

108. H. Ley und W. Manecke:
Konstitutions-Bestimmungen auf spektroskopischem Wege:
Über den sog. Triphenyl-vinylalkohol. — Über Enolsalze.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster.]

(Eingegangen am 19. Januar 1923.)

I. In der vorliegenden Mitteilung¹⁾ wird auf optischem Wege der Beweis geliefert, daß der von verschiedenen Seiten mit unsicherem und wechselndem Erfolge auf seine Konstitution hin untersuchte Triphenyl-vinylalkohol kein Enol sein kann, sondern als Ketoverbindung, Triphenyl-äthanon, anzusprechen ist — ein Resultat, zu dem vor kurzem Kurt H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth²⁾ auf chemischem Wege gekommen sind. Die genannten Autoren haben das Triphenyl-äthanon mit dem strukturell ähnlichen Phenyl-diphenyl-äthanon verglichen, das von ihnen in der Keton- und Enolform erhalten wurde.

Der von uns mitzuteilende Beweis hat somit zwar nicht mehr den Reiz der Neuheit in rein chemischer Beziehung, ist aber so durchsichtig und einwandfrei, daß er geradezu als Paradigma einer Konstitutionsbestimmung auf absorptionmetrischem Wege angesprochen werden kann. Der Beweis wurde auf zwei verschiedenen Wegen erbracht:

1. Wir haben den zu untersuchenden sog. Triphenyl-vinylalkohol mit Triphenyl-vinylacetat, $(C_6H_5)_2C:C(O.CO.CH_3).C_6H_5$, verglichen, in dem die Enolform fixiert ist und eine völlige optische Unähnlichkeit zwischen beiden nachgewiesen. Nach früheren Beobachtungen³⁾ (z. B. Styrol und α -Methoxy-styrol) ist anzunehmen, daß Triphenyl-vinylalkohol (Enol) und der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff Phenyl-stilben sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden, jedenfalls das auch für die substituierten Stilbene charakteristische Band aufweisen werden⁴⁾. Der tatsächliche Befund ergibt nun Folgendes: Triphenyl-vinylacetat zeigt in Absorption große Ähnlichkeit mit Phenyl-stilben (Fig. 1); innerhalb eines großen Konzentrationsbereichs (5 mm 0.1-mol. bis 5 mm 0.001-mol.) verläuft die Absorption beider Stoffe kontinuierlich, zwischen 2.5- und 1 mm 0.001-mol. tritt Bandenabsorption auf, die beim Triphenyl-vinylacetat weniger ausgesprochen ist als beim Kohlenwasserstoff.

Mit diesen Absorptionskurven hat die tatsächlich ermittelte Kurve des sogenannten Triphenyl-vinylalkohols nicht das geringste zu tun (s. Fig. 1). Die ersten Messungen an dieser Verbindung führte Hr. Dr. Rinke an einem nach Biltz⁵⁾ aus Trichlor-acetylchlorid und Benzol erhaltenen Präparat aus, sie stimmten gut überein mit den Bestimmungen an einer zweiten Probe, die von uns nach einer im experimentellen Teil zu erörtern-

¹⁾ vergl. Dissertation von W. Manecke, Münster 1921. Der Schluß, daß der sogenannte Triphenyl-vinylalkohol kein Enol sein kann, ist auf Grund des spektroskopischen Vergleichs dieser Verbindung mit Phenyl-stilben schon in der Dissertation von F. Rinke, Münster 1920, ausgesprochen.

²⁾ B. 54, 575 [1921]; vergl. Kohler, Am. 36, 192 (C. 1906, II 1059), der auf Grund chemischer Reaktionen ebenfalls zu der Auffassung der Ketonnatur des Triphenyl-vinylalkohols kam.

³⁾ s. die voranstehende Abhandlung.

⁴⁾ B. 50, 243 [1917]. ⁵⁾ B. 32, 654 [1899].

den Methode gewonnen war; letzte Messungen sind der Kurve 3 (Fig. 1) zu grunde gelegt. Besonders charakteristisch ist die sehr durchlässige Partie in mittlerer Konzentration (10 mm 0.01- bis 4 mm 0.001-mol.).

Nach diesem Befunde ist die Enolform für die in Frage stehende Verbindung völlig ausgeschlossen; ihre Ketonnatur wurde

2. durch den optischen Nachweis der Zugehörigkeit der Verbindung zum Acetophenon erbracht. Zu diesem Zweck wurden die Absorptions- spektren folgender drei Ketone gemessen:

- a) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, Acetophenon,
- b) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Desoxy-benzoin,
- c) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$, β -Benzpinakolin.

a) Die Absorption des Acetophenons ist in alkoholischer Lösung kürzlich von V. Henri⁶⁾ quantitativ untersucht; er findet Absorptions- maxima bei folgenden Frequenzen: $\nu \cdot 10^{-12} = 950, 1070, 1240$; die letzte Bande ist am intensivsten. Wegen der Schwerlöslichkeit des Triphenyl- vinylalkohols in Alkohol mußte der optische Vergleich der Stoffe in chloroformischer Lösung durchgeführt werden; in diesem Medium zeigten sich drei Stellen selektiver Absorption bei den Schwingungszahlen: 3150, 3620, 4100, die den Frequenzen $\nu \cdot 10^{-12} = 945, 1086, 1230$ entsprechen. Die geringe Differenz ist wohl in erster Linie der Unsicherheit der Messungsmethode, sowie dem Lösungsmittel-Einfluß zuzuschreiben. Das bei hohen Frequenzen liegende Absorptionsband ist infolge der Ungenauigkeit der von uns benutzten Methode der Grenzabsorptionsmessung unter Benutzung des Eisenbogens als Lichtquelle weniger deutlich zu erkennen.

b) Die Kurve des Desoxy-benzoin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, hat mit der eben diskutierten die größte Ähnlichkeit, die beiden ersten Bänder erscheinen wenig nach längeren Wellen verschoben, zugleich ist die Absorption intensiver geworden, weniger deutlich ist als in den anderen Fällen das dritte Band bei hohen Frequenzen.

c) Es ist sehr charakteristisch, daß selbst eine Belastung des Moleküls des Acetophenons mit drei Phenylgruppen den Charakter der Schwingungskurve nicht im geringsten verändert. Beim β -Benzpinakolin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$, ist die anfängliche selektive Absorption in höheren Schichtdicken nach Rot verschoben, auch die Stelle selektiver Absorption ist hier deutlich ausgeprägt (ca. 3080), das zweite und dritte Band ist bei 3600 und 4100 angedeutet. Mit zunehmender Phenylzahl nimmt die Intensität der Absorption (Extinktionskoeffizient für $1/\lambda = 3100$ und 3600) beträchtlich zu.

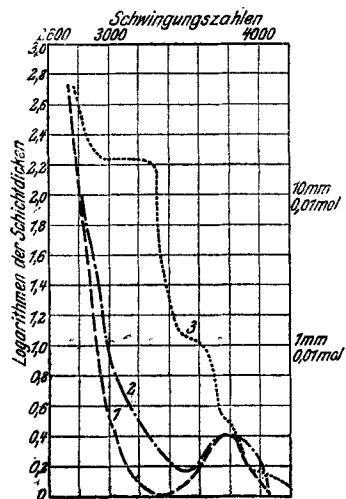
In diese Kurvenschar fügt sich die Absorptionskurve des sog. Triphenyl-vinylalkohols (in Fig. 2 gestrichelt) in ganz ausgezeichneter Weise ein, so daß an der Natur der Verbindung als Keton nicht zu zweifeln ist.

Daß im sog. Triphenyl-vinylalkohol kein Stilben-Derivat vorliegt, läßt sich auch auf Grund der Beobachtung der Farbe der 1.3.5-Trinitro-benzol-Komplexe einwandfrei feststellen. Bei diesen schon z.T. von Hrn. Dr. Rinke ausgeführten Beobachtungen wurden chloroformische Lösungen von Trinitro-benzol mit solchen von 1. Phenyl-stilben, 2. Triphenyl-vinylacetat, 3. sog. Triphenyl-vinylalkohol, 4. β -Benzpinakolin

⁶⁾ Études de Photochimie, S. 147 (Paris 1919).

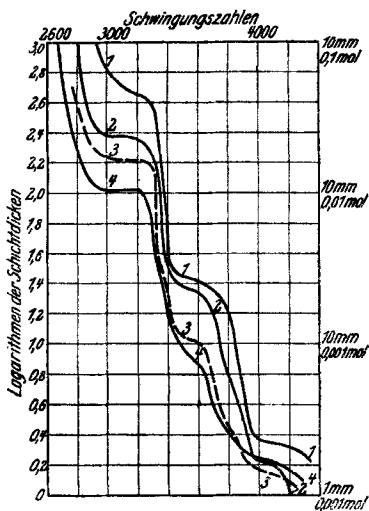
vermischt; in der Lösung war jede Komponente 0.04-mol. Die Farben waren: bei 1. gelb, bei 2. schwach gelb (aber sehr deutlich erkennbar), bei 3. und 4. farblos.

Fig. 1.



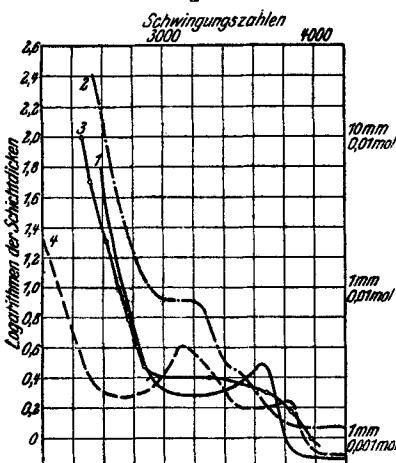
1 —— Phenyl-stilben
 2 —— Triphenyl-vinylacetat
 3 - - - sog. Triphenyl-vinylalkohol
 sämtlich in CHCl_3 .

Fig. 2.



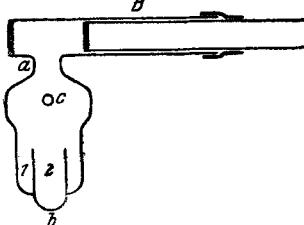
1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$
 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (Desoxybenzoin)
 3 —— $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH(C}_6\text{H}_5)_3$ Triphenyl-
 äthanon
 4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C(C}_6\text{H}_5)_3$ (β -Benzpinakolin)
 sämtlich in CHCl_3 .

Fig. 3.

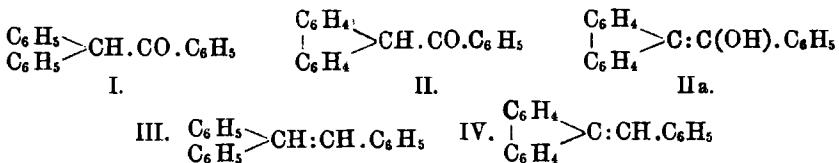


1 —— Benzal-fluoren
 2 —— Benzoyl-fluoren
 3 - - - Diphenylen-phenyl-vinylalkohol
 4 —— Na-Salz desselben
 sämtlich in Alkohol.

Fig. 4.



II. Im Anschluß an das Triphenyl-äthanon (I) wurde das ihm ähnliche 9-Benzoyl-fluoren (II) optisch untersucht, dessen Enol IIa von K. H. Meyer dargestellt und genau charakterisiert wurde⁷⁾.



1. Der dem Enol zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, das dem α -Phenyl-stilben (III) konstitutiv analoge 9-Benzal-fluoren (IV) zeigt auch ähnliche Absorptionsverhältnisse wie jenes. Die schwach gelbliche Lösung der Verbindung absorbiert wie zu erwarten, stärker als Phenyl-stilben (Fig. 3). Das dem letzteren entsprechende Band liegt bei $1/\lambda = 3200$ und ist gegenüber dem des Phenyl-stilbens (3350 in Chloroform) nach Rot verschoben, außer diesem ist noch ein kurzwelligeres Band jenseits 4000 vorhanden, das wahrscheinlich aber auch in der Absorptionskurve des Phenyl-stilbens vorkommt. Als typisches Stilben-Derivat gibt Benzal-fluoren mit 1.3.5-Trinitro-benzol und anderen Indicatoren auf Lückenbindungen intensiv gelbe Komplexe⁸⁾.

2. Die optische Ähnlichkeit des Triphenyl-äthanons I mit dem Fluoren-Derivat II ist auf den ersten Blick nicht so deutlich ausgebildet, was auf die Anwesenheit des die Absorption wesentlich verstärkenden Fluoren-Ringes zurückzuführen ist. Eine Stelle stark ausgebildeter selektiver Absorption befindet sich in 0.001-mol. Lösung (etwa 10 mm) bei $1/\lambda$ ca. 3050; diese dürfte dem ersten Bande des Triphenyl-äthanons $1/\lambda = 3100$ (20 mm, 0.01-mol.) entsprechen, ein zweites schwaches Band ist wahrscheinlich bei $1/\lambda = 3400$ (ca. 3 mm, 0.001-mol.) vorhanden, ein drittes bei etwa 4000 (ca. 1 mm, 0.001-mol.) angedeutet⁹⁾.

3. Natriumsalz des Enols: Schon stark verdünnte alkoholische Lösungen des 9-Benzoyl-fluorens färben sich auf Zusatz von Natriumäthylat intensiv gelb, selbst wärmiges Ammoniak vermag in alkoholischer Lösung des Ketons die Gelbfärbung zu erzeugen. Der optische Befund ergab, daß die Spektren zweier 0.005-mol. alkoholischer Lösungen des Benzoyl-fluorens, die 1 und 4 Mole Natriumäthylat enthielten, praktisch identisch sind, somit kann die Alkoholyse in den Lösungen nicht erheblich sein; es handelt sich daher um ein Enol mit verhältnismäßig stark ausgeprägtem saurem Charakter, was mit Rücksicht auf die Tatsache bemerkenswert ist, daß dieses Enol keine Carbonylgruppe mehr enthält, die sich bestimmten, noch näher zu erörternden Ansichten zufolge an der Salzbildung beteiligen kann.

In der Absorptionskurve des Natriumsalzes des Enols (Biphenyl-phenyl-vinylalkohol, IIa) ist ein Band mit dem Kopf bei

⁷⁾ Hr. Prof. K. H. Meyer, dem wir nach Erscheinen der Arbeit (B. 54, 575 1921) s. Z. den optischen Befund beim sogenannten Triphenyl-vinylalkohol mitteilten, hatte die Freundlichkeit, uns die Untersuchung des Diphenylen-phenyl-vinylalkohols zu überlassen.

⁸⁾ s. die voranstehende Arbeit.

⁹⁾ Die exakte Festlegung nach der Methode der Grenzabsorptionsmessung bereitet Schwierigkeiten.

2700 charakteristisch; jenseits 3500 ist der Verlauf der Kurve nach der Grenzabsorptionsmethode nicht ganz einwandfrei festzustellen, wahrscheinlich ist abgesehen vom äußeren Ultraviolett noch ein Band bei etwa 3600 vorhanden.

4. Auf Grund der im experimentellen Teile gegebenen Methodik war es möglich, die Schwingungskurve des freien Enols wenigstens angenähert festzulegen und somit den spektralen Vergleich zwischen Enol und Enol-Salz durchzuführen. Infolge der leichten Veränderlichkeit des Enols ist die Genauigkeit nicht allzu groß, jedoch hinreichend, um einige wichtige Schlüsse zu ziehen.

Die anfängliche Absorption des Enols bei größeren Schichtdicken weicht nicht wesentlich von der des 9-Benzal-fluorens ab; im Gebiet zwischen 2900 und 3800 ist selektive Absorption vorhanden, die aber weniger ausgesprochen ist als die des Enol-Salzes.

Auffällig ist ferner, daß sich die Selektivabsorption des freien Enols über einen geringeren Wellenlängenbereich erstreckt als beim Salz, etwas Analoges ist auch bei unzweifelhaften Phenolen angedeutet, z. B. bei der Salzbildung des *o*-Cumarsäure-esters, wenngleich in diesem Falle die Selektivabsorption wesentlich deutlicher ausgebildet ist und die Verhältnisse besser zu übersehen sind.

Nun gehört Diphenylen-phenyl-vinylalkohol zu der kleinen Zahl von Enolen, bei denen die Atomgruppierung: $R_2C:CH:CH.OH$ bzw. $R_2C:CH.OH$ direkt salzbildend ist, und bei denen in den Gruppen R jedenfalls keine sauerstoff-haltigen Reste vorkommen wie etwa bei den β -Ketonsäure-estern. Ein anderes Beispiel eines carbonylfreien Enols ist das von Wieland¹⁰⁾ untersuchte Diphenyl-oxy-butadien, auch diese Verbindung liefert intensiv gelbe Alkalosalze.

Im allgemeinen enthalten die Enole noch Carbonylgruppen, und es ist die Annahme¹¹⁾ gemacht worden, daß sich diese Gruppen in dem Sinne an der Salzbildung mit Alkalimetallen beteiligen, daß das Metall durch Nebenvalenzen mit der Carbonylgruppe in Verbindung steht unter Bildung eines Innerkomplexsalzes. Wie aber unlängst dargelegt wurde¹²⁾, ist die Annahme von Innerkomplexen der Alkalimetalle, die in verdünnten Lösungen beständig sind, sehr unwahrscheinlich¹³⁾, vielmehr dürften es die in den Enolen (wie Phenolen) vorhandenen konjugierten Systeme sein, deren leichte Ver-

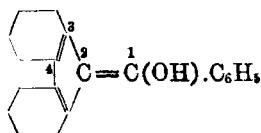
¹⁰⁾ B. 40, 4827 [1907].

¹¹⁾ Hantzsch, B. 43, 3053 [1910]; vergl. Lifschitz, Ph. Ch. 87, 562 [1914].

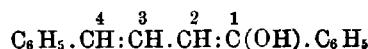
¹²⁾ Ley, Ph. Ch. 94, 405 [1920].

¹³⁾ Auch die neuere von Lifschitz (Helv. chim. acta 2, 133) vorgeschlagene Formulierung der Inner-Komplex-Verbindungen, bei der zwischen Schwermetall- und Alkalimetall-Inner-Komplex-Verbindungen unterschieden wird, scheint mir nicht zweckmäßig zu sein, u. a. aus dem Grunde, weil im Molekül der Inner-Komplex-Verbindungen einer α -Amino-säure (Glycin-kupfer) ein 6-gliedriger Ring angenommen wird, in dem ein Elektron als Ringglied fungiert; im Molekül der ebenfalls beständigen β -Amino-säuren müßte danach ein 7-Ring angenommen werden, der nicht wahrscheinlich ist. Die genannten Schwierigkeiten verschwinden, wenn man die Annahme von Nebenvalenzbeteiligung des Alkalosalzmetalls bei den in Wasser gelösten Enolsalzen fallen läßt. Die Verhältnisse ändern sich, wenn man von den Alkali- zu anderen Metallen (etwa Mg, Be, Al) übergeht, hier dürften auch wahre Inner-Komplex-Verbindungen in Lösungen beständig sein.

änderlichkeit für die optischen (und chemischen) Eigenschaften verantwortlich zu machen sind. Die Formulierungen a) und b):



a) Diphenyl-phenyl-vinylalkohol



b) Diphenyl-oxy-butadien

weisen in der Tat eine nahe Übereinstimmung auf, indem beide zwischen den Kohlenstoffatomen 1—4 eine konjugierte Doppelbindung enthalten, wobei allerdings bei a) die Doppelbindung 3—4 Bestandteil des Fluoren-Ringes ist. Die Verbindungen a) und b) sind Beispiele sog. »offener Phenole« die den gewöhnlichen Phenolen insofern entsprechen, als die Salzbildung in beiden Fällen einen auffälligen Bathochromeffekt ausübt. Dann liegt es auch nahe, die stark bathochrome Wirkung bei der Salzbildung der Enole vom Typus des Acetessigesters auf das Vorhandensein der konjugierten Doppelbindung $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}:\text{O}$ zurückzuführen. So ist es möglich, die optische Wirkung der Salzbildung bei Phenolen, offenen Phenolen und Enolen von gemeinsamen Gesichtspunkten aus darzustellen, allerdings vorläufig unter Verzicht auf Einzelheiten in größerem Umriß. Wie früher schon angedeutet, besteht die Wirkung der Salzbildung nicht in einer bloßen Verschiebung der Absorptionskurve nach kleineren Frequenzen, sondern es finden noch weitere Veränderungen statt; sind mehrere Banden vorhanden, so werden diese in verschiedener Weise modifiziert, auch ist der Umfang der Rotverschiebung von Fall zu Fall verschieden. Diese feineren Änderungen dürften mit der besonders großen Beeinflussbarkeit der in diesen Verbindungen vorhandenen konjugierten Systeme, letzten Endes mit den feineren Änderungen der in dem konjugierten System vorhandenen Elektronen-Anordnung und -Bewegung zusammenhängen, die sich vorläufig noch nicht genau beschreiben lassen.

Anhangweise sei noch mitgeteilt, daß es mit Hilfe der im Versuchsteil näher beschriebenen Apparatur möglich war, die Umwandlung des Diphenyl-phenyl-vinylalkohols in 9-Benzoyl-fluoren optisch zu untersuchen. Die Isomerisation wurde in 0.005-mol. Lösung verfolgt, indem eine 0.01-mol. alkohol. Lösung des Natriumsalzes mit dem gleichen Volumen 0.01-mol. alkohol. Salzsäure¹⁴⁾ bei 0° versetzt und von Zeit zu Zeit auf Absorption gemessen wurde. Bei der Schichtdicke 20 mm wurden folgende Werte erhalten:

Minuten:	0.05	2	4	15	60	90	240
$1/\lambda$:	2471	2491	2496	2520	2542	2591	2620

Der nach 4—5 Stdn. erreichte Endwert stimmt mit dem für Benzoyl-fluoren erhaltenen überein¹⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

Zur optischen Untersuchung der Umwandlung des Enols in das Keton wurde ein Apparat benutzt, der sich im hiesigen Institut bewährt hat und für ähnliche Zwecke

¹⁴⁾ die etwa 5% Wasser enthielt, da zur Darstellung eine wässrige Salzsäure benutzt wurde.

¹⁵⁾ Bei anderen Versuchen wurde der Endwert erst nach längerer Zeit erreicht; es scheinen hier katalytische Einflüsse im Spiele zu sein.

benutzt wird. Er besteht aus einem Baly-Rohr B, an dem bei a ein sich bauchig erweiterndes Gefäß angesetzt ist. Bei b ist ein zylindrisches Gefäß eingeschmolzen, durch das das Ansatzgefäß in 2 Teile 1 und 2 getrennt ist, die zur Aufnahme der verschiedenen Flüssigkeiten dienen; c ist einne mit Glasstöpsel verschließbare Öffnung, von der aus mit Hilfe einer Pipette die verschiedenen Flüssigkeiten (hier Natriumsalz und Säure) in die beiden Räume eingeführt werden. Nachdem der Apparat mit den beiden Flüssigkeiten beschickt ist, wird abgekühlt und zu bestimmter Zeit kräftig geschüttelt. Beim Umdrehen des Apparates läuft die Flüssigkeit in das Baly-Rohr. Bei einiger Übung gelingt es, die erste Messung bereits 3 Sek. nach der Durchmischung vorzunehmen. Mit Hilfe dieser und einer ähnlichen Vorrichtung wurde auch die Kurve des Enols (s. Fig. 3) festgelegt. Zur Messung wurde die Lösung des Enols aus Natriumsalz und alkoholisch-wässriger Salzsäure wiederholt frisch hergestellt und jedesmal nur 2-3 Schichtdicken (entsprechend 2-3 Punkten der Kurve --O--O--O--) untersucht.

Über die verwendeten Präparate ist noch Folgendes zu sagen: Triphenyl-äthanon wurde 1. nach dem Verfahren von Biltz¹⁶⁾, 2. noch auf folgendem Wege dargestellt, der vom Triphenyl-brom-äthylen, $(C_6H_5)_3C:CBr:C_6H_5$, Schmp. 115°, ausgeht. 5g der Verbindung wurden mit 15g wasserfreiem Kaliumacetat und 40 ccm Eisessig im Bombenrohr 24 Stdn. auf etwa 200° erhitzt. Der im Rohr erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit dem abfiltrierten Niederschlage vereinigt. Zur Entfernung der Salze wird das Produkt mit Wasser ausgewaschen, im trocknen Zustande in wenig Chloroform gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Schmp. 137°.

Triphenyl-vinylacetat, nach Biltz¹⁷⁾ dargestellt, bildet mit 1,3,5-Tri-nitro-benzol eine in Würfeln krystallisierende, gelbe Komplexverbindung, die nicht näher untersucht wurde. 9-Benzal-fluoren erhielten wir nach Thiele und Henle¹⁸⁾, 9-Benzoyl-fluoren in wenig befriedigender Ausbeute nach Werner und Schöler¹⁹⁾.

¹⁶⁾ B. 32, 654 [1899].

¹⁷⁾ A. 296, 245.

¹⁸⁾ A. 347, 296.

¹⁹⁾ B. 39, 1289 [1906].