindung, um diese Rotverschiebung des Extinktionsmaximums hervorzurufen (Abbild. 3, IV und V).



Abbild. 3. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von

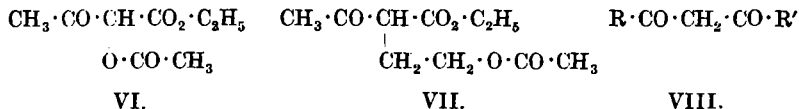
	Max.	Min.
1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonester-(4) (IV)..	590 $\mu$	490 $\mu$
1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonester-(4) (V).....	530—540 $\mu$	410 $\mu$ .

Da der 3-Oxy-cumaron-carbonsäure-(2)-ester als enolisiertes cyclisches Derivat des  $\alpha$ -Oxy-benzoylessigesters aufgefaßt werden kann, deutet die blaue Eisenchlorid-Reaktion dieser Verbindung darauf hin, daß die Regel der Rotverschiebung des Extinktionsmaximums der Eisenchlorid-Reaktion durch  $\alpha$ -Monosubstitution auch dann gilt, wenn der Substituent R'' in der Formel II über Sauerstoff am  $\alpha$ -C-Atom gebunden ist. Wie die Kurve 12 des  $\alpha,\gamma$ -Dimethoxy-acetessigesters in der Abbild. 4 zeigt, gilt dies auch bei acyclischen  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern.



Abbild. 4. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von  
 $\alpha,\gamma$ -Dimethoxy-acetessigester (12)       $\alpha$ -Acetoxy-acetessigester (VI) (13)  
 $\alpha$ -[ $\beta$ -Acetoxy-äthyl]-acetessigester (VII)(14)       $\alpha$ -Chlor-acetessigester (15).

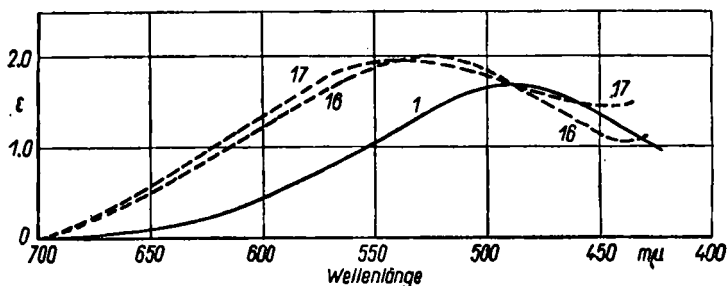
Trägt der Substituent R'' „saure“ Gruppen, wie beim  $\alpha$ -Acetoxy-acetessigester (VI) oder auch beim  $\alpha$ -[ $\beta$ -Acetoxy-äthyl]-acetessigester (VII),



so geht die weinrote Farbe der Eisenchlorid-Reaktion des Acetessigesters über in ein stark blautichiges Bordeauxrot. Demgemäß zeigen die Extinktionskurven dieser beiden Verbindungen (Abbild. 4, Kurve 13 bzw. 14) eine nur geringe Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen (500 m $\mu$  bzw. 510 m $\mu$ ), dafür aber stark ausgeprägt das charakteristische Minimum bei jeweils etwa 445 bis 450 m $\mu$ . Die Regel gilt auch dann, wenn in  $\alpha$ -Stellung das stark elektronenaffine Chlor steht, wie die Kurve 15 (Abbild. 4) des  $\alpha$ -Chlor-acetessigesters mit einem Maximum bei 525 m $\mu$  zeigt.

Eine Abweichung von der Regel der Rotverschiebung des Extinktionsmaximums der Eisenchlorid-Reaktion durch  $\alpha$ -Monosubstitution tritt auch dann nicht ein, wenn die charakteristische Struktur eines  $\alpha$ -monosubstituierten  $\beta$ -Keto-carbonsäureesters zweimal im Molekül enthalten ist, wie beim Succinylornsteinsäureester oder beim 3.4-Dioxo-furan-dicarbon-säure-(2.5)-ester, die mit Eisenchlorid ein blautichiges Bordeauxrot geben (vergl. d. Abbild. 5).

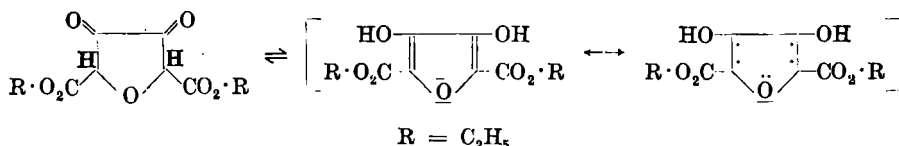
Dabei erscheint besonders bemerkenswert, daß auch bei diesem Verbindungspaar diejenige Verbindung die stärkste Rotverschiebung des Extinktions-



Abbild. 5. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von Acetessigester (1) und von

	Max.	Min.
Succinyl-bernsteinsäureester (16).....	525 m $\mu$	440 m $\mu$
Dioxfuran-dicarbonsäureester (17).....	530 m $\mu$	440 m $\mu$

maximums zeigt, die zu aromatischer Mesomerie fähig ist, nämlich der Dioxofuran-dicarbonsäureester:



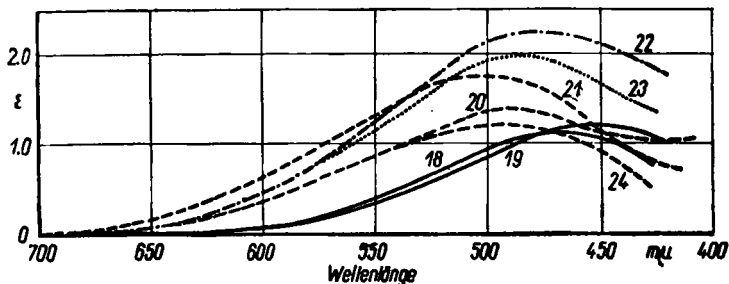
Ersetzt man im Acetessigester die Carbäthoxygruppe durch einen Rest höherer Elektromeriefähigkeit wie die Acetylgruppe, so gelangt man im Acetylaceton zu einer Verbindung, die im Gegensatz zur blaustichig-weinroten Färbung der Eisenchlorid-Reaktion des Acetessigesters nunmehr sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung eine charakteristische gelbstichig-rote Färbung gibt, die bei allen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung VIII wiederkehrt<sup>3</sup>).

Durch diesen Übergang von der Reihe der  $\beta$ -Keto-carbonsäureester zu der der  $\beta$ -Diketone tritt daher eine Blauverschiebung des Extinktionsmaximums der Eisenchlorid-Reaktion ein, wie folgende Messungen zeigen:

Acetessigester.....	Max. 490 m $\mu$	Acetylaceton.....	Max. 470 m $\mu$ .
---------------------	------------------	-------------------	--------------------

Innerhalb der Reihe der  $\beta$ -Diketone tritt nun durch  $\alpha$ -Monosubstitution die gleiche Rotverschiebung des Extinktionsmaximums der Farbe der Eisenchlorid-Reaktion ein wie in der Reihe der  $\beta$ -Keto-ester:  $\alpha$ -Monosubstituierte  $\beta$ -Diketone geben mit Eisenchlorid ein blaustichiges kräftiges Weinrot<sup>3</sup>). Die Extinktionskurven dieser Färbungen zeigen daher ähnliche Verhältnisse wie die  $\beta$ -Keto-carbonsäureester (Abbild. 6).

<sup>3</sup>) Diese Regelmäßigkeiten haben für Acetylaceton und seine  $\alpha$ -Alkyl-Derivate bereits G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, Journ. chem. Soc. London 125, 746 [1924], beschrieben.

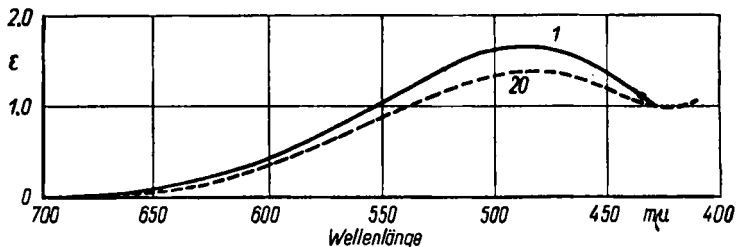


Abbild. 6. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von

	Max.	Min.
Acetylaceton (18).....	470 $m\mu$	—
$\gamma$ -Äthoxy-acetylaceton (19) .....	455 $m\mu$	—
$\alpha$ -n-Butyl-acetylaceton (20).....	485 $m\mu$	420 $m\mu$
$\alpha$ -Benzyl-acetylaceton (21).....	495-500 $m\mu$	—
$\alpha$ -[ $\beta$ -Acetoxy-äthyl]-acetylaceton (22)	475-480 $m\mu$	—
$\alpha$ -Acetoxy-acetylaceton (23) .....	485 $m\mu$	—
$\alpha$ -Chlor-acetylaceton (24).....	500 $m\mu$	—

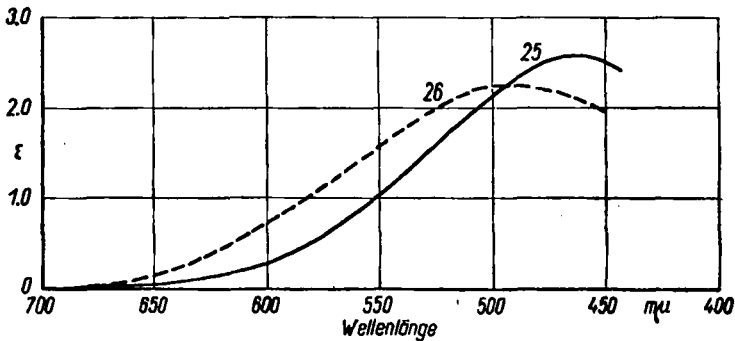
Deutlich erkennbar ist also auch bei den  $\beta$ -Diketonen die Rotverschiebung des Extinktionsmaximums der Eisenchlorid-Reaktion durch die  $\alpha$ -Monosubstitution; teilweise, wie beim  $\alpha$ -n-Butyl-acetylaceton, ist auch das Minimum im Bereich der kürzeren Wellen feststellbar. Substituenten wie die Acetoxy- oder  $\beta$ -Acetoxy-äthyl-Gruppe bedingen auch hier wie bei den  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern eine etwas weniger ausgeprägte Verschiebung des Maximums; visuell ist jedoch der Unterschied in der Farbe der Reaktion einwandfrei erkennbar. Ähnlich wie beim Acetessigester gibt auch hier beim Acetylaceton die  $\alpha$ -Chlor-Verbindung eine kräftige Rotverschiebung des Maximums der Extinktion, sodaß der Farbunterschied beider Stoffe hier besonders ausgeprägt ist.

Da nun einerseits das Extinktionsmaximum der Eisenchlorid-Reaktion der  $\beta$ -Diketone bei kürzeren Wellen liegt als bei den  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern, dieses Maximum aber andererseits durch  $\alpha$ -Monosubstitution nach längeren Wellen hin verschoben wird, so ist leicht einzusehen, daß die Farbe der Eisenchlorid-Reaktion  $\alpha$ -monosubstituierter  $\beta$ -Diketone nahezu übereinstimmt mit der Farbe der Reaktion unsubstituierter  $\beta$ -Keto-carbonsäureester (vergl. d. Abbild. 7).

Abbild. 7. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von Acetessigester (1) und von  $\alpha$ -n-Butyl-acetylaceton (20).

Trotzdem die Maxima beider Kurven bei nahezu der gleichen Wellenlänge liegen, ist der Farbunterschied dennoch deutlich erkennbar, da die  $\alpha$ -monosubstituierten Acetylacetone ein deutlich blautichiges Weinrot geben, zum Unterschied von dem reinen Weinrot der unsubstituierten  $\beta$ -Keto-carbonsäureester, bei denen eine Verfärbung nach Blau nur eben angedeutet ist.

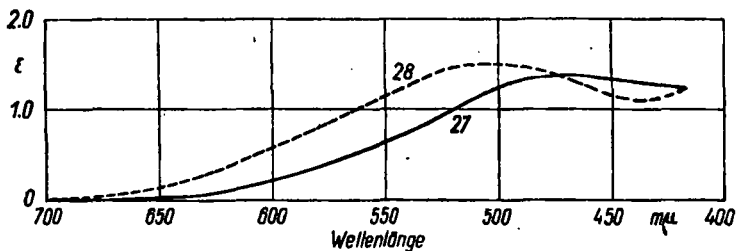
Die Regel der Rotverschiebung des Extinktionsmaximums der Eisenchlorid-Reaktion durch  $\alpha$ -Monosubstitution gilt nun ganz allgemein bei allen  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen. Ist beispielsweise in der Formel VIII  $R' = \text{Carboxyalkyl}$ , so kommt man zur Reihe der Keton-oxalester. Der einfachste Vertreter dieser Reihe, der Aceton-oxalester, gibt nun eine Eisenchlorid-Reaktion, die von der des Acetylacetons nicht zu unterscheiden ist, während der als  $\alpha$ -monosubstituiertes cyclisches Derivat eines Keton-oxalesters aufzufassende Cyclohexanon-(1)-oxalester-(2) die zu erwartende bläustichig-weinrote Reaktion gibt (Abbild. 8).



Abbild. 8. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von  
Max.

Aceton-oxalester (25) .....	465 mμ
Cyclohexanon-(1)-oxalester-(2) (26)	490 mμ.

Ganz analog liegen die Verhältnisse in der mit dem Oxalessigester beginnenden Reihe, der selbst eine Eisenchlorid-Reaktion gibt, die außerordentlich ähnlich derjenigen des Acetylacetons ist;  $\alpha$ -Methyl-oxalessigester („Oxalpropionsäureester“) gibt daher als  $\alpha$ -monosubstituierter Oxalessigester mit Eisenchlorid ein bläustichiges Weinrot (Abbild. 9).

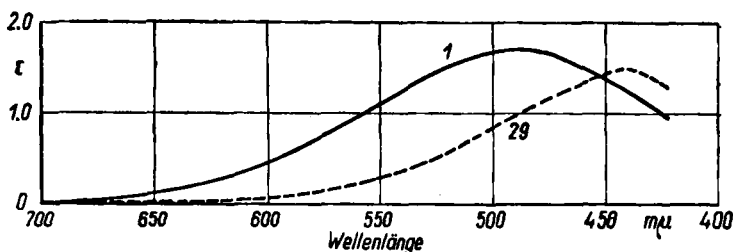


Abbild. 9. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von  
Max. Min.

Oxalessigester (27) .....	470 mμ	—
$\alpha$ -Methyl-oxalessigester (28)	505 mμ	435-440 mμ.

Selbst das bei  $\alpha$ -Mono-Derivaten zumeist zu beobachtende Extinktionsminimum bei kürzeren Wellen ist beim  $\alpha$ -Methyl-oxalessigester deutlich erkennbar; die Eisenchlorid-Reaktion dieser Verbindung ist von der eines  $\alpha$ -Alkyl-acetylaceton- $\beta$ -keto-esters zu unterscheiden. (Vergl. Kurve 28 mit 20).

Es wurde oben gezeigt, daß die Regel der Rotverschiebung des Extinktionsmaximums der Farbe der Eisenchlorid-Reaktion der  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen durch  $\alpha$ -Monosubstitution weitgehend unabhängig ist von der Natur dieses Substituenten. Substituiert man nun aber in  $\alpha$ -Stellung mit einem Substituenten, der selbst elektromer und protonlockernd wirken kann, d.h. einer Acyl-, Aroyl- oder Carboxyalkylgruppe, so ändert sich nunmehr die Farbe der Eisenchlorid-Reaktion ebenfalls in charakteristischer Weise und zwar gerade in umgekehrter Richtung als durch „neutrale“ Substituenten: So geht die weinrote Farbe der Reaktion der  $\beta$ -Keto-carbonsäureester bei Substitution durch eine solche acidifizierende Gruppe über in kräftiges rotstichiges Gelb. Das Maximum der Extinktionskurven dieser Färbungen verschiebt sich daher hier nach kürzeren Wellen, wie die Extinktionskurven des Acetessigesters (1) und des  $\alpha$ -*n*-Butyryl-acetessigesters (29) zeigen (Abbild. 10).

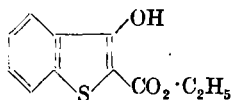


Abbild. 10. Extinktionskurven der Eisenchlorid-Färbungen von Acetessigester (1) und von  $\alpha$ -*n*-Butyryl-acetessigester (29).

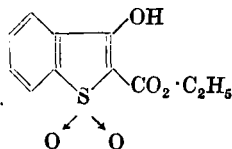
$\alpha$ -Monosubstitution einer  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindung durch einen elektromer oder acidifizierend wirkenden Rest erzeugt daher eine Blauverschiebung des Extinktionsmaximums der Eisenchlorid-Reaktion, eine Erscheinung, die, wie bereits gezeigt wurde, schon dann eintritt, wenn eine Carbonylgruppe der  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindung durch einen Rest höherer Elektromeriefähigkeit ersetzt wird (Übergang  $\beta$ -Keto-carbonsäureester  $\rightarrow$   $\beta$ -Diketone).

Ähnlich wie eine Acyl- oder Aroylgruppe wirkt naturgemäß die Cyangruppe:  $\alpha$ -Cyan-acetessigester gibt mit Eisenchlorid Rotgelb-Färbung.

Theoretisch besonders bemerkenswert ist, daß auch die nicht elektromeriefähige, jedoch sehr stark acidifizierende  $\text{SO}_2$ -Gruppe analog wirkt; während der 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2)-äthylester (IX) mit Eisenchlorid die erwartete Blaufärbung zeigt,



IX.



X.

gibt der entsprechende 3-Oxy-thionaphthensulfon-carbonsäure-(2)-äthylester (X) mit Eisenchlorid eine prachtvolle Rotfärbung.



Die geschilderten Regelmäßigkeiten der Eisenchlorid-Reaktion der  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen stellen ein wertvolles Hilfsmittel dar, einmal rein präparativ zur Prüfung der Reinheit der dargestellten Stoffe und zum andern zur Ermittlung der Konstitution neuer Verbindungen. Hierfür einige Beispiele:

a) Substituiert man einen  $\beta$ -Keto-carbonsäureester oder ein  $\beta$ -Diketon durch einen niedermolekularen Rest, wie eine Methyl- oder Äthylgruppe, so ist es oft schwierig, durch fraktionierte Destillation, lediglich unter Beachtung der Siedepunkte, ein vom Ausgangsmaterial freies Produkt zu erhalten. Durch Ermittlung der Farbe der Eisenchlorid-Reaktion der einzelnen Fraktionen, die mit wenigen Tropfen der Destillate durchführbar ist, ist es unschwer möglich, zu erkennen, welche Fraktionen rein sind. Eine Beimischung der disubstituierten Verbindung ist auf diese Weise natürlich nicht feststellbar<sup>4</sup>).

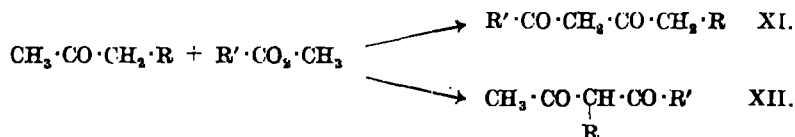
b) Stellt man sich einen  $\beta$ -Keto-carbonsäureester durch partielle Spaltung eines Acylacetessigesters dar, nach dem Schema



so macht es oft Schwierigkeiten, aus dem anfallenden Rohprodukt die letzten Reste nicht gespaltenen Ausgangsmaterials durch fraktionierte Destillation zu entfernen. Da nun Acylacetessigester stärker sauer sind als der entstandene Acylessigester, kann man das Rohdestillat dadurch vom Ausgangsmaterial reinigen, daß man es in äther. Lösung solange vorsichtig mit kleinen Mengen verd. Lauge schüttelt, bis die gelbrote Eisenchlorid-Reaktion des Ausgangsmaterials verschwunden ist und die reine schwach blautichig-weinrote Reaktion der  $\beta$ -Keto-carbonsäureester erscheint.

Dieses Beispiel zeigt darüber hinaus ganz allgemein, daß bei der Ausführung der Eisenchlorid-Reaktion mit einem Gemisch von  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen verschiedener Acidität die Farbreaktion der am stärksten sauren  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindung erscheint.

c) Kondensiert man einen Ester mit einem unsymmetrischen Keton nach Claisen, so können zwei Isomere entstehen, deren Konstitution durch ihre Eisenchlorid-Reaktion einwandfrei festgelegt werden kann. Das Produkt XI wird eine gelbrote, das



Produkt XII eine blautichig-weinrote Eisenchlorid-Reaktion geben. Zumeist entstehen in diesen Fällen Gemische, in denen eines der beiden Isomeren bei weitem überwiegt.

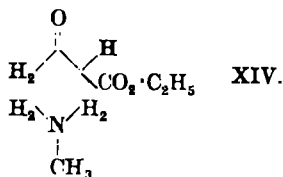
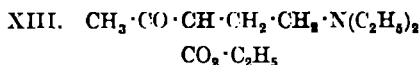
Ganz allgemein leistet die Eisenchlorid-Reaktion hervorragende Dienste bei der Unterscheidung  $\alpha$ - und  $\gamma$ -substituierter Derivate von  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern oder  $\beta$ -Diketonen. Durch einige Übung ist es darüber hinaus leicht zu erreichen, die folgenden vier Typen durch die Eisenchlorid-Reaktion zu unterscheiden:

- |  |  |
|--|--|
| 1) $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{R}$ ,         | 3) $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ ,         |
| 2) $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{R}$ , | 4) $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{R}) \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ . |

Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß, soweit bis jetzt beobachtet, bei basisch substituierten  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern Ausnahmen von der geschilderten Regel festgestellt wurden. Während der  $\alpha$ -[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-acetessigester (XIII) noch die zu erwartende violette Eisenchlorid-Reaktion in neutraler Lösung gibt, zeigt der

<sup>4</sup>) Zur Vermeidung der Bildung disubstituierter Verbindungen vergl. H. Leuchs, B. 44, 1507 [1911].

cyclische *N*-Methyl-piperidon-(4)-carbonsäure-(3)-ester (XIV) sowohl in alkalischer als auch in neutraler Lösung mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.



Die geschilderte Regel der Rotverschiebung des Extinktionsmaximums der Eisenchlorid-Reaktion der  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen durch  $\alpha$ -Monosubstitution erinnert einmal an die bei UV-Absorptionsmessungen einfacher Ketone gefundene Regel, „daß mit Anhäufung von Methyl in der Nähe des Carbonyls sich das Maximum nach längeren Wellenlängen hin verschiebt“<sup>5)</sup>. Zum andern scheint damit auch die allgemeine Regel in Zusammenhang zu stehen, daß die Substitution eines H-Atoms einer Äthylen-Doppelbindung eine Verschiebung der Hauptabsorption nach dem langwelligen Gebiet hin bewirkt<sup>6)</sup>.

Hrn. Dr. E. Merkel bin ich für freundlichen Rat und Kritik zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

a) Ausführung der Eisenchlorid-Reaktion: Da, wie W. Dieckmann<sup>7)</sup> gezeigt hat, die wirklichen komplexen Eisenverbindungen sich nur in alkohol. Lösung bilden, wurde die Reaktion stets nur in methylalkohol. Lösung mit einer 1-proz. methanol. Eisenchlorid-Lösung (sublimiertes Eisenchlorid) durchgeführt. Methanol als Lösungsmittel ist auch deswegen stets anzuwenden, da die meisten der zu prüfenden Stoffe in Wasser nur mäßig löslich sind.

Angewandte Konzentrationsverhältnisse: 1—2 Tropfen Substanz, etwa 2—3 cem reines dest. Methanol, 1 Tropfen der 1-proz. Eisenchlorid-Lösung.

b) Aufnahme der Extinktionskurven: Die Aufnahmen der Extinktionskurven wurden mittels des Spektralphotometers der Zeiss-Ikon A.G. (Spekto-Densograph) durchgeführt. Bei der Wiedergabe der Extinktionskurven in den Abbild. 1—10 sind auf der Abszisse die Wellenlängen in  $\mu$ , auf der Ordinate die Extinktion  $\epsilon$  aufgetragen, die definiert ist als

$$\epsilon = \log J_0/J,$$

wobei  $J_0$  die Intensität des auffallenden Lichts,  $J$  die Intensität des Lichts nach dem Durchgang durch die farbige Lösung bedeutet.

c)  $\alpha$ -Acetoxy-acetessigester (VI bzw. 13): Diese Verbindung wurde zum ersten Mal von O. Dimroth<sup>8)</sup> dargestellt durch Oxydation von Acetessigester mit Bleitetraacetat; die als „schmutzig-braungelb“ beschriebene Eisenchlorid-Reaktion der Substanz ließ jedoch vermuten, daß die so erhaltene Verbindung nicht völlig rein war.

Die zur Aufnahme der Extinktionskurve benutzte Substanz wurde in folgender Weise dargestellt: 250 g geschmolzenes Kaliumacetat werden in 750 cem Eisessig unter Zusatz von 50 cem Essigsäureanhydrid gelöst und bei 110° (innen) allmählich mit 152 g  $\alpha$ -Chloracetessigester versetzt. Nach 6-stdg. Erhitzen auf 130—140° im Ölbad wird kalt vom Kaliumchlorid abgesaugt (63.5 g = 92.5% d.Th.) und aus dem Filtrat die Hauptmenge des Eisessigs i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert und über Natrium-

<sup>5)</sup> Vergl. W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie, 4. Aufl. II, S. 159; s. dort weitere Literatur-Angaben.

<sup>6)</sup> K. Dimroth, Ztschr. angew. Chem. 52, 546 [1939].

<sup>7)</sup> B. 50, 1379 [1917]; vergl. a. F. Arndt u. C. Martius, A. 499, 232 [1932].

<sup>8)</sup> B. 56, 1381 [1923].

sulfat getrocknet. Sdp.<sub>13</sub> 117—119°; Ausb. 61% d.Theorie. Eisenchlorid-Reaktion blauviolett. Restgehalt an Cl 0.21%, entspr. einem Restgehalt von 0.97%  $\alpha$ -Chlor-acetessigester, der die Eisenchlorid-Reaktion nicht beeinflusst.

$C_8H_{12}O_5$  (188.1) (0.97%  $C_6H_5O_3Cl$  enthaltendes Präp.) Ber. C 50.99 H 6.37  
Gef. „ 50.88 „ 6.27.

d)  $\alpha$ -[ $\beta$ -Acetoxy-äthyl]-acetylaceton (22) wurde erhalten nach der Claisen-schen Carbonat-Methode<sup>9)</sup> aus Acetylaceton und Essigsäure- $\beta$ -brom-äthylester (Bromacetin). Sdp.<sub>2.5</sub> 107—108°; Eisenchlorid-Reaktion rotviolett. Die Analyse ergab trotz scharfer Fraktionierung stets um etwa 0.8% zu niedrige C-Werte.

$C_9H_{14}O_4$  (186.1) Ber. C 58.08 H 7.53 Gef. C 57.24 H 7.71.

Als Kondensationsprodukt mit Cyanacetamid wurde erhalten 2.4-Dimethyl-3-[ $\beta$ -acetoxy-äthyl]-5-cyan-pyridon-(6) vom Schmp. 228—229° (aus verd. Essigsäure).

$C_{12}H_{14}O_3N_2$  (234.1) Ber. C 61.54 H 5.98 N 11.97 Gef. C 61.26 H 5.79 N 12.18.

e) 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (IV): 780 g Acetessigester werden mit 10 ccm Natriummethylat-Lösung (23 g Natrium in 400 ccm Methanol) versetzt und unter Rühren bei 30—35° unter zeitweiliger Kühlung 210 g frisch dest. Methyl-vinyl-keton zugegossen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird in Methylchlorid gelöst, mit wenig verd. Essigsäure neutralisiert und nach dem Abdampfen des Methylchlorids i.Vak. destilliert. Erhalten  $\alpha$ -[ $\gamma$ -Oxo-butyl]-acetessigester, ein blaßgelbliches Öl vom Sdp.<sub>4.5</sub> 127—129°. Ausb. 85—88% d.Th.; Eisenchlorid-Reaktion blauviolett.

$C_{10}H_{16}O_4$  (200.1) Ber. C 60.00 H 8.00 Gef. C 60.08 H 8.22.

Die Cyclisierung dieser Verbindung erfolgt nach einem zuerst von Blaise<sup>10)</sup> in dieser Reihe angewandten Verfahren: 200 g  $\alpha$ -[ $\gamma$ -Oxo-butyl]-acetessigester werden in 500 ccm Benzol gelöst und diese Lösung unter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt; nach dem Stehenlassen über Nacht wird auf Eis gegossen, die Benzollösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert und der Abdampfrückstand (183 g) mit 200 g Di-äthylanilin 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Danach wird in Eiswasser gegossen, mit 300 ccm verd. Schwefelsäure sauer eingestellt und mit Äther aufgenommen; nach dem Waschen der äther. Lösung wird der Abdampfrückstand i.Vak. destilliert: Blaßgelbliches Öl vom Sdp.<sub>3.5</sub> 119—120°; Eisenchlorid-Reaktion rein blau. Ausb. 57% d.Theorie.

$C_{10}H_{14}O_3$  (182.1) Ber. C 65.93 H 7.69 Gef. C 66.00 H 7.90.

Durch katalytische Hydrierung in alkohol. Lösung bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle (2—3% Palladium) erhält man leicht den bekannten 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester vom Sdp.<sub>13.5</sub> 117—118°.

### 30. Hans Henecka: Zur Kenntnis der $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, II. Mitteil.: *cis-trans*-Isomerie der Enole\*).

[Aus dem wissenschaftlichen Forschungslaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.]

(Eingegangen am 11. April 1947.)

Es wird gezeigt, daß die Enolformen  $\alpha$ -monosubstituierter  $\beta$ -Keto-carbonsäureester und  $\beta$ -Diketone *cis-trans*-Isomerie zeigen.

Die Umlagerung einer  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindung in die zugehörige Enol-Form ist zwangsläufig verknüpft mit der Entstehung einer Äthylen-Doppelbindung. Bei den so entstehenden Äthylen-Derivaten ist daher mit dem Auf-

<sup>9)</sup> K. v. Auwers, B. 71, 2082 [1938].

<sup>10)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 3, 418 [1908].

\* I. Mitteil. s. vorstehende Abhandlung.