

Günther Oehme*) und Alfred Schellenberger

Zur Theorie der α -Ketosäuren, XVI¹⁾

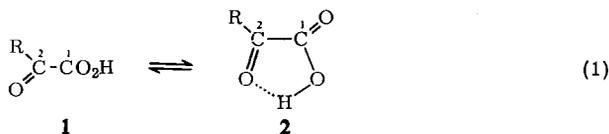
Infrarot- und Dipolmomentmessungen zur Untersuchung des sterischen Einflusses β -ständiger Alkylreste auf die Konformation von α -Brom-carbonsäure- und α -Ketosäure-äthylestern

Aus dem Institut für Biochemie (Chemische Abteilg.) der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 9. Oktober 1967)

In α -Brom-carbonsäure-äthylestern $R-CHBr-CO_2C_2H_5$ und α -Ketosäure-äthylestern $R-CO-CO_2C_2H_5$ sind Dipolmomente und IR-spektroskopische Daten von der Größe des Alkylrestes R abhängig. In der Reihe $R = \text{Methyl, Äthyl, Isopropyl, tert.-Butyl}$ werden beim Übergang von Isopropyl zu tert.-Butyl Diskontinuitäten beobachtet, die sich als Beeinflussung der Konformation zwischen Halogen- und Estergruppe bzw. α -Carbonyl- und Estergruppe erklären lassen. Während bei den α -Bromestern wahrscheinlich nur α -Brom-tert.-butylelessigsäure-äthylester in rotationsisomeren Formen vorliegt, wird bei den aliphatischen α -Ketoestern allgemein die Koexistenz von Konformationsisomeren festgestellt.

An α -Ketosäuren wurde spektroskopisch ermittelt, daß sie im Gaszustand²⁾ und in unpolaren Lösungsmitteln³⁾ vorwiegend als Protonenchelate vorliegen, was eine *s-trans*-Stellung der Carbonylgruppen und eine *s-trans*-Stellung des Protons in der Carboxylgruppe***) voraussetzt. Während das Protonenchelat **2** durch eine Wasserstoffbrücke konformativ fixiert ist, bleibt die Frage nach der Konformation der im Gleichgewicht (1) vorliegenden freien Ketoform **1** offen.



Es wurde beobachtet, daß beim Übergang von $R = \text{Isopropyl}$ zu $R = \text{tert.-Butyl}$, also bei erhöhter Raumbeanspruchung des Alkylrestes, das Gleichgewicht (1) deutlich nach links verschoben wird, was α -Ketosäuren mit tert.-Alkylresten in ihrem spektro-

*) Neue Anschrift: Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für organische Katalysenforschung, 25 Rostock.

**) Wir bedienen uns damit einer in der Literatur gebräuchlichen Schreibweise; die Stellung des Protons (oder in Estern des Restes R') ist auf die Carbonylgruppe in der Carboxylgruppe bezogen.

1) XV. Mitteil.: G. Oehme, G. Fischer und A. Schellenberger, Chem. Ber. **100**, 425 (1967).

2) A. Schellenberger, W. Beer und G. Oehme, Spectrochim. Acta [London] **21**, 1345 (1965).

3) A. Schellenberger und G. Oehme, Z. physik. Chem. **227**, 112 (1964).

skopischen und chemischen Verhalten eine Sonderstellung einräumt⁴⁾. Wir haben das als Konformationsbeeinflussung der C¹—C²-Bindung gedeutet. Zur Untersuchung dieses Effektes ist es zweckmäßig, von der Wasserstoffbrücke, die vorrangig konformationsbestimmend wirkt, abzusehen. Wir haben deshalb die Dipolmomente der Äthylester und die Estercarbonyl-Frequenzen bestimmt und mit strukturverwandten unsubstituierten und α -bromsubstituierten Carbonsäureestern verglichen.

Tab. 1. Dipolmomente (in D) von Carbonsäure-, α -Brom-carbonsäure- und α -Ketosäure-äthylestern (Benzol, 25°)

R	R—CH ₂ —CO ₂ C ₂ H ₅	R—CHBr—CO ₂ C ₂ H ₅	R—CO—CO ₂ C ₂ H ₅
CH ₃	1.81 (1.81 ⁵⁾)	2.34	2.59
C ₂ H ₅	1.81	2.40	2.59
(CH ₃) ₂ CH	1.79	2.47	2.66
(CH ₃) ₃ C	1.80	2.54	2.92
C ₆ H ₅			3.25
<i>p</i> -Br—C ₆ H ₄			2.65

Die Struktur einfacher Carbonsäureester wurde durch verschiedene physikalische Methoden wie Elektronenbeugung^{6,7)}, Röntgenstrahlbeugung⁸⁾, Mikrowellenspektroskopie⁹⁾, IR-Spektroskopie¹⁰⁾, Ultraschallabsorption^{11,12)}, Dipolmomente^{13–15)} und Messung der molekularen Kerr-Konstante¹⁶⁾ gesichert. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Dipolmomenten lieferten Berechnungen, bei denen eine *s-cis*-Stellung des Esteralkyls zur Carbonylgruppe zugrundegelegt und eine Verdrehung der C—O—R'-Gruppierung um 30° aus der *x-y*-Ebene angenommen wurde¹⁷⁾. Die gehinderte Rotation um die C—O-Bindung ist ein Hinweis auf die Resonanzstabilisierung.



Nach Owen und Sheppard¹⁸⁾ beruht diese Bevorzugung der *s-cis*-Form (2–3 kcal/Mol) auf der minimalen Abstoßung der einsamen Elektronenpaare beider Sauerstoffatome.

- 4) G. Oehme, Dissertat., Univ. Halle (S.) 1966.
- 5) C. P. Smyth und W. S. Walls, J. Amer. chem. Soc. **53**, 527 (1931).
- 6) J. M. O'Gorman, W. Shand jr. und V. Schomaker, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4222 (1950).
- 7) T. Ukaji, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 1275 (1959).
- 8) M. W. Dougill und G. A. Jeffrey, Acta crystallogr. [London] **6**, 831 (1953).
- 9) R. F. Curl jr., J. chem. Physics **30**, 1529 (1959).
- 10) W. L. Walton und R. B. Hughes, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3985 (1957).
- 11) J. Karpovich, J. chem. Physics **22**, 1767 (1954).
- 12) J. E. Piercy und S. V. Subrahmanyam, J. chem. Physics **42**, 1475 (1965); S. V. Subrahmanyam und J. E. Piercy, J. acoust. Soc. America **37**, 340 (1965).
- 13) C. T. Zahn, Physik. Z. **33**, 730 (1932).
- 14) R. J. B. Marsden und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1383.
- 15) S. Mizushima und M. Kubo, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 174 (1938).
- 16) R. J. W. LeFevre und A. Sundaram, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3904.
- 17) C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, S. 307, McGraw-Hill, New York-London-Toronto 1955.
- 18) N. L. Owen und N. Sheppard, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 264.

Das Dipolmoment bleibt vom Propionsäure-äthylester bis zum tert.-Butylessigsäure-äthylester nahezu konstant (Tab. 1). Die Konformation in der Estergruppe wird demnach von der Größe des Alkylrestes R nicht beeinflusst. Dagegen steigen bei Vergrößerung des Alkylrestes die Dipolmomente der α -Bromester an.

Luferova und Syrkin¹⁹⁾ berechneten die Dipolmomente α -halogensubstituierter Carbonsäureester in den vier planen Konformationen und verglichen sie mit ihren experimentellen Werten. Die Vermutung, daß in der Estergruppe teilweise die Struktur mit der *s-trans*-Anordnung vorliegt, wurde von Gelin und Fantino²⁰⁾ erneut zur Deutung der Dipolmomente einiger Halogendiester herangezogen. In spektroskopischen Untersuchungen wird der Estergruppierung ganz allgemein eine normale *s-cis*-Konformation zugrundegelegt. Damit beschränkt sich die Diskussion auf die Konformation der C¹—C²-Bindung²¹⁾.



Die Estercarbonylbande in den IR-Spektren von Halogenacetaten und Dihalogenacetaten ist komplex^{22, 23)}. Das Intensitätsverhältnis der Banden hängt von der Polarität des Lösungsmittels und von der Temperatur ab, was auf Rotationsisomere schließen läßt^{24–27)}. Die höherfrequente Bande (1770–1780/cm) wird der *s-cis*-Form und die niederfrequente Bande (1750–1760/cm) der *gauche*-Form zugeordnet.

Den Dipolmomenten (Tab. 1) stellen wir in Tab. 2 die Carbonyl-Frequenzen von α -Brom- und α -Ketoestern, in Tetrachlorkohlenstofflösung gemessen, gegenüber. Die Banden überlagern sich zum Teil und müssen — wie aus Abbild. 1 hervorgeht — graphisch getrennt werden.

Die nahezu symmetrischen Carbonylbanden von α -Brom-propionsäure, α -Brom-buttersäure und α -Brom-isovaleriansäure-äthylester zeigen, daß diese Verbindungen praktisch nur in einer Konformation vorliegen.

Brown²¹⁾ hat aus Messungen der integralen Intensität gefolgert, daß α -Brom-propionsäure-äthylester in einer *gauche*-Form vorliegt, in der die Alkylgruppe dem Estercarbonyl gegenübersteht und das Halogen mit der Carbonylgruppe einen Diederwinkel von 120° einschließt.

Aus dem Modell der Abbild. 2a mit gesicherten Bindungslängen und -winkeln⁶⁾ haben wir den Verlauf des Dipolmomentes bei einer Drehung des Halogens von 180° um die C¹—C²-Bindung berechnet und in Abbild. 3 graphisch dargestellt.

Die Bindungsmomente sind dem Landolt-Börnstein²⁸⁾ und einer Monographie von Smyth²⁹⁾ entnommen. Unsere Rechnungen ergeben, daß das Brom in oben-

19) M. A. Luferova und Y. K. Syrkin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **59**, 79 (1948).

20) R. Gelin und J. Fantino, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **260**, 5293 (1965).

21) T. L. Brown, Spectrochim. Acta [London] **18**, 1615 (1962).

22) E. T. McBee und D. L. Christman, J. Amer. chem. Soc. **77**, 755 (1955).

23) M. L. Josien und M. R. Calas, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **240**, 1641 (1955).

24) C. Castinel, M. R. Calas und M. L. Josien, Cahiers de Physique **10**, 51 (1956).

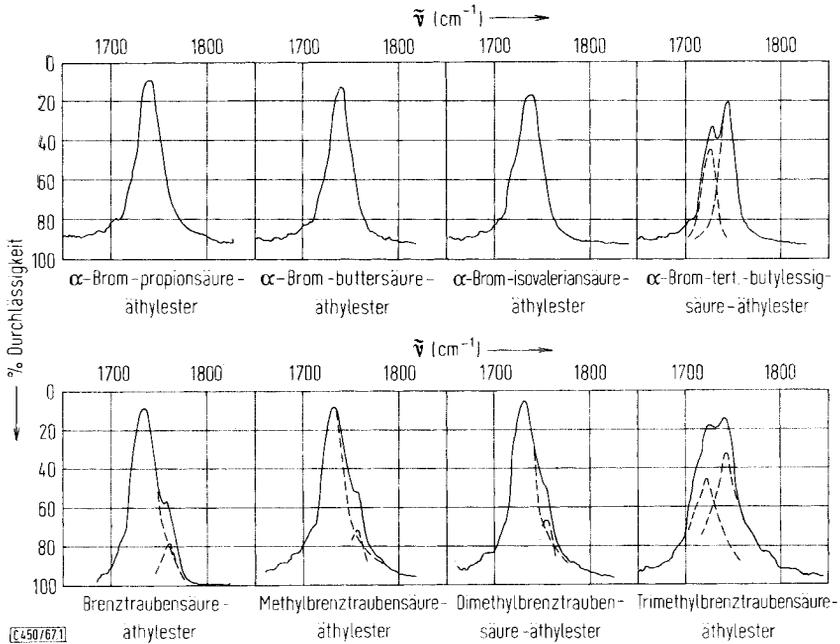
25) L. J. Bellamy und R. L. Williams, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4294; s. auch L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, dtsh. W. Brügel, Kap. 11, Dr. D. Steinkopff-Verlag, 2. Aufl., Darmstadt 1966.

26) M. L. Josien und C. Castinel, Bull. Soc. chim. France **1958**, 801.

27) M. Gianturco in „Interpretive Spectroscopy“, Hrsg. S. K. Freeman, Reinhold, New York, S. 99, Chapman u. Hill, Ltd., London 1965.

28) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer, Bd. I/3, S. 507, Berlin 1951.

29) I. c. 17), S. 244.

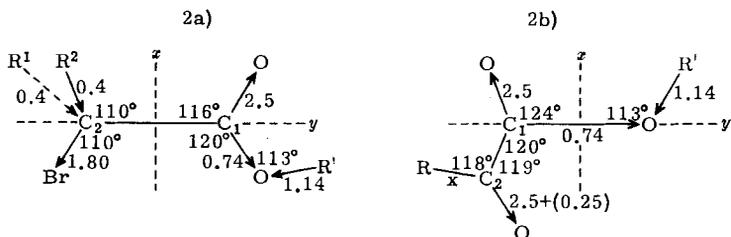


Abbild. 1. Carbonylbanden von α -Brom-carbonsäure- und α -Ketosäure-äthylestern (0.02 m in Tetrachlorkohlenstoff, $d = 1.03$ mm)

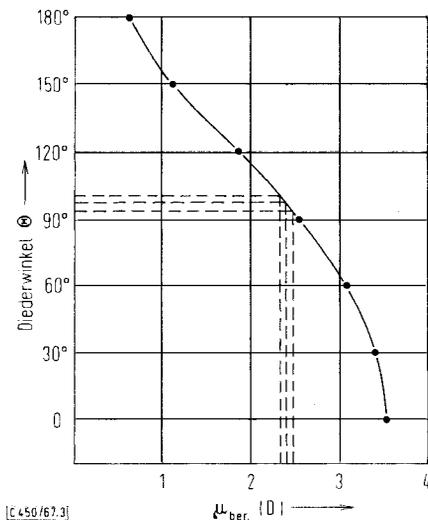
Tab. 2. Frequenzen (cm^{-1}) der Ester-carbonylbanden (0.02 m in CCl_4 , $d = 1.03$) von α -Brom-carbonsäure- und α -Ketosäureestern

Propionsäure-äthylester	1739	
α -Brom-propionsäure-äthylester	1741	
α -Brom-buttersäure-äthylester	1741	
α -Brom-isovaleriansäure-äthylester	1738	
α -Brom-tert.-butylelessigsäure-äthylester	1727	1745
Brenztraubensäure-äthylester	1735	(1761)
Methylbrenztraubensäure-äthylester	1733	(1757)
Dimethylbrenztraubensäure-äthylester	1732	(1755)
Trimethylbrenztraubensäure-äthylester	(1722)	1743
Phenylglyoxylsäure-äthylester	1697	1742
<i>p</i> -Brom-phenylglyoxylsäure-äthylester	1697	1738

genannten Estern um einen Winkel von $90-100^\circ$ aus der Carbonester-Ebene herausgedreht, also beinahe senkrecht angeordnet ist. Der Anstieg in den Dipolmomenten könnte die Folge einer geringen Konformationsänderung sein (in Abbild. 3 einer Drehung um 8° entsprechend). Ein signifikanter Effekt ist im Spektrum des α -Brom-tert.-butylelessigsäure-äthylester zu beobachten: im Carbonylbereich sind zwei Banden, die sich von -5 bis 32° und beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu Acetonitril praktisch nicht ändern. Wir nehmen deshalb zwei Rotationsisomere an, die im Energieinhalt sehr ähnlich sind, über deren Konformation sich aber nicht ohne



Abbild. 2. Geometrische Modelle zur Berechnung der Dipolmomente von α -Brom-carbonsäureestern (2a) und α -Ketosäureestern (2b). $x = 0.4$ D für $R =$ Alkyl, 0 D für $R =$ Phenyl, 1.6 D für $R = p$ -Brom-phenyl



Abbild. 3. Verlauf der nach Abbild. 2a berechneten Dipolmomente von α -Brom-carbonsäureestern bei einer Drehung der C_1-C_2 -Bindung um 180° . Die gestrichelten Linien sind die Koordinaten für gemessene Dipolmomente (s. Tab. 1)

weiteres eine Aussage machen läßt. Die höherfrequente Bande entspricht wahrscheinlich einem Diederwinkel $\Theta < 90^\circ$ und die niederfrequente Bande einem Diederwinkel $> 90^\circ$. Das würde auch das relativ hohe Dipolmoment des Esters erklären und stimmt mit der Vorstellung überein, daß die Frequenzerhöhung der Carbonylbande bei Annäherung des Halogendipols an den Carbonyldipol durch einen Feldeffekt hervorgerufen wird²⁷). Die an α -Halogenestern gewonnenen Aussagen lassen sich auf α -Ketoester, für die am Kalottenmodell ähnliche Verhältnisse vorauszusehen sind, übertragen. Bei sukzessivem Ersatz des β -Wasserstoffs im Brenztraubensäure-äthylester durch Methylgruppen tritt erst zwischen dem Dimethyl- und dem Trimethylbrenztraubensäureester in den Dipolmomenten ein größerer Sprung auf, was mit einer Konturänderung der Carbonylbande im IR-Spektrum verbunden ist. Wir haben nach dem Modell der Abbild. 2b für 4 Grenzkonformationen (Struktur 3 bis 6) in der x - y -Ebene die Dipolmomente berechnet.

Tab. 3. Für die Grenzkonformationen der α -Ketosäureester $R-CO-CO_2C_2H_5$ berechnete Dipolmomente (in D)

Struktur	Konformation		Alkyl-	R =	
	Estergr.	C ¹ -C ²		Phenyl-	<i>p</i> -Brom-phenyl-
3	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	1.27	1.37	1.81
3a	wie 3 C-OR' um 30° verdreht		1.26	1.34	1.79
4	<i>s-cis</i>	<i>s-cis</i>	4.08	4.00	3.02
4a	wie 4 C-OR' um 30° verdreht		4.15	4.09	3.06
5	<i>s-trans</i>	<i>s-trans</i>	1.13	0.83	1.53
6	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	5.20	5.00	3.52

In der Estergruppierung stimmt dieses Modell mit dem für α -Bromester überein, die Geometrie der Ketogruppe wurde dem α -Keto-caprylat-Ion³⁰⁾ entnommen. Einem aliphatischen Alkylrest wurde das Gruppenmoment 0.4 D, dem Phenylrest das Moment 0 zugeordnet; das Bindungsmoment der Carbonylgruppe (2.5 D) erhält im Falle der Phenylglyoxylsäureester noch ein zusätzliches Moment von 0.25 D für die konjugative Wechselwirkung mit dem Phenyl³¹⁾.

Unsere Werte für die Strukturen **3a** und **4a** (Tab. 3) entsprechen einer um 30° in die *z*-Ebene verdrehten Anordnung C-O-R'. Dabei zeigt sich, daß man die Wirkung auf das Gesamtmoment vernachlässigen kann. Die Momente der Phenylglyoxylsäureester kann man nach einem von *Exner* und *Jehlička*³²⁾ vorgeschlagenen graphischen Verfahren zur Ermittlung der Konformation heranziehen. In Abbild. 4

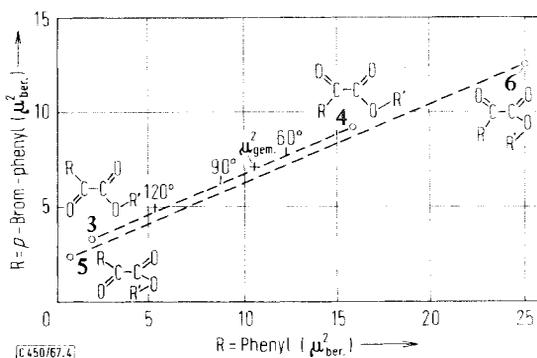


Abbildung 4. Vergleich von Dipolmomenten, die nach Abbild. 2b für verschiedene Grenzkonformationen berechnet wurden, mit den gemessenen Dipolmomenten von Phenylglyoxylsäure-äthylester und *p*-Brom-phenylglyoxylsäure-äthylester

³⁰⁾ S. S. Tavale, L. M. Pant und A. B. Biswas, Acta crystallogr. [London] **17**, 215 (1964). Die gleichen Autoren bestimmten auch die Struktur von Natriumpyruvat (ebenda **14**, 1281 (1961)) und Natriumketobutyrat (ebenda **16**, 566 (1963)), doch sind diese an den Anfangsgliedern der homologen Reihe ermittelten Werte weniger gut auf die Ester zu übertragen.

³¹⁾ L. E. Sutton in „Determination of organic structures by physical methods“, Hrsg. E. A. Braude und F. C. Nachod, Academic Press, New York 1955.

³²⁾ O. Exner und V. Jehlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. **30**, 639 (1965).

liegt das Quadrat des gemessenen Momentes, $\mu_{\text{gem.}}^2$, in guter Näherung auf der Verbindungslinie der Konformationen **3** und **4**, was die Existenz der normalen *s-cis*-Konformation in der Estergruppierung anzeigt.

Allein aus den Dipolmomenten aliphatischer α -Ketoester ist nicht zu entscheiden, ob diese in einer Vorzugskonformation oder als Rotationsisomere vorliegen. Bei der Betrachtung ähnlicher Dicarbonylverbindungen werden beide Möglichkeiten wahrscheinlich.

Für die α -Diketone Benzil und Diacetyl wurden aus Dipolmomentbestimmungen Vorzugskonformationen mit Diederwinkeln von ca. 97° bzw. ca. 160° bei 25° in Benzol ermittelt³³⁾. Dagegen hat sich Oxalsäure-diäthylester nach Berechnungen von *LeFevre* und Mitarbb.³⁴⁾ als ein annähernd äquimolares Gemisch von *cis*- und *trans*-Konformeren erwiesen. In Übereinstimmung dazu findet man für Benzil und Diacetyl nur jeweils eine Carbonylvalenzschwingungsbande (bei 1681 bzw. 1718/cm)³⁵⁾ und für Oxalsäureester zwei Banden, deren Zuordnung gesichert erscheint³⁶⁻³⁸⁾.

Im Spektrum der Phenylglyoxylsäureester finden sich im Carbonylbereich zwei Banden, von denen die niederfrequente der mit dem Phenylring konjugierten α -Carbonylgruppe, die höherfrequente dem Estercarbonyl angehört. Diese Estercarbonylbande hat symmetrische Gestalt. Somit kann man annehmen, daß Phenylglyoxylsäure- und *p*-Brom-phenylglyoxylsäure-äthylester in nur *einer* Konformation vorliegen, die durch Abbild. 4 beschrieben ist. Danach schließen die Carbonylgruppen einen Diederwinkel $\Theta = 75^\circ$ ein.

In den Spektren der aliphatischen α -Ketosäureester fallen die Banden der α -Carbonyl- und Estercarbonylgruppe zusammen, was auf eine gegenseitige elektronische Beeinflussung hinweist. Die Banden von Brenztraubensäure-, Methylbrenztraubensäure- und Dimethylbrenztraubensäureester sind nach der höherfrequenten Seite deutlich unsymmetrisch; eine graphische Analyse (Abbild. 1) ergibt kleine Satellitenbanden. Bei Trimethylbrenztraubensäureester ist die Carbonylfrequenz aufgespalten. Das Intensitätsverhältnis verändert sich zwischen -15° und $+30^\circ$ nur wenig, doch die Lösungsmittelabhängigkeit beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu Acetonitril (Intensitätszunahme der höherfrequenten Bande, Intensitätsabnahme der niederfrequenten Bande) deutet auf Rotationsisomere hin. Die in α -Ketosäureestern möglichen Rotationsisomeren sind jedoch nur bei Trimethylbrenztraubensäureester sicher nachweisbar. Ganz allgemein haben wir Fermi-Resonanz und Schwingungskopplungen bei den niederen Homologen ausgeschlossen, da die Banden der reinen Flüssigkeiten symmetrisch erscheinen. Bei einem kleinen β -ständigen Alkylrest wird wahrscheinlich eine Konformation stark bevorzugt. Auf Grund der niedrigen Carbonylfrequenzen und der relativ niedrigen Dipolmomente ist anzunehmen, daß hier die Carbonylgruppen einen größeren Diederwinkel einschließen als in Phenylglyoxylsäureestern. Eine zweite Konformation, der die höherfrequente Satellitenbande

³³⁾ *P. H. Cureton, C. G. LeFevre und R. J. W. LeFevre*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4447.

³⁴⁾ *M. J. Aroney, D. Izsak und R. J. W. LeFevre*, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3997.

³⁵⁾ *R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. R. Brattain*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1068 (1949).

³⁶⁾ *T. Miyazawa und K. Kurantani*, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **72**, 804 (1951); *T. Miyazawa*, ebenda **75**, 540 (1954).

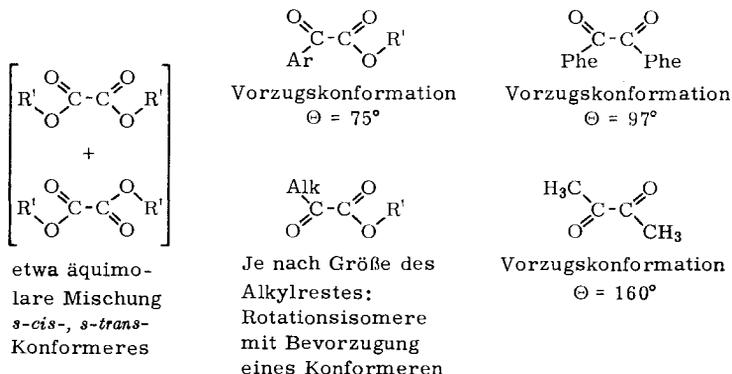
³⁷⁾ *M. S. Simon und H. M. Seyferth*, J. org. Chemistry **23**, 1078 (1958).

³⁸⁾ *R. A. Abramovitch*, Canad. J. Chem. **37**, 1146 (1959).

zukäme, würde der *s-cis*-Konformation **4** (verstärkte Wirkung der Dipole $C=O \dots C=O$ aufeinander) näherstehen als die Vorzugskonformation. Das Verhältnis der Konformeren wird durch einen voluminösen tert.-Alkylrest stark verändert. In Trimethylbrenztraubensäureester liegen offenbar zwei Rotationsisomere vor, von denen sich das mit der höherfrequenten Carbonylbande der *s-cis*-Form, das mit der niederfrequenten der *s-trans*-Form annähert. Durch die verhältnismäßig hohe Konzentration des ersteren ist der Zuwachs im Dipolmoment zu erklären. An den Frequenzen gemessen sind aber beide Isomere noch weit von den extremen Konformationen **3** und **4** entfernt, wodurch eine günstige sterische Anordnung des Alkylrestes garantiert ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in α -Bromsäure- und α -Ketosäureäthylestern der β -ständige Alkylrest für die Konformation der C^1-C^2 -Bindung sterisch entscheidend ist; bei einem voluminösen tert.-Alkylrest sind mit einiger Sicherheit Rotationsisomere nachzuweisen. In α -Ketosäureestern sind in den beobachteten und berechneten Vorzugskonformationen die Carbonylgruppen nicht eben angeordnet. Hieraus ergeben sich zugleich neue Aspekte für die Diskussion asymmetrischer Synthesen mit α -Ketosäureestern, deren planare *s-trans*-Konformation bisher allgemein vorausgesetzt wurde³⁹⁾.

Für die Lage der Rotationsbarriere sind wahrscheinlich zwei sich überlagernde Effekte verantwortlich: die α -Carbonylgruppen fordern zur elektronischen Wechselwirkung die planaren *s-cis*- und *s-trans*-Konformationen, während Alkyl- bzw. Arylreste aus sterischen Gründen eine möglichst verdrehte Konformation bevorzugen. Dabei unterscheiden sich die arylierten Verbindungen gemäß folgendem Schema infolge konjugativer Wechselwirkungen mit der benachbarten Carbonylgruppe von den alkylierten. Die α -Ketosäureester lassen sich in ihrem Verhalten zwischen Oxalester und α -Diketone einordnen.



(Alle Angaben gelten für benzolische Lösungen bei 25°)

Überträgt man die Ergebnisse auf die freien Ketosäuren und setzt die konformationsbestimmende Wirkung der Wasserstoffbrücke konstant, so sollte das Gleichgewicht (1)

³⁹⁾ K. Weinges, W. Kaltenhäuser und F. Nader, Fortschr. chem. Forsch. 6, 383 (1966).

bei Phenylglyoxyssäuren ($\Theta < 90^\circ$) mehr auf der linken Seite liegen als bei aliphatischen α -Ketosäuren (Vorzugskonformation $\Theta > 90^\circ$). Eine Sonderstellung nimmt Trimethylbrenztraubensäure ein, deren bevorzugte rotationsisomere Form ($\Theta < 90^\circ$) wenig zur Protonenchelatbildung geeignet ist. Mit dieser Interpretation stehen unsere bisherigen Arbeiten über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von α -Ketosäuren im Gaszustand, in polaren und wäßrigen Medien im Einklang¹⁻⁴⁾.

Wir danken den Herren Dr. A. Kolbe und Dr. G. Lux für die freundliche Bereitstellung von Apparaturen.

Beschreibung der Versuche

1. Substanzen⁴⁾

Die Reinheit der destillierten Ester wurde durch C,H-Analyse und Vergleich mit teilweise bekannten Brechungsindizes kontrolliert.

Für die *Veresterung der α -Ketosäuren* hat sich die azeotrope Destillation mit Chloroform in Gegenwart einer katalytischen Menge Toluolsulfonsäure bewährt⁴⁰⁾. Die *α -Brom-säureester* wurden durch direkte Bromierung der Carbonsäuren mit Phosphor bzw. Phosphortrichlorid als Katalysator und Umsetzung der so entstandenen α -Brom-säurebromide mit absol. Alkohol dargestellt.

tert.-Butylelessigsäure ist nach ziemlich langwierigen Methoden zugänglich^{41, 42)}; ein neues Verfahren bietet die *Wolff-Kishner-Reduktion* (Variante von *Huang-Minlon*⁴³⁾ der Trimethylbrenztraubensäure:

32.5 g (0.25 Mol) *Trimethylbrenztraubensäure* und 44 g (0.75 Mol) 85proz. *Hydrazinhydrat* wurden mit 250 ccm Triglykol und 70 g (1.25 Mol) feingepulvertem *Kaliumhydroxid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Am absteigenden Kühler destillierte man ein Gemisch von Hydrazinhydrat und Wasser ab, bis die Temperatur im Kolben auf 195° gestiegen war. Diese Temperatur ist einzuhalten, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist (8–10 Stdn.). Nach dem Abkühlen wurde mit 250 ccm Wasser und 133 ccm 35proz. Salzsäure versetzt und die abgeschiedene Säure mit 5 mal 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Sdp.₇₆₀ $183-184^\circ$, Ausb. 26 g (89%).

2. Bestimmung der Dipolmomente

Apparaturen

Die *Dielektrizitätskonstante* wurde mit einem Dipolmeter DMO 1 der Fa. Slevogt, Weilheim/Obb., unter Verwendung der Meßzelle DFL 1 gemessen. Zur Eichung dienten reines n-Hexan (ϵ_{25° 1.883⁴⁴⁾), Benzol (ϵ_{25° 2.274⁴⁵⁾) und Schwefelkohlenstoff (ϵ_{25° 2.625⁴⁶⁾). Alle Eichsubstanzen wurden über P₄O₁₀ in Umlaufapparaturen getrocknet.

40) Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, S. 385, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

41) F. Wrede und A. Rothhaas, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 739 (1934).

42) A. H. Homeyer, F. C. Whitmore und V. H. Wallingford, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4209 (1933).

43) l. c.³⁸⁾, S. 426.

44) l. c.¹⁷⁾, S. 206.

45) T. G. Scholte und F. C. De Vos, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 625 (1953).

46) R. J. W. LeFevre, Trans. Faraday Soc. **34**, 1127 (1938).

Tab. 4. Meßergebnisse

$$(w = \text{Gewichtsbruch} = \frac{\text{g Substanz}}{\text{g Substanz} + \text{g Lösungsmittel}})$$

Substanz	w	$\Delta\epsilon/w$	$\Delta n^2/w$	μ (D)
Propionsäure-äthylester	0.02542	3.13	-0.351	1.81 (1.81 ⁵⁾)
	0.03056	3.12	-0.353	
	0.04004	3.12	-0.353	
Buttersäure-äthylester	0.03167	2.67	-0.334	1.81
	0.03610	2.76	-0.342	
	0.03973	2.69	-0.337	
Isovaleriansäure-äthylester	0.02822	2.38	-0.329	1.79
	0.04069	2.32	-0.324	
	0.04613	2.32	-0.330	
tert.-Butylessigsäure-äthylester	0.02723	2.07	-0.318	1.80
	0.04136	2.13	-0.316	
	0.04496	2.13	-0.316	
α -Brom-propionsäure-äthylester	0.03419	3.18	-0.095	2.34
	0.03683	3.19	-0.098	
	0.05947	3.21	-0.101	
α -Brom-buttersäure-äthylester	0.04459	3.16	-0.111	2.40
	0.05015	3.15	-0.113	
	0.07223	2.99	-0.112	
α -Brom-isovaleriansäure-äthylester	0.02462	3.06	-0.116	2.47
	0.04119	3.04	-0.113	
	0.05298	3.07	-0.111	
α -Brom-tert.-butylessigsäure-äthylester	0.03203	3.04	-0.120	2.54
	0.04098	3.02	-0.112	
	0.06423	3.06	-0.113	
Brenztraubensäure-äthylester	0.01905	5.95	-0.280	2.59
	0.03358	5.97	-0.274	
	0.04273	6.02	-0.274	
Methylbrenztraubensäure-äthylester	0.02025	5.32	-0.259	2.59
	0.03027	5.34	-0.256	
	0.04233	5.36	-0.259	
Dimethylbrenztraubensäure-äthylester	0.02398	5.03	-0.269	2.66
	0.04386	5.08	-0.259	
	0.05026	5.10	-0.258	
Trimethylbrenztraubensäure-äthylester	0.01997	5.54	-0.262	2.92
	0.02803	5.64	-0.272	
	0.03843	5.60	-0.270	
	0.05327	5.64	-0.265	
Phenylglyoxylsäure-äthylester	0.02975	6.46	0.042	3.25
	0.03515	6.48	0.041	
	0.04477	6.53	0.041	
<i>p</i> -Brom-phenylglyoxylsäure-äthylester	0.02907	3.08	0.109	2.65
	0.03712	3.06	0.107	
	0.04702	3.07	0.106	

Zur *Bestimmung der Brechzahl* diente ein Eintauchrefraktometer der Fa. VEB Carl Zeiß, Jena. Das Gerät ist mit beheizbaren Doppelprismen ausgerüstet und erlaubt eine Ablesung des Brechungsindex bis zur 5. Dezimalen. Zur Eichung sind spezielle Glaskörper beigegeben.

Alle Ester wurden in Benzol (p.a., VEB Berlin-Chemie Adlershof), das über P_4O_{10} kontinuierlich getrocknet wurde, vermessen; d_{25}^{45} 0.87325 g/ccm (in verschleißbarem Pyknometer bestimmt).

Die Brechzahl des reinen Lösungsmittels wurde vor jeder Messung neu ermittelt.

*Methode und Berechnung*⁴⁷⁾

Die Ester lagen unter Stickstoff abgeschmolzen in kleinen Ampullen bekannten Gewichtes vor, die im abgewogenen Lösungsmittel mittels eines Glasstabes aufgebrochen und sofort vermessen wurden. Die für die Lösungen ermittelten *DK*-Werte und Brechungsindizes waren von den zugehörigen Gewichtsbrüchen befriedigend linear abhängig.

Zur Berechnung wurde die Methode nach *Guggenheim*⁴⁸⁾ gewählt. Sie fordert die Bestimmung der *DK* und des Brechungsindex, die Dichte muß nur vom reinen Lösungsmittel bekannt sein.

Die Dipolmomente waren auf ± 0.03 D reproduzierbar zu messen, die absolute Genauigkeit ist geringer (etwa ± 0.05 D), weil der Anteil der Atompolarisation nur grob berücksichtigt wird. Die relative Genauigkeit ist bei der Ähnlichkeit der gemessenen Substanzen allerdings höher.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Die *IR-Spektren* wurden mit einem selbstregistrierenden IR-Spektrographen UR-10 der Fa. VEB Carl Zeiß, Jena, aufgenommen. Im Bereich von 1400—1800/cm wurde die Frequenzlage ständig durch Eichung mit Wasserdampf und einer Polystyrolfolie kontrolliert. Zur Messung der Temperaturabhängigkeiten diente eine Küvette mit Peltierelementen⁴⁹⁾, die uns freundlicherweise von Herrn Dr. *Kolbe* zur Verfügung gestellt wurde.

⁴⁷⁾ G. Oehme, Diplomarb., Univ. Halle (S.) 1962.

⁴⁸⁾ E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 1949.

⁴⁹⁾ A. Kolbe, Chem. Techn. **19**, 39 (1967).