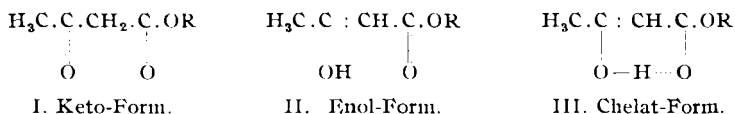


205. L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, XVII. Mitteil.: Zur Kenntnis der Enol-Strukturen von β -Dicarbonyl-Verbindungen.

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

(Eingegangen am 11. Oktober 1940.)

In den Mitteilungen V und VI dieser Reihe¹⁾, die sich mit der Keto-Enol-Tautomerie in β -Keto-säure-estern befaßten und später durch weitere, an anderer Stelle²⁾ veröffentlichte Versuche ergänzt wurden, wurde gezeigt, daß die Raman-Spektren die Koexistenz beider Formen nachzuweisen gestatten, daß aber die beobachteten Intensitäts-Verhältnisse der charakteristischen C:O- und C:C-Frequenzen mit der für die klassische Enolform II auszusprechenden Erwartung nicht in Einklang zu bringen sind. Es wurde damals auf die von Sidgwick vorgeschlagene „Chelat“-Struktur III verwiesen, die einen Ausweg darstellen würde, wenn sie eine Veränderung in der Lage oder Intensität der C:O-Frequenz bedingen würde.



Um die experimentellen Grundlagen zur Klärung dieser Frage zu erweitern, haben wir folgende Versuche durchgeführt: Wir haben erstens an Acetessigestern mit verschobenem Gleichgewicht zwischen Keto- und Enol-Form beobachtet, diese Verschiebung aber diesmal nicht durch Lösung in passenden Mitteln — man könnte schließlich einwenden, daß das Lösungsmittel nicht nur Einfluß auf das Gleichgewicht, sondern auch auf die Struktur des Gelösten habe —, sondern dadurch erzielt, daß die spektroskopierte Substanz während der Aufnahme einem Kreislauf-Destillations-Verfahren unterworfen wurde. Zweitens haben wir untersucht, ob und wie sich das Spektrum von tautomerisierenden Substanzen beim Übergang vom geschmolzenen zum festen Zustand, in dem das Molekül nur in einer einzigen Form vorliegen soll, ändert. Drittens haben wir die Raman-Spektren einiger Komplex-Verbindungen von Metall mit Acetylaceton, Acetessigester und Malonsäureester aufgenommen, da sich in diesen nach allgemeiner Ansicht die Chelat-Form III unter Ersatz des H-Atoms der Wasserstoffbrücke durch Metall ausbildet. Über die in mancher Hinsicht überraschenden Ergebnisse dieser Versuche, die zu gegebener Zeit fortgesetzt werden sollen, wird in folgenden kurz berichtet; zahlenmäßig sind sie im Anhang zusammengestellt.

I. Nach Meyer-Schöller³⁾ erhält man bei langsamem Destillieren von Acetessigester in Glasgefäßen eine starke Anreicherung der Enol-Form im Destillat, weil das durch Abdestillieren der flüchtigeren Enol-Form gestörte Gleichgewicht sich im Destillationskolben wegen des katalytischen Einflusses des Glases rasch wieder einstellt. Da sich das Doppelbindungs-System der Struktur II von dem der Struktur I auch spektroskopisch unterscheidet, so wird bei Veränderung des Gleichgewichtes eine Veränderung der

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Mitteil. V.: B. **67**, 976 [1934]; Mitteil. VI.: B. **67**, 1465 [1934].

²⁾ K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Monatsh. Chem. **70**, 226 [1937].

³⁾ K. H. Meyer u. V. Schöller, B. **53**, 1410 [1920].

Doppelbindungs-Frequenzen eintreten. Was diesbezüglich zu erwarten ist, sei nochmals (vergl. Mitteil. V) zusammengestellt: Ein Gemisch der Strukturen I und II sollte an Doppelbindungs-Frequenzen aufweisen: Entsprechend der linken Hälfte von I eine C:O-Frequenz um 1710 (4b) wie in den Methylketonen $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$; entsprechend der rechten Hälfte von I eine C:O-Frequenz um 1736 (4b) wie in den Essigsäure-estern $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$. Entsprechend der Form II eine C:C-Frequenz um 1621 (20b) und eine C:O-Frequenz um 1709 (9b) wie im β -Äthoxy-crotonsäure-ester $\text{RO} \cdot (\text{CH}_3)\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}$. Die in Klammern hinzugesetzten Intensitäten wurden angegeben, um zu zeigen, wie sehr bei vergleichbaren Aufnahmebedingungen die Intensitäten bei Konjugation von C:C und C:O ansteigen.

Wenn daher in einem Keto-Enol-Gemisch mit den erwarteten Frequenzen:

Keto-Form I: $\omega(\text{CO} \cdot \text{R}) = 1710$ (4b) $\omega(\text{CO} \cdot \text{OR}) = 1736$ (4b)

Enol-Form II: $\omega(\text{C:C}) = 1621$ (20b) $\omega(\text{CO} \cdot \text{OR}) = 1709$ (9b)

die Enol-Form angereichert wird, so sollte die Intensität von 1621 mit der Zahl der Moleküle II zu-, die von 1736 mit der Zahl der Moleküle I abnehmen. Da sich die beiden andern CO-Frequenzen überdecken, so bleibt die Zahl der CO-Gruppen mit der gemeinsamen Frequenz 1710 zwar konstant, jedoch sollte die Intensität zunehmen, weil nun mehr Moleküle mit konjugierter Doppelbindung vorhanden sind.

Beobachtet wurde aber:

Acetessigsäures Methyl:

$\omega(\text{C:C}) = 1626$ (4b) $\omega(\text{C:O}) = 1711$ (3b) $\omega(\text{C:O}) = 1737$ (3b)

dasselbe, frisch destilliert:

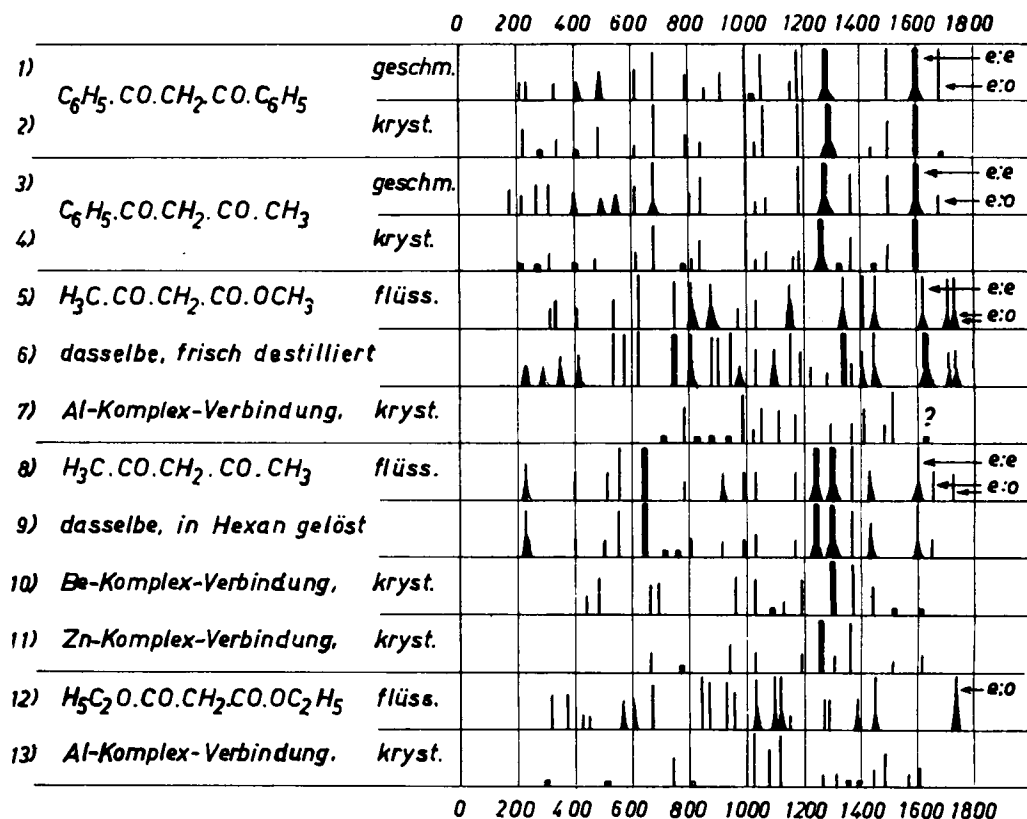
$\omega(\text{C:C}) = 1629$ (15b) $\omega(\text{C:O}) = 1718$ (3b) $\omega(\text{C:O}) = 1739$ (3b).

Es tritt also die erwartete starke Zunahme der C:C-Frequenz, nicht aber jene der C:O-Frequenz um 1710 ein⁴⁾. Wir kommen also auch nach diesen Versuchen zu dem Schluß, daß mit der C:O-Bindung der Enol-Form II irgendeine Veränderung vor sich gegangen sein muß, die entweder nur ihre Streufähigkeit und damit ihre Intensität im Raman-Effekt oder aber ihre Frequenzhöhe beeinflußt hat; denn obiges Ergebnis würde sich auch dann einstellen, wenn die beobachteten C:O-Frequenzen nur zur Ketoform gehören würden und die Enol-C:O-Frequenz in einem anderen Frequenzgebiet läge.

II. Die Veränderung des Spektrums beim Übergang vom geschmolzenen zum krystallinen Zustand wurde an Dibenzoyl-methan und Benzoyl-aceton untersucht. Die zu vergleichenden Spektren sind in der Abbild. unter Nr. 1—4 eingetragen; das Spektrum des festen Dibenzylketons wurde, weil unterexponiert, nicht verwendet. Im allgemeinen sind die spektralen Unterschiede in diesen beiden Beispielen äußerst geringfügig; nur in einer Hinsicht tritt eine charakteristische Veränderung ein: Die CO-Frequenzen verschwinden fast vollkommen. Die Verhältnisse liegen hier (vergl. Mitteil. VI) etwas undurchsichtiger, weil die C:C-Frequenz der Enol-

⁴⁾ Bei den analogen Versuchen mit dem Äthylester konnten die beiden CO-Frequenzen nicht getrennt werden; man kann aus ihnen nur die relative Zunahme der Moleküle mit C:C-Doppelbindung ablesen. Wir erhielten am frischen Destillat $\omega(\text{C:C}) = 1630$ (11) und $\omega(\text{C:O}) = 1733$ (5 sb) gegenüber den Normalwerten $\omega(\text{C:C}) = 1632$ (5) und $\omega(\text{C:O}) = 1725$ (5 sb). In den Spektren beider Ester treten überdies auch im restlichen Frequenzgebiet (vergl. Abbild. Nr. 5 und 6) Veränderungen auf, deren Deutung uns noch nicht gelungen ist.

Form verdeckt sein kann durch die dem aromatischen System angehörige Linie bei 1600 cm^{-1} . Wie immer aber die Molekülstruktur im krystallinen Zustand beschaffen sein mag, jedenfalls ist auch hier mit einer weitgehenden Veränderung der C:O-Doppelbindung zu rechnen.

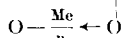


Schwingungs-Spektren von β -Dicarbonyl-Verbindungen.

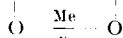
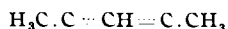
Die Intensitäten der Spektrenpaare 1 u. 2, 3 u. 4, 5 u. 6 sind der besseren Vergleichbarkeit wegen auf ungefähr gleiche Versuchsbedingungen umgerechnet.

III. Die an den krystallisierten Komplex-Verbindungen gewonnenen Raman-Spektren sind in der Abbild. unter Nr. 7, 10, 11, 13 gezeichnet. In allen Fällen ergibt sich ein stark verändertes Spektrum, in welchem die C:O-Frequenzen völlig fehlen und die C:C-Frequenzen nur mehr mit relativen Intensitäten auftreten, wie man sie etwa findet, wenn eine gesättigte Substanz durch Spuren einer ungesättigten verunreinigt ist. Daraus ist wohl mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß in allen Fällen — also auch in der Acetessigester-Verbindung mit ungleichwertigen CO-Gruppen — der Unterschied zwischen der gewöhnlichen und der koordinativen Bindung zwischen Metall und CO-Gruppe verschwunden und in dem zur Mesomerie

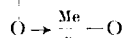
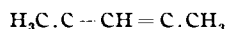
befähigten Gebilde ein völliger Ausgleich (V) zwischen den einander gleichwertigen Formulierungen IV und VI eingetreten ist.



IV.



V.



VI.

Anhang.

1) Acetessigsäure-methylester. Zu den Aufnahmen auf Pl. 3075, o. F., $t = 8$ und Pl. 3076, m. F., $t = 12$ wurde ein durch Umestern eines käuflichen Äthylesters hergestelltes Präparat (Sdp.₇₆₀ 168—171°) und die von Kahovec-Wagner⁵⁾ angegebene Kreislauf-Destillations-Apparatur verwendet. Letztere wurde nur insofern dem vorliegenden Zweck angepaßt, als Zu- und Abfluß zum Raman-Rohr vertauscht wurden, derart, daß das spezifisch leichtere, frisch destillierte Enolat von oben her zugeführt und das ältere und spezifisch schwerere Gemisch dadurch nach unten in den Rückfluß zwecks neuer Destillation abgedrängt wurde. Es ergaben sich sehr gute Aufnahmen mit $n = 70$ Streulinien. Das daraus abgeleitete Raman-Spektrum ist:

$\Delta\nu = 233$ (1sb) (e); 289 (1b?) (e); 349 (2, doppelt?) (e, c); 417 (2sb) (e, c); 537 (7) (k, f, e, c); 573 (5) (k, e, c); 625 (6) (k, e, c); 745 (12) (k, f, e, c); 803 (5b) (k, i, e, c); 878 (4) (k, e); 901 (4) (k, e); 944 (6) (k, e); 976 (1sb) (k, e); 1037 (3) (k, e); 1096 (3sb) (k, e); 1156 (6) (k, e); 1192 (3) (k, e); 1231 (1) (k, e); 1283 ($1\frac{1}{2}$?) (k, e); 1342 (12) (k, e); 1377 (1) (k, e); 1404 (3b) (k, e); 1430 (2b?) (k); 1452 (6b) (k, e); 1629 (15b) (k, g, f, c); 1718 (3b) (e); 1739 (3b) (e); 2846 (4) (k); 2925 (8) (q, o, k, e); 2956 (10) (q, k, e); 3003 (5) (k); 3036 (5) (o, k, e).

2) Acetessigsäure-äthylester. Kahlbaumsches Präparat, 2-mal im Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 77.8—78.2°. Aufnahmen auf Pl. 3073, o. F., $t = 8.5$ und Pl. 3074, m. F., $t = 13$ in der Kreislauf-Apparatur wie oben. $n = 59$.

$\Delta\nu = 201$ (0) (e, c); 330 (5) (f, e, c); 380 (1) (e, c); 532 (6) (k, g, f, e, c); 572 (5) (k, e, c); 623 (5) (k, e, c); 733 (6) (k, e, c); 764 (5) (k, e); 807 (3) (k, e); 858 (5) (k, e); 932 (6) (k, e); 977 (3) (k, e); 1029 (5) (k, e); 1114 (5) (k, e); 1157 (7) (k, e); 1340 (10) (k, e); 1452 (8) (k, e); 1630 (11) (k, g, f, e); 1733 (5sb) (e); 2928 (8) (q, k, i, e); 2972 (10) (k, i); 2999 (8) (q, p, k, i, e).

3) Dibenzoyl-methan (kryst.). Zur Spektroskopierung der Krystallpulver Nr. 3 bis 9 wurde, je nach der Beschaffenheit des Pulvers entweder die mit Aufstrahlung arbeitende Reitzsche Apparatur (Hge-Erregung, bezeichnet mit F_1), oder die mit Durchstrahlung arbeitende Apparatur mit gekreuzten Filtern (Hgk-Erregung, bezeichnet mit F_2), wenn irgend möglich aber sowohl F_1 als F_2 verwendet. Das vorliegende Präparat (von Fraenkel-Landau), das nach 2-maliger Destillation im Hochvakuum (bei 0.01 mm und 160—170° Luftbad-Temperatur) einen Schmp. 80° (Lit. 78°) zeigte, war gelblich und konnte nur in App. F_1 , Pl. 403, $t = 48$ aufgenommen werden. $n = 26$.

$\Delta\nu = 220$ (2) (e); 278 (0) (e); 339 (1) (e); 404 (0) (e); 482 (2) (f, e); 617 ($1\frac{1}{2}$) (e); 679 (5) (f, e); 785 (1) (e); 838 ($1\frac{1}{2}$) (e); 995 (8) (e); 1025 ($1\frac{1}{2}$) (e); 1058 (5) (e); 1185 (6) (f, e); 1287 (12b) (f, e); 1439 ($1\frac{1}{2}$) (e); 1495 (3) (e); 1597 (10) (f, e); 1692 (00) (e); 2892 (0) (e); 3062 ($1\frac{1}{2}$) (e); 3195 (0) (e).

4) Benzoyl-aceton (kryst.). Das Fränkel-Landausche Präparat wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und 2-mal im Vak. (1 mm, 110—120° Luftbad-Temperatur) destilliert. Aufnahmen: F_1 Pl. 398, 399, 400, 401, 402, $t = 8$ bis 24; F_2 Pl. 140, 141, $t = 8$ und 16. $n = 59$.

⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. Abt. B, **42**, 123 [1939].

$\Delta v = 206$ (0) (e); 270 (0) (e); 310 (1) (e); 399 (0) (e); 473 ($\frac{1}{2}$) (e); 616 (1) (k, e); 675 (4) (k, i, e); 774 (00?) (k, e); 803 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 839 (2) (k, e); 999 (6) (k, i, g, f, e); 1030 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1072 (1) (k, e); 1168 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1185 (1) (k, e); 1266 (12sb) (k, i, f, e); 1316 (0?) (k, e); 1366 (3) (k, e); 1451 (0?) (k, e); 1498 (2) (k, e); 1594 (12) (k, f, e); 1962 (00) (k); 2189 (00) (k); 2265 (00?) (k); 2434 (0) (k); 2523 (0) (k); 2770 (0) (k); 2858 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 2919 (3) (k, i, e); 3062 (2) (k, e); 3189 (0) (k, e).

5) Dibenzyl-*keton* (kryst.). Das aus verd. Alkohol 2-mal mit Aktivkohle umkrystallisierte Fraenkel-Landausche Präparat (Schmp. 34—35.5°, Lit. 34—35°) streute so schwach, daß trotz 96-stdg. Exposition nur eine gänzlich unterbelichtete Aufnahme auf F_1 Pl. 404 erhalten wurde.

$\Delta v = 586$ (00) (e); 810 (0, b) (e); 998 (2) (f, e); 1032 (00) (e); 1178 (0, sb) (e); 1332 (00) (e); 1431 (00?) (e); 1597 (2) (e); 2917 ($\frac{1}{2}$) (e); 3058 (2) (e).

6) Aluminium-acetessigsäure-äthylester. Eine Lösung aus Kalium-aluminat (aus Al und Kalilauge) wurde mit der äquivalenten Menge Acetessigester versetzt. Die Fällung wurde abgesaugt und getrocknet. Die Lösung in absol. Äther wurde durch ein Blauband-Filter filtriert, das Filtrat im Vak. eingedampft und der Rückstand in absol. Alkohol gelöst. Durch Abkühlen wurde der Al-acetessigester zum Krystallisieren gebracht und rasch abgesaugt. Schmp. 79°, Lit. 80°. Aufnahmen: F_1 Pl. 433, $t = 58$, Pl. 436, $t = 48$; F_2 Pl. 160, $t = 53$, $n = 25$.

$\Delta v = 706$ (0?) (e); 783 (3) (k, e); 824 (0) (e); 875 (0) (e); 934 (0?) (e); 985 (4) (k, e); 1025 ($\frac{1}{2}$) (e); 1059 (2) (k, e); 1113 (3) (k, e); 1172 (3) (k, e); 1295 (1) (k, e); 1364 (1) (k, e); 1416 (3) (k, e); 1486 (1) (k, e); 1516 (7) (k, e); 1624 (00?) (e); 2928 (2) (e); 2991 (0) (e).

7) Beryllium-acetyl-aceton. Die wäßrige Lösung von Be-acetat (aus Behydroxyd und Essigsäure) wurde mit einer wäßrigen Emulsion von Acetyl-aceton versetzt. Das sich alsbald ausscheidende Be-acetyl-aceton wurde abgesaugt, einige Male mit H_2O digeriert, um die Gelbfärbung zu entfernen, und wieder abgesaugt. Die Verbindung wurde in Alkohol gelöst, mit Aktiv-Kohle erwärmt und nach dem Filtrieren durch Zusatz von reinem H_2O zum Krystallisieren gebracht. Schmp. 105°, Lit. 108°. Aufnahmen: F_1 Pl. 432, $t = 62$, F_2 Pl. 162, $t = 48$, $n = 29$.

$\Delta v = 442$ (1) (k); 485 (3) (k); 665 (2) (k, e); 698 (2) (k, e); 964 (3) (k, e); 1033 (3) (k, e); 1090 (00) (e); 1129 ($\frac{1}{2}$) (e); 1193 (3) (k, e); 1298 (12) (k, i, f, e); 1368 (8) (k, i, e); 1444 (2) (k, e); 1517 (0) (e); 1602 (0) (k, e); 2924 (5) (k, e); 3098 ($\frac{1}{2}$) (k).

8) Zink-acetyl-aceton. Zinkcarbonat wurde mit der entsprechenden Menge Acetyl-aceton (mit H_2O versetzt) erwärmt und der Krystallbrei nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung abgesaugt. Nach dem Trocknen wurde in absol. Alkohol gelöst, die trübe Lösung durch Blauband filtriert und das Zn-acetyl-aceton durch Abkühlen des Filtrats zum Auskrystallisieren gebracht. Schmp. 137°, Lit. 130°, 138°. Aufnahmen: F_1 Pl. 431, $t = 65$; F_2 Pl. 158, $t = 54$, $n = 26$.

$\Delta v = 666$ (1) (k, e); 769 (0) (e); 940 (2) (k, i, e); 1030 (1) (k, e); 1190 (1) (k, e); 1262 (8) (k, i, f, e); 1305 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1358 (4) (k, e); 1518 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1618 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 2918 (3) (k, e); 2959 (00) (k); 3077 (00?) (k).

9) Aluminium-malonsäure-diäthyl-ester. Darstellung aus Malonsäure-diäthylester und Aluminiumchlorid in Petroläther nach Leuchs-Geserick⁶⁾. Aus Äther mit Aktiv-Kohle einmal umkrystallisiert. Schmp. 98—99°, Lit. 94—95°, 97—98°. Aufnahmen: F_1 Pl. 450, $t = 48$; F_2 Pl. 186, $t = 48$; 187, $t = 73$, $n = 38$.

$\Delta v = 299$ (0, sb?) (k); 511 (0, sb?) (k); 744 (2) (k, e); 804 (0) (k, e); 1025 (7) (k, i, g, f, e); 1079 (3) (k, e); 1116 (5) (k, e); 1264 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1319 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1354 (0?) (e); 1396 (0, b) (k, e); 1453 (1) (k, e); 1485 (3) (k, e); 1568 ($\frac{1}{2}$) (k, e); 1610 ($\frac{3}{2}$) (k, e); 2739 (00) (k); 2880 (1) (k); 2934 (6) (k, e); 2987 (4) (k, e); 3122 (4) (k, e).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung unserer Arbeiten sowie für ein Forschungs-Stipendium (L. K.) zu danken.

⁶⁾ B. 41, 4176 [1908].