

β -Naphthol abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde dann mit $2n\text{HCl}$ auf p_{H} 2.8 gebracht, die ausgefallene 1-Säure abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und unter Zusatz von weiteren 800 mg inakt. 1-Säure aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 154–155°.

Umlagerung des 2-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure-[carboxyl- ^{14}C]-mononatriumsalzes zur 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure-[^{14}C]: 1.1 g des Mononatriumsalzes der radioaktiven 1-Säure wurden unter normalem Kohlendioxyd in ein Bombenrohr von 37 ccm Inhalt eingeschmolzen und im elektrischen Ofen 6 Stdn. auf 240–250° erhitzt. Das überschüss. Kohlendioxyd im Gasraum wurde vor dem Öffnen des Rohres mit flüssigem Stickstoff kondensiert, das Rohr aufgesprengt und das Kohlendioxyd mit einem Stickstoffstrom in eine Waschflasche mit Bariumhydroxyd getrieben. Der Inhalt des Bombenrohres wurde dann mit heißem Wasser herausgelöst, die Lösung mit $2n\text{HCl}$ neutralisiert und nach Abkühlen auf 10° das ausgefallene β -Naphthol abfiltriert. Das Filtrat wurde auf p_{H} 2.8 gebracht und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, um die 1-Säure zu zerstören. Das dabei entstandene $^{14}\text{CO}_2$ wurde in Bariumhydroxyd aufgefangen. Darauf wurde die Lösung bei Raumtemperatur wieder mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Vom ausgeschiedenen β -Naphthol wurde abfiltriert und das Filtrat bei 70° mit $2n\text{HCl}$ auf p_{H} 2.8 eingestellt. Die beim Abkühlen ausgefallene 3-Säure wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Alkohol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 15% d.Th.; Schmp. 221°.

14. Bernd Eistert und Werner Reiss: Über Keto-Enol-Gleichgewichte „*trans*-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen*)

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

(Eingegangen am 9. November 1953)

Es wird durch Bromtitrationen und ultraviolett-spektroskopisch nachgewiesen, daß cyclische β -Dicarbonylverbindungen, deren beide Carbonylgruppen durch Einbau in einen 5- oder 6-Ring „*trans*-fixiert“ sind, so daß sie keine Enolchelate bilden können, in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln vollständig enolisiert sind, in OH-gruppenfreien Lösungsmitteln aber mehr oder weniger weitgehend in die Diketoform übergehen. Die „*trans*-fixierten“ β -Dicarbonylverbindungen verhalten sich also bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels auf das Keto-Enol-Gleichgewicht umgekehrt wie ihre offenkettigen oder ihre „*cis*-fixierten“ Analogen, bei denen das Gleichgewicht in OH-gruppenfreien Lösungsmitteln zugunsten der (chelatisierten) Enolformen und in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln zugunsten nicht-enolischer Formen liegt.

Am Beispiel des Dimedons wird ultrarot-spektroskopisch nachgewiesen, daß der Enolgehalt *trans*-fixierter β -Dicarbonylverbindungen konzentrations-abhängig ist: Verdünnte Lösungen enthalten relativ mehr Diketo-Form als konzentriertere.

Der durch Bromtitration bestimmte Enol-Gehalt verdünnter Lösungen von enolisierbaren Carbonylverbindungen ist bekanntlich oft in hohem Maße von der Natur des Lösungsmittels abhängig. So fand man z.B. für das einfachste enolisierbare β -Diketon, das Acetylaceton, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, in

*) Teil-Auswertung der Dissertat. W. Reiss, Heidelberg, 1953.

2-proz. Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser 15.5%, in Methanol 72.2% und in Hexan 95% Enol¹⁾.

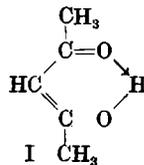
Nach J. H. van't Hoff und O. Dimroth²⁾ sind die Gleichgewichtskonzentrationen an Enol- und Keto-Form den Löslichkeiten (L) der beiden desmotropen Formen im betreffenden Lösungsmittel proportional:

$$\frac{[\text{Enol}]}{[\text{Keton}]} = G \cdot \frac{L_{\text{Enol}}}{L_{\text{Keton}}} \quad (1)$$

Da die Enolform, als Verbindung mit einer OH-Gruppe, in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln besser löslich sein sollte als in Hexan, erschien es zunächst überraschend, daß der Enolgehalt des Acetylacetons (und vieler anderer enolisierbarer Verbindungen) in Wirklichkeit in Hexan-Lösung größer ist als in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln. Eine einleuchtende Erklärung für dieses paradoxe Verhalten gab die Chelat-Theorie³⁾.

Sie besagt bekanntlich, daß die hydrophilen Eigenschaften der enolischen OH-Gruppe durch innermolekulare Wechselwirkung, z. B. mit einer β -ständigen Carbonylgruppe, abgeschwächt werden können, indem das Proton der OH-Gruppe zugleich vom Sauerstoff-Atom jener Carbonyl-Gruppe „in die Schere genommen“ werde, was in Formel I für die Enolform des Acetylacetons dargestellt ist.

Solche „chelatisierte“ Enole sind cyclische Gebilde mit Wasserstoff als Ringglied; für zwischenmolekulare Wechselwirkungen, z. B. mit einem Lösungsmittel, ist dann nicht mehr die OH-Gruppe, sondern der Chelating als Ganzes maßgebend. Chelatisierte Enole sind daher weniger hydrophil (und auch flüchtiger) als die zugehörigen Ketoformen, und es ist danach plausibel, daß sich das Keto-Enol-Gleichgewicht in Hexan oder in anderen OH-gruppenfreien Lösungsmitteln in Richtung auf das hydrophobere Enol-Chelat verschiebt.



Die Chelat-Theorie ist naturgemäß nur auf solche Enole anwendbar, bei denen der zur Bildung des Chelatings erforderliche zweite „Brückenkopf“, also ein Atom mit mindestens einem einsamen Elektronenpaar, in genügender Nähe an die OH-Gruppe herankommen kann, um damit die Proton-Brücke bilden zu können.

Das ist z. B. nicht der Fall, wenn sich in der β -Stellung zur enolischen OH-Gruppe eine Cyangruppe befindet. Diese besitzt an ihrem Stickstoff-Atom zwar ein einsames Elektronenpaar, ist aber linear gebaut und kann deshalb keinen Chelating bilden⁴⁾. Deshalb konnte man erwarten, daß β -Cyanoketone sich „normal“ verhalten, d. h. daß ihre Enolformen sich in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln besser lösen als ihre Ketoformen, und daß sie deshalb z. B. in alkoholischer Lösung einen größeren Enolgehalt zeigen als in OH-gruppenfreien Lösungsmitteln. Eine inzwischen erschienene Arbeit von P. B. Russell⁵⁾ hat diese Voraussage bestätigt. Dieser Autor untersuchte die UV-Absorption einiger β -Cyanoketone in verschiedenartigen Lösungsmitteln und verglich die Extinktionen (ϵ -Werte) mit denen der Enol-Methyläther. Nach unseren Erfahrungen ist es

¹⁾ K. H. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2846 [1912]; **47**, 829 [1914]; G. Schwarzenbach u. E. Felder, Helv. chim. Acta **27**, 1044 [1944]; G. Schwarzenbach u. C. Wittwer, ebenda **30**, 656 [1947].

²⁾ O. Dimroth, Liebigs Ann. Chem. **377**, 134 [1910]; **399**, 96 [1913].

³⁾ Literatur und Diskussion: B. Eistert u. E. Merkel, Chem. Ber. **86**, 896–897 [1953].

⁴⁾ S. B. Hendricks, O. R. Wulf, G. E. Hilbert u. U. Liddel, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1991 [1936]; F. Arndt u. L. Löwe, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1628, 1631 [1938]; W. Baker u. G. N. Carruthers, J. chem. Soc. [London] **1937**, 481.

⁵⁾ P. B. Russell, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2654 [1952].

zwar nicht zulässig, die Extinktionen von Enoläthern als quantitatives Maß für die der entsprechenden freien Enole zu benutzen; jedoch erweisen diese Messungen jedenfalls qualitativ, daß β -Cyanketone z. B. in Methanol stärker enolisiert sind als in gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die Chelat-Theorie ist insbesondere nicht auf solche β -Dicarbonylverbindungen anwendbar, die aus sterischen Gründen keine *cis*-Enolform bilden können. Hierzu gehören vor allem solche, deren beide CO-Gruppen Glieder eines 4-, 5- oder 6-Ringes sind, so daß sie zueinander in der *trans*-Stellung fixiert sind. Die Enolformen solcher „*trans*-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen sollten, im Gegensatz zum chelatisierbaren Acetyl-aceton-Enol I, in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln besser löslich sein als in OH-gruppenfreien. Im folgenden wird gezeigt, daß sich das Keto-Enol-Gleichgewicht *trans*-fixierter β -Dicarbonylverbindungen beim Lösen in OH-gruppenfreien Lösungsmitteln tatsächlich nach der Seite der Diketo-Form verschiebt; damit erfährt die Chelat-Theorie eine indirekte Bestätigung.

Ergebnisse der Brom-Titration

Bereits Ende 1949 hat H. Henecka⁶⁾ auf Bitten des einen von uns (B. E.) einige „*trans*-fixierte“ β -Dicarbonylverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln der Brom-Titration unterworfen. Die von ihm ermittelten Werte sind in Tafel 1 (S. 95) zusammen mit einigen, inzwischen von uns bestimmten Werten sowie mit den aus der Literatur bekannten Werten analoger „offenkettiger“ β -Dicarbonylverbindungen zusammengestellt.

Die Tafel 1 bestätigt die oben gemachte Voraussage: Während der Enol-Gehalt der offenkettigen Verbindungen I und III in den OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln Methanol und Wasser kleiner ist als in Äther, Benzol oder gar Hexan, verbrauchen die *trans*-fixierten Analogen II und IV in ätherischer bzw. benzolischer Lösung weniger Brom als in Methanol oder Wasser. Besonders bemerkenswert ist, daß auch der cyclische Malonsäureester VI („Meldrums Säure“) nach 24stdg. „Ausruhen“ in methanolischer Lösung praktisch vollständig und in benzolischer Lösung noch zu 37 % enolisiert ist, während Malonester (V) bekanntlich in keinem neutralen Lösungsmittel unter den Bedingungen der Enol-Titration Brom verbraucht.

In gesättigten Kohlenwasserstoffen (z. B. Hexan) sind die *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen II, IV und VI praktisch unlöslich, so daß der Bromverbrauch in diesen Lösungsmitteln nicht bestimmt werden konnte. Im übrigen war es uns auch bei Verwendung von Benzol, Chloroform, Äther, Methanol und Wasser, in denen sich alle Verbindungen der Tafel 1 genügend bis sehr gut lösen, nicht möglich, für die cyclischen Verbindungen II, IV und VI Titrationsbedingungen festzulegen, die stets genau reproduzierbar waren; die Bromverbrauchs-Werte streuten, im Gegensatz zu denen von offenkettigen β -Dicarbonylverbindungen wie I und III, ziemlich stark, so daß die in Tafel 1 angegebenen Werte nur als Mittelwerte anzusehen sind. Die von uns gefundenen Einzelwerte sind im Versuchsteil (Tafel 6) zusammengestellt.

In wäßr. Lösung verbrauchen die *trans*-fixierten Verbindungen oft mehr als 1 Äquivalent Brom, so daß sich „Enolgehalte“ von mehr als 100% ergeben.

⁶⁾ Farbenfabriken Bayer A. G., Werk Elberfeld.

Tafel 1. Aus dem Brom-Verbrauch bei der Rücktitrations-Methode berechneter „Enol“-Gehalt (%) in „ausgeruhten“ verdünnten Lösungen bei gewönl. Temperatur

Untersuchte Verbindung (in der Diketo-Form geschrieben)	Lösungsmittel				
	Hexan	Ben- zol	Äther	Me- thanol	Was- ser
I $\begin{array}{c} \text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ Acetylaceton	92	85	94	72	15
II $\begin{array}{c} \text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{C} \qquad \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ 4.4-Dimethyl- cyclopentan- dion-(1.3)	(unlös.)	37	87	60 95	143 175
III $\begin{array}{c} \text{OC}-\text{CH}-\text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ Acetessigester	50	18	27	7.2	0.4
IV $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OC}-\text{CH}-\text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{C} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$ α -Methyl- tetronsäure*)	(unlöslich)		69	97	100
V $\begin{array}{c} \text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C}_2\text{O} \qquad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ Malonester	—	—	0	0	0
VI $\begin{array}{c} \text{OC}-\text{CH}_2-\text{CO} \\ \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \diagdown \qquad / \\ \text{C} \\ / \qquad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ „Meldrums Säure“**)	(unlös.)	37	—	95**)	128

*) Von Hrn. H. Henecka mitgeteilte Werte.

**) (sofort: 65)

Ähnliche Erfahrungen machten bereits andere Autoren⁷⁾ beim Cyclohexan-dion-(1.3) und seinen Derivaten; manche wollten hierin einen Beweis für eine Enolisierung beider Ketogruppen sehen, doch kann diese Ansicht heute als widerlegt gelten⁸⁾. Der Grund für den hohen Bromverbrauch ist vielmehr hauptsächlich darin zu sehen, daß das bei der Einwirkung von Brom auf die Mono-Enolform zunächst entstehende Monobrom-Keton im Falle der *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen sehr rasch ebenfalls enolisiert, so daß der weitere Bromverbrauch dem sekundär gebildeten Monobrom-Enol zuzuschreiben ist. Daneben kann der entstehende Bromwasserstoff durch Addition seines Protons an das Carbonyl-Sauerstoffatom die direkte Bromierung von CH-Gruppen der Diketo-Form katalysieren⁹⁾, was Anlaß zu weiterem Brom-Verbrauch gibt.

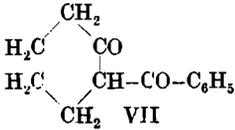
Wir fanden übrigens im Rahmen einer Untersuchung über „*cis*-fixierte“ β -Dicarbonylverbindungen, bei denen nur eine CO-Gruppe Glied eines Ringes ist und die zweite einer dazu *ortho*-ständigen Seitenkette angehört, in manchen Fällen ebenfalls stark streu-

⁷⁾ A. Sonn u. K. Winzer, Ber. dtach. chem. Ges. 61, 2305 [1928]; G. Schwarzenbach und Mitarbb.¹⁾; F. Arndt, L. Löwe u. R. Ginkök, Istanbul Univ. Fen Fac. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul], Ser. A 11, 154 [1946]; s. a. C. L. Angyal u. R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. [London] 1953, 2181.

⁸⁾ s. B. Eistert u. W. Reiss, Chem Ber. 87, 108 [1954], nachstehend, sowie A. Tananger, Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo I. Mat.-naturvidensk. 1939, Nr. 9 (C. 1940 II, 187).

⁹⁾ F. Arndt u. C. Martius, Liebigs Ann. Chem. 499, 259 [1932].

ende Bromtitrations-Werte. Und zwar war das dann der Fall, wenn die Enolformen keinen ebenen Chelatring bilden können, z. B. im Falle des 2-Benzoyl-cyclohexanons VII¹⁰). Man gewinnt aus diesen Beobachtungen den Eindruck, daß die übliche Brom-

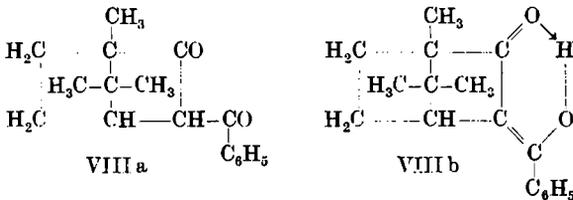


Titration nur dann zuverlässige und reproduzierbare Werte liefert, wenn das Enol als ebenes Chelat vorliegt. Über die Folgerungen, die sich daraus für den Chemismus der Bromtitration ergeben, soll später gesondert berichtet werden.

UV-spektroskopische Untersuchung des Einflusses von Lösungsmitteln auf das Keto-Enol-Gleichgewicht

UV-spektroskopische Untersuchungen in verschiedenartigen Lösungsmitteln sind schon an vielen offenkettigen β -Dicarbonylverbindungen ausgeführt worden¹¹). Sie bestätigten die Ergebnisse der Bromtitration, daß bei diesen Verbindungen der Enol-Gehalt in OH-gruppenfreien Lösungsmitteln durchweg größer ist als in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen.

Bevor wir auf unsere Messungen an *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen eingehen, wollen wir zunächst unsere Befunde an einem „*cis*-fixierten“ β -Diketon mitteilen. Wir wählen dazu den Benzoylcampher¹²), weil man von ihm sowohl die Diketo-Form VIIIa wie auch die (chelatisierte) Enol-Form VIIIb in kristallinem Zustande herstellen kann; sie wandeln sich, bei Ausschluß katalytischer Einflüsse, so langsam ineinander um, daß man sie für sich lösen und untersuchen kann.



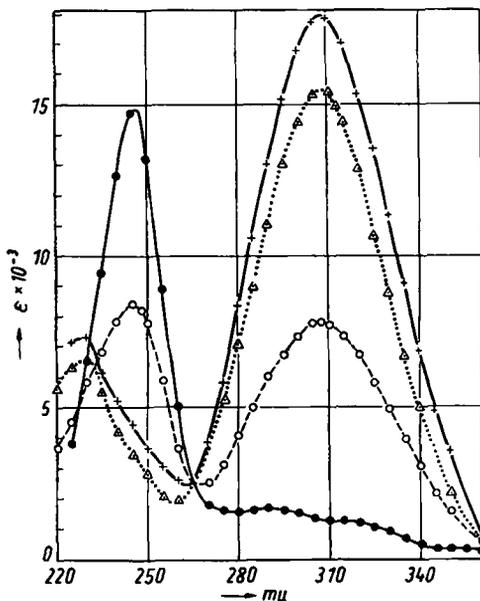
Unsere Meßergebnisse sind in Abbild. 1 wiedergegeben. Die Diketo-Form VIIIa zeigt, wenn man sie sofort nach dem Lösen in Methanol mißt, im Absorptionsbereich der cyclo-aliphatischen CO-Gruppe bei etwa 290 μ und darüber hinaus bis etwa 350 μ nur eine sehr geringe Absorption; das bei 247 μ auftretende hohe Maximum ($\epsilon = 14900$) ist dem „ungestörten Benzoyl-Chromophor“ zuzuordnen, da es sich z. B. auch in äthanolischen Lösungen

¹⁰) Bei dem mit Stuart-Kalotten aufgebauten Modell der Enolform von VII können der Phenylring und die Gruppen C=C und C=O des Enol-Chelatringes nicht gleichzeitig in einer gemeinsamen Ebene liegen; s. Dissertat. W. Reiss, Heidelberg, 1953, S. 79.

¹¹) A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3049 [1910]; **44**, 1773 [1911]; P. Grossmann, Z. physik. Chem. **109**, 327 [1924]; s. a. E. Ch. C. Baly u. C. H. Desch, ebenda **55**, 317 [1906] u. a.

¹²) M. C. Forster, J. chem. Soc. [London] **79**, 987 [1901]; O. Dimroth, Liebigs Ann. Chem. **399**, 91 [1913]; H. Vixseboxse, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **40**, 9 [1921]; Th. M. Lowry, Ch. A. H. MacConkey u. H. Burgess, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1336.

von Acetophenon findet, wo es bei $240\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13200$) liegt¹³); das Acetophenon absorbiert im langwelligen Bereich ebenfalls nur schwach ($\epsilon_{320\text{ m}\mu} = 50$).



Abbild. 1. Benzoylcampher (Konzentration 5 und $10 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, wobei gleiche Kurven resultierten).

●—●—● Diketo-Form VIIIa in Methanol, sofort gemessen; - - - - - Enol-Form VIIIb in Methanol, sofort gemessen; ○—○—○ Gleichgewicht in Methanol; ▲—▲—▲ Gleichgewicht in *n*-Heptan

Die Enol(chelat)-Form VIIIb dagegen zeigt eine starke Bande bei $308\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17900$), die demnach durch den (phenyl-substituierten) Enol-Chelatring verursacht ist; im Gebiet zwischen etwa 230 – $260\text{ m}\mu$ ist die Absorption viel geringer.

Läßt man jede der beiden methanolischen Lösungen einige Tage im Dunkeln stehen, so findet man in beiden Fällen die gleiche Absorptionskurve, die zwischen denen der beiden desmotropen Formen liegt und sowohl die Enol-Bande (bei $309\text{ m}\mu$, $\epsilon = 7800$) wie auch die Benzoyl-Bande (bei $245\text{ m}\mu$, $\epsilon = 8450$) zeigt. Es hat sich also das für „ausgeruhte“ verdünnte methanolische Lösungen charakteristische Keto-Enol-Gleichgewicht eingestellt, das zufolge der Brom-Titration, die hier einigermaßen zuverlässige Werte liefert, etwa 42% Enol enthält (siehe Versuchsteil, Tafel 5).

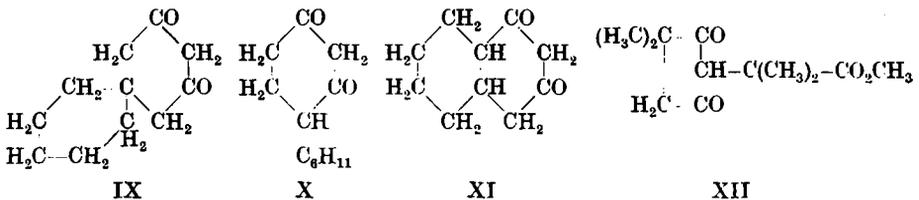
Th. M. Lowry und Mitarbb.¹²) fanden das Absorptionsmaximum der Diketo-Form VIIIa in äthanolischer Lösung bei $247\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11500$), das der Enolform VIIIb im gleichen Lösungsmittel bei $312\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 15500$); für das Gleichgewicht gaben sie die Maxima $247.5\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6310$) und $310\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8900$) an, woraus sich der Enolgehalt in der äthanolischen Lösung zu 66% berechnen läßt.

¹³) G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2617 [1926], bzw. H. Ley u. H. Wingchen, ebenda **67**, 501 [1934].

Löst man andererseits die beiden desmotropen Formen VIIIa und VIIIb in *n*-Heptan, so findet man bei sofortiger Messung ungefähr die gleichen Lagen und Höhen der Maxima wie in Methanol; sie sind deshalb in Abbild. 1 nicht mit eingezeichnet. Läßt man auch diese Lösungen einige Tage im Dunkeln stehen, so erhält man, wieder von beiden Seiten her, eine Kurve mit dem Maximum bei 308 $m\mu$ ($\epsilon = 15500$) und einem zweiten, niedrigeren Maximum bei 230 $m\mu$ ($\epsilon = 6600$), woraus man den Enolgehalt der „ausgeruhten“ Heptan-Lösung zu etwa 92% berechnen kann.

Alle Kurven der Abbild. 1 gehen durch einen isobestischen Punkt (bei 265 $m\mu$, $\epsilon = 2500$); es handelt sich also um ein Gleichgewicht zwischen zwei (und nur zwei) Komponenten, nämlich der Diketo-Form VIIIa und der Enol(chelat)-Form VIIIb ohne Beteiligung etwaiger weiterer Formen¹⁴). Die UV-Spektren erweisen also gerade an diesem Beispiel einer *cis*-fixierten β -Dicarbonylverbindung besonders deutlich, daß das Keto-Enol-Gleichgewicht im OH-gruppenfreien Lösungsmittel (*n*-Heptan) weitgehend zugunsten der chelatisierten Enol-Form, im OH-gruppenhaltigen Lösungsmittel (Methanol) zugunsten der Diketo-Form liegt.

Bei *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen war das Gegenteil zu erwarten. Um dies UV-optisch nachzuweisen, benötigten wir *trans*-fixierte β -Dicarbonylverbindungen, die nicht nur in Methanol, sondern auch in *n*-Heptan genügend löslich waren. Das ist bei den in Tafel 1 aufgeführten Verbindungen und bei sonstigen einfacheren Vertretern nicht der Fall. Wir stellten uns deshalb Derivate des Cyclohexan-dions-(1,3) her, bei denen durch Angliederung des lipophilen Cyclohexyl-Restes eine hinreichende Löslichkeit in Heptan zu erwarten war, nämlich die Verbindungen IX, X und XI. Sie waren sämtlich bereits aus der Literatur bekannt; wir konnten ihre Synthesen z.Tl. verbessern (Näheres siehe Versuchsteil). Außerdem stand uns eine kleine Probe α -[2,5-Diketo-3,3-dimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure-methylester (XII) zur Verfügung, die wir, ebenso wie eine Probe der für die Brom-Titrationen verwendeten Verbindung II, der Freundlichkeit von Hrn. Prof. Dr. H. J. Toivonen und Frln. Prof. Dr. S. Eskola in Helsinki verdanken; XII war ebenfalls in Heptan genügend löslich.



Wir berichten ausführlich nur über die mit dem „Spiran“ IX erhaltenen Ergebnisse.

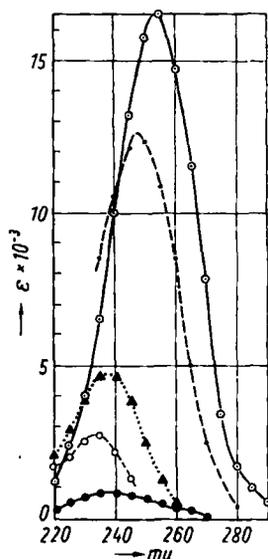
¹⁴) Daß hier auch bei Verwendung so extrem verschiedener Lösungsmittel wie *n*-Heptan und Methanol ein isobestischer Punkt auftritt, ist nach unseren Erfahrungen selbst bei *cis*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen eine seltene Ausnahme. Meistens laufen die Kurven nicht genau durch einen Punkt, weil sich die Absorption beim Wechsel des Lösungsmittels i.allg. mehr oder weniger verschiebt.

Wie in der nachfolgenden Abhandlung¹⁵⁾ ausführlich besprochen wird, sind die *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen bzw. ihre Enolformen durchweg so sauer, daß sie in Wasser oder „gewöhnlichem“ Methanol mehr oder weniger weitgehend elektrolytisch dissoziieren. Wenn man also das Spektrum der undissoziierten Enolformen in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln untersuchen will, muß man die Dissoziation durch Zusatz von starken Säuren zurückdrängen. Bei den für UV-optische Messungen verwendeten niedrigen Konzentrationen von etwa 10^{-5} Mol/l genügen hierfür bereits Spuren von Chlorwasserstoff.

Abbild. 2 zeigt, daß das „Spiran“ IX in HCl-haltigem Methanol eine starke Bande bei $252 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16700$) liefert, die demnach der undissoziierten Enolform zuzuschreiben ist. Daß die Lösung daneben nicht etwa noch merkliche Mengen der Diketo-Form enthält, ist nach den in der nachfolgenden Abhandlung¹⁵⁾ wiedergegebenen Befunden unwahrscheinlich.

Als $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l des „Spirans“ IX bei gewöhnlicher Temperatur in *n*-Heptan gelöst wurden, trat bei der Messung ein kürzerwelliges und niedrigeres Maximum bei $237 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4700$) auf, das beim Stehenlassen, rascher beim Erwärmen, zu immer niedrigeren ϵ -Werten abfiel und schließlich kein ausgeprägtes Maximum mehr erkennen ließ. Löste man die Verbindung von vornherein unter Erwärmen in Heptan, so war überhaupt kein Maximum mehr erkennbar. — Abbild. 2 zeigt auch die Absorption des „Spirans“ in absol. Äther, die ein Maximum bei $247 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12800$) aufweist.

Die UV-Spektren bestätigen also, daß die im Wellenlängenbereich von etwa $235\text{--}260 \text{ m}\mu$ stark absorbierende Enolform des „Spirans“ IX in der Heptan-Lösung allmählich verschwindet, indem sie sich offenbar in die Diketo-Form umwandelt, welche, da sie im Gegensatz zum Benzoylcampher VIIIa keine Benzoylgruppe enthält, in jenem Wellenlängenbereich nur sehr schwach absorbiert. Wegen der zu geringen Löslichkeit des „Spirans“ in Heptan war es nicht möglich, die Lage und Höhe der Banden der cycloaliphatischen CO-Gruppen zu messen; wir zogen deshalb zum Vergleich das 2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexan-

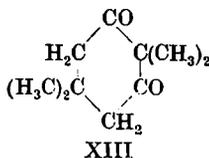


Abbild. 2. „Spiran“ IX.

○-○-○- $10 \cdot 10^{-5}$ Mol/l in HCl-haltigem Methanol, sofort gemessen und nach 24stdg. Stehenlassen; - - - - $10 \cdot 10^{-5}$ Mol/l in Äther, sofort gemessen; ▲···▲··· $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, bei gewöhnl. Temp. in *n*-Heptan gelöst und nach 30 Min. gemessen; ○- - - - ○ desgl. nach 40stdg. Stehenlassen; ●-●-● 60 Min. auf 60° erwärmt und dann sofort gemessen

¹⁵⁾ B. Eistert u. W. Reiss, Chem. Ber. 87, 108 [1954].

dion-(1.3) (XIII) heran¹⁶⁾, das nur in der Diketo-Form existieren kann. Es zeigt nach Messungen von Hrn. E. Merkel erwartungsgemäß nur die sehr schwache cycloaliphatische Carbonyl-Bande, die in Heptan bei 292 m μ ($\epsilon = 46$) und in Methanol bei 288 m μ ($\epsilon = 55$) gefunden wurde.



Ein ganz analoges Verhalten fanden wir beim 4-Cyclohexyl-cyclo-hexan-dion-(1.3) (X), beim 1.3-Diketo-dekahydro-naphthalin (XI) und beim Cyclopentan-Derivat XII; es erübrigt sich, die Kurven im einzelnen wiederzugeben. Tafel 2 enthält eine Zusammenstellung der Meßergebnisse.

Tafel 2. UV-Absorptionsdaten

β -Dicarbonylverbindung	Maxima und Extinktionen in:					
	HCl-haltigem Methanol		absol. Äther		n-Heptan	
	λ_{max} (m μ)	ϵ	λ_{max} (m μ)	ϵ	λ_{max} (m μ)	ϵ
IX. 5.5- <i>spiro</i> -Cyclohexyl-cyclohexan-dion-(1.3)	252	16700	247	12800	237	4700
				(nach 4 Wochen : <1000)		
X. 4-Cyclohexyl-cyclo-hexan-dion-(1.3)	252	15200	—	—	?	<1000
XI. 1.3-Diketo-dekahydro-naphthalin	251	16900	—	—	?	<1000
XII. α -[2.5-Diketo-3.3-dimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure-methylester	247	17850	—	—	239	10300
				(nach 4 Wochen : 2000)		
XIII. 2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexan-dion-(1.3)*)	288	55	—	—	292	46

*) Messung von E. Merkel.

In allen Fällen sinkt also die für die Enolform charakteristische, in HCl-haltigem Methanol beobachtbare hohe Bande unter gleichzeitiger Verschiebung des Maximums auf sehr niedrige Werte ab, wenn man die Verbindung in Heptan löst. Das Cyclopentan-Derivat XII zeigt auch in Heptanlösung noch einen relativ großen Enolgehalt, sogar nach 4wöchigem Stehenlassen.

Inzwischen hat I. A. Duncanson¹⁷⁾ UV-Absorptionsmessungen mitgeteilt, die er mit Lösungen der beiden Tetrensäure-Derivate XIV und XV in dem OH-gruppenfreien Lösungsmittel Äthylchlorid ausgeführt hat. Sie sind in Tafel 3 den Werten gegenübergestellt, die R. W. Herbert und E. L. Hirst¹⁸⁾ an wäßrig-sauren Lösungen der gleichen *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen fanden.

¹⁶⁾ Eine Probe dieser zuerst von R. D. Desai, J. chem. Soc. [London] 1932, 1081, beschriebenen Verbindung (Schmp. 95°) verdanken wir Hrn. Kollegen Dr. H. Stetter (Bonn).

¹⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 1210.

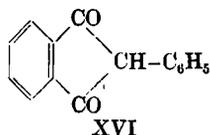
¹⁸⁾ Biochem. J. 29, 1884 [1935].

Tafel 3. UV-Absorption von Alkyl-tetronsäuren^{17,18)}

	in 0.25 n Schwefelsäure		in Äthylenchlorid		
	λ_{\max} (m μ)	ϵ	λ_{\max} (m μ)	ϵ	
XIV.	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CO} \\ \\ \text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{CO} \end{array}$	233	12000	225	10000
XV.	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CO} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CO} \end{array}$	226.5	15800	219	790

Hier zeigt sich vor allem bei der γ -Methyl-tetronsäure XV ein starkes Absinken der Höhe der Enolbande, wenn man von der wäßrig-sauren Lösung zu der im OH-gruppenfreien Lösungsmittel übergeht, während der Effekt bei der α -Äthyl-tetronsäure XIV zwar noch bemerkbar, aber sehr viel kleiner ist.

In diesem Zusammenhang verdienen auch länger zurückliegende Beobachtungen anderer Autoren¹⁹⁾ am 2-Phenyl-indan-dion-(1.3) XVI bzw. seinen Halogen-Substitutionsprodukten Erwähnung. Diese *trans*-fixierten β -Diketone kristallisieren aus OH-gruppenfreien Lösungsmitteln in der (farblosen) Diketo-Form aus, während sie in OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln (Alkohol bzw. Eisessig) z.Tl. als (farbige) Enole gelöst sind und aus Eisessig in der Enolform auskristallisieren.



Es gelang uns bisher nicht, aus den Heptan-Lösungen der von uns untersuchten cycloaliphatischen *trans*-fixierten β -Diketone die Diketo-Formen als solche zu isolieren; die auskristallisierenden Produkte erwiesen sich stets als die Mono-Enolformen. Offenbar sind hier die zwischenmolekularen Kräfte, die die Bildung des Kristallgitters der Enolform bewirken, deshalb so groß, weil sich zwischenmolekulare H-Brücken zwischen den OH-Gruppen und den CO-Gruppen der jeweiligen Nachbarmolekeln bilden. Beim Indandion-(1.3) und seinen Derivaten (XVI) üben die aromatischen Ringe so starke Gitterkräfte aus, daß die Diketo-Form stabiler ist.

Die von uns untersuchten, im festen Zustand enolisierten *trans*-fixierten β -Dicarbonylverbindungen haben aus den angegebenen Gründen relativ hohe Schmelz- oder Zersetzungspunkte und lassen sich im allgemeinen nicht unzersetzt destillieren.

So lieferte das 1.3-Diketo-dekahydro-naphthalin (XI) beim Erhitzen unter ca. 0.4 Torr ein farbloses Sublimat und dann ein bei etwa 116° übergehendes zähes Öl, das zunächst glasig erstarrte und vielleicht mehr oder weniger große Mengen der Diketoform enthält; die Hauptmenge blieb im Destillierkolben als dunkles Harz zurück. Das glasige Destillat gab jedoch beim sofortigen Messen seiner methanolischen Lösung das praktisch unveränderte Enol-Spektrum.

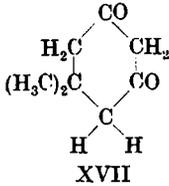
Ultrarot-spektroskopische Befunde

L. A. Duncanson¹⁷⁾ hat auch ultrarot-spektroskopische Daten mitgeteilt, die seine an den beiden Tetronsäure-Derivaten XIV und XV gemachten UV-Befunde bestätigen.

¹⁹⁾ A. Hantzsch u. F. Gajewski, Liebigs Ann. Chem. **392**, 291 [1912]; C. F. Koelsch, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1328 [1936]. Vergl. a. A. Schönberg, A. Mustafa u. W. Asker, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2876 [1951]; **75**, 4645 [1953].

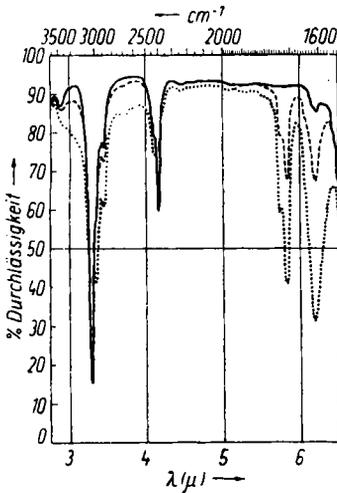
Er fand in etwa 0.02-molaren Lösungen der beiden Tetrone Säuren in Äthylchlorid eine Bande bei etwa 1760 cm^{-1} ($= 5.67\ \mu$), die für α,β -ungesättigte Fünfring-Lactone charakteristisch ist, doch war diese Bande bei der γ -Methyl-tetrone Säure XV niedriger; diese zeigte außerdem eine intensive Bande bei 1811 cm^{-1} ($= 5.52\ \mu$), wie sie für gesättigte Fünfring-Lactone und -Ketone typisch ist. Gleichzeitig war bei XV die der C=C-Dehnungsschwingung zuzuordnende Bande bei 1640 cm^{-1} ($= 6.1\ \mu$) nur schwach ausgeprägt, während sie bei XIV ähnlich stark war wie die CO-Bande bei 1760 cm^{-1} , infolge der Alkyl-Substitution aber nach 1675 cm^{-1} ($= 6.0\ \mu$) verschoben war.

Auch beim 5.5-Dimethyl-cyclohexan-dion-(1.3), dem sogen. Dimedon (XVII), liegen bereits Ultrarot-Befunde vor: R. S. Rasmussen und Mitarbb.²⁰⁾ fanden in einer 3-proz.



Lösung von XVII in dem OH-gruppenfreien Lösungsmittel Chloroform neben einer kräftigen Bande bei $6.23\ \mu$ ($= 1605\text{ cm}^{-1}$), die sie der C=C-Dehnungsschwingung der Enolform zuschrieben, eine mäßig starke Bande bei $5.875\ \mu$ ($= 1702\text{ cm}^{-1}$), aus der sie schlossen, daß die Lösung „a good proportion“ der Diketo-Form enthielt. Das UR-Spektrum zeigte außerdem eine schwache Bande bei $5.80\ \mu$ ($= 1724\text{ cm}^{-1}$) sowie eine relativ schwache, breite Absorption im Gebiet der O-H-Schwingungen mit dem Maximum bei ca. $3.8\ \mu$ ($= 2630\text{ cm}^{-1}$).

Um die Zuordnung dieser Ultrarot-Banden sicherzustellen, hat Hr. cand. chem. G. Werner auf Veranlassung des einen von uns (B. E.) das Ultrarot-Spektrum des 2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexan-dions-(1.3) (XIII) in Chloroform-Lösung aufgenommen. Es zeigt im Gebiet der CO-Frequenzen eine intensive Bande, die in zwei Spitzen bei 5.78 und $5.875\ \mu$ ausläuft, von



Abbild. 3. Ausschnitt aus dem Ultrarot-Spektrum von Chloroform bzw. verschiedenen konzentrierten Lösungen von Dimedon (XVII) in Chloroform

— reines Chloroform, ---- 53.7 g Dimedon, 193.7 mg Dimedon, je in 10 ccm Chloroform; Schichtdicke $89.7\ \mu$

denen die letztere intensiver ist. Dagegen fehlen die Banden bei 6.23 und $3.8\ \mu$ völlig.

Wir haben nun mit Hilfe der Ultrarot-Spektren auch geprüft, ob sich eine Konzentrations-Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts nachweisen läßt. Nach dem oben Gesagten war zu erwarten, daß Lösungen *trans*-fixierter β -Diketone in einem OH-gruppenfreien Lösungsmittel mit zunehmender Verdünnung höhere Diketon-Gehalte zeigen, während konzentriertere Lösungen infolge der größeren gegenseitigen Wechselwirkung höhere Enol-Gehalte haben sollten. Diese Voraussage ließ sich bestätigen.

In Abbild. 3 sind einige von Hrn. G. Werner aufgenommene Ultrarot-Kurven wiedergegeben, wobei aus dem gesamten Spektrum nur der hier interessierende Bereich zwischen 2.75 und $6.5\ \mu$ ($= 3630$ bzw. 1540 cm^{-1}) herausgeschnitten ist. Die oberste Kurve ist die des reinen Lösungsmittels

²⁰⁾ R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff u. R. R. Brattain, J. Amer. chem. Soc. 71, 1069 [1949].

(Chloroform); die beiden anderen sind die von zwei verschieden-konzentrierten Lösungen von Dimedon (XVII) in Chloroform. Man erkennt in den Spektren der beiden Dimedon-Lösungen die bereits von R. S. Rasmussen und Mitarbb.²⁰⁾ beobachteten Banden, die der C=C-Frequenz bei 6.23μ und die zweispitzige C=O-Bande mit den Spitzen bei 5.73 und 5.875μ . Man sieht vor allem deutlich, daß in der verdünnteren Lösung (mittlere Kurve) die Spitze der C=O-Bande bei 5.875μ etwa in der gleichen Höhe liegt wie die der C=C-Bande bei 6.23μ , während umgekehrt in der konzentrierteren Lösung (untere Kurve) die Intensität der 6.23μ -Bande weit größer ist als die der 5.875μ -Bande.

In Tafel 4 sind die Kurven der Abbild. 3 sowie weitere Messungen bei anderen Konzentrationen zahlenmäßig ausgewertet, und zwar wurden für die beiden Banden bei 6.23μ und 5.875μ die absoluten Extinktionen $\epsilon = \log I/I_0$ berechnet; ihr Quotient ist in der letzten Spalte der Tafel 4 angegeben. Man sieht, daß dieser Quotient mit zunehmender Konzentration größer, mit zunehmender Verdünnung kleiner wird. Das bedeutet aber, daß der Enolgehalt mit der Verdünnung abnimmt.

Tafel 4. Extinktionswerte zweier Ultrarot-Banden des Dimedons in verschieden konzentrierten Lösungen

mg Dimedon, gelöst in je 10 ccm Chloroform bei gewöhnl. Temperatur	$\epsilon_{5.875 \mu}$	$\epsilon_{6.23 \mu}$	$\epsilon_{5.875}/\epsilon_{6.23}$
193.7	0.349	0.434	1.24
166.5	0.310	0.369	1.19
98.3	0.224	0.215	0.96
53.7	0.129	0.105	0.81
26.9	0.066	0.044	0.67
9.8	0.024	0.012	0.50
5.4	0.010	0.004	0.40

Dieses Ergebnis wird auch durch eine Betrachtung des Wellenlängenbereichs $2.75-4.2 \mu$ der Abbild. 3 erhärtet. Dort findet man zunächst die starke Bande bei 3.3μ ($= 3030 \text{ cm}^{-1}$), die der C-H-Schwingung des Lösungsmittels Chloroform entspricht. In den Dimedon-Lösungen macht sich beiderseits dieser C-H-Bande noch zusätzliche Absorption bemerkbar. Das ist das Gebiet der durch zwischenmolekulare H-Brückenbildung deformierten O-H-Schwingungen, deren Maximum auch in unserer Messung bei 3.8μ deutlich erkennbar ist. Dieses Maximum (und die gesamte Absorption im Bereich zwischen etwa 2.8 und 4.0μ) ist bei der konzentrierteren Dimedon-Lösung unverhältnismäßig stärker als bei der verdünnteren; auch dieser Befund spricht dafür, daß der Enolgehalt in der konzentrierteren Lösung relativ größer ist als in der verdünnteren.

Eine quantitative Auswertung derartiger Messungen bei verschiedenen Konzentrationen, die auch auf andere β -Dicarbonylverbindungen und verschiedene Temperaturen angewendet werden sollen, ist geplant. Vorerst konnten wir qualitativ feststellen, daß der Enolgehalt der Lösungen trans-fixierter β -Dicarbonylverbindungen in OH-gruppenfreien Lösungsmitteln auch mit steigender Temperatur abnimmt.

Die trans-fixierten β -Dicarbonylverbindungen verhalten sich also zwar bezüglich der Konzentrations-Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts in

OH-gruppenfreien Lösungsmitteln umgekehrt wie ihre offenkettigen Analogen, bezüglich der Temperatur-Abhängigkeit aber ähnlich. Letzteres hängt vermutlich mit der Entropie der Keto-Enol-Umwandlung zusammen: Die Diketo-Form ist in jedem Falle „beweglicher“ und kann den Wärmestößen leichter begegnen als die infolge der Enol-Doppelbindung „starrere“ Enolform. Darüber könnten Messungen des Keto-Enol-Gleichgewichts in der Gasphase, wie sie G. Briegleb und Mitarbb.²¹⁾ an offenkettigen und „cis-fixierten“ β -Dicarbonylverbindungen ausgeführt haben, wohl am besten Auskunft geben.

Als besonders eindringliches Beispiel für die Wirkung des „Verdünnungs-Effekts“ bei offenkettigen β -Dicarbonylverbindungen sei der von F. Arndt und Mitarbb.²²⁾ untersuchte Acetessigsäure-2-octylester, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COO-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}_8\text{H}_{17}$, angeführt. Er enthält zufolge der Brom-Titration im unverdünnt-flüssigen Zustande 15,5% Enol; der Enolgehalt wächst beim Verdünnen mit dem OH-gruppenfreien Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff auf den Grenzwert 42%, während er beim Verdünnen mit Methanol auf den Grenzwert 6,6% fällt. Hier bewirkt die „Eigen-Solvatation“ infolge der Anwesenheit des OH-gruppenfreien Octylrestes im unverdünnten Zustande bereits eine merkliche Verschiebung zu größeren Enolgehalten als im gewöhnlichen Acetessigsäure-äthylester, der in unverdünntem Zustande nur zu 7,3% enolisiert ist; Verdünnen mit OH-gruppenfreien Lösungsmitteln erhöht den Gehalt an chelatisierter und deshalb hydrophoberer Enolform, während Verdünnen mit Methanol den Gehalt an nicht mit Brom titrierbaren Formen steigert.

Die Versuche zu dieser Arbeit wurden in den Jahren 1951/52 größtenteils im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Klaus Schäfer, für sein großes Entgegenkommen und viele wertvolle Ratschläge und Hilfe. Unser Dank gebührt ferner auch Herrn Dr. Stumpf vom Chemischen Institut der Universität Heidelberg für Hilfe und Ratschläge bei den UV-Messungen.

Beschreibung der Versuche

Die für die Brom-Titrationen benützte α -Methyl-tetronsäure IV wurde aus α -Methyl- γ -brom-acetessigsäure-äthylester mit Natriumäthylat hergestellt²³⁾; Schmp. 189°.

„Meldrums Säure“ VI entsteht durch Umsetzen von Malonsäure mit Aceton in einem kalten Gemisch von Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure²⁴⁾; Schmp. 94 bis 95° (Zers.).

Der α -[2.5-Diketo-3.3-dimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure-methylester XII wurde von N. J. Toivonen²⁵⁾ durch Kondensieren von γ -Keto- α,α,α' -tetramethylpimelinsäure-dimethylester („Phoronsäureester“) mit Natriummethylat hergestellt. Lange Nadeln, Schmp. 172° (aus Alkohol).

²¹⁾ G. Briegleb u. H. Rebelein, Z. Naturforsch. 2 a, 562 [1947]; W. Strohmeier u. G. Briegleb, ebenda 6 b, 1 [1951]; G. Briegleb u. W. Strohmeier, ebenda 6 b, 6 [1951]; W. Strohmeier u. I. Höhne, ebenda 7 b, 184 [1952]; G. Briegleb, W. Strohmeier u. I. Höhne, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 240 [1952]; W. Strohmeier u. I. Höhne, Z. Naturforsch. 8 b, 53 [1953]; G. Briegleb, W. Strohmeier u. I. Höhne, ebenda 8 b, 219 [1953].

²²⁾ F. Arndt, L. Löwe u. R. Ginkök, l. c.⁷⁾, S. 150.

²³⁾ L. Wolff u. C. Erbstein, Liebigs Ann. Chem. 238, 16 [1895].

²⁴⁾ A. N. Meldrum, J. chem. Soc. [London] 93, 598 [1908]; daß es sich bei dieser „Säure“ um den cyclischen Ester der Malonsäure der Konstitution VI handelt, haben erst D. Davidson u. S. A. Bernhard, J. Amer. chem. Soc. 70, 3426 [1948] erkannt und bewiesen.

²⁵⁾ Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A 28, Nr. 11. S. 9–10 [1928].

Durch Verseifen erhält man aus XII die freie Carbonsäure (Schmp. 252⁰, Zers.), die man nach S. Eskola²⁶) auch direkt durch Kondensieren des „Phoronsäure“-Halbesters gewinnen kann. Aus ihr bzw. ihrem pyrogenen Zersetzungsprodukt stellten die finnischen Kollegen durch längeres Kochen mit Natronlauge das 4.4-Dimethyl-cyclopentan-dion-(1.3) II her²⁷), das früher bereits auf anderem Wege von E. H. Farmer, C. K. Ingold und J. H. Thorpe²⁸) synthetisiert worden war. Dicke Prismen, Schmp. 97⁰ (aus Wasser). Entfärbt in methanol. Lösung sofort Brom, gibt aber mit methanolischer Eisen(III)-chloridlösung keine Farbreaktion, wohl jedoch in wäßriger Lösung eine (schwache) Rotfärbung.

Benzoylcampher wurde nach den Angaben von Th. M. Lowry, Ch. A. MacConkey und H. Burgess¹²) aus *d*-Campher über den Benzoyl-oxy-benzylidencampher hergestellt. Das Enolchelat VIIIb wurde durch Umlösen aus Äther-Petroläther in farblosen Kristallen vom Schmp. 88–89⁰ erhalten. Die Diketo-Form VIIIa wurde daraus nach O. Dimroth²) durch 5stdg. Kochen mit Ameisensäure (*d* 1.2) gewonnen; Schmp. 112⁰ (im Quarzröhrchen mit vorgewärmtem Bad).

5.5-*spiro*-Cyclohexyl-cyclohexan-dion-(1.3) (IX): In Anlehnung an die Vorschrift von W. St. G. P. Norris und J. F. Thorpe²⁹) wurden 28 g Malonsäure-diäthylester und 21.5 g Cyclohexyliden-aceton (das nach O. Wallach³⁰) aus Cyclohexen und Aceton hergestellt war) mit einer Lösung von 4 g Natrium in 40 ccm absol. Methanol 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in eine unter Rückfluß siedende Lösung von 150 g Bariumhydroxyd in 1200 ccm Wasser einlaufen gelassen. Nach 24stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die Lösung mit konz. Salzsäure auf p_H 5–6 gebracht und heiß filtriert. Das Filtrat wurde mit weiteren Mengen konz. Salzsäure stark angesäuert, nochmals 15 Min. ohne Rückfluß gekocht und dann abgekühlt. Dabei schied sich das „Spiran“ IX in feinen, farblosen Kristallen aus, die nach 1-tägigem Stehenlassen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Methanol umkristallisiert wurden. Schmp. 170⁰, Ausb. 70–80% d. Theorie. Gut löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Wasser und Petroläther. Aus allen Lösungsmitteln wurde das gleiche Produkt vom Schmp. 170⁰ erhalten. In Natronlauge oder Natriumcarbonat-Lösung ist es rasch farblos löslich. Die methanol. Lösung entfärbt Brom sofort, gibt aber mit methanol. Eisen(III)-chloridlösung keine Farbreaktion. Beim Erhitzen unter ca. 0.4 Torr sublimierten feine farblose Nadeln; die Hauptmenge zersetzte sich.

Versuch zur Umwandlung in die Diketo-Form: 20–30 mg „Spiran“ wurden in verschiedenen Ansätzen zwischen 1 und 12 Stdn. unter Rückfluß mit solchen Mengen Hexan gekocht, daß in der Hitze alles in Lösung ging. Bei einigen Ansätzen wurden zwischen 1 und 5 ccm konz. Ameisensäure hinzugefügt. Beim Abkühlen, erforderlichenfalls nach Einengen, kristallisierte stets die reine Enolform vom Schmp. 168–170⁰ aus.

4-Cyclohexyl-cyclohexan-dion-(1.3) (X) wurde nach M. Klingenuß³¹) durch katalytische Hydrierung einer alkalischen Lösung von 4-Cyclohexyl-resorcin³²) hergestellt. Schmp. 149⁰ (aus Essigester).

$C_{12}H_{18}O_2$ (194.3) Ber. C 74.16 H 9.34 O 16.46 Gef. C 74.41 H 9.40 O 16.5

²⁶) Suomen Kemistilehti [B] 15, 18 [1942].

²⁷) Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Ser. A 28, Nr. 13, S. 11 [1928].

²⁸) J. chem. Soc. [London] 121, 156 [1922].

²⁹) J. chem. Soc. [London] 1921, 1199.

³⁰) Liebigs Ann. Chem. 394, 376 [1912].

³¹) Barel-Festschrift der Fa. F. Hoffmann-La Roche u. Co., Basel 1936, S. 219; Dtsch. Reichs-Pat. 621915, Beispiel 4.

³²) Hergestellt nach C. M. Suter u. G. P. Smith, J. Amer. chem. Soc. 61, 167 [1939], durch Kondensieren von Cyclohexanol mit Resorcin in ca. 80-proz. Phosphorsäure, Schmp. 124⁰ (aus Chloroform). Für die Herstellung des Präparats danken wir Frl. M. Froese (Diol-Betriebslaboratorium der BASF).

Wenn man das Resorcin-Derivat in nicht überschüssig-alkalischer Lösung hydriert (so daß das mesomere Enolat-Anion des entstehenden Cyclohexandion-Derivates z. Tl. hydrolysiert wird), dann entsteht neben X in mehr oder weniger großen Mengen ein Öl vom Sdp.₀₋₈ 135–140°, das vermutlich aus einem Gemisch der stereomeren 4-Cyclohexyl-cyclohexan-diole-(1.3) besteht.

1.3-Diketo-dekahydro-naphthalin (XI): In Anlehnung an die Angaben von Chang-kong-Chuang und Yu-Lien Tien³³⁾ wurden 26 g Malonsäure-diäthylester unter Eiskühlung und Rühren mit der kalten Lösung von 4.1 g Natrium in 57 ccm absol. Äthanol versetzt. Dann wurden 19 g Acetyl-cyclohexen-(2)³⁴⁾ hinzugefügt, worauf das Gemisch 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht wurde. Aus der dunkelrot gewordenen Flüssigkeit wurde nach Stehenlassen über Nacht der Alkohol bei vermindertem Druck abdestilliert; der Rückstand wurde mit dem 5–8fachen Vol. Wasser verdünnt und die entstandene Lösung durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther von neutralen Verunreinigungen befreit. Die wäßrig-alkalische Schicht wurde dann mit Salzsäure stark angesäuert. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung schied nach dem Eindampfen beim Stehenlassen allmählich Kristalle aus, die nach etwa 2 Wochen abgesaugt wurden.

Tafel 5. Indirekte Bromtitrationen

Untersuchte Substanz	Einwaage (mg)	Lösungsmittel	Ausruhezzeit	Verbrauch 0.1 <i>n</i> Na ₂ S ₂ O ₃	„Enol“ gefunden
IV. α -Methyl-tetronsäure ³⁵⁾ C ₅ H ₆ O ₃ (114)	338.0	Äther	15 h	41.0 ccm	69.2%
	347.0	Methanol	1 min	59.4	97.5
	340.0	„	15 h	57.95	97.2
	335.5	Wasser	15 h	58.65	100
VI. „Mel drums Säure“ ³⁵⁾ C ₆ H ₈ O ₄ (144)	729.0	Benzol	24 h	37.70	37.3
	577.4	Methanol	1 min	52.15	65.0
	720.0	„	24 h	95.2	95.2
	725.0	Wasser	24 h	128.15	127.5
VIII. Benzoyl-campher C ₁₇ H ₂₀ O ₂ (256.2)	30.1	Methanol	24 h	1.04	44.2
	27.6	„	24 h	0.94	43.5
	24.6*	„	24 h	0.73	38.0
	30.4*	„	24 h	0.93	39.2
	31.3*	Chloroform	90 h	0.98	40.1
	27.8*	„	90 h	0.83	38.2
	29.4*	Benzol	95 h	1.45	63.0
	27.5*	„	95 h	1.36	63.2
	34.5	Kohlenstoff-tetrachlorid	18 h	1.73	64.0
	52.0	„	18 h	2.49	61.1
	31.0*	Äther	95 h	2.15	88.8
	27.7*	„	95 h	1.94	89.5

³³⁾ Ber. dtach. chem. Ges. **69**, 27 bzw. 29 [1936].

³⁴⁾ E. E. Royals u. C. M. Hendry, J. org. Chemistry **15**, 1147 [1950].

³⁵⁾ Von Hrn. Dr. H. Henecka mitgeteilte Daten.

3 g des so erhaltenen 1.3-Diketo-dekahydro-naphthalin-carbonsäure-(2)-äthylesters wurden 10 Stdn. mit 25 ccm 20-proz. alkohol. Kalilauge unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und mehrfach mit Äther extrahiert. Beim Ansäuern der wäßrig-alkalischen Schicht mit konz. Salzsäure schieden sich gelbliche Kriställchen ab, die aus Methanol oder Benzol umkristallisiert wurden. Es entstand die bei 124–126° schmelzende stereomere Form des 1.3-Diketo-dekahydro-naphthalins. (Die andere, infolge der Isomerieverhältnisse im Dekahydro-naphthalin-System mögliche stereomere Form schmilzt bei 152–153°³³).

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.1) Ber. C 72.30 H 8.50 Gef. C 72.25 H 8.62

Die methanolische Lösung entfärbte Brom sofort, gab aber mit methanol. Eisen(III)-chloridlösung keine Farbreaktion.

Beim Erhitzen unter ca. 0.4 Torr sublimierten zunächst kleine Mengen farbloser Kriställchen vom Schmp. 126°; dann ging bei ca. 116° ein zähes, schwach gelbliches Öl über, das schon im Kolbenansatz glasig erstarrte.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166.1) Ber. C 72.30 H 8.50 O 19.3 Gef. C 72.21 H 8.47 O 19.6

Das glasartige Destillat löste sich schlecht in Heptan, besser in Methanol. Beim Umkristallisieren fielen wieder die Kristalle vom Schmp. 126° aus.

Die Hauptmenge des Produkts (ca. 80%) blieb als dunkelbraunes Harz im Destillierkolben zurück. Das Harz löste sich in Methanol oder Natronlauge; auf eine nähere Untersuchung wurde verzichtet.

Tafel 6. Weitere Bromtitrations-Ergebnisse

Untersuchte Substanz	Durch Bromtitration gefundene „Enol“-Gehalte (%) in:						
	Wasser	Methanol	Chloroform	Benzol	Äther	Kohlenstoff-tetrachlorid	Hexan
II. 4.4-Dimethyl-cyclopentan-dion-(1.3)	143	59.7	36.6	36.4	82	36.6	(unlös.)
	145	64.8	39.6	36.8	87	39.6	
	167	95.1		(80)		43.8	
	175					58 60	
XII. α -[2.5-Diketo-3.3-dimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure-methylester	100	89.6	47.3	92.5	159	37.2	(unlös.)
		93	50.0	97.7	161	47.4	
		98		107		50.0	
		110		109		57.5	
XVII. Dimedon	155	131	137	108	138	125	(unlös.)
	175	156	152	111	148		
	180	172					
	190	190					
III. Acetessigsäure-äthylester	—	7	8	18	—	—	47
I. Acetylaceton	—	73	—	—	94	—	—
— Benzoylaceton	—	91	—	—	100	100	100

Bromtitrationen (Vorschrift von H. Henecka): Die zu titrierenden Lösungen wurden rasch mit je 30 ccm einer auf -10° abgekühlten Lösung von 30 g Brom in 1 l absol. Äthanol versetzt. Nach einmaligem Umschwenken wurde der Brom-Überschuß sofort durch Zugabe eines Überschusses einer 15-proz. äthanol. Lösung von β -Naphthol entfernt. Dann wurden 15 ccm einer 20-proz. wäßr. Lösung von Natriumjodid hinzugefügt. Das Ganze wurde 10 Min. in ein auf 35° gehaltenes Wasserbad eingestellt und dann mit $n/10$ Natriumthiosulfat auf farblos titriert. In den mit einem Sternchen (*) versehenen Versuchen wurde mit Natriumbromid gesättigte alkohol. Bromlösung verwendet.

In ähnlicher Weise wurden die in der Tafel 6 zusammengestellten „Enol“-Gehalte ermittelt, wobei zur Kontrolle unserer Arbeitsweise die Werte für einige offenkettige β -Dicarbonylverbindungen mit bestimmt wurden, für die sich bereits Angaben in der Literatur fanden. Dabei ergab sich gute Übereinstimmung. Die bei den *trans*-fixierten β -Diketonen von uns gefundenen Streuwerte sind also durch die Natur der titrierten Verbindungen bedingt.

Die Einwaagen betragen bei den Messungen der Tafel 6 je 30–70 mg Substanz. Die Titration mit 0.1 *n* Thiosulfat erfolgte hier (und beim Benzoylcampher, Tafel 5) mittels einer Mikro-Bürette. Die alkoholische Bromlösung wurde jeweils frisch hergestellt. Die Streuungen der „Enol“-Werte bei II, XII und XVI waren ähnlich groß, wenn die mit Natriumjodid versetzte Lösung vor der Titration mit Thiosulfat länger als 10 Min. (bis zu 1 Stde.) oder auf Temperaturen bis zu 60° erwärmt wurde.

Die UV-Spektren wurden mittels eines Beckman-DU-Quarz-Spektrophotometers (1 cm Küvettenlänge) aufgenommen. Die Lösungsmittel waren in üblicher Weise gereinigt.

Die Ultrarot-Spektren wurden von Hrn. cand. chem. G. Werner im Ammoniaklaboratorium der BASF mittels eines selbstregistrierenden Perkin-Elmer-Doppelstrahlgeräts (Modell 21) aufgenommen. Wir danken besonders Hrn. Dr. H. Kienitz für sein Entgegenkommen.

Die Elementar-Analysen wurden z.Tl. vom Mikrolaboratorium des Forschungsinstituts für Chemie des Holzes und der Polysaccharide in Heidelberg, z.Tl. im Untersuchungslaboratorium der BASF ausgeführt.

15. Bernd Eistert und Werner Reiss: Die Enol-Enolat-Gleichgewichte und die Enol-Methyläther einiger „*trans*-fixierter“ β -Diketone*)

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

(Eingegangen am 9. November 1953)

Von einigen Cyclobutan-, Cyclopentan- und Cyclohexan-1.3-dionen werden die UV-Spektren der undissoziierten Enol-Formen, der Enolat-Anionen und der Enol-Methyläther gemessen und diskutiert. Die Enol-Formen dieser „*trans*-fixierten“ β -Diketone sind, da sie nicht chelatisiert sein können, relativ stark sauer ($pK_s =$ etwa 2.8 bis 5.5). Die Dissoziationskonstanten der Enole werden aus den bei verschiedenen p_H -Werten gemessenen UV-Spektren berechnet. Das Enol-Enolat-Gleichgewicht ist bei vielen *trans*-fixierten Enolen im Bereich der bei UV-Messungen benützten Konzentrationen konzentrationsabhängig.

Cyclische β -Dicarbonylverbindungen, deren beide CO-Gruppen in einen (nicht zu vieltgliedrigen) Ring eingebaut und deshalb „*trans*-fixiert“ zueinander sind, zeigen, wie in der voranstehenden Abhandlung¹⁾ belegt und erörtert

*) Teil-Auswertung der Dissertat. W. Reiss Heidelberg, 1953.

¹⁾ B. Eistert u. W. Reiss, Chem. Ber. 87, 92 [1954], voranstehend.