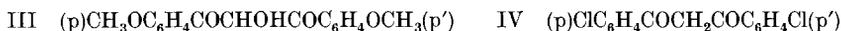
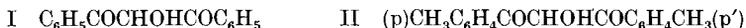


190. Über [p,p'-Dichlor-dibenzoyl]-carbinol und verwandte Verbindungen

von P. Karrer, U. Albers-Schönberg und J. Kebrle.

(26. V. 52.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ hatten wir die Oxydationen des Dibenzoylmethans, [p,p'-Dimethyldibenzoyl]-methans und des [p,p'-Dimethoxydibenzoyl]-methans mittels Perbenzoesäure zu den entsprechenden Carbinolen I, II und III beschrieben und die Keton-Enol-Gleichgewichte dieser Carbinole untersucht. In der vorliegenden Abhandlung berichten wir über die Darstellung und Eigenschaften eines weiteren, in den Phenylkernen negativ substituierten Carbinols, des [p,p'-Dichlordibenzoyl]-carbinols V, das aus [p,p'-Dichlor-dibenzoyl]-methan IV durch Oxydation mit Benzopersäure erhalten worden ist und vergleichen die Enol-Keton-Gleichgewichte der Carbinole I, II, III und V genauer.



Einfluss der Substituenten der Phenylkerne auf die Enolisierung: Es ist bekannt²⁾, dass Dibenzoylmethan in Lösung praktisch vollständig enolisiert vorliegt, ebenso in kristallisiertem Zustand.

Führt man in die beiden Phenylkerne des Dibenzoylcarbinols positive Substituenten ein (CH₃, CH₃O-Gruppen), so nimmt die Enolisierungstendenz der Verbindung ab. Umgekehrt wirkt sich der negative Substituent Cl in den Phenylkernen aus. In den 4 von uns untersuchten Diaroylcarbinolen vermindert sich die Enolisierungstendenz in folgender Reihenfolge: (p,p')-Dichlordibenzoylcarbinol → Dibenzoylcarbinol → p,p'-Dimethyldibenzoylcarbinol → p,p'-Dimethoxydibenzoylcarbinol.

pH	5	6	7	8	
p,p'-Dichlordibenzoylcarbinol	5	20	50	55—60	} ungefährer Enolgehalt in % Fig. 1
Dibenzoylcarbinol	5	15	35	~ 45	
p,p'-Dimethyldibenzoylcarbinol	5	11	18	~ 35	
p,p'-Dimethoxydibenzoylcarbinol	5	7	12	~ 20	

¹⁾ P. Karrer, J. Kebrle & R. M. Thakkar, Helv. **33**, 1711 (1950); P. Karrer, J. Kebrle & U. Albers-Schönberg, Helv. **34**, 1014 (1951).

²⁾ Kurt H. Meyer, B. **45**, 2859 (1912); A. **380**, 242 (1911).

Enolisierungsgeschwindigkeit: Entfärbungszeit in Min. von 80% der Jodmenge, die bei vollständiger Oxydation des gesamten Enols verbraucht wird:

pH	5	6	7	8	
p,p'-Dichlordibenzoylcarbinol	—	15	5	0,5	} Minuten Fig. 2
Dibenzoylcarbinol	—	25	7	1	
p,p'-Dimethyldibenzoylcarbinol	—	55	15	5	
p,p'-Dimethoxydibenzoylcarbinol	—	—	40	12	

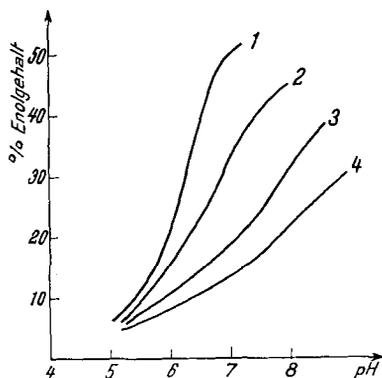


Fig. 1.

- 1 = Dichlordibenzoylcarbinol 3 = Ditoluyacarbinol
 2 = Dibenzoylcarbinol 4 = Dianisoylcarbinol

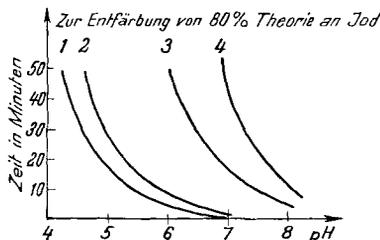


Fig. 2.

Auch bei der Messung der Umlagerungsgeschwindigkeiten der Enolformen in die Ester¹⁾ (Benzoylcarbinol-benzoat etc.) fanden wir die Reihenfolge der 4 Carbinole bestätigt. Die Extinktion des Enol-Absorptionsmaximums zeigt bei pH 7 pro Min. folgende Abnahme (Einwaagen 1,5 mg):

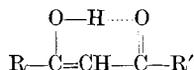
p,p'-Dichlorbenzoylcarbinol	0,09	log ε Einheiten
Dibenzoylcarbinol	0,07	„ „
p,p'-Dimethyldibenzoylcarbinol	0,015	„ „
p,p'-Dimethoxydibenzoylcarbinol	0,0015	„ „

Effekt des Lösungsmittels: Gewöhnlich ist der Enolgehalt einer Verbindung in einem Lösungsmittel um so grösser, je grösser die Löslichkeit der Enolform und je kleiner diejenige der Ketoform in dem betreffenden Lösungsmittel ist (*Van 't Hoff-Dimroth'sche Regel*²⁾). Man kennt aber Stoffe, die dieser Regel scheinbar nicht folgen, wie manche β-Diketone, welche umgekehrtes Verhalten

¹⁾ Helv. **33**, 1713 (1950).

²⁾ O. Dimroth, A. **377**, 135 (1910); **399**, 91 (1913).

zeigen¹⁾, d. h. in unpolaren Lösungsmitteln stärker enolisiert sind als in polaren. Dieses abweichende Verhalten vieler β -Diketone hat man durch die Annahme zu erklären versucht, dass in den Enolformen intramolekulare Wasserstoffbrücken im Sinn der Formel

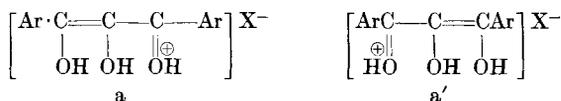


vorhanden sind.

Unsere 4 untersuchten Dibenzoylcarbinole schliessen sich aber dem erwähnten Verhalten vieler anderer β -Diketone nicht an, indem man auf Grund ihrer Absorptionsspektren schliessen muss, dass sie in unpolaren Lösungsmitteln weniger enolisiert vorliegen als in polaren²⁾.

Einfluss des pH auf die Enolisierung: Bei den vier untersuchten Substanzen steigt im schwach sauren bis schwach alkalischen Gebiet der messbare Enolgehalt der Lösungen mit zunehmendem pH. Diese scheinbare Zunahme des Enolgehaltes beruht wahrscheinlich in beträchtlichem Ausmass auf der Umwandlung der Verbindung in ein Salz. Das Enolat-Anion besitzt dasselbe Chromophor wie die Enolform und reduziert wie letztere *Tillman's* Reagens und Jodlösung. Der Kurvenverlauf im pH/Enolgehalt-Diagramm ist der Titrationskurve einer schwachen Säure ähnlich, wird aber durch die Umlagerung des Enolates in den Ester gestört.

In übersaurem Gebiet, z. B. in konz. Schwefelsäure oder in Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, lösen sich Dibenzoylcarbinol und seine oben erwähnten 3 Substitutionsprodukte mit tiefgelber Farbe. Das Absorptionsspektrum des p,p'-Dichlordibenzoylcarbinols in konz. H_2SO_4 findet sich in Fig. 3 dargestellt. Es zeigt Absorptionsmaxima bei 315 und 438 $\text{m}\mu$. Die Ursache dieser Erscheinung könnte entweder Halochromie oder die Bildung von Oxoniumkationen, die sich von der Enolform ableiten, sein, etwa entsprechend den Formeln a und a'.



*Schwarzenbach & Wittwer*³⁾ haben beim Acetylaceton in übersaurem Medium steigenden Enolgehalt festgestellt und angenommen, dass die Enolform dort im Sinne der Formeln a und a' als Oxoniumion vorhanden ist.

Da wir für das Auftreten der intensiv gelben Färbungen beim Auflösen von Dibenzoylcarbinol und seinen Substitutionsprodukten Halochromie als zusätzliche Ursache nicht ausschliessen können, verzichten wir z. Z. auf eine Diskussion der beobachteten Erscheinung.

¹⁾ *W. Bieckmann*, B. **55**, 2470 (1922); *G. W. Wehland*, *Advanced Org. Chemistry* p. 608 (1949). ²⁾ *Vgl. Helv.* **34**, 1018 (1951). ³⁾ *Helv.* **30**, 660 (1947).

Auf die Möglichkeit, dass das Oxonium-Kation der Enolform in übersaurem Gebiet bevorzugt gebildet wird, hat *Wheland*¹⁾ auf Grund theoretischer Betrachtungen hingewiesen.

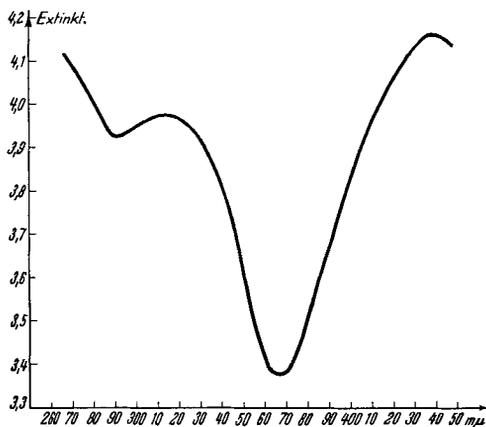


Fig. 3.

Absorptionsspektrum von Dichlor-dibenzoylcarbinol in konz. Schwefelsäure.

Löst man Dibenzoylmethan in kalter, konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung als Folge einer Halochromieerscheinung hellgelb; beim Verdünnen mit Wasser tritt sofort Entfärbung und Ausflockung des Dibenzoylmethans ein.

Wird Dibenzoyl-carbinol in konz. Schwefelsäure aufgenommen, so nimmt die Lösung intensiv orangegelbe Farbe an, und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein gelber Niederschlag aus, dessen Farbe beweist, dass er reich ist an der Endiolform; allmählich entfärbt sich der Niederschlag als Folge der Rückverwandlung des Endiols in die Carbonylform. Der Versuch zeigt, dass Dibenzoyl-carbinol im übersauren Gebiet (konz. H_2SO_4) stark enolisiert ist, bzw. in beträchtlichem Ausmass als Enolat-Oxonium-Kation vorliegt.

Einfluss der Temperatur auf das Enol-Keton-Gleichgewicht: Steigende Temperatur wirkt sich zugunsten der Bildung der Enolform aus. Besonders ausgeprägt ist dieser Einfluss im Schmelzfluss. Schon einige Grade unterhalb des Smp. beginnen sich alle Dibenzoyl-carbinole gelb zu färben. Löst man einige Milligramme der flüssigen gelben Schmelze in heissem Methanol und versetzt die Lösung sofort mit Pyridin und Titanchloridlösung²⁾ so tritt die für Endiole typische ziegelrote Farbe auf. Bei der Destillation der Dibenzoyl-carbinole im Hochvakuum bilden sich stets grosse Mengen der Umlagerungsester (Benzoylcarbinol-benzoat bzw. dessen Substitutionsprodukte), die nur über die Endiolformen der Verbindungen entstehen³⁾.

¹⁾ G. W. Wheland, *Advanced Organic Chemistry*, p. 610 (1949).

²⁾ F. Weygand & Csendes, *B.* **85**, 45 (1952).

³⁾ *Helv.* **33**, 1711, 1718 (1950).

Experimenteller Teil.

Darstellung von [p, p'-Dichlordibenzoyl]-carbinol. p, p'-Dichlordibenzoyl-methan haben wir nach der Vorschrift von *Magnani*¹⁾ sowie *McElvain & Weber*²⁾ dargestellt. Dieses liess sich durch Perbenzoesäure innerhalb 20 Std. zum Carbinol oxydieren (analoge Arbeitsweise wie in Helv. **33**, 1711 (1950) und **34**, 1014 (1951) beschrieben). Da Vorversuche gezeigt hatten, dass verlängerte Oxydationszeit die Ausbeute nicht erhöhte, wurde die Oxydation nach 20 Std. abgebrochen und das Gemisch folgendermassen aufgearbeitet:

Man dampfte die Chloroformlösung im Vakuum so weit wie möglich ein und nahm den Rückstand in wenig Methanol auf, wobei unangegriffenes Dichlordibenzoyl-methan ungelöst blieb. Dieses wurde abgenutscht, mit etwas Methanol gewaschen, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand in sehr wenig Äther aufgenommen, wobei eine weitere kleine Menge Dichlordibenzoylmethan ungelöst blieb. Der Ätherlösung haben wir die entstandene Benzoesäure und Chlorbenzoesäure durch Ausschütteln mit eiskalter, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung entzogen, hierauf die Ätherschicht mit eiskaltem Wasser gewaschen, auf wenige cm³ eingengt und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach 24 Std. wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgenutscht und achtmal aus Ligroin umkristallisiert. Das so erhaltene p, p'-Dichlordibenzoyl-carbinol schmolz bei 125–127°, nach Gelbfärbung bei 118°. Es kristallisiert in kleinen, dünnen Blättchen, bisweilen auch in fein verzweigten Nadelchen.

C₁₅H₁₀O₃Cl₂ (309,15) Ber. C 58,27 H 3,26% Gef. C 57,95 H 3,19%

Das neue Carbinol wurde mit 0,01-n. Jodlösung titriert und sein Verhalten mit denjenigen der früher³⁾ untersuchten Carbinole verglichen. Da es sich um vergleichende Messungen handelte und z. B. die Titrationsgeschwindigkeit bei ihnen eine Rolle spielt, haben wir die früheren³⁾ Messungen wiederholt. Dabei liessen sich die früher ermittelten Werte alle reproduzieren, mit Ausnahme eines am p, p'-Dimethoxydibenzoylcarbinol gefundenen Wertes. Diese Substanz braucht zur Entfärbung von 80% der theoretisch erforderlichen Menge Jod nicht 90, sondern nur 12 Min. Die früher angegebene, zu lange Reaktionsdauer rührt wahrscheinlich davon her, dass die Substanz dazu neigt, aus Alkohol-Puffergemisch teilweise auszufallen. Das Gesamtbild des Vergleichs der verschiedenen Carbinole erfährt hiedurch keine Änderung. p, p'-Dimethoxydibenzoylcarbinol zeigt nach wie vor geringeren Enolgehalt und kleinere Enolisierungsgeschwindigkeit als die anderen untersuchten Carbinole.

Für sämtliche Messungen in gepufferten Lösungen wurde folgendes Lösungsmittel-Puffergemisch verwendet: 4 cm³ 96-proz. Alkohol, 4 cm³ destilliertes Wasser, 2 cm³ Citronensäure-Phosphat-Puffer; darin gelöste Substanzmenge ca. 1,5 mg.

Zusammenfassung.

Die Darstellung von p, p'-Dichlor-dibenzoyl-carbinol durch Oxydation von [p, p'-Dichlor-dibenzoyl]-methan wird beschrieben, und es werden die Gleichgewichte zwischen der Carbonyl- und Endiolform dieser Verbindung und verwandter Dibenzoyl-carbinole untersucht und diskutiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Am. Soc. **60**, 813 (1938).

²⁾ Am. Soc. **63**, 2196 (1941).

³⁾ Helv. **33**, 1711 (1950); **34**, 1014 (1951).