

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1934, Nr. 9.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

12. September.

290. K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, VI. Mitteil.: Keto-Enol-Tautomerie bei β -Diketonen und β -Keto-säure-estern.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 20. Juli 1934.)

§ 1) In Fortsetzung¹⁾ der Untersuchung der Schwingungs-Spektren von tautomerisierenden Substanzen befaßt sich die vorliegende Mitteilung VI zunächst mit dem Verhalten der Moleküle: Monomethyl-acetyl-aceton, Acetyl-aceton, Benzoyl-essigsäure-ester, Benzoyl-aceton und Dibenzoyl-methan. Zu Vergleichs-Zwecken wurden ferner die Raman-Spektren von Phoron, Acetyl-benzoyl und Benzoyl-ameisensäure-ester aufgenommen. Endlich wird gezeigt, daß auch Acetonyl-aceton und Dibenzylketon Schwingungs-Frequenzen aufweisen, die das Vorhandensein von Enol-Formen sichern. Die Messungs-Ergebnisse sind im Anhang zusammengestellt.

§ 2) Zur Vereinfachung der in den §§ 3–5 durchgeführten Diskussion der an Acetyl-aceton und seinen Homologen erhaltenen Ergebnisse seien zunächst die üblicherweise als möglich angesehenen tautomeren Formen dieser Substanz zusammengestellt:

A) $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Keto-Form
B) $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	} Mono-enol-Formen
C) $\text{H}_2\text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	
D) $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C} : (\text{HO})\text{C} \cdot \text{CH}_3$	} Di-enol-Formen
E) $\text{H}_2\text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{HO})\text{C} : \text{CH}_2$	
F) $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot (\text{HO})\text{C} : \text{CH}_2$	

Dies sind, wenn man den Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Stellungen in den Fällen B, D, F, zunächst außer acht läßt, 6 verschiedene Molekül-Formen. Bei Verwertung der Schwingungs-Spektren zu Aussagen über das tatsächliche Vorhandensein dieser Moleküle können beim heutigen Stand der Kenntnisse im wesentlichen nur aus den im Frequenz-Gebiet der Doppelbindungen ($1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) auftretenden Spektrallinien Schlüsse gezogen werden, wobei Erfahrungen, die über die Linien-Lage im Falle von Molekülen bekannter und ähnlicher Struktur gesammelt wurden, auf die jeweilige

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Mitteil. IV: B. **66**, 1355 [1933]; Mitteil. V: B. **67**, 976 [1934].

Frage-Stellung übertragen werden. Dabei tritt bei der vorliegenden, sowie bei allen andern Beobachtungs-Methoden der nicht vermeidbare Übelstand auf, daß es stabile Moleküle mit der Gruppe $>\text{C}:\text{C}(\text{OH})-$ nicht gibt und daher nur Moleküle mit den Gruppen $>\text{C}:\text{C}(\text{OR})-$ oder $>\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)-$ zum Vergleich herangezogen werden können. Die Vergleichbarkeit dieser Moleküle muß vorausgesetzt werden.

§ 3) Dimethyl-acetyl-aceton (Messungs-Ergebnisse in Mitteil.V)¹⁾ wird in Fig. 1, Spektrum Nr. 2 (S. 1469) dem *tert.*-Amyl-methyl-keton²⁾, das bei gleicher Zahl und Verkettung der C-Atome den gleichen Aufbau der einen Molekül-Hälfte aufweist, gegenübergestellt. Die Ähnlichkeit der beiden Spektren ist unverkennbar; 9 von 12 der im eingezeichneten Frequenz-Bereich — der wenig charakteristische Bereich 0—400 und größer als 1800 cm^{-1} wurde weggelassen — auftretenden Linien des Spektrums 2 finden sich mit geringfügigen Verschiebungen auch im Spektrum 1 vor. Die C:O-Linie hat in 1 die Frequenz 1701 (Breite $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$), in 2 die Frequenz 1710 (Breite $\pm 14 \text{ cm}^{-1}$); das Eintreten einer Frequenz-Erhöhung entspricht der Erwartung, da sich zwei in β -Stellung befindliche C:O-Gruppen erfahrungsgemäß in diesem Sinne schwach beeinflussen. Daß in 2 nur eine einzige C:O-Linie beobachtet wird, spricht dafür, daß die beiden C:O-Gruppen im wesentlichen symmetrisch eingebaut sind, d. h. gleiche Substituenten besitzen; aus der merklichen Linien-Verbreitung läßt sich schließen, daß die Symmetrie keine vollkommene ist.

Das Fehlen einer C:C-Frequenz (im Gebiet 1560—1680 zu erwarten) besagt, daß sich eine Enol-Form in einem die Beobachtbarkeit übersteigenden Ausmaße nicht ausgebildet hat. Da der Raman-Effekt erfahrungsgemäß (vergl. z. B. Mitteil. V) die Anwesenheit schon von wenigen Prozenten ungesättigter Verbindungen durch das Auftreten verhältnismäßig kräftiger C:C-Linien anzeigt, kann man schließen, daß im vorliegenden Fall die Enol-Form „praktisch fehlt“. Wenn aber die Dimethylierung des Acetyl-acetons die Enolisierung unterdrückt, so sind es die beiden H-Atome der mittelständigen CH_2 -Gruppe, und nur diese, die bei Enol-Bildung den Platz wechseln. Somit findet keine Enolisierung infolge Platzwechsels der H-Atome der endständigen Methylgruppen statt, und von den in § 2 zusammengestellten möglichen Formen scheiden die mit C und E bezeichneten als nicht realisiert aus. Von der Form F ist dies noch nicht zu sagen, da sie sich, von Form B ausgehend, sekundär bilden könnte. Der Schluß auf Ausschneiden der Form C gilt gleichartig für die in Mitteil. V untersuchten β -Keto-säure-ester, da auch in den dimethylierten Acetessigestern kein Anzeichen für eine C:C-Linie, also für eine Enolisierung, beobachtet werden konnte.

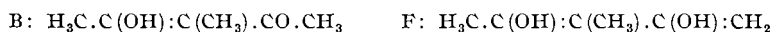
Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der üblichen Ansicht, steht aber in Widerspruch mit den Schlüssen, die Bielecki-Henri³⁾ aus der Analyse der Ultraviolett-Absorption ziehen. Aus dem Umstand, daß das Absorptionsspektrum des enolisierten Acetessigesters wenig Ähnlichkeit mit dem des Crotonsäure-esters habe, und daß das Absorptionsspektrum des Acetyl-acetons nicht dem des Mesityloxydes, vielmehr dem des Allyl-acetons

²⁾ Über die Schwingungs-Spektren der aliphatischen Ketone vergl. K. W. F. Kohlrausch u. F. Köppl, Ztschr. physikal. Chem. (B) **24**, 370 [1934].

³⁾ J. Bielecki, V. Henri, Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 866, 1022 [1914].

gleiche, folgern sie, daß die Enol-Formen dem Typus C entsprechen. Dem ist entgegenzuhalten, daß über die Wirkung der Substitution einer Hydroxylgruppe an der C:C-Bindung auf die Elektronen-Absorption dieser und der mit ihr konjugierten C:O-Gruppe nichts bekannt und daher ein Vergleich mit dem Crotonsäure-ester oder mit Mesityloxyd nicht ohne weiteres statthaft ist. Ferner vermißt man Messungen des ultravioletten Absorptionsspektrums von in diesen Fragen aufschlußreichen Substanzen, wie Dimethylacetessigester oder β -Äthoxy-crotonsäure-ester u. a. m.

§ 4) Monomethyl-acetyl-aceton wird in Fig. 1, Spektrum 4 zunächst mit *sek*-Butyl-methyl-keton (Nr. 3) verglichen; wieder haben beide Moleküle die eine Molekül-Hälfte sowie Zahl und Verkettung der C-Atome gemeinsam. Zum wesentlichen Unterschied gegen die Fälle 1 und 2 ist die Ähnlichkeit zwischen den Spektren 3 und 4 nun stark herabgesetzt. Zwar verhält sich die C:O-Linie insofern normal, als ihre Frequenz von 1708 in Nr. 3 auf 1718 in Nr. 4 erhöht, jedoch nicht verdoppelt ist; daraus und aus der Gemeinsamkeit der Linien um 600 und 700 wird man auf das Vorhandensein einer β -Diketo-Form A schließen. Aus dem Auftreten der in Nr. 3 nicht vorkommenden kräftigen Linien bei 455, 1144, 1246, 1309, 1365, 1595 läßt sich aber mit einiger Sicherheit die Existenz einer zweiten Molekül-Form folgern, die, nach der C:C-Frequenz 1595 zu schließen, ungesättigt sein muß. Da nur ein bewegliches H-Atom zum Platzwechsel zur Verfügung steht, und da die Formen C und E bereits ausgeschieden wurden, kommen zunächst nur die Typen B und F in Betracht:

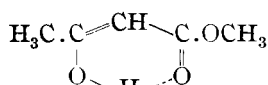


Nun ist die Lage der C:C-Linie recht empfindlich⁴⁾ gegen Substitution der C:C-Gruppe; sie hat in der Konfiguration $\text{H}_2\text{C:CR}_2$ den Wert 1646, in $\text{R}_2\text{C:CR}_2$ den Wert 1676. Wenn man auch den diesbezüglichen Einfluß der OH-Gruppe als Substituent nicht kennt, so ist die Annahme doch recht unwahrscheinlich, daß der Einfluß auf die beiden C:C-Bindungen so verschieden sei, daß der obige Unterschied gerade kompensiert wird. Sollte daher die Form F vorhanden sein, so wäre mit dem Auftreten von zwei verschiedenen C:C-Frequenzen zu rechnen, was weder in Spektrum 4, noch in dem des ähnlich gebauten Mesityloxydes (Nr. 5) beobachtet wurde.

Somit scheidet auch Form F aus, und es verbleibt für die Enol-Form nur der Typus B über. Ist aber diese Form neben der Diketo-Form realisiert, dann sollte die in ihr vorkommende CO-Gruppe wegen ihrer Konjugation mit der C:C-Doppelbindung einen erniedrigten Frequenz-Wert besitzen. Im Mesityloxyd (Nr. 5) rückt die C:O-Frequenz auf 1685 herunter; im ähnlicheren β -Äthoxy-äthyliden-aceton, $\text{H}_2\text{C.C(O.R):CH.CO.CH}_3$, dessen Darstellung uns leider nicht gelungen ist, ist in Analogie zu den Erfahrungen (Mitteil. V) am β -Dimethyl-acrylsäure-ester und am β -Äthoxy-crotonsäure-ester mit einer noch stärkeren Erniedrigung der Frequenz der konjugierten C:O-Gruppe zu rechnen. Somit wäre für die Enol-Form charakteristisch eine C:C-Frequenz um 1600 und eine C:O-Frequenz um 1650–1670. Letztere wurde im Spektrum der Substanz Nr. 4 nicht beobachtet, obwohl es sich um eine einwandfreie kräftige Spektralaufnahme handelt.

⁴⁾ vergl. z. B.: B. Gredy, Compt. rend. Acad. Sciences **195**, 313 [1932], **196**, 938 [1933].

Es scheinen uns nur zwei Folgerungen aus diesem Sachverhalt möglich: Entweder geht die Form B in eine andere Molekül-Form über, die die C:O-Bindung überhaupt nicht bzw. in einer Verkettung enthält, in der sie keine oder eine ganz andere Eigenfrequenz besitzt. Dies ist kein so fernliegender Gedanke: Einerseits muß z. B. etwas Ähnliches statthaben bei den Salzen der organischen Säuren, die ebenfalls keine Linie im Gebiete der C:O-Doppelbindung aufweisen; andererseits erinnern wir daran, daß Hantzsch⁵⁾ auf Grund von Absorptions-Untersuchungen, Sidgwick⁶⁾ auf Grund gewisser Anomalien im Verhalten des Enols für die



Enol-Form des Acetessigesters eine Art Ring-Form (s. nebenstehend) ohne freies Hydroxyl vorschlagen. Ob sich eine solche Form auch mit den Ergebnissen

der sonstigen Beobachtungen vereinigen ließe, und ob in ihr die C:O-Bindung soweit verändert ist, daß die charakteristische C:O-Frequenz verschwindet, entzieht sich unserer Beurteilung.

Die zweite Möglichkeit wäre die, daß die Zahl der enolisierten Moleküle zwar hinreicht, die C:C-Linie beobachtbar zu machen, aber nicht groß genug ist, auch die C:O-Linie auftreten zu lassen, für welche der Raman-Effekt entschieden weniger empfindlich ist. Diese Annahme ist zwar einfacher und näherliegend, doch spricht folgendes gegen sie: Erstens ergeben titrimetrische und spektrochemische Messungen von Auwers-Jacobsen⁷⁾ den Enol-Gehalt des Methyl-acetyl-acetons zu 33—49 % an. Bei den von uns gewählten Expositions-Verhältnissen müßte selbst eine nur 30-proz. Lösung einer Substanz mit normaler C:O-Gruppe die zugehörige Linie auftreten lassen: Im speziellen Fall hat die C:O-Linie der Diketo-Form die Intensität 4; da sie 2 CO-Gruppen enthält und zu 70 % vorhanden ist, so müßte die Intensität der Enol-CO-Frequenz etwa $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$, also rund 1, betragen, demnach völlig hinreichend für die Beobachtbarkeit sein. Dazu kommt aber noch ein Zweites: Nach allen bisherigen Erfahrungen bewirkt die Konjugation einer C:C-Gruppe mit einer C:O-Gruppe nicht nur die Lockerung der C:O-Bindung, sondern auch eine merkliche Erhöhung der Intensität der C:O-Linie. In Molekülen mit je einer C:C- und C:O-Gruppe ist bei Konjugation die Intensität der C:O-Linie im Mittel halb so groß, wie die der C:C-Linie, bei Nicht-konjugation nur mehr $\frac{1}{4}$ so groß. Somit wäre diese erniedrigte C:O-Frequenz mit der Intensität 2 zu erwarten, während nicht einmal eine Andeutung für ihre Existenz gefunden wurde. Man müßte also sowohl die Nicht-anwendbarkeit der eben genannten Intensität-Regel als auch die Unrichtigkeit des Befundes über den Prozentsatz an Enol voraussetzen, wenn man das Fehlen der C:O-Linie um 1660 mit der Existenz einer Enol-Form B in Einklang bringen wollte.

§ 5) Acetyl-aceton. Wieder weist das Spektrum dieser Substanz (Nr. 7 in Fig. 1) starke Unterschiede gegenüber dem des „ähnlichen“ Methyl-propyl-ketons (Nr. 6) auf. Wieder schließt man aus der schwachen Erhöhung der C:O-Frequenz — von 1710 in Nr. 6 auf 1723 in Nr. 7 — und aus der Nicht-verdopplung, daß die beiden CO-Gruppen in der Diketo-Form 1) in β -Stellung und 2) symmetrisch eingebaut sind. Aus dem Auftreten

⁵⁾ A. Hantzsch, B. **43**, 3049 [1910].

⁶⁾ N. V. Sidgwick, C. **1925**, II 178.

⁷⁾ K. v. Auwers u. H. Jacobsen, A. **426**, 161 [1922].

von kräftigen neuen Linien folgert man das Vorhandensein einer zweiten Molekül-Form, die ungesättigt sein muß (starke C:C-Linie bei 1600). Als

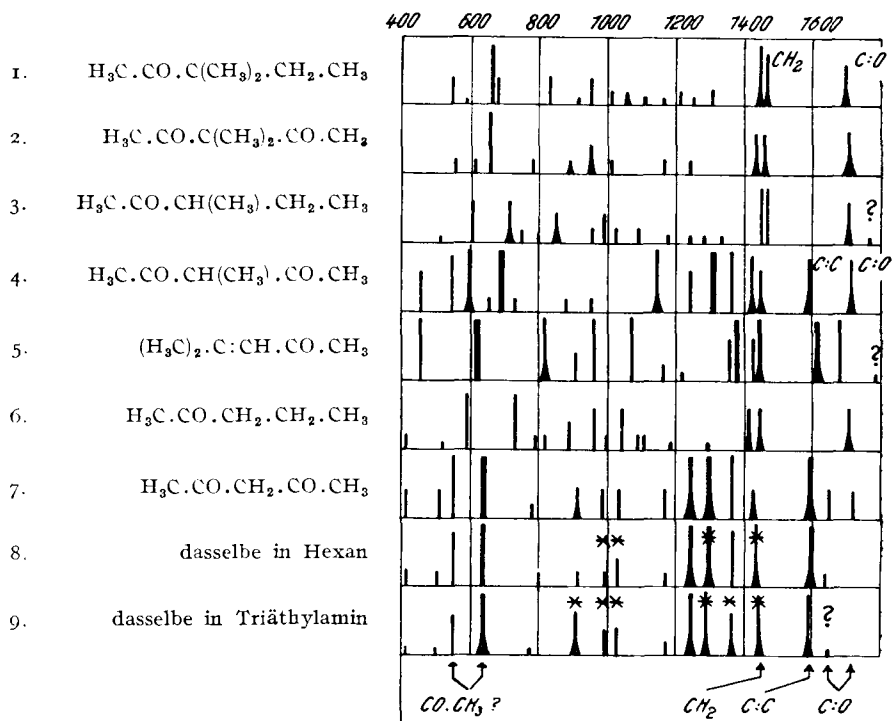


Fig. 1. Schwingungs-Spektren von Acetyl-aceton (Nr. 7) und seinen Homologen Nr. 4 und Nr. 2.

mögliche tautomere Formen kommen nur mehr B und D in Betracht. Diesmal wird die in Form B zu erwartende erniedrigte CO-Frequenz mit dem Werte 1655 beobachtet⁶⁾. Wieder tritt jedoch die Schwierigkeit auf, daß die Intensität dieser Linie im Verhältnis zu der der C:C-Linie um die Hälfte zu klein ist. Auch in diesem Falle kommt man daher zu dem Schluß, daß die Mono-enol-Form in eine andere Form übergeht. Zum selben Ergebnis gelangt man, wenn man die Intensitäten der beiden C:O-Linien vergleicht: Nach Auwers-Jacobsen⁷⁾ ergeben sich titrimetrisch 82, spektrochemisch 97 % Enol. Selbst bei nur 80 % wären in 100 Molekülen 40 CO-Gruppen der Diketo- und 80 CO-Gruppen der Mono-enol-Form vorhanden; die Intensität von Linie 1655 sollte also doppelt so groß sein wie die von 1723, ganz abgesehen vom Intensitäts-Einfluß der Konjugation.

⁶⁾ Wegen des abnorm tiefen Wertes dieser Frequenz, wie er sonst für eine CO-Linie nur in Säuren gefunden wird, hat der eine von uns (K. W. F. Kohlrausch, Ann. Soc. Españ. Fis. Quim. **31**, 315 [1933]) seinerzeit geglaubt, diese Linie als C:C-Frequenz aufzufassen und die Existenz einer Enol-Form C fordern zu müssen. Dies läßt sich heute nicht mehr aufrecht erhalten.

Nun wäre in diesem Falle der Übergang der Form B in die Di-enol-Form D denkbar, und Scheiber-Herold⁹⁾ schließen auf geringfügige Mengen der Dienol-Form auf Grund des Auftretens von CO₂ bei der Spaltung des Ozonides. Jedoch kommt dieser Ausweg hier überhaupt nicht in Betracht, und mehr als ein spurenweises Vorhandensein dieser Form wäre mit dem Raman-Spektrum gar nicht verträglich. In Form D hätte man es erstens mit einer kumulierten Doppelbindung zu tun, die nicht mehr eine C:C-Linie bei 1600, sondern, wie die Erfahrungen an Allen und seinen Derivaten gezeigt¹⁰⁾ haben, bei 1100 liefert. Geht daher Form B in Form D über, so sollten dadurch die Intensitäten der C:C- und der C:O-Linie in gleicher Weise geschwächt werden und dafür starke Linien oder Linien-Gruppen um 1100 cm⁻¹ auftreten. Beides entspricht nicht dem experimentellen Befund, weshalb wir auch hier zur Annahme geführt werden, daß die Mono-enol-Form B in eine andere, nicht näher angebbare Form übergehen kann.

Die Begünstigung der Enol-Form in Lösungsmitteln wie Hexan und Triäthylamin hat im wesentlichen das Verschwinden der zur Diketo-Form gehörigen CO-Frequenz 1720 zur Folge; man vergleiche diesbezüglich Spektrum Nr. 8 und 9, in welchen die mit * bezeichneten Linien dem Lösungsmittel und dem Gelösten gemeinsam angehören. Das Intensitäts-Verhältnis zwischen C:C-Linie und erniedrigter C:O-Frequenz wird noch ungünstiger; es sinkt unter 1/2. Daraus wäre zu folgern, daß der Übergang in die unbekannte Molekül-Form durch das Lösungsmittel stärker begünstigt wird, als die Enolisierung selbst.

§ 6) Benzoyl-essigsäure-äthylester. Schließt man wie üblich (vergl. auch Mitteil. V) eine Enolisierung nach der Ester-Seite aus, dann ist C₆H₅.C(OH):CH.CO.O.R die einzig mögliche Enol-Form, die sich primär bilden kann. Das Spektrum des Benzoyl-essigsäure-esters (Nr. 1 in Fig. 2) steht durchaus im Einklang mit der Anschauung, daß Keto- und Enol-Form nebeneinander vorhanden sind; K. H. Meyer¹¹⁾ mißt 29 %, Auwers-Jacobsen⁷⁾ finden titrimetrisch 21 %, spektrochemisch 24 % Enol-Form. Die im Gebiete der Doppelbindung beobachteten Linien sind folgendermaßen zuzuordnen: 1730(2)... C:O-Frequenz der CO.OR-Gruppe in der Keto-Form, analog wie z. B. im nicht tautomerisierenden Benzoyl-ameisensäure-ester Nr. 3 in Figur 2. 1683(8b)... C:O-Frequenz sowohl der Gruppe Ar.CO der Keto-Form analog wie im Spektrum 3, als auch C:O-Frequenz der C:CH.CO.OR-Gruppe der Enol-Form, ähnlich wie im Zimtsäure-ester Nr. 2 der Figur 2; nur sind dessen Frequenzen wegen der Wirkung der OH-Gruppe etwas erniedrigt zu denken. 1619(15b)... C:C-Frequenz der C(OH):CH-Gruppe der Enol-Form, analog wie in Spektrum 2, nur wegen der OH-Wirkung erniedrigt. 1596(15b)... C:C-Frequenz des Benzol-Ringes, wie in Spektrum 2 und 3.

§ 7) Dibenzoyl-methan und Benzoyl-aceton, Nr. 4 und 5 in Fig. 2, sind weniger leicht verständlich. Beide Substanzen zeigen nur zwei Linien im Gebiet der Doppelbindung, obwohl Enol-Formen vorhanden sein sollen, während das homogene Benzal-aceton (Nr. 6) neben der zum Benzol-

⁹⁾ J. Scheiber u. O. Herold, A. **405**, 295 [1914].

¹⁰⁾ H. Kopper u. A. Pongratz, Monatsh. Chem. **62**, 78 [1933].

¹¹⁾ K. H. Meyer, B. **45**, 2856 [1912].

Kern gehörigen C:C-Frequenz 1598 (18b) und der durch die benachbarte C:C-Bindung erniedrigten C:O-Frequenz 1666 (10b) noch die C:C-Linie

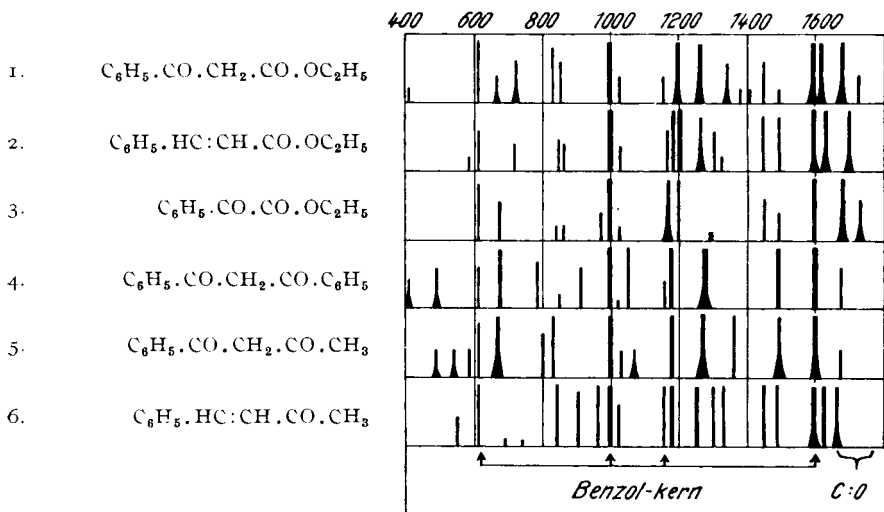


Fig. 2. Benzoyl-essigsäure-ester Nr. 1, Dibenzoyl-methan Nr. 4, Benzoyl-aceton Nr. 5.

1624 (20b) besitzt. Nun wird allerdings die letztere Frequenz, wie schon mehrfach erwähnt, in der Konfiguration $\text{C}(\text{OH}) : \text{C}$ erniedrigt; und wenn man sich daran erinnert, daß auch die Enol-Formen von Methyl-acetyl-aceton und Acetyl-aceton die $\text{C}(\text{OH}) : \text{C}$ -Frequenzwerte 1596 aufwiesen, ist es wohl gerechtfertigt, anzunehmen, daß in Dibenzoyl-methan und Benzoyl-aceton die Frequenz der $\text{C}(\text{OH}) : \text{C}$ -Gruppe der Enol-Form zusammenfällt mit der C:C-Frequenz des Benzol-Kernes. Wir haben übrigens bei Benzoyl-aceton versucht, ob nicht doch bei günstigen Aufnahme-Bedingungen eine Aufspaltung der Linie 1598 erreichbar sei; aber selbst bei engstem Spalt und so kurzer Expositions-Zeit (2 Min.!), daß die Linie auf der Platte eben noch erkennbar und ganz scharf war, blieb sie einfach.

Im Dibenzoyl-methan sind neben der Diketo-Form noch die Enol-Formen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C} : (\text{HO})\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ denkbar. Das Raman-Spektrum Nr. 4 in Fig. 2 gestattet diesbezüglich die folgende Aussage: Da die C:C-Frequenz der Gruppe $\text{C}(\text{OH}) : \text{C}$ nicht von der des Benzol-Kernes getrennt, und da die beobachtete Erniedrigung der C:O-Frequenz (bei 1678) sowohl der Konfiguration $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$, als der Konfiguration $\text{C}(\text{OH}) : \text{C} \cdot \text{CO}$ zugeschrieben werden kann, läßt sich nicht entscheiden, ob und in welchem Grade sich eine Mono-enol-Form gebildet hat; wohl aber läßt sich die Möglichkeit ausschließen, daß sich die Di-enol-Form zu 100 % gebildet hat, denn dann hätte überhaupt keine CO-Frequenz auftreten dürfen. Diese Aussage gilt für den geschmolzenen Zustand, an dem beobachtet wurde; beim gelösten Zustand spricht sowohl die spektrochemische Untersuchung (v. Auwers) als die Ozon-Spaltung (Scheiber-Herold) auch für Di-enol-Form, während andererseits der chemische Nachweis der Hydroxylgruppe nach Zerewitinoff

nur die für die Mono-enol-Form berechnete Menge CH_4 ergab; übereinstimmend wird praktisch vollkommene Enolisierung angegeben.

Im Benzoyl-aceton sind neben der Diketo-Form A noch die Formen B) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, C) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{HO})\text{C}\cdot\text{CH}_3$ und D) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{HO})\text{C}\cdot\text{CH}_3$ möglich, wenn nach den Erfahrungen von § 3 von Enol-Formen abgesehen wird, die durch Wandern der H-Atome der Methylgruppe zustande kommen. Das Spektrum Nr. 5 gestattet dann die Aussagen: Die Substanz muß weitgehend enolisiert sein, denn die zur Diketo-Form gehörige ungestörte CO-Frequenz der Gruppe $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, die bei 1710 zu erwarten wäre, fehlt vollständig. Eine Ausbildung der Di-enol-Form D zu 100 % ist ausgeschlossen, da sonst die CO-Frequenz bei 1675 (2) nicht hätte beobachtet werden können. Weil aber diese Frequenz sowohl der Konfiguration $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}$ als $\text{C}(\text{OH})\text{:C}\cdot\text{CO}$ zugeschrieben werden kann, so läßt sich nicht entscheiden, ob Form B oder Form C zutrifft. Auch hier gilt die Aussage wieder für den geschmolzenen Zustand. Für den gelösten Zustand wird (vergl. z. B. Smedley¹²), Hieber¹³), v. Auwers⁷)) nach der Kupferacetat-, Brom-Titration-, spektrochemischen Methode praktisch vollkommene Enolisierung gefunden, während nach Zerewitinoff wiederum nur $\frac{2}{3}$ der für das Oxy-keton berechneten Gasmenge erhalten wurden. Scheiber-Herold⁹) kommen zu dem Schluß, daß neben Form B auch die Formen C und D in geringer Menge vorhanden seien.

§ 8) Dibenzylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (vergl. den Anhang), und Acetonyl-aceton, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (vergl. Mitteil. IV). In den Spektren beider Substanzen treten, außer den in den Keto-Formen zu erwartenden Frequenzen (1594 für C:C arom. und 1707 für C:O), noch Linien im Gebiet der Doppelbindung auf, die mit ihren Werten 1631 (5) bzw. 1619 (7) zweifellos C:C-Bindungen zuzuschreiben sind. Über eine eventuelle Enolisierung des Dibenzylketons haben wir keinerlei Literatur-Angaben gefunden. Bei Acetonyl-aceton hat Nef¹⁴) eine symmetrische Di-enol-Form diskutiert, doch hat sich Eykman¹⁵) auf Grund spektrochemischer Messungen gegen ihre Existenz ausgesprochen. Acetonyl-aceton wird anscheinend allgemein (vergl. etwa Richter-Anschütz, S. 55 und 443/444) als „pseudomer“ angesehen, d. h. die zweite „Pseudo-Form ist nicht zu erhalten, und es fehlt jeder Hinweis auf ihre Existenz“; eine Pseudo-Form, nämlich ein Diolefin-Glykol, die man zum Verständnis der Fähigkeit des Acetonyl-acetons, in heterocyclische Systeme (1,4-Dimethyl-furfuran, -thiophen, -pyrrol) überzugehen, benötigt. Wie schon Hayashi¹⁶) zeigte und dann von uns mit verbesserten Mitteln bestätigt wurde, handelt es sich aber nicht um Pseudomerie, sondern um Desmotropie: Im Acetonyl-aceton wie auch im Dibenzylketon ist das Neben-einander-bestehen zweier Molekül-Formen im Schwingungs-Spektrum nachweisbar.

Das Intensitäts-Verhältnis der CO- und C:C-Linie des Acetonyl-acetons wurde in der geschmolzenen Substanz gleich gefunden wie in einer 50-proz. wäßrigen Lösung; eine Begünstigung der Enolisierung scheint also innerhalb der Beobachtungs-Genauigkeit bei der Lösung nicht eingetreten zu sein.

¹²) O. Smedley, C. 1910, II 9797.

¹³) W. Hieber, C. 1921, IV 170.

¹⁴) J. U. Nef, A. 270, 331 [1892].

¹⁵) J. F. Eykman, B. 25, 3078 [1892].

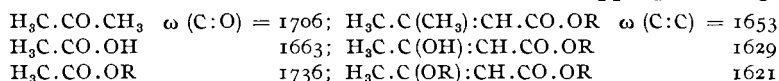
¹⁶) T. Hayashi, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo 21, 69 [1933].

§ 9) Mit Rücksicht auf den Umstand, daß die für die Enol-Formen typische Gruppe $C(OH):C$ in stabilen Molekülen nicht vorkommt und daher wenig bekannt ist, erscheint jede charakteristische Eigenschaft, die sich für sie angeben läßt, von Interesse. In Tabelle 1 haben wir daher die C:C-Frequenzen von Molekülen einander gegenübergestellt, die sich nach Tunlichkeit nur dadurch unterscheiden, daß von den 4 Substituenten der C:C-Bindung ein Substituent (H oder CH_3) durch die Hydroxylgruppe der Enol-Form ersetzt wird.

Tabelle 1: Konstitutive Beeinflussung der C:C-Bindung durch die OH-Gruppe.

Substanz	Formel	C:C arom.	C:C aliph.	δ
Dimethyl-acryl- säure-ester	$H_3C.C(CH_3):CH.CO.OR$	—	1653 (12)	
Crotonsäure-ester . .	$H_3C.CH:CH.CO.OR$	—	1654 (10)	
Acetessigsäure-ester (Enol)	$H_3C.C(OH):CH.CO.OR$	—	1629 (5)	$\delta = -24$
Zimtsäure-ester . . .	$C_6H_5.CH:CH.CO.OR$	1596 (14)	1633 (20)	
Benzoyl-essigsäure- ester (Enol)	$C_6H_5.C(OH):CH.CO.OR$	1596 (15)	1619 (15)	$\delta = -14$
Mesityloxyd	$H_3C.C(CH_3):CH.CO.CH_3$	—	1619 (5)	
Acetyl-aceton (Enol)	$H_3C.C(OH):CH.CO.CH_3$	—	1596 (8)	$\delta = -23$
1-Methyl-butadien .	$H_3C.CH:CH.HC:CH_2$	—	1646 (10)	
Acetonyl-aceton (Di-enol)	$H_3C.C(OH):CH.HC:(HO)C.CH_3$	—	1619 (7)	$\delta = -27$
Benzal-aceton	$C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$	1598 (18)	1624 (20)	
Benzoyl-aceton (Enol)	$C_6H_5.C(OH):CH.CO.CH_3$	1601 (20)	↗	$\delta = -23$
Benzal-acetophenon	$C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$	1588 (6)	1613 (15)	
Dibenzoyl-methan (Enol)	$C_6H_5.C(OH):CH.CO.C_6H_5$	1598 (18)	↖	$\delta = -15$
Dimethyl-styrol . .	$CH_3.C(CH_3):CH.C_6H_5$	1599 (10)	1663 (10)	
Methyl-styrol	$CH_3.CH:CH.C_6H_5$	1599 (10)	1657 (10)	
Dibenzylketon (Enol)	$C_6H_5.CH_2.C(OH):CH.C_6H_5$	1594 (9)	1631 (5)	$\delta = -29$

Die Tabelle zeigt, daß der Ersatz von H oder CH_3 durch OH durchwegs eine Erniedrigung δ der C:C-Frequenz zur Folge hat, die zwischen den Extremwerten $\delta = 14$ und $\delta = 29$ liegt und im Mittel $\delta = -22$ beträgt. Aus dem Unterschied der Frequenz-Quadrate, der dem Unterschied der Federkräfte proportional ist, ergibt sich eine Lockerung der C:C-Bindung um rund 1%. Man denkt unwillkürlich an die analoge Lockerung, die die C:O-Bindung erfährt, wenn etwa im Aceton eine CH_3 -Gruppe durch OH ersetzt wird; doch handelt es sich dort um eine offenbar ganz andere Erscheinung, denn während sich die Substituenten OH und OR an der CO-Gruppe ganz verschieden verhalten, verhalten sie sich an der C:C-Gruppe gleichartig:



Die Carboxylgruppe und ihre Veränderung bei der Salzbildung ist ein Problem für sich.

Anhang.

Bezüglich der im folgenden verwendeten Abkürzungen vergleiche man z. B. die vorhergehende Mittel. V.

1) Pyridin. C_5H_5N (Kahlbaum, reinst. D. Ap. V.). Reinigung durch eine gewöhnliche und eine Kolonnen-Dest. Sdp. 114.9° (Literatur: 115.3°). Bisherige Beob.: Petrikaln-Hochberg, Ganesan-Venkateswaran, Okubo-Hamada, Bonino-Brüll (S. R. E. p. 33), Whiting-Martin¹⁷⁾; Polarisationsmessungen bei Venkateswaran¹⁸⁾. Da keiner der genannten Autoren Beobachtungen sowohl ohne als mit Filter durchführte, erschienen uns die bisherigen Angaben zu wenig gesichert; wir wiederholten daher die Aufnahme in Pyridin, das im folgenden als Lösungsmittel verwendet wird und daher gut bekannt sein muß. Auf Platte Nr. 1195 erfolgte die Aufnahme mit gefiltertem Erreger-Licht (m. F.), auf Pl. Nr. 1196 die Aufnahme ohne Filter (o. F.); die Expositions-Zeiten waren $t = 12$ bzw. 8 Stdn. Auf mittlerem (m), bzw. starkem (st.) Untergrund (Ugd.) erhielten wir sehr starke Streuspektren (Sp) mit $n = 41$ (I) verschobenen Linien, von denen eine nicht zugeordnet wurde. Ergebnis: $\omega = 401$ (3); 604 (4, IV); 652 (6, V); 880 (3, III); 990 (15, V); 1028 (12, II); 1066 (0, II), 1144 (2, II); 1207 (7, III); 1479 (2, II); 1575 (6b, II); 2952 (1, III); 3053 (10b, IV); 3145 (2, III). Die Linien 1066, 2952, 3145 wurden bisher nicht angegeben; die von einigen Autoren angeführte Linie 1380 geht auf eine falsche Zuordnung zurück.

2) Lösung von Acetyl-aceton in Pyridin, 1:1-molar. Pl. 773 und 782, m. F., $t = 12$ und $t = 18$, Ugd. m., Sp. st.; Pl. Nr. 784; o. F., $t = 10$, Ugd. s. st., Sp. m.; in Tabelle 1 sind die in der Lösung (Spalte II) beobachteten Frequenzen denen der beiden Komponenten (Acetyl-aceton, Spalte I, entnommen aus Mittlg. IV und Pyridin, Spalte III) gegenüber gestellt.

Tabelle 2: I. Acetyl-aceton; II. Acetyl-aceton + Pyridin; III. Pyridin.

I	II	III	I	II	III	I	II	III
225 (3b)	233 (2b)	—	996 (2)	987 (15)	990 (15)	1368 (6)	1364 (5)	—
400 (2)	399 (2)	401 (3)	1034 (2)	1028 (10)	1028 (12)	1433 (2b)	1432 (1/2 b)	—
508 (2)	507 (2)	—	—	—	1066 (0)	—	1478 (0)	1479 (2)
554 (5)	554 (5)	—	—	—	1144 (2)	1596 (8b)	1589 (7b)	1575 (6b)
—	610 (2)	604 (4)	1171 (2)	1173 (2)	—	1655 (2b)	—	—
639 (12)	644 (8b)	652 (6)	—	1216 (2)	1207 (7)	1723 (2b)	—	—
783 (1)	787 (0b)	—	1246 (12b)	1247 (7)	—	2921 (20 b)	2923 (3)	—
—	—	880 (3)	1298 (10b)	1294 (6)	—	2967 (3)	—	2952 (1)
919 (2b)	—	—	—	1314 (3?)	—	—	3058 (2b)	3053 (10b)

3) Lösung von Acetyl-aceton in Triäthylamin, 1:1-molar. Acetyl-aceton kurz vor der Vermischung in der Kolonne destilliert; Sdp. 136.8°. Unmittelbar nach der Vermischung begann die Aufnahme. Pl. Nr. 1072, m. F., $t = 18$; Ugd. s., Sp. st.; da nur eine Aufnahme m. F. gemacht wurde, bei der die von Hge erregten CH-Valenz-Frequenzen in die Empfindlichkeits-Lücke der Emulsion zu liegen kommen, sind in Tab. 2 die Intensitäten dieser Linien nicht vergleichbar mit den in Spalte I und III angegebenen Intensitäten bei der Aufnahme an den homogenen Komponenten der Mischung. Bezügl. Triäthylamin vergl. Mittel. V.

¹⁷⁾ R. E. Whiting, W. H. Martin, Transact. Roy. Soc. Canada **25**, 87 [1931].

¹⁸⁾ S. Venkateswaran, Phil. Mag. **15**, 263 [1933].

Tabelle 3: I. Acetyl-aceton; II. Acetyl-aceton + Triäthylamin; III. Tri-äthylamin.

I	II	III	I	II	III	I	II	III
—	—	170 (o)	639 (12)	636(8sb)	—	—	—	1207 (2b)
225 (3b)	222 (2)	—	—	736 (2)	739 (6b)	1246 (12b)	1242(7b)	—
—	287 (oo)	279 (o)	783 (1)	768 (o?)	—	1298 (10b)	1293 (7sb)	1291 (3b)
—	—	302 ($\frac{1}{2}$)	—	—	809 (1b)	1368 (6)	1363 (3b)	1378 (2)
—	337 (o)	335 (1b)	—	—	902 (4b)	1433(2b)	1451 (5sb)	1452 (12b)
400 (2)	401 ($\frac{1}{2}$)	—	919 (2b)	911 (4b)	915 (5b)	1596 (8b)	1598 (5sb)	—
—	433 (1)	435 (4b)	996 (2)	996 (2)	998 (3)	1655 (2)	1645 (o?)	—
—	477 (o)	479 (2b)	1034 (2)	1032 (2)	1020 (2)	1723 (2)	—	—
508 (2)	499 ($\frac{1}{2}$)	—	—	1071 (2sb)	1065 (5b)	—	—	2795 (8b)
—	—	534 (1b)	—	—	1084 (5b)	—	2873 ($\frac{1}{2}$)	2873 (8)
554 (5)	553 (3)	—	—	—	1138 (2)	2921 (20b)	2927 (3b)	2931 (15b)
—	—	602 (1)	1172 (2)	1169 (1)	—	2967 (3)	2986 (1)	2967 (12b)

4) Lösung von Acetyl-aceton in Hexan, 1:1-molar. Hexan wurde synthetisch hergestellt¹⁹⁾ und durch mehrfache Kolonnen-Destillation sorgfältigst gereinigt. Pl. Nr. 1260, m. F., t = 18; Ugd. m., Sp. st.; Ergebnis und Vergleich mit den beiden Komponenten in Tab. 3.

Tabelle 4: I. Acetyl-aceton; II. Acetyl-aceton + Hexan; III. Hexan.

I	II	III	I	II	III	I	II	III
—	164 (2)	168 (1)	—	819 (1)	820 (5b)	1368 (6)	1372 (4)	—
225 (3b)	227 (4b)	—	—	863 ($\frac{1}{2}$)	865 (3)	1433 (2b)	1440 (6sb)	1441 (4)
—	315 ($\frac{1}{2}$)	318 (2b)	—	894 (2)	894 (6)	—	—	1453 (6b)
—	371 (o)	365 (3)	919 (2b)	916 (1)	—	1596 (8b)	1602 (8sb)	—
400 (2)	401 (1)	—	996 (2)	991 (1)	1006 (1)	1655 (2)	1641 (1)	—
508 (2)	502 (1)	—	1034 (2)	1035 (2)	1034 (3)	1723 (2)	—	—
554 (5)	549 (4)	—	—	1065 (1)	1075 (3b)	—	2870 (3)	2874 (12)
639 (12)	635 (10b)	—	—	1135 (o)	1134 (1)	—	—	2908 (10)
—	709 (o)	—	1171 (2)	1171 (1)	1167 (o?)	2935 (11)	2929 (4)	2935 (11)
—	756 (o)	728 (o)	—	—	—	2967 (3)	2973 (o)	2962 (8)
783 (1)	802 (1)	—	1246 (12b)	1243 (10b)	—	—	—	—
			1298 (10b)	1297 (10b)	1301 (5b)	—	—	—

5) Monomethyl-acetyl-aceton, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Bei der Darstellung dieser Substanz nach den Angaben von Claisen²⁰⁾ konnten wir keine nennens-

¹⁹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. F. Köppl, Ztschr. physikal. Chem. (B) (im Druck).

²⁰⁾ B. 27, 3184 [1894].

werten Ausbeuten erzielen, wohl aber, wenn wir, wie Perkin²¹⁾ das Kaliumsalz des Acetyl-acetons mit Methyljodid in methylalkohol. Lösung behandelten. Zusatz von Äther im Ausmaß von etwa $\frac{1}{3}$ des Alkohol-Volumens beschleunigt die Reaktion sehr. Wir gewannen auf diese Weise mühelos 50% Monomethyl-acetyl-aceton, bezogen auf die angewandte Menge des Kaliumsalzes. Vor der Aufnahme 3-malige Vakuum-Destillation: Sdp.₁₅ 57.0—59.6°; Sdp. 168.0—170.0° (Literatur: 169.0°). Pl. Nr. 1228, m. F. t = 14; Pl. Nr. 1229, o. F., t = 8. Ugd. s. bis m., Sp. st.; n = 50. Ergebnis: ω = 169 (4b, III); 267 (4b); 352 (I); 455 (3, II); 547 (4); 596 (6b, III); 658 (I); 691 (10, IV); 736 (1b, II); 880 (1, II); 957 (2b, II); 1144 (5b, II); 1246 (3, II); 1309 (10sb, II); 1365 (5, II); 1425 (4b, II); 1451 (3b, II); 1595 (4b, III); 1718 \pm 11 (4b); 1762 (0?); 2735 (2sb); 2924 (15b, V); 3005 (5, III).

6) Phoron, $(H_3C)_2C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck. Sdp. 195.2—196.0° (Literatur: 195°). Substanz grüngelb. Pl. Nr. 1068, m. F., t = 14; Pl. Nr. 1070, o. F., t = 12; Pl. Nr. 1241, m. F., t = 24. Ugd. s., Sp. st., jedoch nur für $p < 22.000$. n = 16. Ergebnis: ω = 402 (3); 470 (4b); 1075 (3b, II); 1111 (I); 1350 (2); 1375 (3); 1441 (6b); 1472 (0?); 1603 \pm 8 $\frac{1}{2}$ (12b); 1668 \pm 9 $\frac{1}{2}$ (3b); 2913 (2); 2943 (0?); 2987 (0?); 3187 (2?).

7) Acetyl-benzoyl, $C_6H_5.CO.CO.CH_3$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation unter vermindertem Druck: Sdp.₁₀ 98.8—99.2°; Sdp. 222.8—223.6° (Literatur: 222°, 216—218°). Pl. Nr. 1405, mit Grünfilter auf Superpan-Platte, t = 23 $\frac{1}{2}$; Sp. s., Ergebnis wenig sicher. ω = 159 (I); 258 (I); 347 ($\frac{1}{2}$); 409 ($\frac{1}{2}$); 623 (I); 798 (0)... verdeckter Bereich... 1058 (2); 1298 ($\frac{1}{2}$); 1457 (0); 1603 (4); 1686 (3); 1872 (0b?).

8) Benzoyl-ameisensaures Äthyl, $C_6H_5.CO.CO.OCH_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem, einmalige bei vermindertem Druck: Sdp.₁₁ 136.6—137°, Sdp. 258.4—259.4° (Literatur: Sdp. 256—257°). Pl. Nr. 1221, m. F., t = 12; Pl. Nr. 1222, o. F., t = 5; die gelb gefärbte Substanz absorbiert den violetten Teil des Streuspektrums; im blauen Teil war Ugd. s. s., Sp. s. st.; n = 24. Ergebnis: ω = 165 (2, II); 271 (00); 612 (4, II); 674 (3); 841 (I); 860 (I); 974 (2); 996 (8); 1024 (I); 1168 (6b, II); 1198 (5); 1287 (0); 1452 (3); 1495 (2); 1595 (12b, II); 1686 \pm 8 $\frac{1}{2}$ (10b); 1734 \pm 7 $\frac{1}{2}$ (3b); 2941 (0); 2995 (0); 3074 (2).

9) Benzoyl-essigsäures Äthyl, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.OCH_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck: Sdp.₁₂ 147.0—148.0° (Literatur: Sdp.₁₂ 149°). Pl. Nr. 1225, 1226, 1227, alle m. F., t = 12; 12; 9; Spaltweite 0.06 (Normalbreite); 0.04; 0.02. Ugd. st. bis s., Sp. s. st.; da die Substanz schwach gelb gefärbt ist, kommt im Violett kein Streuspektrum zustande. n = 35. Ergebnis: ω = 164 (5sb, III); 403 (I, III); 617 (6, III); 667 (2b); 724 (3b); 834 (4, II); 858 (3); 997 (10, III); 1026 (2); 1156 (2); 1197 (10b, II); 1263 (10b); 1342 (3b); 1381 (I); 1410 (I); 1450 (3); 1498 (I); 1596 (15b, II); 1619 (15b); 1683 \pm 10 (8b); 1730 (2); 2938 (2); 2977 (I); 3051 (4?).

10) Dibenzoyl-methan, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ (Fraenkel-Landau). Einmal aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 76.4—77.8° (Literatur: 77.5—80.0°). Dreimalige Destillation im Hochvakuum (etwa 0.05 mm). Die schon vorher gelbliche Substanz wird nach der Bestrahlung in dicker Schicht tief gelb, daher fehlt das Streuspektrum in Violett. Pl. Nr. 1267, 1288a, 1288b, alle m. F., t = 8, 3, 3; Spaltbreite 0.06; 0.06; 0.04; Ugd. s., Sp. sst.; Aufnahme-Temperatur δ = 80°; n = 35. Ergebnis: ω = [74 (2), 94 (2)]; 204 (2); 228 (2, II); 325 (2, II); 406 (2b, II); 489 (3sb, II); 611 (3, III); 676 (6, II); 784 (3, II); 848 (I, II); 908 (3, II); 997 (8); 1020 (0); 1052 (6); 1159 (2); 1177 (8, II); 1280 (20sb, II); 1493 (8, II); 1598 (18b, II); 1678 (7, III).

11) Benzoyl-aceton, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ (Fraenkel-Landau). Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, dreimal bei vermindertem Druck destilliert; Schmp. 57.0—57.4° (Literatur: 60°). Pl. Nr. 1268, 1277, 1279, alle m. F., t = 12, 3, 3, Spaltweite 0.06; 0.06; 0.04; Pl. Nr. 1269, o. F., t = 4; Aufnahme-Temperatur δ = 60°; Ugd. s. bis st., Sp. s. st.,

²¹⁾ Journ. chem. Soc. London **61**, 848.

$n = 69$, Ergebnis: $\omega = 167$ (4, II); 207 (2b, III); 266 (4b, III); 304 (4, III); 396 (3b, IV); 492 (2b, IV); 539 (2b, IV); 586 (2, III); 613 (4, IV); 669 (10b, V); 800 (3, II); 836 (6, IV); 999 (10, V); 1027 (2, II); 1073 (2b, II); 1180 (7b, II); 1270 (20sb, II); 1365 (6, II); 1499 (6b, II); 1601 (20b, II); $1675 \pm 7\frac{1}{2}$ (2); 2573 (2?); 2872 (2, II); 2922 (9, II); 3207 (4b, ?).

12) Dibenzylketon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Fraenkel-Landau). Dreimal im Hochvakuum (0.05 mm) fraktioniert: Schmp. 34.8—35.1°, Sdp._{0.05} 146.0—146.2° (Literatur: Schmp. 34—35°). Wegen Fluoreszenz nur Aufnahme im gefilterten Licht; übrigens heißt es (Beilstein-Handbuch VIIa, 238): „Die Substanz zersetzt sich langsam im Licht und bei Zutritt von Sauerstoff in Benzaldehyd, Benzoesäure und Phenyl-essigsäure“. Pl. Nr. 1304, m. F., $t = 10$, $\delta = 40^\circ$, Ugd. st., Sp. st., $n = 30$; Ergebnis: $\omega = 206$ (6b, III); 246 (2); 311 ($\frac{1}{2}$); 331 ($\frac{1}{2}$); 476 (4b, II); 527 (1); 616 (6, II); 729 (3); 780 (2, II); 832 (4b); 1003 (15, III); 1029 (3); 1152 (4, II); 1185 (7b); 1311 (3b); 1400 (1b); 1594 (9); 1631 (5); 1707 ± 5 (2); 2875 (1?); 2908 (1); 3052 (4?).

291. Hans Freitag: Neuer Nachweis der schwefligen Säure und ihrer Salze, sowie des Zinns.

[Aus d. Institut für Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie u. Mykologie an d. Deutsch. Techn. Hochschule zu Brünn.]

(Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Das 2-Benzyl-pyridin¹⁾ ist, wie ich gemeinsam mit A. Müller zeigen konnte²⁾, stark ultraviolett-empfindlich im Bereich von 365 bis über 240 m μ . Dabei entstehen aus ihm zumindest zwei Photo-Produkte: Ein gelbbraunes, das nach Art des sog. „Photo-Pyridins“³⁾ mit primären aromatischen Aminen unter Farbstoff-Bildung reagiert und ein grünes, das — wie ich fand — durch Spuren schwefliger Säure oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung augenblicklich nach Rot verändert wird. Es gelang mir, ein Verfahren auszuarbeiten, nach welchem das grüne 2-Benzyl-pyridin-Photo-Produkt in solchen Mengen gebildet wird, daß seiner Verwendung als Reagens, besonders in Form von Reagens-Papieren oder -Fäden⁴⁾, keinerlei Schwierigkeiten entgegenstehen. Über die Anwendungs-Möglichkeiten⁵⁾ sei nun im folgenden kurz berichtet.

Beschreibung der Versuche.

1. Nachweis des Schwefels in Nicht-elektrolyten: Er beruht darauf, daß der in organischen Substanzen gebunden vorhandene Schwefel bei der Verbrennung Schwefeldioxyd bildet, das mittels meines Reagens-Papiers in den Verbrennungsgasen nachgewiesen wird.

Eine beiderseits offene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, deren Durchmesser etwa 4 mm beträgt, wird unter 25—30° geneigt. Die zu unter-

¹⁾ Über die Darstellung dieser Base siehe: Tschitschibabin u. Rjumschin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1297 [1915]; C. **1916**, II 146. — Ferner besonders A. Müller u. P. Krauss, Monatsh. Chem. **61**, 212 [1932].

²⁾ Hans Freitag u. A. Müller, Naturwiss. **21**, 720 [1933].

³⁾ vergl. hierzu Hans Freitag u. Mitarb., Journ. prakt. Chem. [2] **135**, 15 [1932], **136**, 193, 288 [1933], **138**, 264 [1933], **139**, 44 [1934].

⁴⁾ Hans Freitag, „Verfahren zur Herstellung eines Reagens bzw. Reagens-Papieres oder dergl.“, Tschechoslowak. Patent-Anmeld. P. 3609—34 vom 5. Juni 1934.

⁵⁾ Zu den bisherigen werden sicherlich noch andere treten.