

## 151. Bernd Eistert und Erich Merkel: Die Enolmethyläther des Benzoylacetons\*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 4. Mai 1953)

Benzoylacetone liefert bei der Umsetzung mit Diazomethan in absol. Äther unter Lichtausschluss in der Kälte ein Gemisch von isomeren Methyläthern der Acetyl- und der Benzoyl-Enolform, aus dem sich als Hauptprodukt ein (gelber) „cis-A-Methyläther“ vom Schmp. 82° und in geringen Mengen ein (farbloser) „cis-B-Methyläther“ vom Schmp. 10° isolieren lassen. Der gelbe 82°-Methyläther wandelt sich beim Umkristallisieren in eine farblose Modifikation vom Schmp. 79,5° um. Alle drei kristallinen Methyläther isomerisieren sich beim Stehenlassen, rascher beim Erwärmen, zu Ölen, die im wesentlichen aus „trans-A-“ bzw. „trans-B-Methyläther“ neben restlichen cis-Anteilen bestehen. Reine kristalline trans-Formen ließen sich hieraus noch nicht gewinnen.

Die Umlagerungen wurden UV-optisch verfolgt. In *n*-Heptan-Lösung stellen sich Gleichgewichte ein. In Methanol-Lösung überlagert sich den Stereomerie-Gleichgewichten eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel, die als Bildung der entsprechenden Ketale erkannt wurde.

Das B-Ketal  $C_6H_5 \cdot C(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  konnte aus Benzalacetone-dibromid und Natriummethylat analysenrein hergestellt werden. Das isomere A-Ketal ließ sich durch Umsetzen von Benzoylacetone mit *ortho*-Ameisensäuremethylester nur als Gemisch mit A-Methyläther gewinnen.

Die sterischen Konfigurationen der isomeren Enoläther werden an Hand von Stuart-Modellen unter Auswertung der UV-Spektren diskutiert.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche stellen einen weiteren Beitrag aus einer Arbeitsreihe dar, durch die die Kenntnisse über tautomere  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen und ihre Derivate vertieft werden sollen<sup>1)</sup>. Sie befaßt sich mit dem Benzoylacetone und seinen Enolmethyläthern.

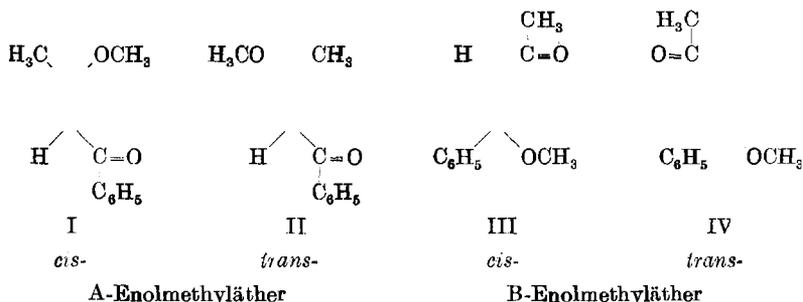
Als offenkettiges, unsymmetrisches  $\beta$ -Diketon kann das Benzoylacetone zwei strukturisomere Reihen von Enol-Derivaten bilden, die man nach einem Vorschlag von C. Weygand<sup>2)</sup> als „A-“ bzw. „B-“ Derivate unterscheidet, je nachdem ob die Enolisierung nach der „Acetyl-“ bzw. nach der „Benzoyl-Seite“ des Benzoylacetons erfolgt ist. Wegen der in den Enol-Derivaten vorhandenen C:C-Doppelbindung sind von den Vertretern beider Reihen *cis*-

\*) Teil I d. Dissertat. E. Merkel, Heidelberg 1953.

<sup>1)</sup> B. Eistert, F. Arndt, L. Löwe u. E. Ayça, Chem. Ber. 84, 156 [1951]; B. Eistert, F. Weygand u. E. Csendes, Chem. Ber. 84, 745 [1951]; B. Eistert, Angew. Chem. 64, 619 [1952].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1473 [1925].

*trans*-isomere Formen möglich. Nach W. Dieckmann<sup>3)</sup> bezeichnet man als *cis*-Formen diejenigen, bei denen die beiden Sauerstoff-Atome auf der gleichen Seite der C:C-Doppelbindung stehen. Danach waren vom Benzoylacetone formal die folgenden vier isomeren Enolmethyläther zu erwarten:



Vom freien Benzoylacetone kennt man bisher in kristallinem Zustande nur eine einzige Form, und zwar eine Enol-Form. Für diese werden in der Literatur Schmelzpunkte zwischen 56° und 61° angegeben, „je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens“<sup>2)</sup>. Es lag nahe, in Analogie zu den Verhältnissen beim Dibenzoylmethan<sup>4)</sup>, die schwankenden Schmelzpunkte mit dem Auftreten „polymorpher Modifikationen“ in Zusammenhang zu bringen. Unsere Versuche, solche zu isolieren oder nachzuweisen, führten jedoch bisher zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Die  $\beta$ -Diketon-Form des Benzoylacetons ist im freien Zustande unbekannt; nach den Ergebnissen der Brom-Titration<sup>5)</sup> und der UV-Messungen<sup>6)</sup> bestehen in verdünnten Lösungen Gleichgewichte zwischen Enol-Formen und nicht-enolischen, vermutlich auch Diketon-Anteilen, deren Zusammensetzung von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Die Tatsache, daß der Enol-Gehalt in hydrophoben Solvenzien, insbesondere in Hexan und dergl., am größten ist, wird nach N. V. Sidgwick<sup>7)</sup> damit erklärt, daß die *cis*-Enol-Formen „chelatisiert“ sind, d. h. daß innermolekulare Wechselwirkungen zwischen der enolischen OH- und der CO-Gruppe unter Bildung eines Ringes mit Wasserstoff als Ringglied erfolgen, wodurch die Enol-Formen hydrophober und in hydrophoben Lösungsmitteln leichter löslich werden<sup>8)</sup>.

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1375 [1917]. Diese Definition hat den Vorteil, daß die einander entsprechenden sterischen Isomeren aller Enole und Enol-Derivate die gleiche Bezeichnung (*cis* bzw. *trans*) erhalten, und ist deshalb u. E. dem sonst üblichen Prinzip, die „längste C-Kette“ als Grundlage für die sterische Benennung zu wählen, vorzuziehen. In den Arbeiten von C. A. Ballou u. K. P. Link (J. Amer. chem. Soc. **72**, 3147 [1950], **73**, 1134 [1951]) über *cis-trans*-isomere Enolglykoside des Acetessigesters sind die als „*cis*“ bezeichneten Formen im Sinne der W. Dieckmannschen Definition „*trans*“-Formen, und umgekehrt.

<sup>4)</sup> Ch. Dufraisse u. A. Gillett, Ann. Chimie [10] **6**, 295 [1925].

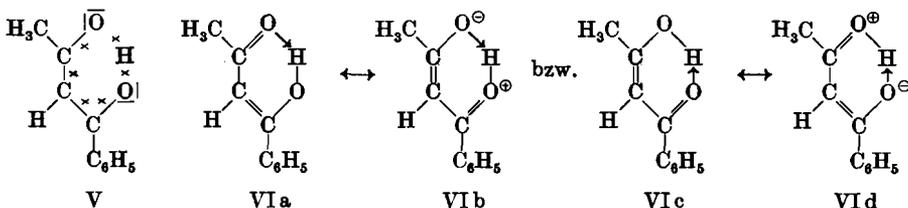
<sup>5)</sup> K. H. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 830 [1914].

<sup>6)</sup> R. A. Morton, A. Hassam u. T. C. Calloway, J. chem. Soc. [London] **1934**, 895.

<sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] **127**, 907 [1925]; s. a. P. Pfeiffer, Liebigs Ann. Chem. **398**, 152 [1913]; Th. M. Lowry u. H. Burgess, J. chem. Soc. [London] **123**, 2114 [1923].

<sup>8)</sup> Die drei folgenden Absätze wurden gegenüber dem ursprünglichen Manuskript am 29. Juni 1953 nach Diskussionen mit Hrn. G. Briegleb neu gefaßt. Zur Elektronen-Formulierung von Enol-Chelaten s. u. a.: G. W. Wheland, The Theory of Resonance (New York u. London 1944/47), S. 209; H. Henecka, Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen (Springer-Verlag 1950), S. 17.

N. V. Sidgwick<sup>7)</sup> nahm ursprünglich an, daß das chelatisierte Proton den beiden Sauerstoff-Atomen, die es „in die Schere nehmen“, in gleicher Weise angehöre. Auf der Grundlage dieser Hypothese ließen sich Elektronenformeln wie V aufstellen, in denen das chelatisierte Proton an die beiden Sauerstoff-Atome mit je einer Ein-Elektron-Bindung gebunden und der Chelating als ein quasi-aromatisches System mit sechs nicht-lokalisierten  $\pi$ -Elektronen erscheint. Tatsächlich fehlt in den Raman-<sup>8)</sup> und Ultrarot-Spektren<sup>10)</sup> von  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, die man als Enol-Chelate formulieren kann, die für die gewöhnliche O—H-Gruppe charakteristische Bande bei etwa  $2.95\mu$ . Ferner ist die CO-Bande, die bei gesättigten  $\beta$ -Oxy-carbonyl-Verbindungen nur unwesentlich gegenüber der normalen Lage (bei etwa  $5.9\mu$ ) verschoben ist, in den „konjugierten Chelaten“ der  $\beta$ -Diketon-Enole nach erheblich längeren Wellen gerückt, so daß sie u. U. bereits in den Bereich der C:C- und der Phenyl-Banden fällt. Das weist auf einen ziemlich weitgehenden Ausgleich der Atomabstände hin.



Gegen die ursprüngliche Vorstellung von N. V. Sidgwick über die „Wasserstoff“- (oder richtiger „Proton“-)Brücke in Chelaten werden von manchen Autoren (G. Briegleb, G. W. Wheland, C. A. Coulson u. a.) Einwände erhoben, die sich vor allem gegen symmetrische Formulierungen und Ein-Elektron-Bindungen richten; das Proton gehöre auch in symmetrischen Chelaten, wie z. B. den Dimeren der Carbonsäuren oder dem Acetylaceton-Enol-Chelat, nur dem einen Sauerstoff-Atom an, an welches es mit einer — allerdings stark deformierten — Atombindung gebunden sei, während die eigentliche „Brückenbindung“ zum zweiten Sauerstoff-Atom im wesentlichen elektrostatischer Natur sei. Wir können zu diesen Einwänden und Vorstellungen hier nicht Stellung nehmen. Im Gegensatz zu symmetrischen Formeln wie V, nach denen Enol-Chelate einheitliche Molekeln sind, lassen die neueren Vorstellungen bei unsymmetrischen  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen wie dem Benzoylacetone zwei tautomere Enol-Chelat-Formen VI a und VI c zu, die dem *cis*-B-Enoläther III bzw. dem *cis*-A-Enoläther I zugrundeliegen. Der Pfeilstrich  $\leftrightarrow$  soll, wie üblich, nur die „koordinative Bindung“ des Hydroxyl-Protons an das Carbonyl-Sauerstoffatom symbolisieren, ohne präzise Aussagen über deren Mechanismus zu machen. Nach den Regeln der Mesomerie-Lehre kann man die beiden tautomeren Enol-Chelate mesomer gemäß VI a  $\leftrightarrow$  b und VI c  $\leftrightarrow$  d formulieren, und es erscheint einleuchtend, daß gerade diese Mesomerie in jedem der beiden tautomeren Enol-Chelate „B-*cis*“ und „A-*cis*“ ihre gegenseitige Umlagerung begünstigt und erleichtert. So wird es ebenfalls verständlich, daß man die beiden Tautomere nicht als solche isolieren kann: das Proton kann seinen Bindungsort am einen oder anderen Sauerstoffatom leicht wechseln, so daß dadurch eine physikalische Einheitlichkeit vorgetäuscht wird.

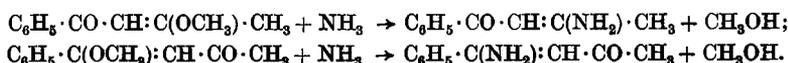
<sup>7)</sup> L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrusch, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1306 [1940]; K. W. F. Kohlrusch u. A. Pongratz, ebenda **67**, 1472 [1934].

<sup>10)</sup> G. E. Hibbert, O. R. Wulf, S. B. Hendricks u. U. Liddel, J. Amer. chem. Soc. **58**, 551 [1936]. — Eigene, unveröffentlichte Ultrarot-Aufnahmen des Benzoylacetons in Hexan- und Kohlenstofftetrachlorid-Lösung, die Herr cand. chem. G. Werner ausgeführt hat, zeigen ebenfalls im Gebiet der ungestörten O—H-Frequenz ( $\sim 2.95\mu$ ) keine Bande, während an Stelle der gewöhnlichen C=O-Frequenz (bei  $5.8$ – $6.0\mu$ ) zwei Banden bei  $6.25$  und  $6.8\mu$  auftreten.

Die gemäß VI formulierte Prototropie zwischen zwei tautomeren, je als mesomere Proton-Chelate aufgefaßten Enol-Formen erinnert an die alte C. Laarsche Hypothese, nach der das „bewegliche“ Wasserstoffatom zwischen den Enden der Pentade  $O \cdot \cdot C \cdot \cdot C \cdot \cdot C \cdot \cdot O$  „oszillieren“ soll. Es sei aber ausdrücklich betont, daß die Prototropie zwischen den beiden Enol-Chelaten VIa und VIc nicht die Ursache, sondern höchstens die Folge der Chelatisierung sein soll, und daß von einem „synchronen Oszillieren“ von Proton und Elektronen-System nach den neuen Auffassungen nicht die Rede sein kann.

Die erste Herstellung eines Enoläthers des Benzoylacetons beschrieb L. Claisen<sup>11)</sup>, der bei der Umsetzung des  $\beta$ -Diketons mit *ortho*-Ameisensäureestern Öle erhielt, für die sich die Konstitution als „A-Enoläther“ erweisen ließ. Für den so erhaltenen öligen A-Enolmethyläther wurde der Sdp.<sub>760</sub> 286–288° (Sdp.<sub>13</sub> 157–158°) gefunden<sup>12)</sup>. Als Vertreter der isomeren „B-Enoläther“-Reihe wurden Produkte angesehen, die bei der Addition von Alkoholen an 2-Acetyl-1-phenyl-acetylen  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO \cdot CH_3$  in Gegenwart von Natriumalkoholat<sup>13)</sup> oder aus Benzalaceton-dibromid  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH_3$  mit Natriumalkoholaten<sup>14)</sup> erhalten wurden.

C. Weygand<sup>15)</sup> behandelte Benzoylaceton acht Tage bei gelegentlichem Erwärmen unter Rückfluß mit äther. Diazomethan-Lösung und erhielt ein gelbes Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 150°, das er für identisch hielt mit den Ölen, die bei der Einwirkung von Methanol und Natriummethylat auf Acetyl-phenyl-acetylen bzw. auf Benzalaceton-dibromid (s. oben) entstehen. Er faßte deshalb das von ihm mit Diazomethan erhaltene Öl als einen B-Enolmethyläther auf, wobei er sich über die sterische Konfiguration (s. Formeln III und IV) nicht äußerte. L. Claisen<sup>16)</sup> konnte jedoch zeigen, daß das nach C. Weygand mit Diazomethan erhältliche Öl hauptsächlich aus A-Enolmethyläther (I bzw. II) besteht, dem höchstens 30% B-Äther beigemischt sind. Der Konstitutionsbeweis erfolgte u. a. durch die Umsetzung des öligen Enoläther-Gemisches mit Ammoniak-Gas bei 140–150°, wobei unter Substitution der  $OCH_3$ - durch die  $NH_2$ -Gruppe hauptsächlich das „A-Amid“ vom Schmp. 141° neben wenig „B-Amid“ vom Schmp. 86° entstand:



Die Konstitution dieser „Amide“ ( $\beta$ -Keto-Enamine) war gesichert. Ein weiterer Konstitutionsbeweis ergab sich aus der Umsetzung mit Hydroxylamin, wobei zwei isomere Isoxazol-Derivate entstanden (s. unten S. 900).

Auf Grund der am Acetylaceton gemachten Erfahrungen<sup>1)</sup> war anzunehmen, daß die von C. Weygand bzw. L. Claisen mit Diazomethan erhaltenen Öle nicht die primären Produkte der Einwirkung des Diazomethans auf das Benzoylaceton waren: Diazomethan greift chelatisierte Enole nur sehr

<sup>11)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3909 [1907].

<sup>12)</sup> R. Gärtner, Dissertat., Kiel 1906, S. 46.

<sup>13)</sup> C. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1478 [1925].

<sup>14)</sup> S. Ruhemann u. E. Watson, J. chem. Soc. [London] 85, 464, 1180 [1904].

<sup>15)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1479 [1925].

<sup>16)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 144 [1926]. C. Weygand hat sich dann L. Claisens Argumenten angeschlossen (ebenda S. 2253).

langsam an, wobei primär *cis*-Enolmethyläther erhalten werden; die *cis*-Enoläther jedoch sind, infolge Wegfalls der Chelatisierung, sterisch instabil und können sich deshalb zu stabileren Stereoisomeren umlagern. Wenn man also die Umsetzung durch lange Reaktionsdauer und Erwärmen zu beschleunigen versucht, wie das C. Weygand tat, so fördert man zugleich die sterische Umlagerung der primären Reaktionsprodukte.

Wir haben deshalb Benzoylacetone unter Bedingungen, die sekundäre Umwandlungen der Primärprodukte möglichst hintanzuhalten erlaubten, mit Diazomethan umgesetzt. Als Lösungsmittel diente absol. Äther; es wurde unter Licht-Ausschluß und bei Temperaturen unter  $+15^{\circ}$  gearbeitet, wobei die Methylierung durch gelegentliche Zugabe von Siedesteinchen<sup>1)</sup> katalysiert wurde. Bei Verwendung eines Überschusses an Diazomethan war die Methylierung im allgemeinen nach etwa 30 Stdn. vollständig, bei Zugabe von etwas Methanol nach ca. 8 Stdn. Dampft man dann das Lösungsmittel und überschüssiges Diazomethan i. Vak. bei höchstens  $15^{\circ}$  ab, so hinterbleibt als Rückstand ein mit nur wenig Öl durchsetztes Kristallgemisch.

Dieses wurde bei gewöhnl. Temperatur in möglichst wenig Petroläther gelöst und durch schrittweises Abkühlen in einem Kältebad fraktioniert zum Auskristallisieren gebracht (Näheres s. im Versuchsteil). Die ersten Fraktionen bestanden meistens aus citronengelben, derben Prismen vom Schmp.  $81-82^{\circ}$  („ $82^{\circ}$ -Methyläther“); zuweilen erhielt man statt ihrer oder daneben farblose Nadeln vom Schmp.  $79-79.5^{\circ}$  („ $79^{\circ}$ -Methyläther“). Schließlich fielen aus den Mutterlaugen bei etwa  $-40^{\circ}$  nach längerem Anreiben noch farblose Flocken aus, die nach vorsichtigem Umlösen und erneutem Abkühlen Kriställchen vom Schmp.  $9-10^{\circ}$  ergaben („ $10^{\circ}$ -Methyläther“). Alle drei kristallinen Produkte wurden durch Analysen, insbesondere durch Methoxyl-Bestimmungen, als Benzoylacetone-enolmethyläther erwiesen. Das nach Verdampfen der Mutterlauge zurückbleibende Öl besteht aus „öligem Methyläthern“ (s. u.) neben kleinen Mengen eines tiefgelben Nebenprodukts, das noch nicht isoliert wurde.

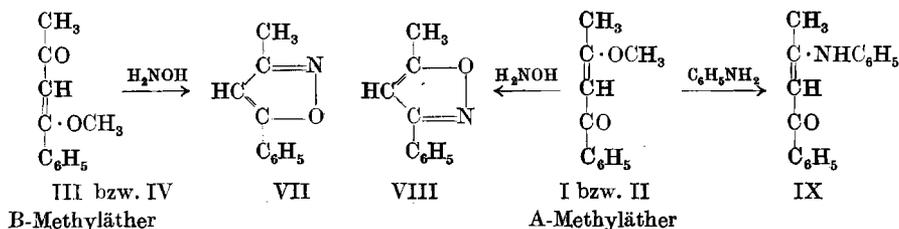
Der gelbe  $82^{\circ}$ -Methyläther läßt sich bei raschem Arbeiten unverändert aus seinen kalten Lösungen in Petroläther, absol. Äther oder Kohlenstofftetrachlorid wieder ausfrieren. Häufig wandelt er sich dabei aber in die langen, farblosen Nadeln des  $79^{\circ}$ -Methyläthers um, der seinerseits nicht mehr in den  $82^{\circ}$ -Methyläther zurückverwandelt werden konnte. Die irreversible Umwandlung  $82^{\circ} \rightarrow 79^{\circ}$ -Methyläther erfolgt auch in der Schmelze, aus der man bei raschem Abkühlen zunächst beide Modifikationen nebeneinander erhalten kann. Der  $10^{\circ}$ -Methyläther dagegen läßt sich weder aus dem  $82^{\circ}$ - bzw.  $79^{\circ}$ -Methyläther gewinnen noch in die letzteren umwandeln. Danach handelt es sich bei dem Paar  $82^{\circ}$ - und  $79^{\circ}$ -Methyläther um zwei „polymorphe“ (oder stereomere) Formen der gleichen Struktur, während der  $10^{\circ}$ -Methyläther der anderen, strukturisomeren Reihe angehört.

Beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur, rascher nach einigem Erwärmen über die betr. Schmelzpunkte, isomerisieren sich alle drei kristallinen Methyläther zu Ölen, aus denen bisher keine Kristalle mehr isoliert werden konn-

ten. Die „öiligen Methyläther“ zeigten innerhalb der unvermeidlichen Streuungen den gleichen Siedepunkt.

Zur Aufklärung der Konstitution unserer Methyläther benützten wir die gleichen Methoden wie L. Claisen<sup>16)</sup>, also außer den Umsetzungen mit Ammoniak bzw. Anilin vor allem die mit freiem Hydroxylamin in Gegenwart von überschüssigem Alkali<sup>17)</sup>. Dabei lieferten sowohl der 10<sup>0</sup>-Methyläther wie auch das aus ihm entstehende Öl unter Methanol-Abspaltung das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (VII) vom Schmp. 67<sup>0</sup>. Damit ist für beide Verbindungen die Konstitution als „B-Enolmethyläther“ III bzw. IV erwiesen.

Aus den beiden Methyläthern vom Schmp. 82<sup>0</sup> bzw. 79<sup>0</sup> sowie aus ihren öiligen Umwandlungsprodukten entstand bei der gleichen Umsetzung das isomere 5-Methyl-3-phenyl-isoxazol (VIII) vom Schmp. 42<sup>0</sup>, woraus für sie die Konstitution als „A-Enolmethyläther“ I bzw. II folgt. Die Konstitution unserer A-Enoläther wurde außerdem noch durch die Umsetzung mit Ammoniak-Gas bzw. mit Anilin erwiesen, wobei in quantitativer Ausbeute das Claisensche „A-Amid“ vom Schmp. 141<sup>0</sup> bzw. das „A-Anil“ IX vom Schmp. 110<sup>0</sup> entstanden.



Unsere Versuche bestätigen somit L. Claisens Befund, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Benzoylaceton Methyläther der A- und der B-Enol-Form nebeneinander entstehen; das Enol-Chelat verhält sich also gegen Diazomethan wie ein Tautomeren-Gemisch.

Die Tatsache, daß aus unserem Methylierungs-Ansatz etwa 80% an kristallinen A-Enoläthern isoliert werden konnten, ist kein Beweis dafür, daß die A-Enol-Form im Chelat bevorzugt ist; sie könnte auch dadurch bedingt sein, daß die Reaktion der Enol-Form VI a  $\leftrightarrow$  b rascher erfolgt als die der Form VI c  $\leftrightarrow$  d.

J. Scheiber und P. Herold<sup>18)</sup> erhielten bei der Ozon-Spaltung des Benzoylaceton 97.5% d. Th. Benzoesäure. Dieses häufig zitierte Ergebnis wurde als Beweis dafür angesehen, daß das Benzoylaceton praktisch völlig in der B-Enol-Form vorläge. Nach unseren Erfahrungen läßt die Ozon-Spaltung chelatisierter Enole jedoch keine eindeutigen Aussagen über die Enolisierungsrichtung zu, zumal aus A-Enoläther primär zu erwartendes Phenylglyoxal durch Ozon leicht zu Benzoesäure abgebaut wird<sup>19)</sup>.

Die Frage nach dem sterischen Feinbau unserer kristallinen Methyläther, nach der Natur der Isomerie des 82<sup>0</sup>- und des 79<sup>0</sup>-Methyläthers und nach den

<sup>17)</sup> Daß den beiden isomeren Isoxazolen tatsächlich die ihnen von L. Claisen zugesprochene Konstitution zukommt, folgt auch aus den Ergebnissen von A. H. Blatt, J. Amer. chem. Soc. 53, 1133 [1931]. Freies Hydroxylamin reagiert also zunächst mit der Ketogruppe der Enoläther, während Ammoniak und primäre Amine die OCH<sub>3</sub>-Gruppe substituieren.

<sup>18)</sup> Liebigs Ann. Chem. 405, 295 [1914].

<sup>19)</sup> Solche Beobachtungen machte bereits C. Weygand, Liebigs Ann. Chem. 459, 121 [1927].

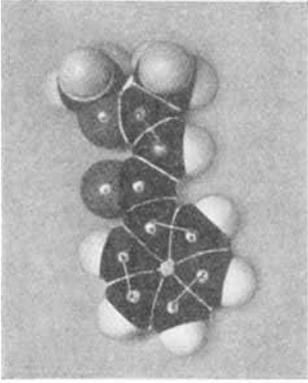
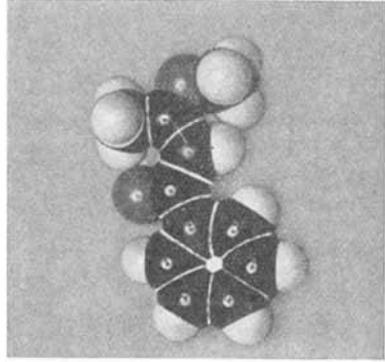
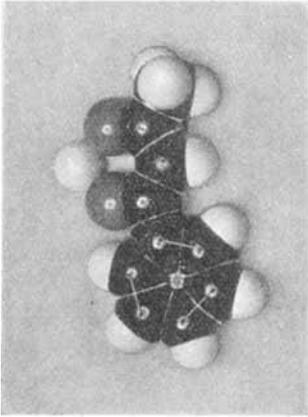
Vorgängen, die sich bei den Isomerisierungen bzw. den Umwandlungen in die „ölgigen Methyläther“ abspielen, haben wir an Hand von Stuart-Modellen zu klären versucht. Die Modelle (s. Abbild. 1, S. 902) wurden so photographiert, daß die drei Kohlenstoffatome der „Keto-Enol-Kette“ stets die gleiche Lage beibehalten und daß Änderungen nur durch Drehungen um die C—C-Einfachbindung bzw. um die C=C-Doppelbindung dieser Kette vorgenommen wurden, bis wieder Koplanarität oder eine der Koplanarität möglichst angenäherte Konstellation aller Atome erreicht war. Die koplanaren oder der Koplanarität maximal angenäherten Lagen sind durch ein Maximum an Konjugations-Energie ausgezeichnet.

Nimmt man an, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf das chelatisierte Enol VI zunächst lediglich eine Umwandlung des chelatisch-gebundenen Protons in eine (nicht-chelatisierte) CH<sub>3</sub>-Gruppe erfolgt, so ergeben sich für die beiden primär zu erwartenden isomeren *cis*-Methyläther der A- und der B-Reihe die Konstellationen A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub>. Sie besitzen noch die gleiche koplanare Lage aller konjugierten Atome wie das Enol-Chelat, und die beiden Sauerstoff-Atome der C=O- und der OCH<sub>3</sub>-Gruppe sind einander unmittelbar benachbart.

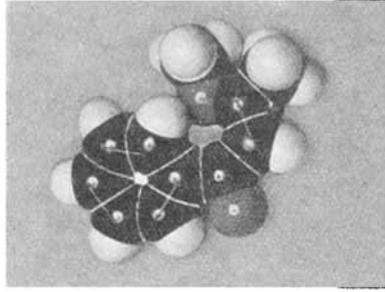
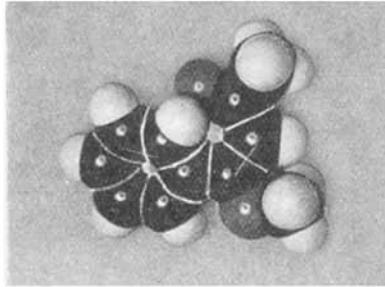
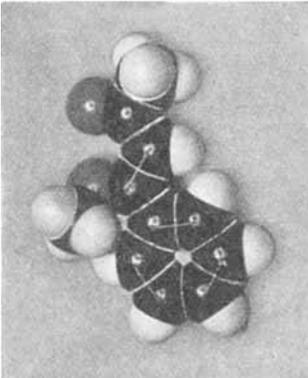
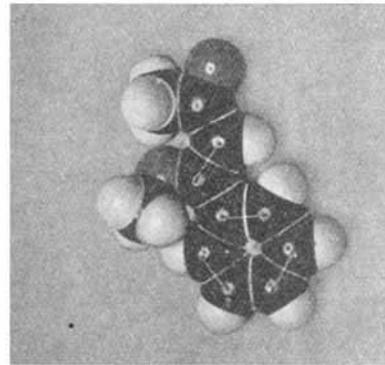
Im Gegensatz zum Enol-Chelat VI, bei dem die beiden O-Atome durch das chelatisierte Proton verbunden sind, ist bei den *cis*-Enoläthern A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> zu erwarten, daß die beiden Sauerstoff-Atome einander abstoßen. Diesem „Pol-Abstoßungseffekt“ können die Molekeln A<sub>1</sub> und B<sub>1</sub> in einfachster Weise durch eine Drehung um die C—C-Einfachbindung ausweichen, wobei (unter Aufrechterhaltung der *cis*-Konfiguration an der C=C-Doppelbindung) die der ebenen Lage maximal angenäherten, rotations-isomeren *cis*-Konstellationen A<sub>2</sub> und B<sub>2</sub> entstehen. Die Molekeln können dem Pol-Abstoßungseffekt aber auch durch Drehung um die C=C-Doppelbindung ausweichen, wobei *trans*-Formen entstehen, von denen die Modelle A<sub>3</sub> bzw. B<sub>3</sub> ebene bzw. der Koplanarität maximal angenäherte Lagen darstellen.

Man sieht aus den Modellen, daß die *cis*-Formen A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> sowie die *trans*-Form A<sub>3</sub> bis auf die CH<sub>3</sub>-Gruppen koplanar sein können, während in der *cis*-Form A<sub>2</sub> sowie in der *trans*-Form B<sub>3</sub> der Phenylring gegen die Ebene der C=C-Doppelbindung geneigt sein muß.

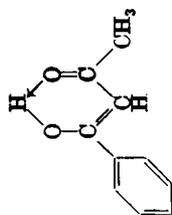
Wir schreiben nun dem aus Benzoylacetone und Diazomethan primär erhaltenen 82°-A-Methyläther die *cis*-Konstellation A<sub>1</sub> zu, und seinem „polymorphen“ Umwandlungsprodukt, dem 79°-A-Methyläther, die *cis*-Konstellation A<sub>2</sub>. Mit dieser Zuordnung steht in Einklang, daß A<sub>1</sub> als die nahezu völlig ebene Form den höheren Schmelzpunkt besitzt. Ob dem 10°-B-Methyläther die Konstellation B<sub>1</sub> oder B<sub>2</sub> zukommt, sei dahingestellt; wir halten B<sub>2</sub> für wahrscheinlicher, weil bei der verhältnismäßig langwierigen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (s. Versuchsteil) mit einer Umlagerung der primär erwarteten Form B<sub>1</sub> in die rotations-isomere Konstellation B<sub>2</sub> zu rechnen ist; letztere ist, wie die Modelle zeigen, ebenfalls nahezu eben, so daß sie durch etwa die gleiche Konjugations-Energie wie B<sub>1</sub> ausgezeichnet, zusätzlich aber durch den größeren Abstand der beiden Sauerstoffatome stabilisiert ist.

*cis*-Methyläther A<sub>1</sub>*trans*-Methyläther A<sub>3</sub>

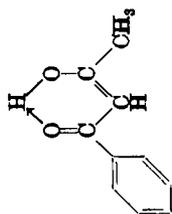
Enol-Chelat

*cis*-Methyläther A<sub>2</sub>*trans*-Methyläther B<sub>3</sub>*cis*-Methyläther B<sub>1</sub>*cis*-Methyläther B<sub>2</sub>

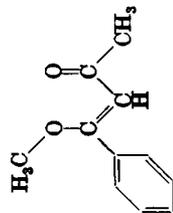
Abbild. 1. Stuart-Modelle



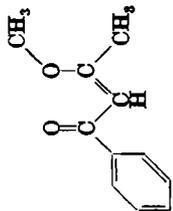
bzw.



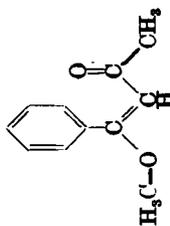
Enol-Chelat (eben)



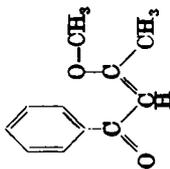
*cis*-Methyläther B<sub>1</sub>  
(eben)



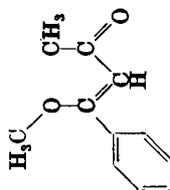
*cis*-Methyläther A<sub>1</sub>  
(eben)



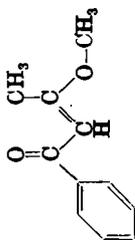
*trans*-Methyläther B<sub>2</sub>  
(entsteht durch Umlagerung an der C-C-Doppelbindung; nicht-eben)



*cis*-Methyläther A<sub>2</sub>  
(entsteht aus A<sub>1</sub> durch Drehung um die C-C-Einfachbindung; nicht-eben)



*cis*-Methyläther B<sub>3</sub>  
(entsteht aus B<sub>1</sub> durch Drehung um die C-C-Einfachbindung; eben)



*trans*-Methyläther A<sub>3</sub>  
(entsteht durch Umlagerung an der C-C-Doppelbindung; eben)

Wir fassen die „Polymorphie“ der beiden A-*cis*-Enoläther also als eine, im kristallinen Zustande verhältnismäßig stabile Rotations-Isomerie auf<sup>20)</sup>, für die wir die Bezeichnung „Hemitrop-Isomerie“ beibehalten. Die „ölgigen Isomerisierungsprodukte“ unserer kristallinen Methyläther halten wir, wie unten dargelegt wird, für Gemische der jeweiligen Isomeren A<sub>3</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>1</sub> bzw. B<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> und B<sub>1</sub>.

Diese Ansichten werden durch die Analyse der UV-Spektren gestützt.

### Die Spektren in *n*-Heptan-Lösung

Der 10°-B-Methyläther zeigt in Heptan-Lösung bei sofortiger Messung ein Maximum bei 272 m $\mu$  ( $\epsilon = 16200$ , s. Abbild. 2). Beim Stehenlassen im Dunkeln ändert sich die Kurve allmählich und geht schließlich in diejenige des „ölgigen B-Methyläthers“ über, die ihr Maximum bei 269 m $\mu$  ( $\epsilon = 12300$ ) hat.

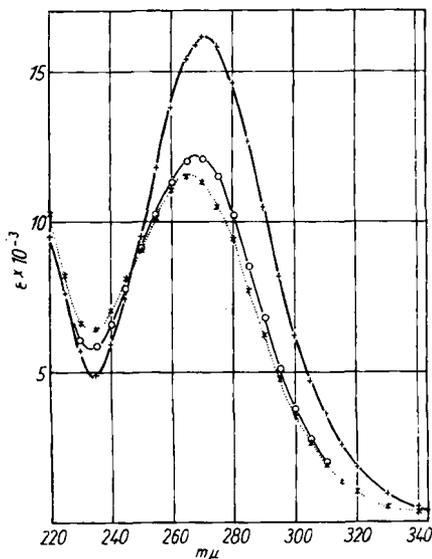


Abbildung 2. B-Methyläther in Heptan Kristalle, Schmp. 10°, sofort gemessen  $\text{---}\text{---}\text{---}$ , Kristalle, Schmp. 10°, nach 18 Tagen, sowie „ölgiger B-Methyläther“, sofort  $\text{---}\text{---}\text{---}$ , nach 1stündiger Sonnenbelichtung  $\text{---}\text{---}\text{---}$

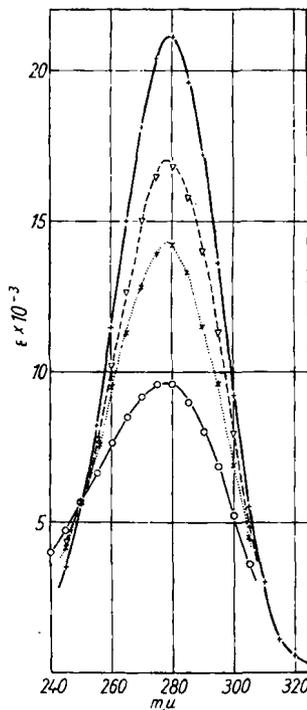


Abbildung 3. *trans*-Benzalacetone in Heptan Sofort gemessen  $\text{---}\text{---}\text{---}$ , nach 1stg. Sonnenbelichtung  $\text{---}\text{---}\text{---}$ , belichtete Lösung nach 20tägig. Stehen im Dunkeln unter Zusatz von Spuren HCl-Gas  $\text{---}\text{---}\text{---}$ , *cis*-Benzalacetone in Heptan, sofort  $\text{---}\text{---}\text{---}$

<sup>20)</sup> B. Eistert, F. Weygand u. E. Csendes, Chem. Ber. 84, 756 [1951], 85, 164 [1952]. Die Möglichkeit, daß „die Einzelmolekeln die Träger der chemischen und physikalischen Eigenheiten im amorphen und im kristallinen Aggregatzustand sind“, so daß die Polymorphie dann auf „Rotations-Isomerie“ zurückgeführt werden könne, hat bereits G. Wittig in Betracht gezogen, vergl. „Stereochemie“ (Leipzig 1930), S. 325; siehe hierzu auch J. A. LeBel, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 183, 889 [1926].

Bestrahlt man irgendeine dieser Lösungen etwa 1 Stde. mit Sonnenlicht, so erhält man in allen Fällen eine Kurve mit dem Maximum bei  $267 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 11500$ ). Läßt man die bestrahlte Lösung wieder im Dunkeln stehen, so bildet sich allmählich die Kurve des „öiligen B-Methyläthers“ zurück. Am Auftreten des „isobestischen Punktes“ bei  $248 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 8600$ ) erkennt man, daß es sich um wirkliche Gleichgewichte zwischen nur zwei Komponenten handelt, also wohl zwischen den *cis-trans*-Isomeren  $B_2$  und  $B_3$ .

Es ist aus vielen Beispielen bekannt, daß die UV-Absorption stereomerer Formen verschieden ist, wenn das Chromophor-System der einen Form in einer gemeinsamen Ebene liegen, das der anderen Form aber aus sterischen Gründen nicht koplanar sein kann. So hat man z. B. bei den *cis-trans*-isomeren Stilbenen<sup>21)</sup>, Zimtsäuren<sup>21)</sup> und Chalkonen<sup>22)</sup> gefunden, daß der  $\epsilon$ -Wert der längstwelligsten Bande der sterisch-behinderten Form nur etwa 40% des  $\epsilon$ -Wertes der koplanaren Form beträgt.

Der  $\epsilon$ -Wert ist bekanntlich das Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der das Elektronen-System Lichtenergie der betr. Wellenlänge absorbiert; diese Wahrscheinlichkeit wird, wenigstens bei offenen Polyen-Chromophoren, verringert, wenn das Chromophor-System nicht koplanar ist. Die Einflüsse der sterischen Behinderung der Koplanarität auf die  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte, die ein Maß für die zur Anregung des Chromophors benötigte Energie sind, sind offenbar komplizierter und im allgemeinen noch nicht zu übersehen.

Die Modelle (S. 902) zeigen, daß das Chromophor-System  $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CO-$  in der *trans*-Form  $B_3$  sterisch behindert, in den *cis*-Formen  $B_1$  und  $B_2$  dagegen praktisch koplanar ist. Die Tatsache, daß das Maximum des „öiligen B-Methyläthers“ einen kleineren  $\epsilon$ -Wert hat als das des kristallinen B-Methyläthers, läßt sich also damit erklären, daß der „öilige B-Methyläther“ wesentliche Mengen der nicht-ebenen *trans*-Form  $B_3$  enthält.

Andererseits ist es bekannt<sup>23)</sup>, daß sich Stereoмерie-Gleichgewichte bei Bestrahlung mit Licht zugunsten derjenigen Form verschieben, die im betr. Wellenlängenbereich schwächer absorbiert; das ist aber im allgemeinen die sterisch stärker behinderte Form. Die Tatsache, daß der  $\epsilon$ -Wert der Lösungen der B-Methyläther nach Bestrahlung mit Sonnenlicht noch unter den  $\epsilon$ -Wert des „öiligen B-Methyläthers“ sinkt, deutet also darauf hin, daß der „öilige B-Methyläther“ noch erhebliche Anteile der sterisch-unbehinderten *cis*-Formen  $B_1$  und  $B_2$  enthält, deren Menge durch die Bestrahlung reversibel zugunsten der sterisch behinderten *trans*-Form  $B_3$  vermindert wird. Da es bisher nicht gelang, die *trans*-Form  $B_3$  in kristallinem Zustande zu isolieren, können über die mengenmäßige Zusammensetzung der Gleichgewichts-Gemische noch keine Aussagen gemacht werden.

Zum Vergleich wurde das Benzalacetone herangezogen, von welchem sowohl die ebene *trans*-Form (Schmp.  $+41^\circ$ ) wie auch die nicht-ebene *cis*-Form

<sup>21)</sup> A. Smakula u. A. Wassermann, Z. physik. Chem. Abt. (A) 155, 360 [1931]; H. Mohler, Helv. chim. Acta 19, 996 [1936]; D. J. Cram u. F. A. Elhafez, J. Amer. chem. Soc. 74, 5829 [1952].

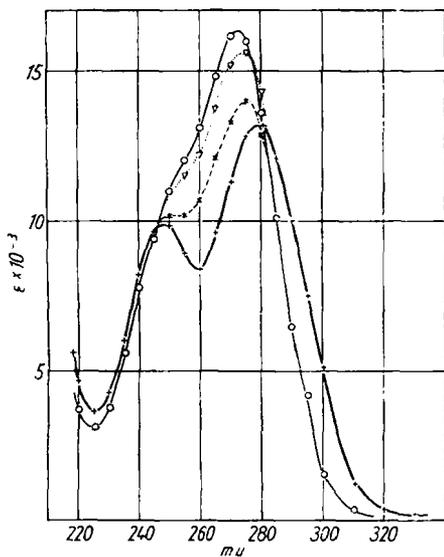
<sup>22)</sup> R. E. Lutz u. R. H. Jordan, J. Amer. chem. Soc. 72, 4090 [1950].

<sup>23)</sup> A. R. Olson u. W. Moroney, J. Amer. chem. Soc. 56, 1320 [1934].

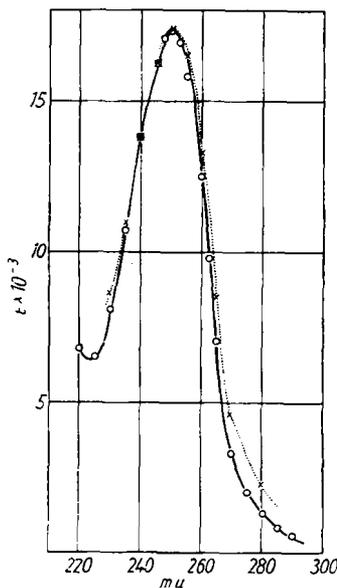
(Schmp.-16°) in reinem, kristallinem Zustande bekannt sind<sup>24</sup>). Die Darstellung der letzteren konnte vereinfacht werden (s. Versuchsteil). Das Chromophor-System des Benzalacetons  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$  unterscheidet sich von dem des Benzoylacetone-B-enolmethyläthers  $C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CO \cdot CH_3$  lediglich durch den Ersatz der  $OCH_3$ -Gruppe durch ein H-Atom; dabei ist aber zu beachten, daß die *trans*-Form des Benzalacetons das sterische Analogon des *cis*-B-Enoläthers ist, und umgekehrt.

Abbild. 3 (S. 904) zeigt, daß der  $\epsilon$ -Wert der sterisch-behinderten *cis*-Form des Benzalacetons nur 46 % des  $\epsilon$ -Wertes der ebenen *trans*-Form beträgt. Bei Bestrahlung der Heptan-Lösung der ebenen *trans*-Form mit Sonnenlicht sinkt der  $\epsilon$ -Wert, ohne den der reinen, nicht-ebenen *cis*-Form zu erreichen. Das „Dunkel-Gleichgewicht“, dessen Einstellung man hier durch Spuren HCl-Gas katalysieren muß, liegt zwischen dem „Sonnen-Gleichgewicht“ und der reinen, ebenen *trans*-Form. Die Verhältnisse entsprechen also völlig denen bei den Benzoylacetone-B-enolmethyläthern bis auf den Umstand, daß bei letzteren die nicht-ebene Form  $B_3$  noch nicht in reinem Zustande bekannt ist und daß sich die Gleichgewichte bereits ohne Katalyse einstellen.

Bei den A-Enolmethyläthern des Benzoylacetons sind die Verhältnisse etwas komplizierter (s. Abbild. 4). Der 82°- und der 79°-A-Methyläther



Abbild. 4. A-Methyläther in Heptan Kristalle, Schmp. 78° oder 82°, sofort gemessen +--+-, nach 5 Tagen v...v...v, „ölicher A-Methyläther“ sofort o-o-o, nach 1stdg. Sonnenbelichtung x...x...x



Abbild. 5. Äthyliden-acetophenon in Heptan Sofort gemessen o-o-o, nach 1stdg. Sonnenbelichtung x...x...x

<sup>24</sup>) G. van Bree, Bull. Soc. chim. belges 57, 80 [1948].

liefern in Heptan-Lösung ein identisches Spektrum, das bei sofortiger Messung zwei Maxima, bei 248  $\mu$  ( $\epsilon = 9800$ ) und bei 278  $\mu$  ( $\epsilon = 13400$ ), zeigt. Beim Stehenlassen im Dunkeln ändert sich die Kurve allmählich und geht schließlich in die des „öiligen A-Methyläthers“ über, die nur ein einziges ausgeprägtes Maximum bei 272  $\mu$  ( $\epsilon = 16600$ ) besitzt. Bei Bestrahlung irgendeiner dieser Lösungen mit Sonnenlicht erhält man eine Kurve mit einem Maximum bei 275  $\mu$  ( $\epsilon = 14000$ ) und einer Inflexion bei etwa 250  $\mu$  ( $\epsilon = 10300$ ), die im Dunkeln wieder in die des „öiligen A-Methyläthers“ übergeht. Das Fehlen eines isosbestischen Punktes, besonders auf den langwelligen Ästen der Kurven, sowie das Auftreten der zwei Maxima im Meßbereich spricht dafür, daß man es hier mit Gleichgewichten zwischen drei Komponenten, vermutlich also zwischen  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  zu tun hat.

Man wird das kurzwellige Maximum bei 248  $\mu$  dem „Teil-Chromophor“  $C_6H_5 \cdot C:O-$  zuschreiben dürfen (Acetophenon besitzt bekanntlich ein Maximum bei 235  $\mu$ <sup>25</sup>), das hier unter dem Einfluß der benachbarten Gruppe  $-CH:C(OCH_3)-$  um etwa 15  $\mu$  nach längeren Wellen verschoben ist), während das langwellige Maximum bei 272  $\mu$  dem Gesamchromophor  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(OCH_3)-$  zukommen dürfte. Es ist an vielen Beispielen erwiesen, daß „Teilchromophore“ umso stärker hervortreten, je geringer die Konjugation zwischen den einzelnen Atomen bzw. Atomgruppen und Mehrfachbindungen des Gesamchromophors ist<sup>26</sup>), d. h. je mehr die Koplanarität sterisch behindert ist. Das Auftreten der zwei Maxima in der Heptan-Lösung der kristallinen A-Methyläther deutet also darauf hin, daß sie eine sterisch stark behinderte Form enthält, während das Auftreten nur eines Maximums beim „öiligen A-Methyläther“ für das Überwiegen einer sterisch wenig oder nicht behinderten Form spricht.

Die Modelle (S. 902) zeigen nun, daß in der Reihe der A-Methyläther die *cis*-Form  $A_2$  sterisch behindert ist, während die *trans*-Form  $A_3$  und die *cis*-Form  $A_1$  eben sein können. Daraus ergibt sich, daß in der Heptan-Lösung der kristallinen A-Methyläther erhebliche Anteile der sterisch stark behinderten *cis*-Form  $A_2$  vorhanden sein dürften, während der „öilige A-Methyläther“ im wesentlichen die ebene *trans*-Form  $A_3$  enthalten sollte. Aus den später (S. 910) zu besprechenden Spektren der methanolischen Lösungen kann man indirekt folgern, daß die Heptan-Lösungen der kristallinen A-Methyläther außer der nicht-ebenen *cis*-Form  $A_2$  auch gewisse Mengen der ebenen *cis*-Form  $A_1$  enthalten, deren Menge in methanolischer Lösung größer ist als in Heptan-Lösung.

Auch die  $\epsilon$ -Werte sprechen dafür, daß die Heptan-Lösung der kristallinen A-Methyläther große Mengen einer sterisch stark behinderten Form (also  $A_2$ ) enthält, während der „öilige A-Methyläther“ im wesentlichen aus einer sterisch wenig oder nicht behinderten Form (also  $A_3$ ) besteht.

Es wird nun auch verständlich, daß die Kurve der A-Methyläther bei der Belichtung mit Sonnenlicht nicht weiter in Richtung auf die des „öiligen A-

<sup>25</sup>) G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2617 [1926].

<sup>26</sup>) S. u. a. N. J. Leonard u. E. R. Blout, J. Amer. chem. Soc. 72, 484 [1950]; L. P. Kuhn, R. E. Lutz u. C. R. Bauer, ebenda 4019, 5058 u. 5063.

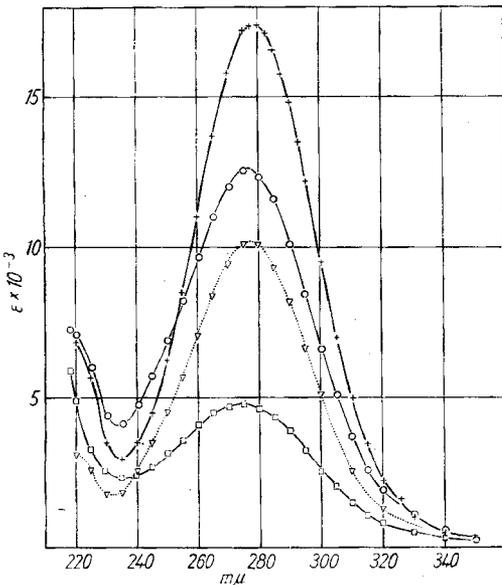
Methyläthers“ verschoben wird, sondern sich der der kristallinen *cis*-A-Methyläther nähert: Durch Belichtung wird das Gleichgewicht zugunsten der sterisch am meisten behinderten Form verschoben, und das ist hier nicht die *trans*-Form  $A_3$ , sondern die *cis*-Form  $A_2$ .

Zum Vergleich sollte auch hier wieder die entsprechende  $OCH_3$ -freie Verbindung, das Äthyliden-acetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ , herangezogen werden<sup>27)</sup>. Hier sind allerdings bisher keine stereomeren Formen bekannt, und auch uns ist es nicht gelungen, sie darzustellen. An den Stuart-Modellen, die wir hier nicht wiedergeben, sieht man, daß beide Stereomere koplanar sein können, so daß ihre UV-Absorption nicht wesentlich verschieden sein dürfte.

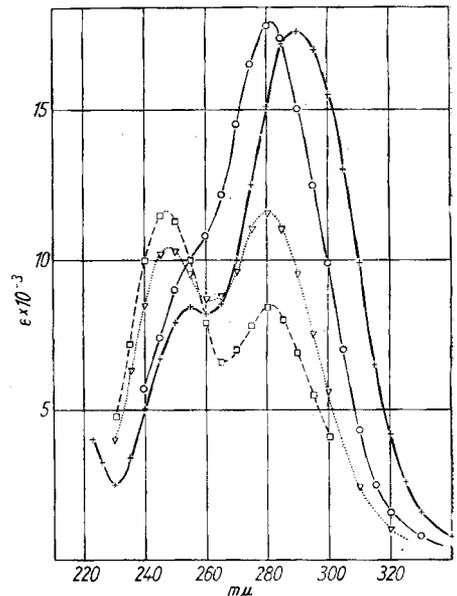
Tatsächlich ergibt sich aus den Spektren (Abbild. 5, S. 906), daß das Maximum in Heptan-Lösung durch Belichten mit Sonnenlicht nur unwesentlich nach längeren Wellen verschoben und im  $\epsilon$ -Wert praktisch nicht verändert wird.

### Die Spektren in Methanol-Lösung

Löst man den kristallinen 10<sup>0</sup>-B-Methyläther bzw. den „öiligen B-Methyläther“ in absol. Methanol, so erhält man bei sofortiger Messung Kurven (s. Abbild. 6), die den entsprechenden Kurven in Heptan-Lösung (Abbild. 2) sehr ähnlich sind; die Maxima sind lediglich um etwa 10  $m\mu$  nach längeren



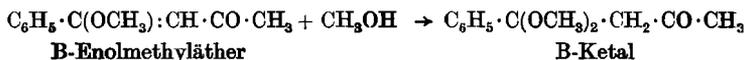
Abbild. 6. B-Methyläther in Methanol Kristalle, Schmp. 10<sup>0</sup>, sofort gemessen +--+-, „ölgiger B-Methyläther“, sofort o-o-o-o, „ölgiger B-Methyläther“, nach 18 Tagen  $\nabla \dots \nabla \dots \nabla$ , B-Ketal XII in Methanol, sofort  $\square - \square - \square$



Abbild. 7. A-Methyläther in Methanol Kristalle, Schmp. 78<sup>0</sup> oder 82<sup>0</sup>, sofort +--+-, „ölgiger A-Methyläther“, sofort o-o-o-o, nach 3 Wochen  $\square - \square - \square$  Gemisch aus etwa gleichen Teilen A-Ketal XVI und A-Methyläther in Methanol  $\nabla \dots \nabla \dots \nabla$

<sup>27)</sup> Ch. Dufraisse u. M. Demontvignier, Bull. Soc. chim. France [4] 31, 1285 [1922].

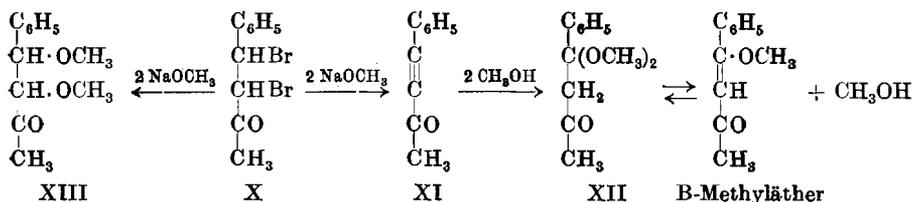
Wellen verschoben und etwas höher. Läßt man die Lösungen längere Zeit im Dunkeln stehen, so sinkt das Maximum. Es scheint daher hier über das Stereo-merie-Gleichgewicht hinaus noch eine chemische Umsetzung mit dem Lösungsmittel einzutreten. Die einfachste, hierfür in Betracht kommende Reaktion ist die Anlagerung von 1 Mol. Methanol an den Enoläther unter Bildung eines Ketals, also:



Daß sich aus Enoläthern und Alkoholen Ketale bilden können, haben insbesondere F. Arndt und L. Löwe<sup>29)</sup> an einer Reihe von Beispielen gezeigt; sie haben die Einstellung der jeweiligen Gleichgewichte durch Natriumalkoholat katalysiert.

Es gelang nun, aus den Umsetzungsprodukten von Benzalacetondibromid (X) mit Natriummethylat ein Produkt zu isolieren, dessen Analyse auf die Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  des B-Ketals XII stimmte. Seine Absorptionskurve ist in der Abbild. 6 mit aufgenommen. Ihr Maximum liegt noch tiefer als das der Kurve der 18 Tage aufbewahrten methanolischen Lösung des B-Methyläthers, die demnach neben dem B-Ketal noch erhebliche Mengen B-Enolmethyläther enthält.

Es ist bekannt<sup>29)</sup>, daß man bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Dibromide mancher  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone neben den Enoläthern der entsprechenden  $\beta$ -Diketone auch Ketale erhält, die in der Hitze, z. B. beim Destillieren, z. Tl. unter Alkohol-Abspaltung in die Enoläther zerfallen. Als Zwischenprodukt der Ketal- und Enoläther-Bildung kann man das entsprechende Acyl-acetylen-Derivat XI annehmen, von dem ebenfalls bekannt ist, daß es in Gegenwart von Natriumalkoholat Alkohole unter Bildung von Enoläthern addiert<sup>30)</sup>. Im vorliegenden Falle ergibt sich also das folgende Reaktionsschema:



Wir erhielten bei der fraktionierten Destillation des Umsetzungsproduktes von Benzalacetondibromid mit Methanol und etwas mehr als 2 Moll. Natriummethylat in einer Ausbeute von etwa 22% d. Th. ein Öl vom Sdp.<sub>1.5-2</sub> 110–120°, das sehr gut auf das B-Ketal XII stimmende C-, H- und O-Werte, aber bei der üblichen Ausführung der Zeisel-Methode zu niedrige  $\text{OCH}_3$ -Werte ergab. Bei Anwendung einer von F. Arndt und F. Neumann<sup>31)</sup> für Verbindungen mit besonders labilem Alkoxy vorgeschlagenen Modifikation (Einwirkung des Jodwasserstoffs zunächst in der Kälte und dann erst Erwärmen) erhielten wir ohne weiteres auch sehr gut stimmende  $\text{OCH}_3$ -Werte (siehe Versuchsteil).

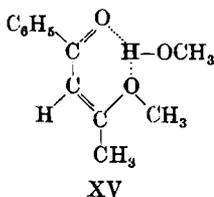
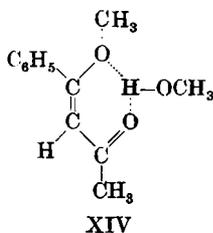
<sup>28)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1631 [1938], 73, 779 [1940].

<sup>29)</sup> H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1151 [1904]; E. P. Kohler u. C. R. Ad-dinall, J. Amer. chem. Soc. 52, 3728 [1930]; C. Weygand u. W. Lanzendorf, J. prakt. Chem. [2] 151, 228 [1938].

<sup>30)</sup> Ch. Moureu u. M. Brachin, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 139 [1905].

<sup>31)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1835 [1937].

Daß die Kurven der Abbild. 6 nicht durch einen isosbestischen Punkt laufen, könnte z. Tl. darauf beruhen, daß unser Öl vom Sdp.<sub>15-2</sub> 110–120° neben dem B-Ketal XII auch gewisse Mengen der isomeren  $\alpha,\beta$ -Dimethoxy-Verbindung XIII enthält, die durch direkte Substitution der beiden Br-Atome von X durch OCH<sub>3</sub>-Gruppen entstehen könnte. Außerdem halten wir es aber für wahrscheinlich, daß sich in der methanolischen Lösung unserer B-Methyläther auch „Quasi-Chelate“ der *cis*-Form B<sub>1</sub> vom Typus XIV bilden, so daß es sich keinesfalls um Gleichgewichte zwischen nur zwei Komponenten handelt und kein isosbestischer Punkt auftreten kann.



Methanolische Lösungen der beiden kristallinen A-Methyläther vom Schmp. 82° bzw. 79° ergaben wieder bei sofortiger Messung identische Spektren (s. Abbild. 7). Hierbei fällt auf, daß im Gegensatz zu den Spektren in Heptan-Lösung (s. Abbild. 4) das langwellige Maximum (bei 290  $\mu$ ) wesentlich höhere  $\epsilon$ -Werte zeigt, während der  $\epsilon$ -Wert des kurzwelligen Maximums (bei etwa 255  $\mu$ ) erniedrigt ist. Wir führen diesen Unterschied wieder darauf zurück, daß sich in der methanol. Lösung ein „Quasi-Chelat“ der *cis*-Form A<sub>1</sub> vom Typus XV bilden kann, so daß hier die ebene, intensiver absorbierende Form A<sub>1</sub> mehr begünstigt ist als in der Heptan-Lösung. Aus dem, wenn auch verminderten Auftreten der „Benzoyl-Bande“ bei etwa 255  $\mu$  ist jedoch zu schließen, daß die methanolische Lösung auch nennenswerte Anteile der sterisch behinderten *cis*-Form A<sub>2</sub> enthält. Der „ölige A-Methyläther“ gibt in methanolischer Lösung bei sofortiger Messung ein um etwa 10  $\mu$  kürzerwelliges Maximum von etwa der gleichen Höhe wie die kristallinen A-Methyläther mit einer schwachen Inflexion bei etwa 225  $\mu$ . Wieder zeigt sich, daß der „ölige A-Methyläther“ im wesentlichen aus der ebenen *trans*-Form A<sub>3</sub> bestehen muß, deren Chromophor kaum eine Aufspaltung in Teilchromophore erleidet.

Läßt man die methanolischen Lösungen der A-Methyläther im Dunkeln stehen, so ändern sich die Kurven wieder, und zwar fällt das langwellige Maximum, unter gleichzeitiger Verschiebung nach kürzeren Wellen (s. Abbild. 7), ohne daß ein isosbestischer Punkt erkennbar ist. Offenbar haben wir es wieder mit einem komplizierten Gleichgewicht zwischen den stereomeren Formen des A-Methyläthers und dem entsprechenden A-Ketal XVI, dem Anlagerungsprodukt von Methanol an die Enol-Doppelbindung, zu tun.

Versuche, das A-Ketal XVI auf analogem Wege wie oben das B-Ketal, nämlich aus Äthyliden-acetophenon-dibromid (XVII) und Natriummethylat, herzustellen, schlugen fehl. Dagegen konnten wir ein Gemisch, das nach der

Analyse zu etwa 50% aus dem A-Dimethylketal XVI und zu 50% aus A-Enolmethyläthern des Benzoylacetons bestand, durch Umsetzen von Benzoyl-aceton mit *ortho*-Ameisensäure-trimethylester unter Zusatz geringer Mengen Eisen(III)-chlorid gewinnen. L. Claisen<sup>32)</sup>, der diese Reaktion erstmals für



die Herstellung von Enoläthern angewendet hat, hatte bereits angenommen, daß sich dabei primär Ketale bilden, die sich erst beim Erhitzen (er destillierte seinen Enoläther bei etwa 12 Torr und 150°) unter Abspaltung von Methanol in die Enoläther umwandeln. Als wir das Reaktionsprodukt bei wesentlich geringerem Druck (1–2 Torr) destillierten, wurde die Spaltung des A-Ketals erwartungsgemäß zurückgedrängt und ein ketalreiches Gemisch erhalten.

Abbild. 7 zeigt, daß die Absorption der methanolischen Lösung des so erhaltenen, aus etwa gleichen Mengen A-Ketal und A-Methyläthern bestehenden Gemisches praktisch mit der Kurve zusammenfällt, die eine methanolische Lösung der A-Methyläther nach etwa 10tägigem Stehen ergibt. Bei längerem Stehen schreitet die Ketal-Bildung weiter fort. Da es bisher nicht gelang, das reine A-Ketal XVI zu isolieren, lassen sich über die mengenmäßigen Zusammensetzungen der Gleichgewichtsgemische keine genauen Angaben machen.

Es ist bemerkenswert, daß die Enolmethyläther des Benzoylacetons derart leicht und ohne Zusatz von basischen Katalysatoren die entsprechenden Ketale bilden, wobei die Bildung des A-Ketals rascher und vollständiger erfolgt als die des B-Ketals. Daß die Ketal-Bildung nicht nur in den hochverdünnten Lösungen eintritt, wie sie für die UV-Messungen benützt werden, sondern auch „unter präparativen Bedingungen“ möglich ist, ergibt sich daraus, daß wir beim „Umkristallisieren“ unserer kristallinen A-Methyläther aus Methanol stets unscharf und niedriger schmelzende Produkte erhielten, die sich bei sofortiger UV-Messung als erheblich ketal-haltig erwiesen. Man wird deshalb wohl allgemein damit rechnen dürfen, daß Enoläther beim Behandeln mit Alkoholen, auch ohne Zusatz von Katalysatoren, mehr oder weniger weitgehend unter Bildung von Ketalen reagieren. Es fällt ferner auf, daß das B-Ketal, sobald es fertig vorliegt, thermisch wesentlich stabiler ist als das A-Ketal.

#### Übersicht über die Ergebnisse und Vergleiche mit den Angaben in der Literatur

Aus den vorstehend mitgeteilten Versuchen ergibt sich, daß die in der Literatur bisher vorhandenen Angaben über die Enoläther des Benzoylacetons z. Tl. unzutreffend sind.

Als „B-Äther“ wurden bisher Produkte angesprochen, die durch Umsetzen von Benzalaceton-dibromid bzw.  $\alpha$ -Monobrombenzalaceton<sup>14)</sup> oder Acetyl-phenyl-acetylen<sup>13)</sup> mit Methanol und Natriumalkoholat erhalten wurden. R. A. Morton u. Mitarbb.<sup>33)</sup> teilten für so hergestellte ölige Produkte UV-

<sup>32)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3909 [1907]; s. a. 26, 2731 [1893], 29, 1005 [1896], 31, 1019 [1898].

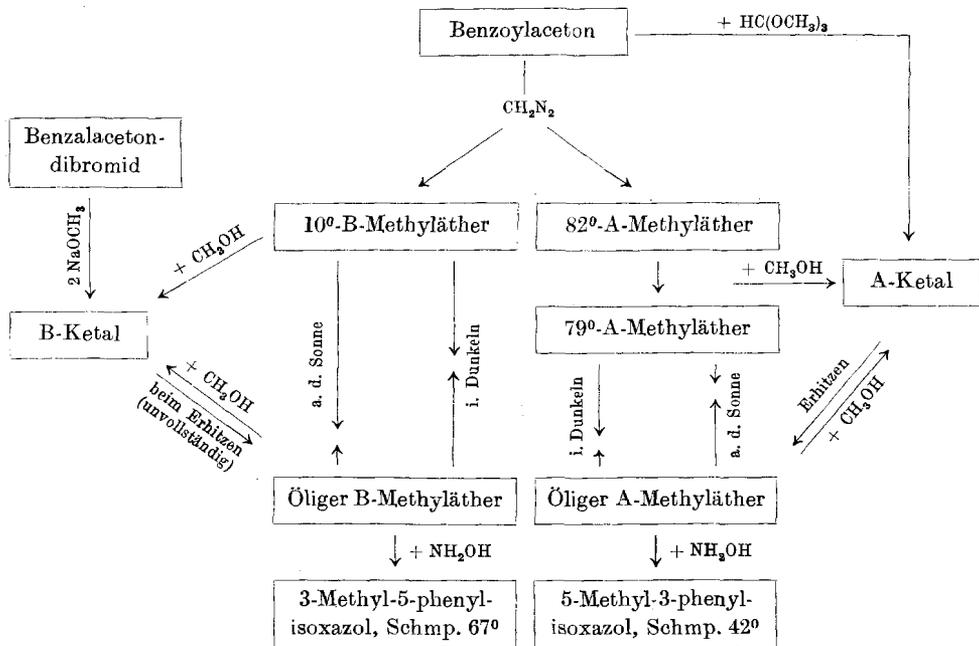
<sup>33)</sup> R. A. Morton, A. Hassan u. T. C. Calloway, J. chem. Soc. [London] 1934, 887.

Spektren mit, die denen unseres B-Ketals (s. Abbild. 6) weitgehend ähneln: für  $\lambda_{\max}$  in Äthanol wurde 275  $\mu$  angegeben, während die  $\epsilon$ -Werte bei verschiedenen Ansätzen zwischen 3600 und 5800 lagen. Es handelte sich also im wesentlichen um B-Ketale bzw. Gemische aus B-Enoläthern mit erheblichen Anteilen an B-Ketalen. Reine B-Methyläther und ihre Spektren werden demnach erstmals in der vorliegenden Untersuchung beschrieben.

Die von L. Claisen<sup>11,12)</sup> mit Hilfe von *ortho*-Ameisensäureestern dargestellten A-Enoläther des Benzoylacetons sind Gemische der stereomeren A-Enoläther, die im wesentlichen die *trans*-Form  $A_3$  enthalten und daneben von der Herstellung her mehr oder weniger beträchtliche Mengen an A-Ketalen enthalten können. Ein von Morton u. Mitarbb.<sup>33)</sup> mitgeteiltes UV-Spektrum eines nach L. Claisen<sup>11)</sup> hergestellten Benzoylacetone-noläthyläthers stimmt im Charakter weitgehend mit dem unseres „öliges A-Methyläthers“ überein, hat aber einen doppelt so hohen  $\epsilon$ -Wert. Da sich Methyl- und Äthyläther nicht derart stark in den  $\epsilon$ -Werten unterscheiden können, dürfte das Spektrum der früheren Autoren durch einen Einwaage- oder Rechenfehler entstellt sein.

Die aus wäßrig-alkalischen Lösungen von Benzoylacetone durch Umsetzen mit Dimethylsulfat neben *C*-Methyl-Derivat in kleinen Mengen erhältlichen *O*-Methyläther sind vermutlich Gemische von A- und B-Methyläthern<sup>34,13)</sup>.

Die wichtigsten im vorstehenden beschriebenen Verbindungen und Umwandlungen lassen sich im folgenden Schema zusammenfassen:



<sup>34)</sup> K. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 996 [1912]; Liebigs Ann. Chem. 415, 227 [1918].

Die am Benzoylacetone gewonnenen Ergebnisse machten eine Nachprüfung der früher<sup>36)</sup> über die Umsetzungen des Dibenzoylmethans mit Diazomethan mitgeteilten Versuche erforderlich. Insbesondere wurde die sterische Zuordnung der dort beschriebenen Enolmethyläther durch die neuen, an den Enoläthern des Benzoylacetons gewonnenen Erkenntnisse in Frage gestellt. Wir halten die beiden „polymorphen Modifikationen“ des Dibenzoylmethan-enolmethyläthers vom Schmp. 81° und 78°, die wir bisher als *trans*-Äther ansprachen, jetzt für die beiden hemitrop-isomeren *cis*-Konstellationen (entspr. den Konstellationen B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> des Benzoylacetone-enolmethyläthers), während die stereomere Form vom Schmp. 65°, die wir früher für eine *cis*-Form hielten, in Wirklichkeit eine *trans*-Form (analog B<sub>3</sub>) zu sein scheint. Hierüber sowie über die in Methanol-Lösung auch hier eintretende Ketal-Bildung werden wir demnächst gemeinsam mit Hrn. E. Csendes berichten.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurden größtenteils im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Wir sind dem Institutsdirektor, Hrn. Prof. Dr. K. Schäfer, für sein großes Entgegenkommen und seine stete Hilfsbereitschaft zu größtem Dank verpflichtet. Wir danken ferner auch den Herren Doz. Dr. F. Ender vom Physikalisch-Chemischen und Dr. W. Stumpf vom Chemischen Institut der Universität Heidelberg für vielseitige Hilfe und Ratschläge.

### Beschreibung der Versuche

Sämtliche Schmelzpunkte wurden so bestimmt, daß eine Probe der Substanz auf einem waagrecht eingespannten Thermometer im Luftbad erwärmt wurde.

Das Benzoylacetone wurde aus Essigsäure-äthylester und Acetophenone durch Kondensation mit 2 Moll. Natriumamid hergestellt, wobei von der ursprünglichen L. Claisenschen Arbeitsweise<sup>36)</sup> in einigen Punkten abgewichen wurde:

78 g feingepulvertes Natriumamid werden in einem 2-l-Dreihals-Rührkolben, der mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, in etwa 500 ccm absol. Äther suspendiert. Man läßt binnen 15 Min. 120 g frisch dest. Acetophenone zutropfen, wobei man von außen mit Leitungswasser kühlt, falls die Ammoniak-Entwicklung zu stürmisch wird. Dann läßt man allmählich 100 g trockenen Essigester (1.15 Mol) zutropfen, wobei man durch gelegentliches Kühlen dafür sorgt, daß der Äther nur schwach siedet. Schließlich erwärmt man auf dem Wasserbad, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Das entstandene gelbe Natriumenolat wird abgesaugt und 2 mal sorgfältig mit Äther gewaschen, um anhaftendes Ausgangsmaterial zu entfernen. Dann bringt man es in flache Schalen, die man so lange in einem Vak.-Exsiccator an der laufenden Wasserstrahlpumpe stehen läßt, bis der anhaftende Äther völlig entfernt ist. Man trägt das trockene Natriumenolat dann unter Rühren in etwa 4 l Eiswasser ein, gibt noch etwa 100 ccm eiskalte 0.1 n NaOH hinzu, filtriert alsbald in einen mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Stutzen und rührt sofort eiskalte 1 n HCl ein, bis das Gemisch kongosauer ist<sup>37)</sup>. Nach kurzer Zeit wird das ausgefallene Benzoylacetone kristallin; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in offenen Schalen im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute an diesem, nur schwach gelblichen Rohprodukt beträgt bei raschem Arbeiten und gutem Kühlen etwa 75% d.Th., ber. auf Acetophenone, mitunter auch mehr. Durch Destillieren i. Vak. aus einem Schwerkolben erhält man es ohne wesentliche Verluste völlig farblos. Den Schmelzpunkt fanden wir stets bei 57°. Der Schmelzpunkt änderte sich auch nach dem Umkristallisieren aus Hexan, Benzol, Methanol, Kohlenstofftetrachlorid oder absol. Äther nicht; wir fanden also keine Anzeichen für das Auftreten „polymorpher Modifikationen“.

<sup>36)</sup> B. Eistert, F. Weygand u. E. Csendes, Chem. Ber. 84, 156 [1951].

<sup>37)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 695 [1905].

<sup>37)</sup> Benzoylacetone erleidet, wie später mitzuteilende Versuche erwiesen, in wäßrig-alkalischem Medium verhältnismäßig rasch „Säurespaltung“. Die dadurch bedingten Ausbeute-Verluste lassen sich durch rasches Arbeiten und Anwendung eiskalter Lösungen während der alkalischen Stufen der Aufarbeitung auf ein Minimum reduzieren.

Zur Herstellung der krist. Enolmethyläther bewährte sich auf Grund vielfach abgeänderter Versuche folgende Arbeitsweise:

Eine möglichst hochproz. äther. Lösung von Diazomethan (hergestellt aus 15 g Nitrosomethylharnstoff, 25 ccm 60-proz. Kalilauge und etwa 150 ccm gewöhnl. Äther) wird 3–5 Stdn. bei 2–4° mit Kaliumhydroxyd-Plätzchen getrocknet und dann auf 5 g gepulvertes, dest. Benzoylacetone gegossen. Dabei beobachtet man zunächst an den noch ungelösten Kristallen N<sub>2</sub>-Entwicklung. Man läßt das Gemisch bei etwa 12–15° unter gelegentlichem Umschütteln im Dunkeln stehen, wobei man die N<sub>2</sub>-Entwicklung durch öfteres Zugeben kleiner Mengen zerstoßener Siedesteinchen in Gang hält bzw. belebt. Sobald eine Probe mit einem Tropfen einer 1-proz. methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung höchstens noch eine schwache Rosafärbung gibt (was nach spätestens 30–36 Stdn. erreicht ist), filtriert man die Lösung in eine Saugflasche und dampft sie an der Wasserstrahlpumpe ein, wobei man die Verdampfungskälte durch Einstellen der Saugflasche in ein Gefäß mit strömendem Leitungswasser abführt. Das Eindampfen und die weiteren Operationen werden zweckmäßig im Lichte schwacher Glühbirnen ausgeführt.

Das zurückbleibende, reichlich mit Kristallen durchsetzte Öl wird nun sofort bei gewöhnl. Temperatur in etwa 200 ccm trockenem Petroläther (Siedebereich etwa 45–60°) gelöst. Man stellt die Lösung in ein Aceton-Bad, das man durch teilweise Zugabe von festem Kohlendioxyd abkühlt, wobei alsbald Kristalle ausfallen.

Die ersten Fraktionen bestehen meistens aus citronengelben Prismen des Methyläthers A<sub>1</sub> vom Schmp. 81–82°; manchmal fallen an ihrer Stelle oder daneben bereits die farblosen Nadeln des Methyläthers A<sub>2</sub> vom Schmp. 79–79.5° aus, die im allgemeinen in den späteren Fraktionen überwiegen. Die Gesamtausbeute an den beiden krist. A-Methyläthern beträgt bis zu etwa 80% des gesamten Methylierungsprodukts.

Sobald sich aus den Mutterlauge auch beim Animpfen mit 79°-Methyläther (aber ohne Ankrätzen) nichts mehr ausscheidet, reibt man die Gefäßwand bei etwa –40° längere Zeit mit einem Glasstab. Die dabei ausfallenden farblosen Flocken werden auf einer auf –15° gekühlten kleinen Nutsche abgesaugt und alsbald in wenig Petroläther gelöst, worauf man den B-Methyläther durch erneutes Kühlen auf etwa –40° und Animpfen bzw. Ankrätzen der Gefäßwand in Form farbloser, zu Büscheln vereinigter Nadelchen rein erhält. Die Ausbeute beträgt etwa 5% vom gesamten Methylierungsprodukt.

Die Mutterlauge der letzten Kristallfraktion hinterläßt nach dem Eindampfen ein gelbes Öl, das neben den „ölgigen Methyläthern“ noch kleine Mengen eines intensiv gelben Nebenprodukts enthält, das noch nicht in reinem Zustande isoliert wurde, und dessen Konstitution deshalb noch unbekannt ist.

Führt man die Methylierung des Benzoylacetons unter Zugabe von etwa 10% Methanol aus, so verläuft sie wesentlich rascher. Ein Einfluß auf die Menge und Art der Methylierungsprodukte ließ sich hier vorerst nicht erkennen.

Bei kleineren Ansätzen (mit weniger als 5 g Benzoylacetone) ist es meistens kaum möglich, den 10°-B-Methyläther zu fassen. Wendet man zu verdünnte Lösungen von Diazomethan an, oder methyliert man bei zu tiefen Temperaturen, so erfolgt die Umsetzung zu langsam, so daß zuviel Benzoylacetone unumgesetzt bleibt bzw. schon zu weitgehende Umlagerung der kristallinen in die „ölgigen“ Methyläther erfolgt; die letztere Gefahr besteht auch, wenn man bei zu hohen Temperaturen oder bei Tageslicht arbeitet.

Falls nach etwa 30stg. Methylierung noch sehr kräftige Eisen(III)-chlorid-Reaktion (Rotfärbung) beobachtet wird, kann man das unumgesetzte Benzoylacetone durch Ausschütteln mit eiskalter 1 n NaOH entfernen; man muß die äther. Lösung dann mit geglühtem Natriumsulfat trocknen, bevor man sie eindampft. Besser ist es, die Methylierung durch Zugabe von frischer Diazomethan-Lösung (u. U. Einleiten eines CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Gasstromes) und neuer Siedesteinchen zu Ende zu führen.

Rasches Arbeiten, besonders beim Umkristallisieren, verbürgt jedenfalls die besten Erfolge.

#### Eigenschaften

10°-cis-B-Methyläther: Farblose, lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die beim Aufbewahren (auch bei 0°) nach wenigen Tagen zu einem schwach gelblichen Öl zerfließen.

Eine 0.001 mol. Lösung in 3 ccm Methanol gab mit 1 Tropfen einer 1-proz. methanol.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung erst nach 12 Stdn. eine schwache Rosafärbung, verursacht durch beginnende Verseifung zu freiem Benzoylacetone; nach 48stdg. Stehenlassen war die Farbe der Lösung kräftig rot.

82°-cis-A-Methyläther: Derbe, citronengelbe Prismen, die sich bei raschem Arbeiten und bei Vermeidung zu hoher Erwärmung unverändert aus Petroläther, absol. Äther oder Kohlenstofftetrachlorid umkristallisieren lassen, aber beim Aufbewahren (selbst im Exsiccator im Dunkeln bei 0°) schon nach wenigen Tagen ständig sinkende Schmelzpunkte zeigen und nach einigen Wochen zu einem schwach gelblichen Öl zerfließen. Diffuses Tageslicht beschleunigt die Umwandlung; bei Bestrahlen mit UV-Licht zerfließen die Kristalle nach wenigen Minuten.

Auch Spuren von Säure-Dämpfen in der Laboratoriumsluft katalysieren die Umwandlung.

Eine 0.01 mol. Lösung in 5 ccm Methanol gab nach Zusatz von 0.5 ccm einer 1-proz. methanol.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung nach 15 Min. eine schwache Rosafärbung infolge beginnender Verseifung; nach 24stdg. Stehenlassen war die Lösung tiefrot.

79°-cis-A-Methyläther: Farblose, oft zu Rosetten vereinigte, lange Nadeln, die sich bei vorsichtigem Arbeiten einige Male unverändert, wenn auch unter Verlusten, umkristallisieren lassen. Bezüglich der Umwandlung in den „öligem A-Methyläther“ und gegen Eisen(III)-chlorid verhält sich der 79°-Methyläther ähnlich wie der 82°-Methyläther.

Der „ölige B-Methyläther“ und der „ölige A-Methyläther“ zeigten innerhalb der unvermeidlichen Schwankungen bei verschiedenen Drucken die gleichen Siedepunkte, die mit den von L. Claisen<sup>11,12)</sup> bzw. C. Weygand<sup>13)</sup> angegebenen übereinstimmen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176.2)	Ber. C 74.98	H 6.28	$\text{OCH}_3$ 17.61
10°-B-Methyläther	Gef. —	—	„ 17.51
82°-A-Methyläther	Gef. C 74.80	H 6.77	„ 17.57
79°-A-Methyläther	„ —	—	„ 17.70

Umwandlungen des 82°- in den 79°-A-Methyläther: a) Beim Umkristallisieren des gelben 82°-A-Methyläthers fallen oft, meistens neben diesem, bereits die farblosen langen Nadeln des 79°-A-Methyläthers aus.

b) Etwa 10 mg 82°-A-Methyläther werden in einem Reagensglas vorsichtig im Wasserbad eben geschmolzen, worauf man alsbald durch Einstellen in Eiswasser abkühlt. Dabei scheiden sich meistens neben den gelben Prismen des 82°-A-Methyläthers farblose, rosettenartige Nadelbüschel des 79°-Methyläthers ab, die man mechanisch abtrennen kann. Bei mehrfachem Schmelzen und Abkühlen der gleichen Probe bleibt sie schließlich flüssig, weil Umlagerung in den „öligem A-Methyläther“ erfolgt.

Zur Konstitutionsermittlung der Methyläther wurde genau nach den Angaben von L. Claisen<sup>16)</sup> verfahren:

a) Zu einer Lösung von 0.3 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 0.7 ccm warmem Wasser wurden 3 ccm einer 25-proz. wäbr. methanol. Kalilauge (hergestellt aus 35 g Kaliumhydroxyd und 25 ccm Wasser und Auffüllen mit Methanol auf 100 ccm) gegeben. Dann wurden 0.5 g 79°-Methyläther bzw. sein öliges Umwandlungsprodukt eingetragen. Das Gemisch wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit 7 ccm Wasser verdünnt und abgekühlt. Der ausfallende Kristallbrei wurde abgesaugt, neutral gewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 41–42°, entspr. dem 5-Methyl-3-phenyl-isoxazol (VIII), für das L. Claisen den Schmp. 42–43° angab;  $\lambda_{\text{max}}$  (in Methanol) 240  $\mu$  ( $\epsilon = 14850$ ).

b) In der gleichen Weise wurde aus dem 10°-Methyläther das 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (VII) erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Petroläther farblose, schillernde Blättchen vom Schmp. 66.5–67° bildete (Claisen: Schmp. 67–68°);  $\lambda_{\text{max}}$  (in Methanol) 265  $\mu$  ( $\epsilon = 19500$ ).

c) 0.4 g 82°-Methyläther wurden in den Kolben eines Mikro-Destillationskölbchens gebracht, das im Ölbad auf etwa 150° erhitzt wurde, während durch eine weite Capillare trockenes Ammoniak-Gas eingeleitet wurde; es ging Methanol über. Nach etwa 30 Min.

ließ man abkühlen. Der Inhalt des Kölbchens erstarrte vollständig zu einer gelben Kristallmasse, die ohne vorheriges Umkristallisieren den für das „A-Amid“ charakteristischen Schmp. 140–141° zeigte. Es war also vollständige und einheitliche Substitution der  $\text{OCH}_3$ - durch eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe erfolgt. Das A-Amid zeigte in Methanol-Lösung  $\lambda_{\text{max}}$  = 332  $\mu$  ( $\epsilon = 19000$ ) und 240  $\mu$  ( $\epsilon = 9000$ ).

d) 1.85 g 79°-Methyläther wurden mit 0.98 g Anilin  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 120°, dann kurz auf 150° erhitzt; dabei ging Methanol über. Der Kolbeninhalt erstarrte beim Erkalten zu einer tiefgelben Kristallmasse vom Schmp. 108–109°, der sich auch nach dem Umkristallisieren aus Methanol nicht änderte. Es war also quantitative Umsetzung zum „A-Anilid“ IX erfolgt. Das Anilid zeigte in Methanol-Lösung  $\lambda_{\text{max}}$  = 355  $\mu$  ( $\epsilon = 25400$ ) und 243  $\mu$  ( $\epsilon = 12500$ ).

**Benzoylacetone-B-dimethylketal (XII) (1,1-Dimethoxy-1-phenyl-butanon-(3)):** In eine Lösung von 25 g Natriummetall in 200 ccm Methanol wurden unter Rühren allmählich 150 g Benzalacetone-dibromid<sup>30)</sup> eingetragen, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 30–60° gehalten wurde. Das Gemisch wurde 2–3 Stdn. bei gewöhnl. Temperatur weiter gerührt. Dann wurden zur Bindung des überschüss. Natriummethylats einige Brocken festes Kohlendioxyd eingerührt, worauf man die ausgefallenen Salze (NaBr und  $\text{NaHCO}_3$ ) durch Absaugen entfernte; sie wurden mit etwas Methanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde bei gewöhnl. Druck eingedampft, der halbfeite Rückstand mit Chloroform aufgenommen, von erneut ausgefallenen Salzen abfiltriert und die Chloroform-Lösung wieder eingedampft, worauf das verbleibende Öl im guten Vak. fraktioniert destilliert wurde. Das Ketal ging als gelbliches Öl vom Sdp.<sub>1.5-2</sub> 110–120° über; Ausb. 22 g.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (208.3) Ber. C 69.18 H 7.75 O 23.2  $\text{OCH}_3$  29.78

Gef. C 69.08 H 7.71 O 23.4  $\text{OCH}_3$  29.62<sup>31)</sup>.

Bei der üblichen Methoxyl-Bestimmung wurden nur 27.4%  $\text{OCH}_3$  gefunden. Das Präparat kann kleine Mengen des isomeren 1,2-Dimethoxy-1-phenyl-butanons-(3) (XIII) enthalten (s. S. 910).

Einstündiges Erhitzen auf 150–180° führt nur zu einer teilweisen Umwandlung in den „ölgigen B-Methyläther“ unter Methanol-Abspaltung; auch das unter 13–15 Torr bei etwa 155–165° übergehende Öl enthält zufolge der UV-Spektren noch überwiegend B-Ketal neben B-Methyläther. Der  $\epsilon$ -Wert stieg (von 4800) nur auf 5500.

Gemisch aus „ölgigen A-Methyläther“ und A-Dimethylketal (= 3,3-Dimethoxy-1-phenyl-butanon-(1)) (XVI): 15 g Benzoylacetone wurden mit 12 g ortho-Ameisensäure-trimethylester und 15 g Methanol nach Zugabe von 0.3 g sublimiertem Eisen(III)-chlorid 15 Min. zum Sieden erhitzt. Dann wurde rasch abgekühlt, mit 200 ccm Äther versetzt und 2 mal mit je etwa 100 ccm Eiswasser ausgeschüttelt. Nun wurde das nicht umgesetzte Benzoylacetone durch mehrmaliges Ausschütteln der Ätherschicht mit 5 n NaOH entfernt, bis eine angesäuerte Probe des alkal. Auszuges keine Farbreaktion mit methanol.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung mehr gab. Die tiefrote Ätherschicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und dann fraktioniert destilliert. Bei 1.5 Torr gingen 3.2 g eines farblosen, würzig riechenden Öles vom Sdp. 95–97° über, das zufolge der Methoxyl-Bestimmung<sup>31)</sup> zu etwa gleichen Teilen aus dem „ölgigen A-Methyläther“ und dem A-Ketal XVI bestand:

A-Methyläther  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (176.2) Ber.  $\text{OCH}_3$  17.61

A-Ketal  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (208.3) Ber.  $\text{OCH}_3$  29.78 Gef.  $\text{OCH}_3$  23.6

Einstündiges Erhitzen auf 150–160° wandelte das Gemisch praktisch vollständig unter Methanol-Abspaltung in den „ölgigen A-Methyläther“ um, der dann den von L. Claisen<sup>12)</sup> angegebenen Sdp.<sub>12</sub> 157–158° zeigte, und dessen UV-Spektrum in Heptan-Lösung mit dem des reinen „ölgigen A-Methyläthers“ nahezu identisch war.

*cis*-Benzalacetone: 8 g dest. *trans*-Benzalacetone<sup>30)</sup> wurden in einem Quarzgefäß mit 200 ccm *n*-Heptan übergossen und 7 Stdn. dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt

<sup>30)</sup> Org. Syntheses 27, 5 [1947].

<sup>31)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 69 [1932].

(Anfang Mai, 9<sup>00</sup>—16<sup>00</sup>). Dabei ging alles unter Gelbfärbung in Lösung. Die Lösung wurde über Nacht auf 0° gekühlt. Dabei schieden sich farblose Kristalle vom Schmp. 40° aus, die aus unverändertem *trans*-Benzalacetone bestanden. Aus dem Filtrat schieden sich nach 24stdg. Kühlen auf etwa -30° neben weiteren farblosen Kristallen auch gelbe, zu Rosetten vereinigte Kristalle aus, die mit einem gekühlten Spatel mechanisch abgetrennt wurden und aus *cis*-Benzalacetone vom Schmp. -16° bestanden<sup>24</sup>).

Versuche zur Herstellung von A-Ketal XVI bzw. A-Methyläther aus Äthyliden-acetophenon-dibromid (XVII): a) In eine Lösung von 2.5 g Natriummetall in 20 ccm Methanol wurden unter Rühren allmählich 15 g Äthyliden-acetophenon-dibromid<sup>27</sup>) eingetragen. Es schied sich reichlich Natriumbromid ab. Das Reaktionsgemisch gab nach Aufkochen mit Salzsäure keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid, die die Anwesenheit von Benzoylacetone angezeigt hätte. Es war also weder das A-Ketal noch A-Methyläther entstanden.

b) Zu einer Lösung von 0.05 Mol Äthyliden-acetophenon-dibromid in Methanol wurde die heiße methanol. Lösung von 0.1 Mol Kaliumhydroxyd anteilweise hinzugegeben. Nach etwa 15—25 Min. Sieden reagierte das Gemisch neutral, und es hatte sich reichlich Natriumbromid ausgeschieden. Die Lösung ergab nach dem Aufkochen mit Salzsäure keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid; sie enthielt vermutlich das 2-Methyl-1-benzoyl-acetylen, das jedoch nicht isoliert wurde.

c) 0.05 g Äthyliden-acetophenon-dibromid wurden mit 0.1 Mol Kaliumacetat in Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei wurden 0.05 Mol Essigsäure frei (bestimmt durch Titration mit 0.1 n NaOH, Indicator Phenolphthalein). Die filtrierte Lösung ergab nach dem Eindampfen, Waschen der äther. Lösung des Rückstandes mit Wasser, Trocknen und Verdampfen des Äthers ein bromhaltiges Öl, das Permanganat und Brom sofort entfärbte und deshalb als das Monobrom-äthyliden-acetophenon anzusprechen ist. Dieses Öl ergab bei der Umsetzung mit Natriummethylat in Methanol neben schwarzbraunen Zersetzungsprodukten kleine Mengen eines brom-freien Öles, das vermutlich wieder aus 2-Methyl-1-benzoyl-acetylen bestand; es gab nach dem Aufkochen mit Salzsäure bei Zugabe von Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion, enthielt also weder A-Ketal noch A-Methyläther.

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-DU-Quarzspektrographen mit 1-cm-Cüvetten gemessen, wobei stets Lösungen von etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l angewendet wurden.

Das als Lösungsmittel verwendete Heptan war von Riedel-de Haen bezogen und wurde noch über Natrium destilliert. Das Methanol stammte von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik und wurde durch Destillieren über Natriummethylat und Zinkstaub optisch völlig rein erhalten.

Für die Analysen haben wir dem Mikrolaboratorium des Forschungsinstituts für Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg, zu danken.