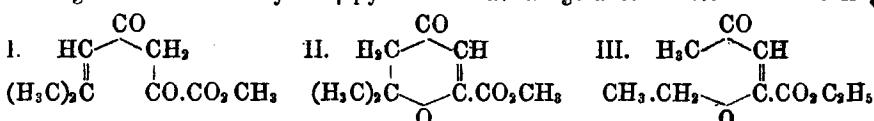


226. K. v. Auwers und W. Dieckmann: Über das spektrochemische Verhalten und die Konstitution des β -Mesityloxyd-oxalsäure-methylesters.

(Eingegangen am 11. April 1923.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns¹⁾ aus dem chemischen Verhalten des β -Mesityloxyd-oxalsäure-methylesters den Schluß gezogen, daß dieser Ester nicht als Keto-Form des Mesityloxyd-oxalsäure-methylesters (I), sondern als Dihydro- γ -pyron-Derivat (II) (α, α -Dimethyl- α, β -dihydro- γ -pyron- α' -carbonsäure-methylester) anzusehen ist. Mit dieser Auffassung erwiesen sich, wie damals²⁾ dargelegt wurde, auch die von Brühl³⁾ für die Mol-Refraktion und -Dispersion erhaltenen Werte gut vereinbar. Da aber die Messungen Brühls sich auf den in Chloroform gelösten Ester beziehen, und der Einfluß des Lösungsmittels auf das spektrochemische Verhalten nicht völlig geklärt ist, war es erwünscht, das spektrochemische Verhalten des β -Mesityloxyd-oxalsäure-methylesters im Schmelzfluß zu untersuchen und mit dem einer Verbindung von analoger, eindeutig feststehender Konstitution zu vergleichen, wie sie z. B. im O -Äthyläther des Aceton-oxalsäure-äthylesters (III) — dem acyclischen Analogon des als Dihydro- γ -pyron-Derivat aufgefaßten Esters — vorliegt.



Zu dieser Untersuchung haben wir uns vereinigt, indem der eine (D.) die Darstellung reinen Untersuchungsmaterials, der andere (A.) die Ausführung und Auswertung der spektrochemischen Messungen übernahm. Wir berichten im Folgenden über das Ergebnis, das die Auffassung des β -Mesityloxyd-oxalsäure-methylesters (und somit auch der β -Mesityloxyd-oxalsäure und ihres Äthylesters) als Dihydro- γ -pyron-Derivat in erwünschter Weise bestätigt.

Die Reingewinnung des β -Mesityloxyd-oxalsäure-methylesters geschah nach den Angaben Claisens⁴⁾ unter Berücksichtigung der Erfahrungen Federlins⁵⁾ durch Umkristallisieren aus Ligroin unter Lichtabschluß.

Der O -Äthyl-aceton-oxalsäure-äthylester (III) wurde nach Claisens⁶⁾ Angaben durch Einwirkung von Orthoameisensäure-äthylester auf Aceton-oxalsäure-äthylester als farbloses, unter 14 mm Druck bei 131° siedendes Öl gewonnen.

Für den α -Mesityloxyd-oxalsäure-äthylester, dem allgemein die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ erteilt wird, berechnen sich aus den Brühlschen Beobachtungen an homogenen Schmelzen die spezifischen Exaltationen:

$$E\Sigma_a = +2.98, E\Sigma_D = +3.29, E\Sigma_\beta - \Sigma_a = +282\%, E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = +369\%.$$

Diese Werte sind erheblich höher, als man sie nach Analogien erwarten sollte. Aber dieselbe Erscheinung abnorm hoher Überschüsse im Brechungs-

¹⁾ Dieckmann, B. 53, 1772 [1920]. ²⁾ B. 53, 1776 [1920].

³⁾ A. 291, 141 [1896]; Ph. Ch. 30, 12 [1899]. ⁴⁾ A. 291, 121 [1896].

⁵⁾ A. 356, 272 [1907]. ⁶⁾ B. 40, 3908 [1907].

und Zerstreuungsvermögen ist auch beim Phoron, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH.CO.CH.C(CH}_3)_2$ beobachtet und seinerzeit ausführlich besprochen worden⁷⁾. Daß im Mesityloxyd-oxalsäure-ester die Exaltationen noch stärker sind, erklärt sich aus dem Zutritt des Hydroxyls an das Ende einer Konjugation, denn hierdurch wird, wie früher⁸⁾ dargelegt wurde, die spektrochemische Wirkung eines konjugierten Systems regelmäßig gesteigert. Solange man die übliche Formel des Phorons als richtig ansieht, liegt kein Grund vor, an der oben gegebenen Formel für die α -Form des Mesityloxyd-oxalsäure-esters zu zweifeln, vielmehr darf man das gleichartige spektrochemische Verhalten beider Substanzen als einen Ausfluß der Ähnlichkeit ihres Baues betrachten.

Die β -Form des Mesityloxyd-oxalsäure-methylesters hat Brühl wegen ihres über Zimmertemperatur liegenden Schmelzpunktes nicht in homogenem Zustand, sondern in chloroformischer Lösung untersucht. Aus seinen Bestimmungen berechnet er für die Mol-Refraktion und -Dispersion des homogenen Körpers die Werte:

$$M_\alpha = 46.30, M_D = 46.70, M_\gamma - M_\alpha = 2.32^9).$$

Die zur Prüfung dieser Zahlen am geschmolzenen β -Mesityloxyd-oxalsäure-methylester ausgeführte spektrochemische Untersuchung lieferte folgende Daten:

$$d_4^{84.6} = 1.0933; \text{ daraus } d_4^{85.9} = 1.0920. - n_\alpha = 1.46398, n_D = 1.45814, n_\beta = 1.47959 \text{ bei } 85.9^{10)}.$$

Daraus berechnet sich:

$$M_\alpha = 46.52, M_D = 46.88, M_\beta - M_\alpha = 1.34.$$

Wegen der hohen Temperatur bei den Bestimmungen muß an den Werten der Mol-Refraktion eine Korrektur von etwa -0.5 angebracht werden, aber auch die dann sich ergebenden Werte stimmen genügend mit den Brühlschen Zahlen überein und beweisen, daß das Lösungsmittel Chloroform in diesem Fall keinen erheblichen Einfluß auf die optischen Konstanten des gelösten Körpers ausübt.

Berechnet man jetzt die Exaltationen des β -Esters unter Annahme der offenen Keton Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH.CO.CH}_2.\text{CO.CO}_2\text{CH}_3$, so ergibt sich Folgendes:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}^2\text{O}_4$ (184.10)	44.72	44.97	0.82
Gef.	46.52	46.88	1.34
$E\Delta$	+ 1.80	+ 1.91	+ 0.52
$E\Sigma$	+ 0.98	+ 1.04	+ 63 %

Für acyclische Ketone mit der einfach gestörten Konjugation C:C.C(R):O, zu denen ein β -Ester von obiger Formel zählen würde, sind früher¹¹⁾ aus einem umfangreichen Beobachtungsmaterial die Normalwerte $E\Sigma_{\text{Refr.}} = +0.90$ und $E\Sigma_{\text{Disp.}} = +30-40\%$ abgeleitet worden. Da sich für den β -Ester die Exaltation der Refraktion nach Anbringung der Temperaturkorrektur zu etwa +0.7 ergibt, könnte er seinem Brechungsvermögen nach sehr wohl

⁷⁾ Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 76 [1911].

⁸⁾ Auwers, B. 44, 3514 [1911].

⁹⁾ $M_\beta - M_\alpha$ wurde von Brühl nicht bestimmt.

¹⁰⁾ H_γ konnte nicht abgelesen werden.

¹¹⁾ Auwers und Eisenlohr, a.a.O., S. 29.

die bisher angenommene Struktur besitzen, denn die $E\Sigma$ -Werte der einzelnen Vertreter einer Gruppe von Ketonen schwanken etwas. Aber keines der vielen untersuchten Ketone dieser Art hat ein auch nur annähernd so stark gesteigertes Zerstreuungsvermögen; denn man hat bisher höchstens Exaltationen von etwa +40% beobachtet, und auch dies nur in vereinzelten Fällen; die meisten dieser Ketone besitzen wesentlich geringere Dispersionsüberschüsse.

Ein Grund zu einer abnormen Steigerung des Zerstreuungsvermögens liegt aber nach jener Formel nicht vor; denn daß die Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CO}_2 \text{R}$ nicht in diesem Sinne wirkt, beweist u. a. das normale Verhalten des Brenztraubensäure-esters¹²⁾.

Demnach spricht das spektrochemische Verhalten des β -Esters gegen die bisherige Formel der Verbindung.

Nimmt man die neue cyclische Formel (II) für den Körper an, so gestaltet sich die Sachlage folgendermaßen:

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{O}_2^-$	44.17	44.40	0.76
Gef.	46.52	46.88	1.34
ΔM	+ 2.35	+ 2.48	+ 0.57
$E\Sigma$	+ 1.98	+ 1.36	+ 74%

In der cyclischen Formel ist die Atomgruppierung $\text{O} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot (\text{OR}) \cdot \text{C} \cdot (\text{OR}) : \text{O}$ enthalten. Welche Exaltationen ein derartiges konjugiertes System hervorrufen wird, ließ sich nicht mit Bestimmtheit voraussagen, da bei den Körpern mit der Kette $\text{O} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{O}$ eigenartige spektrochemische Verhältnisse herrschen¹³⁾. Es mußte also eine Verbindung von möglichst ähnlichem Bau untersucht werden, und hierzu schien, wie bemerkte, der α -Äthyläther des Aceton-oxalsäure-äthylesters (III) geeignet zu sein. Allerdings wird das spektrochemische Verhalten ungesättigter Körper durch Ringschluß häufig verändert, so daß beim Vergleich acyclischer und cyclischer Körper Vorsicht geboten ist; aber da gerade ringförmige und offenkettensförmige Ketone sich optisch wenig voneinander unterscheiden, durfte jenes Bedenken zurückgestellt werden.

Die Vergleichsubstanz wurde einmal im ursprünglichen Zustand und ein zweites Mal nach erneuter Destillation untersucht.

I. Sdp.₁₄ = 131°. — $d_4^{14.05} = 1.0661$. — $d_4^{20} = 1.061$. — $n_a = 1.46773$, $n_D = 1.47213$, $n_\beta = 1.48437$ bei 14.05°. — $n_D^{20} = 1.4694$.

II. Sdp.₁₀ = 128—129°. — $d_4^{15.3} = 1.0644$. — $d_4^{20} = 1.060$. — $n_a = 1.46655$, $n_D = 1.47103$, $n_\beta = 1.48316$, $n_T = 1.49452$ bei 15.3°. — $n_D^{20} = 1.4689$.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_T - M_a$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{O}_2^-$ (186.11)	40.36	46.80	0.82	1.32
Gef. { I	48.50	48.89	1.48	—
II	48.49	48.88	1.46	2.46
ΔM (Mittel)	+ 2.14	+ 2.29	+ 0.65	+ 1.15
$E\Sigma$	+ 1.15	+ 1.23	+ 79%	+ 88%

Durch die erforderliche Temperaturkorrektur sinken die oben für den β -Mesityloxyd-oxalsäure-methylester gefundenen Überschüsse des Brechungsvermögens auf etwa $E\Sigma_a = +1.05$ und $E\Sigma_D = +1.10$ herab. Beide Substanzen

¹²⁾ B. 44, 3533 [1911].

¹³⁾ Auwers und Eisenlohr, a. a. O., S. 115.

zeigen mithin ein völlig gleichartiges spektrochemisches Verhalten, namentlich auch in ihrem stark gesteigerten Zerstreuungsvermögen, und darin liegt, wenn auch kein unbedingter Beweis, so doch eine starke Stütze für die Richtigkeit der cyclischen Formel des Esters.

Chemische Institute Marburg und München.

**227. Fritz Ephraim: Über die Löslichkeit von Kobaltiakten.
(8. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit¹.)**

(Eingegangen am 16. April 1923.)

Eine wesentliche Vorbedingung der Löslichkeit ist die Möglichkeit des Zusammentretens von zu Lösendem mit Lösungsmittel zu Solvaten²). Diese Bedingung kann erfüllt werden, wenn zu Lösendes und Lösungsmittel gewisse chemische Ähnlichkeiten besitzen; die Solvatbildung ist dann ein mit der Polymerisation verwandter Vorgang: wie sich mehrere gleichartige Moleküle zu einem größeren zusammenfüllen können, so können auch mehrere ähnliche einen Molekularkomplex bilden. Dieser ist durch den Mantel von Molekülen des Lösungsmittels, den er trägt, dem Lösungsmittel selber besonders ähnlich und geht in seinen äußeren Schichten in dieses über.

Die Anlagerung von Lösungsmittel-Molekülen an das Kernmolekül wird, wie ich hervorgehoben habe, bei Salzen häufig dadurch erleichtert, daß Kation und Anion verschiedene Größe haben. Ist z. B. das Kation kleiner als das Anion, so besitzt es eine gewisse Tendenz, durch Anlagerung von Fremdmolekülen seine Größe der des Anions anzugeleichen. Bei Hydraten, besonders auch bei Ammoniakaten, konnte gezeigt werden³), daß im Falle solcher räumlichen Ungleichheit die Neutralteile besonders fest gehalten werden. Sind aber Anion und Kation von ungefähr gleicher Größe, so besteht dies Ausgleichbestreben nicht, die Hydratbildung ist locker oder überhaupt nicht vorhanden und somit auch die Solvatbildung verringert; denn die Solvat-Wassermoleküle knüpfen hauptsächlich an die Hydral-Wassermoleküle an.

Fajans⁴) hat weiterhin gezeigt, daß Ungleichheit der Hydratationswärmen von Anion und Kation die Löslichkeit gleichfalls begünstigt. Vielfach wird sich der Satz von Fajans mit dem meinigen dahin ergänzen, daß Gleichheit des Volumens auch Gleichheit der Hydratationswärmen hervorruft, so daß man in diesen Fällen nicht sagen kann, was das primär wirkende ist: der Volumfaktor oder der Faktor der Wasserbindungstendenz; ist es doch gerade das Volumen, das seinerseits diese Tendenz wesentlich beeinflußt.

Im Folgenden wird nun u. a. noch ein dritter Faktor mitgeteilt, der die Möglichkeit der Solvatbildung, also die Löslichkeit, weitgehend beeinflußt. Es ist dies die Behinderung der Solvatbildung durch räumlichen Abschluß sonst zur Solvatbildung befähigter Molekülteile durch die anderen Teile des Moleküls.

¹⁾ 7. Beitrag: B. 55, 3472 [1922].

²⁾ B. 53, 550 [1920]; 54, 379 [1921].

³⁾ B. 45—55 [1912—1922] in zahlreichen Abhandlungen über die Natur der Nebenvalenzen.

⁴⁾ Naturwiss. 1921, 724.