

# 114. Bernd Eistert, Friedrich Weygand und Ernst Csendes: Die „Modifikationen“ des Dibenzoylmethans und seiner Enoläther (Ein Beitrag zur Frage „Isomerie“ oder „Polymorphie“)\*)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt und  
dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 2. Juni 1951)

Die stabilste „Modifikation“ des Dibenzoylmethans vom Schmp. 78° wird als das *cis*-Enolchelat, die labile vom Schmp. 71° als die offene *cis*-Enolform erwiesen; als neue Isomere werden eine *cis-trans*-Enol-Molekülverbindung vom Schmp. 66° und eine labile *trans*-Enolform beschrieben. Eine Diketoform existiert im festen Zustand nicht. Es gibt je drei isomere Enol-alkyläther des Dibenzoylmethans, nämlich einen *cis*- und zwei *trans*-Enoläther; die Isomerie der letztgenannten wird modellmäßig als Behinderungs-Isomerie erläutert.

Die Konstitutionsbeweise werden hauptsächlich durch die Umsetzungen der „Modifikationen“ des Dibenzoylmethans mit Diazomethan unter verschiedenen Bedingungen erhacht, wobei insbesondere der Einfluß von absol. Äther, Methanol, Wasser und Pyridin untersucht wird. Der Chemismus der Wirkungen dieser Zusätze und der Umlagerungen wird erörtert.

Die UV-Spektren bestätigen und ergänzen die gewonnenen Vorstellungen.

Das Dibenzoylmethan (I) spielt bei Erörterungen über die Begriffe „Isomerie“ und „Polymorphie“ eine große Rolle. Von ihm sind nämlich in der Literatur mehrere kristalline „Modifikationen“ beschrieben, die nach C. Weygand<sup>1)</sup> „polymorphe Formen“ der *cis*-Enolform II sind, d. h. derjenigen Enolform, bei der die OH- und die CO-Gruppe auf der gleichen Seite der enolischen C=C-Doppelbindung stehen (Nomenklatur nach W. Dieckmann<sup>2)</sup>). Da auch vom Enolmethyl- und -äthyläther des Dibenzoylmethans je mehrere kristalline „Modifikationen“ bekannt sind, hat C. Weygand versucht, zwischen allen diesen „Modifikationen“ und denen der Stammverbindung, des Chalkons (= Benzalacetophenon,  $C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_5$ ) und anderer Chalkon-Derivate Analogie-Beziehungen zu finden<sup>3)</sup>.

Manche der zu diesem Zweck herangezogenen Methoden erscheinen nach den heutigen Erkenntnissen nicht mehr ohne weiteres beweiskräftig. Im Hinblick auf die grundsätzliche Wichtigkeit der Abgrenzung der Begriffe „Isomerie“ und „Polymorphie“ schien es wünschenswert, die Existenz und die Natur der „Modifikationen“ des Dibenzoylmethans und seiner Enoläther erneut zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit sollte auch geklärt werden, welche Konstitution ein neuerdings von H. Keller und H. v. Halban<sup>4)</sup> untersuchtes

\* ) Teilweise Inhalt der Diplomarbeit von E. Csendes, Heidelberg 1951.

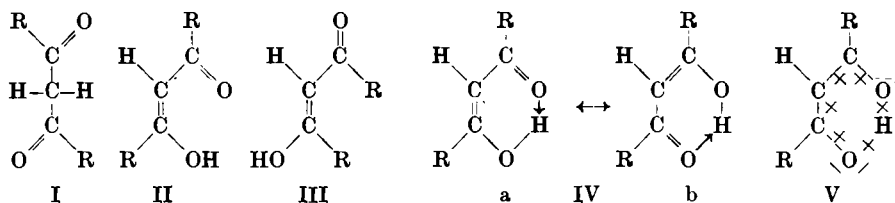
<sup>1)</sup> B. 60, 2432 [1927].

<sup>2)</sup> B. 50, 1375 [1917].

<sup>3)</sup> C. Weygand, A. 472, 143 [1929]; „Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle“ in dem von A. Eucken u. K. L. Wolf herausgegebenen „Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik“, Bd. 2, Abschn. IIIc, S. 124 usw. [1941].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 27, 1254 [1944].

Produkt besitzt, das jene Autoren als „die Diketon-Form“ I des Dibenzoylmethans ansahen, für das aber nach den heutigen Kenntnissen über Keto-Enol-Gleichgewichte diese Konstitution sehr unwahrscheinlich erschien.



Dibenzoylmethan:  $R = C_6H_5$ ; Acetylaceton:  $R = CH_3$

Bei unseren Untersuchungen des Dibenzoylmethans konnten wir uns z. Tl. auf Erfahrungen stützen, die bei der Behandlung von Acetylaceton  $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  mit Diazomethan unter verschiedenen Bedingungen gewonnen wurden<sup>5)</sup>. Dieses einfachste  $\beta$ -Diketon ist in absol.-ätherischer Lösung weitgehend enolisiert; die Lösung reagiert aber nur sehr langsam mit Diazomethan, wobei geringe Mengen des *cis*-Enolmethyläthers entstehen. Siedesteinchen oder kleine Mengen Methanol beschleunigen die Bildung des *cis*-Enoläthers. Methanolische Lösungen des  $\beta$ -Diketons dagegen reagieren lebhaft mit Diazomethan, wobei Gemische von *cis*- und *trans*-Enolmethyläther entstehen. Die in der absol.-ätherischen Lösung vorhandene Enolform muß also die *cis*-Enolform II sein, die zudem völlig oder weitgehend als „konjugiertes Proton-Chelat“ IVa  $\leftrightarrow$  b vorliegt (wobei man den „Zwischenzustand“ auch gemäß V formulieren kann<sup>6)</sup>). Methanol-Zugabe öffnet den Chelating und ermöglicht darüber hinaus die Umlagerung der *cis*-Enolform II in die *trans*-Form III; jede der jeweils vorhandenen stereomeren Enolformen reagiert mit Diazomethan unter Bildung „ihres“ Enol-methyläthers. Der *cis*-Äther lagert sich nach einiger Zeit, rascher in der Wärme, von selbst in den *trans*-Äther um. Der Grund für die Umlagerung der Enoläther ist offenbar der, daß die beiden CO-Dipole sich abstoßen; die stabilste Lage ist durch den größtmöglichen Abstand der Sauerstoffatome charakterisiert. Im freien Enol wird dieser „Pol-Abstoßungs-Effekt“ durch die Chelatisierung gemäß V kompensiert, so daß in Abwesenheit OH-haltiger Verbindungen die *cis*-Enolform bevorzugt ist.

Die vorliegende Untersuchung hat die Brauchbarkeit der am Acetylaceton gewonnenen Erfahrungen bestätigt; zugleich brachte sie weitere Erfahrungen über die Wirkung von „Katalysatoren“ auf die Reaktion zwischen  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen und Diazomethan.

### I.) Übersicht über die bisher beschriebenen „Modifikationen“ des Dibenzoylmethans und seiner Enoläther

Bei der üblichen Synthese nach L. Claisen<sup>7)</sup> aus Benzoesäureester und Acetophenon erhält man das Dibenzoylmethan als eine rötlich gefärbte, bei etwa 78° schmelzende Kristallmasse, die sich bei der Bromtitration nach K. H. Meyer<sup>8)</sup> als eine Enolform erweist. Aus dieser stabilsten Form gewannen Ch. Dufraisie und A. Gillet<sup>9)</sup> durch „aseptisches“ Umkristallisieren aus Methanol eine metastabile Enolform vom Schmp. 71°. Außer diesen beiden, leicht herstellbaren Formen glaubte C. Weygand noch zwei weitere, ebenfalls metastabile Enolformen vom Schmp. 73° bzw. 81° als besondere Individuen

<sup>5)</sup> B. Eistert, F. Arndt, L. Löwe u. E. Ayça, B. 84, 156 [1951].

<sup>6)</sup> s. a. H. Henecka, „Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen“ (Springer-Verlag 1950), S. 17. <sup>7)</sup> A. 291, 52 [1896]; Org. Syntheses 20, 32 [1940].

<sup>8)</sup> B. 47, 830 [1914]; A. 380, 212 [1911]. <sup>9)</sup> Ann. Chim. [10] 6, 295 [1925].

ansehen zu dürfen. Wir werden zeigen, daß diese „Modifikationen“ vermutlich mit den bei 71 bzw. 78° schmelzenden Formen identisch sind, und daß es sich bei der niedriger schmelzenden Form um die „offene“ *cis*-Enolform II, bei der höher schmelzenden um das Chelat IVa  $\leftrightarrow$  b (bzw. V) handelt, und daß außerdem noch eine instabile *trans*-Enolform III und ein „*cis-trans*-Mischgitter“ aus II und III existenzfähig sind.

Die Diketo-Form I des Dibenzoylmethans sollte nach J. Wislicenus<sup>10)</sup> in einem Produkt vorliegen, das er, neben wechselnden Mengen der Enolform vom Schmp. 78°, durch Umsetzen von Monobrom-benzalacetophenon mit Kaliumacetat in Äthanol oder von Benzalacetophenon-dibromid mit äthanolischer Kalilauge erhalten hatte. Dieses Produkt war in Alkalilauge unlöslich, zeigte keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid, gab keine Kupfer-Komplexverbindung, hatte aber ebenfalls den Schmp. 78°. Durch Behandeln mit Säure ließ es sich irreversibel in die Enolform vom Schmp. 78° umwandeln.

Dieses Verhalten war für Keto-Enol-Desmotrope ungewöhnlich. Tatsächlich wiesen bereits S. Ruhemann und E. R. Watson<sup>11)</sup> und vor allem Ch. Dufraisse und P. Géraud<sup>12)</sup> eindeutig nach, daß das nach den Angaben von Wislicenus erhältliche Produkt keineswegs die Diketo-Form I ist, sondern ein Enol-äthyläther des Dibenzoylmethans. Mit dieser Konstitution steht sein Verhalten, insbesondere die irreversible Umwandlung in die Enolform durch Säuren (Verseifung!), in bestem Einklang.

Keller und v. Halban<sup>4)</sup> erhielten bei der Nacharbeitung der J. Wislicenusschen Arbeit ein Produkt von den dort angegebenen chemischen Eigenschaften, aber vom Schmp. 66°. Sie ließen die Frage nach der Ursache der Schmelzpunkts-Differenz offen und sprachen das Produkt unbedenklich als „die Diketo-Form“ an, wobei sie offensichtlich die inzwischen erfolgte Richtigstellung<sup>11,12)</sup> der Wislicenusschen Ansichten völlig übersehen hatten. Wir werden unten zeigen, daß das Produkt, das Keller und v. Halban in Händen hatten, eine stereomere Form (und zwar die *cis*-Form) der von Wislicenus beschrieben, inzwischen als (*trans*-) Enol-äthyläther erwiesenen Verbindung gewesen sein muß.

Die wirkliche Diketo-Form I ist demnach noch nicht in kristalliner Form hergestellt worden. Auch wir haben sie nicht als solche erhalten. Sie ist aber zweifellos in den Lösungen, neben den Enolformen, in geringer Menge vorhanden.

Vom Enol-methyläther des Dibenzoylmethans sind in der Literatur drei „Modifikationen“ beschrieben. Wir konnten deren Existenz bestätigen und zeigen, daß es sich dabei um echte Struktur-Isomere handelt. Vom Enol-äthyläther sollen sogar fünf „Modifikationen“ vorkommen<sup>3)</sup>. Die Art dieser Isomerie wird im Abschnitt III erörtert.

Zur Vereinfachung sollen im folgenden die verschiedenen Formen des Dibenzoylmethans („Dib.“) und seiner Enol-methyl- und -äthyläther mit ihren empirischen Schmelzpunkten bezeichnet werden, also z. B. die bei etwa 78° schmelzende Enolform des Dibenzoylmethans als „78°-Dib.“ und der bei 65° schmelzende Enol-methyläther als „65°-Methyläther“

<sup>10)</sup> J. Wislicenus u. Mitarb., A. 308, 219 [1899]; vergl. dazu O. Widman, B. 49, 478, 1023 [1916]; H. Jörlander, B. 50, 416 [1917]; S. Bodforss, B. 51, 216 [1918].

<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London 85, 456 [1904]; s. a. F. J. Pond u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. 23, 794 [1901]; C. H. Sluiter; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 24, 368 [1905]; R. D. Abel, Journ. chem. Soc. London 101, 989 [1912]; C. Weygand u. H. Hennig, B. 59, 2249 [1926].

<sup>12)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 31, 1285 [1922].

## II.) Die bei 78° schmelzende Form des Dibenzoylmethans

Vollständig reine, farblose Präparate von 78°-Dib. werden, wie im Versuchsteil beschrieben, am besten dadurch erhalten, daß man das rohe, nach Claissen hergestellte Produkt durch „aseptisches Umkristallisieren“ aus Methanol zunächst in die bereits erwähnte, bei 71° schmelzende, in Nadeln kristallisierende Form umwandelt. Dabei bleibt der rote Farbstoff in der Mutterlauge gelöst<sup>13)</sup>. Die rasch abgesaugten Kristallnadeln des 71°-Dib. wandeln sich beim Stehenlassen in kurzer Zeit vollständig unter pseudomorpher Beibehaltung der Nadelgestalt in reines 78°-Dib. um, wobei sich die Nadeln trüben. Aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert das so gereinigte 78°-Dib. in bipyramidalen Rhomben vom gleichen Schmelzpunkt.

Daß das 78°-Dib. ein *cis*-Enol ist, geht daraus hervor, daß es mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine tief dunkelrote Farbreaktion gibt.

Das 78°-Dib. erweist sich darüber hinaus durch Eigentümlichkeiten im Ultrarot-<sup>14)</sup> und im Raman-Spektrum<sup>15)</sup> als ein „konjugiertes Proton-Chelat“  $IVa \leftrightarrow IVb$  (bzw. V).

Im Ultrarot-Spektrum einer Lösung von 78°-Dib. in Tetrachlorkohlenstoff fehlt die OH-Bande, die normalerweise bei etwa  $3333\text{ cm}^{-1}$  liegt, und auch die für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone charakteristische Bande bei etwa  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Dafür tritt bei  $1538\text{--}1639\text{ cm}^{-1}$  eine breite, sehr starke und bei etwa  $2700\text{ cm}^{-1}$  eine breite, schwache Bande auf, wie man sie in ähnlicher Form und Lage auch bei den über Protonbrücken dimerisierten Carbonsäuren findet<sup>14)</sup>. Im Raman-Spektrum von kristallinem 78°-Dib. fehlt die C=O-Frequenz (über ihr Auftreten in der Schmelze s. unten S. 761); dafür tritt im Gebiet von etwa  $1300\text{ cm}^{-1}$  eine neue, intensive Bande auf<sup>15)</sup>, die für Chelatringe charakteristisch ist<sup>16)</sup>.

Im festen 78°-Dib. und in seiner Lösung in Tetrachlorkohlenstoff sind also keine freien OH- und C=O-Gruppen vorhanden; sie treten miteinander innermolekular in Wechselwirkung, wobei auch die Bindungen zwischen allen übrigen Atomen des Chelatringes in Mitleidenschaft gezogen werden. Es entsteht ein Ringgebilde mit eigenartigen Konjugations-Verhältnissen, bei denen die Unterschiede zwischen Doppel- und Einfach-Bindungen in ähnlicher Weise verschwinden wie etwa im Benzol. Die Formeln IVa und IVb sind also nur „Grenzformeln“ für einen „quasi-aromatischen“ Zwischenzustand, den man etwa durch das Bild V symbolisieren kann.

Es ist vielleicht nützlich, die Verhältnisse in einem solchen Proton-Chelat durch ein Modell zu veranschaulichen (vergl. Abbild. 1 auf S. 754). Wir haben dazu nicht nur für die beiden Phenylringe, sondern auch für die 3-Kohlenstoff-Kette des Chelatrings „aromatische“ Kohlenstoff-Kalotten (nach Stuart) benutzt, weil es sich ja in beiden Fällen um „koordinativ-3-zählige“ C-Atome handelt. Für die beiden Sauerstoffatome wurden zwei gleiche Kalotten verwendet, deren Radius um etwa  $\frac{1}{5}$  größer angenommen wurde als in den üblichen Sauerstoffkalotten, denn der Sauerstoff befindet sich in solchen Chelatringen ja in einem Zustand, der zwischen dem in normalen C=O- bzw. C-OH-Bindungen und anionischen C-O<sup>-</sup>-Gruppen liegt. Das von den beiden O-Atomen „in Scheren-

<sup>13)</sup> C. Weygand, E. Bauer u. H. Hennig, B. 62, 563 [1929].

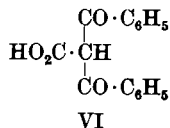
<sup>14)</sup> E. T. Wall u. W. F. Claussen, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 2815 [1939]; R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff u. R. R. Brattain, ebenda 71, 1068 [1949].

<sup>15)</sup> L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, B. 73, 1304 [1940].

<sup>16)</sup> K. W. F. Kohlrausch u. W. Pongratz, B. 67, 976, 1465 [1934].

bindung gehaltene“ Proton ist durch ein Scheibchen symbolisiert. In der Abbild. 3 (S. 754) ist ein entsprechendes Modell des chelatisierten *o*-Oxy-acetophenons wiedergegeben. Die Modelle erheben keinen Anspruch auf maßstäbliche Treue und sollen nur dazu dienen, die Verhältnisse mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln zu veranschaulichen; eine Stellungnahme zu den Diskussionen über die Stuart-Kalotten und ihre Verbesserung<sup>17)</sup> ist damit nicht beabsichtigt.

Über den genauen Schmelzpunkt des 78°-Dib. finden sich in der Literatur schwankende Angaben. A. Baeyer und W. H. Perkin<sup>18)</sup> gaben ihn für ein Präparat, das sie durch Decarboxylieren von Dibenzoylessigsäure (VI) erhalten hatten, mit 81° an, doch fand Wislicenus<sup>19)</sup> bei öfterem Nacharbeiten stets nur 78°. Kohlrausch<sup>16)</sup> gab für ein bei 0.1 Torr zweimal destilliertes Präparat den Schmelzpunkt 80° an. Wir fanden im Kofler-schen Mikro-Schmelzpunktsapparat auch bei den reinsten Präparaten stets 78° als Schmelzpunkt. Dies dürfte aber nicht der „theoretische“ Schmelzpunkt der Chelatform sein<sup>19)</sup>. Diese wandelt sich nämlich beim Schmelzen z. Tl. in eine andere, niedriger schmelzende Form um („71°-Dib.“, s. Abschnitt IV), und es ist wahrscheinlich, daß der „empirische“ Schmelzpunkt in jedem Falle durch die beginnende Umwandlung eine Erniedrigung gegenüber dem „theoretischen“ erfährt. Wir erklären also die Unterschiede in den Schmelzpunktangaben der verschiedenen Bearbeiter mit verschiedenen raschem Erhitzen. Da der „theoretische“ Schmelzpunkt im allgemeinen nicht beobachtet werden kann, behalten wir die Bezeichnung „78°-Dib.“, die dem „empirischen“ Schmelzpunkt im Kofler Apparat entspricht, bei.



C. Weygand<sup>20)</sup> fand, allerdings nur einmal, bei einem durch Verseifen eines Enol-äthyläthers vom Schmp. 81° (?) mit alkoholischem Chlorwasserstoff erhaltenen Präparat, das zunächst in Nadeln auskristallisierte, den Schmp. 81° und glaubte, damit die „verlorengegangene“ Modifikation von Baeyer u. Perkin<sup>18)</sup> wiedergefunden zu haben; wir erhielten bei analoger Verseifung der Enol-methyläther VII und VIII ebenfalls Kristallnadeln, die aber im Kofler-Apparat nie höher als bei 78° schmolzen und durch pseudomorphe Umwandlung aus dem (in Nadeln kristallisierenden) 71°-Dib. entstanden zu denken sind. Wir glauben nach dem Gesagten, daß kein „81°-Dib.“ als besondere Molekel-Form existiert.

Mit der *cis*-Chelat-Struktur des 78°-Dib. steht in Einklang, daß es beim Bestrahlen mit UV-Licht auch nach 9 Stdh. unverändert bleibt, und daß es aus hydrophoben Solvenzien (Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff), die ja bekanntlich Chelatformen begünstigen, auskristallisiert, auch wenn man irgend eine andere der unten zu besprechenden Formen (71°, 66°- oder *trans*-Dib.) in dem betreffenden Solvens gelöst hat.

Die Umsetzungen von 78°-Dib. mit Diazomethan unter verschiedenen Bedingungen bestätigen, daß es ein *cis*-Enol-Chelat ist:

#### A) Umsetzungen frisch bereiteter Lösungen in absolutem Äther

1.) Bei der Zugabe von absol.-ätherischer Diazomethan-Lösung zu 78°-Dib. war keine Stickstoff-Entwicklung erkennbar. Nach 36stdg. Stehenlassen im Dunkeln bei +5° fand man bei der Aufarbeitung wechselnde, in jedem Falle aber nur geringe Mengen des bei 65° schmelzenden Enol-methyläthers.

<sup>17)</sup> G. Briegleb, Fortschr. d. Chem. Forsch. 1, 642 [1950]; dort weitere Literatur; s. ferner B. M. Wepster, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 65, 318 [1946], 70, 19 [1951]; H. A. Stuart, ebenda 70, 17 [1951].

<sup>18)</sup> B. 16, 2135 [1883]; Journ. chem. Soc. London 47, 253 [1885]. Auch E. P. Kohler, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 384 [1922], gibt für das von ihm durch Oxydation von  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzoyl-crotonsäure erhaltene Dibenzoylmethan den Schmp. 81° an.

<sup>19)</sup> C. Weygand sagt, daß der Schmp. 78° „sehr schwer zu erreichen“ sei (B. 60, 2429 [1927], Fußn. 8)). <sup>20)</sup> B. 60, 2428 [1927].

Rascher erhielt man den gleichen 65°-Methyläther, wenn man Siedesteinchen (trockene Tonscherben) hinzufügte.

2.) Gab man zur absol.-äther. Lösung von 78°-Dib. zunächst etwas Methanol und dann sofort äther. Diazomethan-Lösung, so bildete sich rasch mit etwa 90% Ausbeute der 65°-Methyläther neben geringen Mengen eines isomeren, bei 81° schmelzenden Enol-methyläthers.

3.) Pyridin an Stelle von Methanol wirkte ähnlich, doch entstand dabei außer etwa 70% des 65°- und geringen Mengen des 81°-Methyläthers ein stickstoffhaltiges, rotbraunes Nebenprodukt vom Schmp. 108–110°, das wir nicht näher untersucht haben (s. Beschreibung der Versuche).

4.) Ein Zusatz von mit Wasser gesättigtem Äther an Stelle von Methanol vor der Diazomethan-Zugabe bewirkte noch lebhaftere N<sub>2</sub>-Entwicklung. Als Reaktionsprodukte entstanden hierbei aber nur Spuren 65°-Methyläther und als Hauptprodukte manchmal ein bei 78° schmelzender Enol-methyläther, manchmal der 81°-Methyläther, zuweilen auch beide nebeneinander in wechselndem Verhältnis.

#### B) Umsetzungen „ausgeruhter“ Lösungen

1.) Ließ man die Lösung von reinem 78°-Dib. in absol. Äther zunächst 24 Stdn. bei +5° im Dunkeln stehen und fügte dann erst äther. Diazomethan-Lösung hinzu, so war zwar ebenfalls keine N<sub>2</sub>-Entwicklung sichtbar; arbeitete man aber nach weiteren 36 Stdn. auf, so erhielt man in etwas größerer Ausbeute als bei Versuch A 1) ein Gemisch etwa gleicher Mengen von 65°- und 78°-Methyläther.

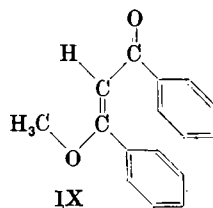
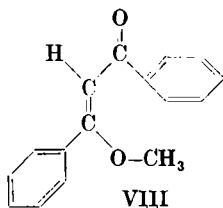
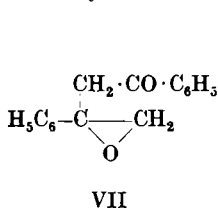
2.) Die äther. Lösung von 78°-Dib. wurde mit Methanol versetzt, 24 Stdn. bei +5° im Dunkeln stehen gelassen und dann erst mit äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Dabei entstand in fast quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Methyläthern, das überwiegend aus 81°- neben 78°-Methyläther und nur Spuren 65°-Methyläther bestand. Ein Epoxyd VII war dabei nicht nachweisbar<sup>21)</sup>; die letzten Fraktionen zeigten keinen zu niedrigen Methoxylwert.

3.) Bei Zusatz von Pyridin statt Methanol und 24stdg. Stehenlassen vor der Zugabe des Diazomethans entstand vorzugsweise der 78°- neben wenig 65°-Methyläther und außerdem wieder das rotbraune N-haltige Nebenprodukt vom Schmp. 108–110°.

4.) Bei 24stdg. Stehenlassen in mit Wasser gesättigtem Äther vor der Diazomethan-zugabe entstand in nahezu quantitativer Ausbeute der 81°- neben Spuren 78°-Methyläther.

Diese Befunde bestätigen und ergänzen die am Acetylaceton gewonnenen Erfahrungen<sup>5)</sup> und lassen sich zwanglos wie folgt deuten:

Das 78°-Dib. löst sich in absol. Äther zunächst in Form einzelner *cis*-Enol-Chelat-Molekeln V, die mit dem nucleophilen Reagens Diazomethan nicht oder nur langsam reagieren. Siedesteinchen katalysieren die N<sub>2</sub>-Abspaltung und damit die Methylierung. Der entstehende 65°-Methyläther ist demnach der *cis*-Enolmethyläther VIII. Weitere Beweise für die *cis*-Konfiguration des 65°-Methyläthers s. unten, S. 752 (Abschnitt III).



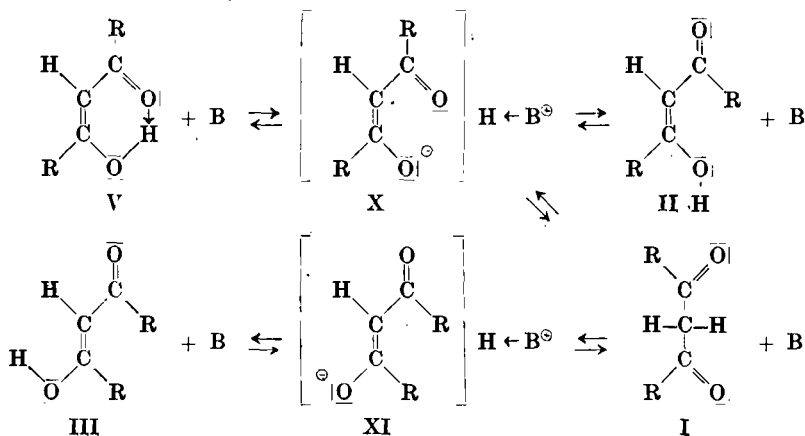
Auch Methanol und Pyridin katalysieren die Bildung des 65°-Methyläthers, indem sie den Chelatring öffnen und zugleich das Reaktionsknäuel aus Enol + Diazomethan aktivieren.

<sup>21)</sup> Vögl. F. Arndt, L. Löwe, T. Severge u. I. Türegün, B. 71, 1640 [1938].

Darüber hinaus bewirken Pyridin, Methanol und Wasser in der genannten Reihenfolge zunehmend die Bildung der Enol-methyläther vom Schmp. 78° bzw. 81°. Diese beiden Enoläther müssen *trans*-Äther (IX) sein; ihr gegenseitiges Verhältnis wird unten (S. 753) näher erörtert.

Die genannten Zusätze bewirken also nicht nur eine Entchelatisierung, sondern außerdem eine Umlagerung der (offenen) *cis*- in die *trans*-Enolform. Besonders bemerkenswert ist der Befund (s. Versuch B 1), daß sogar absol. Äther bei längerem „Ausruhen“ der Lösung diese Umlagerung bewirkt. Beim Eindampfen der ausgeruhten äther. Lösung hinterblieb ein Öl, das jedoch nicht die *trans*-Enolform III ergab, sondern schließlich zu Nadeln der „offenen“ *cis*-Enolform II („71°-Dib.“) erstarrte (s. unten, S. 758).

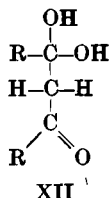
Was den Chemismus der Entchelatisierung und der Umlagerung in die *trans*-Enolform betrifft, so ist daran zu erinnern, daß alle benützten „Zusätze“ infolge ihrer einsamen Elektronenpaare eine mehr oder weniger ausgeprägte Protonaffinität besitzen, so daß sie mit dem Dibenzoylmethan um das Proton konkurrieren. Es sind also, wenn wir den zugesetzten Katalysator als „B“ bezeichnen, folgende Gleichgewichte möglich:



(Beim Chelat V und bei den Anionen X und XI ist jeweils nur eine Grenzformel der Mesomerie angegeben).

Man kann sich den Vorgang also wie folgt erklären: Aus dem *cis*-Enol-Chelat V entsteht durch Proton-Entzug das *cis*-Enolat-Anion X, das sich mit einem Proton entweder wieder zum Chelat V oder zum offenen *cis*-Enol II oder zur Diketonform I verbinden kann. Letztere ist frei drehbar, so daß sich die C=O-Dipole gegenseitig abstoßen. Bei erneutem Proton-Entzug aus I entsteht daher das *trans*-Enolat-Anion XI, das bei der Addition eines Protons das freie *trans*-Enol III liefert. Es ist verständlich, daß diese Gleichgewichte sich bei Verwendung des stärker basischen Pyridins rascher einstellen als z. B. in Äther. Über die Mengenverhältnisse von Chelat, offener *cis*- und *trans*-Form im Gleichgewicht ist aus den Ergebnissen der Diazomethan-Reaktion natürlich keine Aussage möglich, da die saureren Formen jeweils rascher methyliert und nachgeliefert werden.

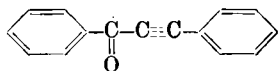
Die OH-gruppenhaltigen Zusätze (Methanol und besonders Wasser) wirken darüber hinaus vermutlich noch nach einem anderen Chemismus<sup>6)</sup>: sie können sich mit dem *cis*-Enol reversibel unter Bildung von Halbacetalen bzw. Hydraten der Diketoform, z. B. XII, vereinigen, die bei der Wiederabspaltung von Methanol bzw. Wasser entweder die offene *cis*-Form II oder die *trans*-Enolform III bilden. Diese chemischen Reaktionen zwischen dem *cis*-Enol-Chelat V und den OH-gruppenhaltigen Verbindungen hängen von



der Protonbeweglichkeit der letzteren ab. Da Wasser eine um rund 2 Größenordnungen höhere Protonbeweglichkeit besitzt als Methanol, ist Wasser der wirksamste „Katalysator“ für die Bildung des *trans*-Enoläthers IX aus dem *cis*-Chelat V (siehe dazu auch Abschnitt VII, S. 772). Außerdem kann fertiger *cis*-Äther durch OH-Gruppen-haltige Solvenzien in *trans*-Äther umgelagert werden (s. unten Abschnitt III).

### III.) Die Formen der Enoläther

Dufraisse und Gillet<sup>9)</sup> erhielten bei der Anlagerung von Methanol an Benzoyl-phenylacetylen (XIII) in Gegenwart von Natriummethylat nach der Methode von Ch. Moureu und M. Brachin<sup>22)</sup> zwei isomere „ $\beta$ -Methoxychalkone“ vom Schmp. 65° und 81°. Sie konnten



XIII

wahrscheinlich machen, daß die beiden Verbindungen zueinander im Verhältnis einer „labilen *cis-trans*-Isomerie“ stehen, aber noch keine Zuordnung treffen. Die frisch bereiteten Schmelzen

und Lösungen der beiden Formen sind verschieden. Die Schmelzen zeigen verschiedene Refraktion, der Misch-Schmelzpunkt ist stark erniedrigt und durch bloßes Animpfen ist keine gegenseitige Umlagerung zu erzielen, vielmehr sind Kristalle der beiden Formen nebeneinander existenzfähig.

Die Autoren fanden außerdem bereits eine dritte, bei 78° schmelzende Form, die sie als „polymorphe“ Form des 81°-Methyläthers ansahen; sie entsteht zuweilen an Stelle des letzteren und läßt sich durch Animpfen der Schmelze in jene umwandeln. Wir konnten alle diese Befunde an unseren drei Methyläthern bestätigen.

Der 65°-Methyläther wurde auch bei der Umsetzung von Monobrombenzalacetophenon mit Natriummethylat in Methanol erhalten<sup>23)</sup>. Wir gewannen ihn, als wir die Angaben von Wislicenus<sup>10)</sup> zur Herstellung seiner vermeintlichen „Diketoform“ in der Weise nacharbeiteten, daß wir an Stelle von äthylalkoholischer Kalilauge methanolische verwendeten.

Daß der 65°-Methyläther ein *cis*-Äther VIII ist, folgt vor allem daraus, daß er im festen Zustand instabil ist und sich beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, je nach Reinheitsgrad binnen weniger Tage oder erst nach mehreren Wochen, vollständig in die stabileren (*trans*-)Äther umlagert. Auch die Bildung des 65°-Äthers aus 78°-Dib. und absol.-äther. Diazomethan-Lösung in der Kälte, wobei Umlagerungen als ausgeschlossen gelten müssen, beweist seine *cis*-Konfiguration. C. Weygand<sup>23)</sup> erhielt zwar, als er 78°-Dib. längere Zeit unter Rückfluß mit aus Nitrosomethylurethan hergestellter äther. Diazomethan-Lösung kochte, an Stelle des 65°- den 81°-Methyläther, also einen *trans*-Äther IX. Das ist aber nach dem obigen nicht verwunderlich: aus Nitrosomethylurethan in üblicher Weise hergestellte Diazomethan-Lösungen enthalten stets geringe Mengen Methanol, Wasser und Amine, die ja die Bildung von *trans*-Enoläthern begünstigen, wobei noch die lange Behandlung bei relativ hohen Temperaturen die Umlagerung etwa gebildeten 65°-Äthers in *trans*-Äther fördert.

Die anderen Bildungsweisen der drei Enol-methyläther sind für ihre sterische Zuordnung nicht beweisend. Wohl aber muß der zuweilen an Stelle des 81°-Äthers entstehende 78°-Methyläther die gleiche sterische Konfiguration wie der 81°-Äther haben, d. h. also, nachdem der 65°-Äther nur der *cis*-Äther VIII sein kann, ebenfalls ein *trans*-Äther IX sein.

<sup>22)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 139 [1905].

<sup>23)</sup> C. Weygand u. Mitarb., B. **62**, 570 [1929].



Es gibt demnach hier eine *cis*- und zwei *trans*-Formen, und es ist bemerkenswert, daß die Theorie der Äthylen-Derivate von Le Bel, im Gegensatz zu der von van't Hoff, in gewissen Fällen das Auftreten von drei (statt zwei) stereomeren Formen voraussah: In einer kurzen Notiz zur Arbeit von Dufraisse und Gillet<sup>9)</sup> sagt J.-A. Le Bel<sup>24)</sup>, daß dann, wenn an der Äthylen-Doppelbindung voluminöse Substituenten stünden, das „anziehende“ Gleichgewicht zwei Isomere ergäbe, das „abstoßende“ ein drittes; dieser Fall sei bei den  $\beta$ -Methoxy-chalkonen gegeben.

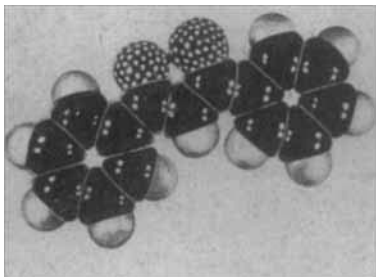
Wir haben die Isomerie-Verhältnisse der drei Enol-methyläther mit Hilfe von Stuart-Modellen zu veranschaulichen versucht (vergl. Abbild. 4, 5 und 6). Dazu verwendeten wir wieder für die drei Kohlenstoffatome zwischen den beiden Phenylringen Kalotten des „koordinativ-3-zähligen“ („aromatischen“) Kohlenstoffs, dagegen für den Kohlenstoff der  $\text{CH}_3$ -Gruppe eine „tetraedrische“ Kalotte und für die Sauerstoffatome die üblichen  $-\text{O}-$  bzw.  $=\text{O}$ -Kalotten.

Die Abbild. 4 zeigt, daß man auf diese Weise ohne Schwierigkeiten ein Modell des *cis*-Methyläthers VIII aufbauen kann, in welchem alle Atome mit Ausnahme der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der gleichen Ebene liegen; das Modell ist in der Lage photographiert, bei der die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe und das Carbonyl-Sauerstoffatom nebeneinander liegen, d. h. in der zur Solvat-Bildung geeigneten Anordnung (s. hierzu Abschnitt VII, S. 769) und nicht in derjenigen, die der Formel VIII entspräche; letztere geht aus der Abbild. 4 einfach daraus hervor, daß sich die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}$  um die  $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindung zwischen ihr und der Äthylengruppe dreht. Beide Phenylringe sind frei drehbar.

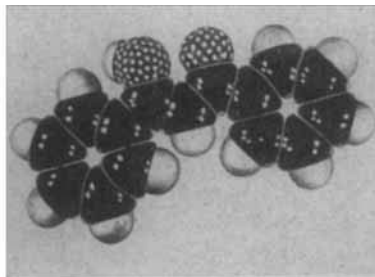
Wenn man jedoch die  $\text{OCH}_3$ - und die  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe in die *trans*-Stellung zueinander bringt, so lassen sich zwar die Atome des Molekelteils  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}-\text{O}$  in einer gemeinsamen Ebene unterbringen, nicht aber der zweite Phenylring. Das Carbonyl-Sauerstoffatom verhindert, daß er in der gleichen Ebene Platz findet wie die übrigen Atome (außer der  $\text{CH}_3$ -Gruppe). Wohl ist noch eine Drehung dieses Phenylrings um seine „*para*-Achse“ möglich, aber sie findet ihre Grenzen dort, wo die Wirkungssphären der *ortho*-Wasserstoffatome an die des Carbonyl-Sauerstoffs „anstoßen“. In den Abbild. 5 und 6 sind die beiden Extremlagen wiedergegeben, in denen der (rechte) Phenylring maximal der ebenen Lage angenähert ist. In diesen beiden Extremlagen ist die Konjugation zwischen den  $\pi$ -Elektronen des (rechten) Phenylringes und denen der übrigen Molekel zwar weniger vollkommen als sie bei ebener Lage wäre, aber sie bedeuten doch Minima des Energieinhalts. Um den Phenylring aus der einen in die andere Extremlage zu bringen, muß man ihn zunächst noch mehr aus der „maximalen Annäherung an die ebene Lage“ herausdrehen, d. h. man muß einen, wenn auch nur verhältnismäßig niedrigen Energieberg überwinden, denn die üblichen Torsionsschwingungen der Phenylringe sind wegen der sterischen Behinderung nicht möglich.

Wir führen die Isomerie der beiden *trans*-Äther vom Schmp. 78 bzw. 81° also darauf zurück, daß die Molekel infolge der sterischen Behinderung der

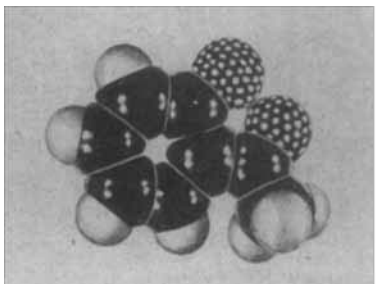
<sup>24)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 183, 889 [1926].



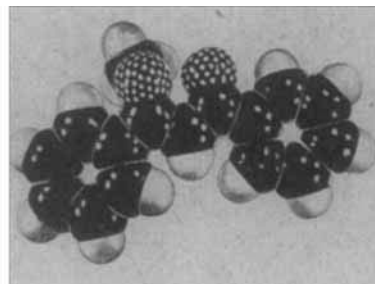
Abbild. 1. Chelat-Form des Dibenzoylmethan-Enols (Schmp. 78°, Formel V)



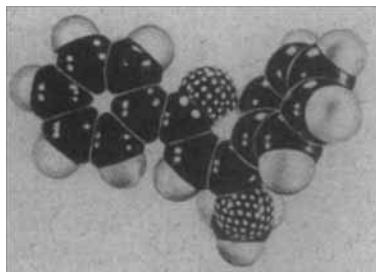
Abbild. 2. Offene *cis*-Enolform des Dibenzoylmethans, Formel II (zur Solvat-Bildung geeignete Anordnung, vergl. S. 760)



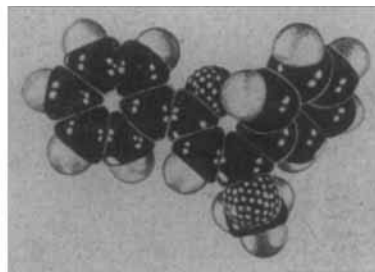
Abbild. 3. *o*-Oxy-acetophenon (Chelat)



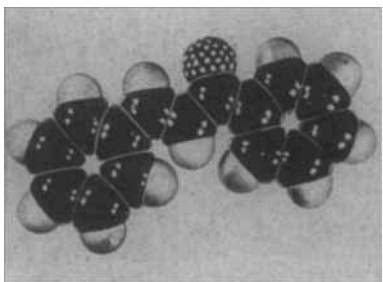
Abbild. 4. *cis*-Methyläther (VIII) (65% Methoxychalcon), zur Solvatbildung geeignete Anordnung



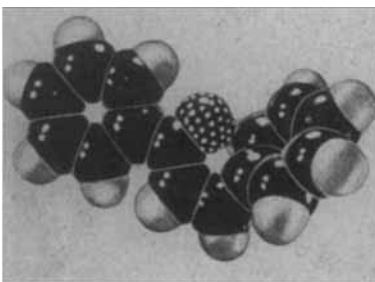
Abbild. 5. Die eine, der ebenen Lage maximal angenäherte Form des *trans*-Methyläthers IX



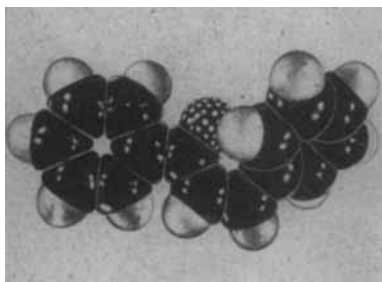
Abbild. 6. Die zweite, der ebenen Lage maximal angenäherte Form des *trans*-Methyläthers IX



Abbild. 7. *trans*-Chalkon



Abbild. 8. Die eine, der ebenen Lage maximal angenäherte Form des *cis*-Chalkons



Abbild. 9. Die zweite, der ebenen Lage maximal genäherte Form des *cis*-Chalkons

Allgemeine Legende zu den Abbildd. 1–9:

Schwarz: Kohlenstoff.

Weiß: Einbindiger Wasserstoff.

Schwarz-Weiß: Sauerstoff.

Graues Scheibchen: Chelat-artig gebundenes Proton

freien Drehbarkeit die in den Abbildd. 5 und 6 angedeuteten Extremlagen annehmen kann. Eine Zuordnung der Formen zu den Abbildungen ist noch nicht möglich. Die Extremlagen werden stabilisiert, wenn die Molekeln sich zu Kristallgittern zusammenlagern; in der Schmelze und in Lösung sind sie nur vorübergehend beständig, da die Wärmestöße zur Überwindung des Energiebergs führen; es stellen sich rasch Gleichgewichte ein, und man kann, besonders durch Animpfen, daraus bald die eine, bald die andere Form erhalten, die aber beide der *trans*-Reihe angehören.

In entsprechender Weise lassen sich auch für andere phenyl-substituierte Äthylen-Derivate Isomerien modellmäßig veranschaulichen, die zur Erklärung von „Polymorphismen“ dienen können. Die Abbildd. 7, 8 und 9 zeigen Modelle des unsubstituierten Chalkons (Benzal-acetophenons), die den drei Formen des  $\beta$ -Methoxy-chalkons (= Dibenzoylmethan-Enolmethyläthers) entsprechen. Da man nach den Nomenklatur-Prinzipien der Stereochemie diejenige Form, bei der zwei gleiche Substituenten auf der gleichen Seite der C=C-Doppelbindung stehen, als *cis*-Form bezeichnet, muß hier die *trans*-Form (Abbild. 7) das Analogon des *cis*-Methyläthers (Abbild. 4) sein, und es ergeben sich für das *cis*-Chalkon zwei Extremlagen (Abbildungen 8 und 9), die den beiden Abbildungen 5 und 6 der *trans*-Methyläther entsprechen. Tatsächlich kann das unsubstituierte Chalkon nach C. Weygand<sup>25)</sup> in nicht weniger als sechs „Modifikationen“ auftreten, für die er die Schmelzpunkte 59°, 57°, 48°, 49°, 28° und 18° angibt. R. E. Lutz und R. H. Jordan<sup>26)</sup> haben das „gewöhnliche“ Chalkon vom empirischen Schmp. 58°, das sie für die *trans*-Form (Abbild. 7) halten, durch Belichten in eine tief-orangefarbene Form vom Schmp. 45–46° umgewandelt, die danach eine *cis*-Form (Abbild. 8 oder 9), oder ein Gemisch beider sein sollte. Eine eindeutige Zuordnung ist hier mit chemischen Mitteln noch nicht möglich; insbesondere ist die Natur der „überzähligen“ Modifikationen noch zu klären (vergl. dazu auch Abschnitt VIII, S. 773).

Bei der Zimtsäure, die sich vom Chalkon durch Ersatz der Benzoyl- durch eine Carboxy-Gruppe ableitet, kennt man ebenfalls außer der „gewöhnlichen“ *trans*-Form vom Schmp. 135° drei „polymorphe Modifikationen“ der *cis*-Form mit den Schmelzpunkten 68°, 58° und 42°, die sog. *allo*-Zimtsäuren<sup>26)</sup>. Auch für diese läßt sich an Modellen zeigen, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll, daß eine Reihe von Extremlagen möglich sind, die diese Isomerien verständlich macht. Hier konnte K. Pukall<sup>26)</sup> zeigen, daß die einzelnen Formen sogar in Lösung vorübergehend existenzfähig sind und verschieden rasch mit Brom reagieren. Auch die Isomerie<sup>27)</sup> der beiden Formen des Benzophenons vom Schmp. 48° und 26° läßt sich in entsprechender Weise modellmäßig veranschaulichen.

<sup>25)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **72**, 4090 [1950].

<sup>26)</sup> H. Stobbe u. Mitarb., B. **43**, 506 [1910], **44**, 2746 [1911], **58**, 2660 [1925]; J. Meyer, B. **44**, 2966 [1911]; J. Meyer u. K. Pukall, Ztschr. physik. Chem. [A] **145**, 360 [1929].

<sup>27)</sup> Vergl. a. K. Schaum, A. **542**, 77 [1939].

Wir sind nach dem gesagten der Ansicht, daß man in allen solchen Fällen, in denen man infolge sterischer Behinderung der freien Drehbarkeit mehrere Extremlagen der Molekeln modellmäßig veranschaulichen kann, den Ausdruck „Polymorphie“ durch „Behinderungs-Isomerie“ ersetzen kann. Wir schlagen dafür die Bezeichnung „Hemitrop-Isomerie“ (im Gegensatz zur „Atrop-Isomerie“) vor.

Die drei Enoläther wandeln sich bei längerer Bestrahlung mit ultravioletem Licht oder bei längerem Erwärmen in niedrig schmelzende bzw. ölige Gemische um, aus denen sich beim Animpfen wechselnde Mengen der Einzelformen nebeneinander gewinnen lassen.

Die oben getroffene sterische Zuordnung der drei Methyläther-Formen erklärt auch ihr Verhalten gegen Eisen(III)-chlorid-Lösung und gegen Chlorwasserstoff.

Enoläther können bekanntlich als solche keine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid geben; erst die daraus durch Verseifung entstehenden freien Enole sind, wenn sie der *cis*-Reihe im Sinne von W. Dieckmann<sup>2)</sup> angehören, zur Bildung farbiger Eisen(III)-Chelate befähigt<sup>28)</sup>.

Fügt man zu methanolischen Lösungen der drei Methyläther bei 15° wenige Tropfen einer 5-proz. methanolischen Lösung von Eisen(III)chlorid-hydrat, so tritt beim 65°-Äther bereits nach etwa 1 Stde., beim 81°-Äther erst nach etwa 24 Stdn. und beim 78°-Äther noch etwas später eine eben erkennbare Farbreaktion ein, die sich bei weiterem Stehen allmählich vertieft. Die in der Eisen(III)-chlorid-Lösung vorhandenen H-Ionen wirken also verseifend auf die Äther (Enoläther von  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen sind ja im allgemeinen noch leichter durch Säuren verseifbar als Carbonsäureester, deren „Vinyl-Homologe“ sie sind<sup>29)</sup>); das aus dem 65°-Äther unmittelbar entstehende freie *cis*-Dib.-Enol bildet sofort mit Fe(III)-Ionen den farbigen Komplex.

Die *trans*-Äther scheinen sich, mindestens teilweise, zunächst in den *cis*-Äther umzulagern, bevor sie verseift werden. Das folgt aus dem Verhalten der drei Äther gegen methanolische Chlorwasserstoff-Lösung bei -30° oder ätherische bei -78°:

Dabei entsteht erwartungsgemäß aus dem 65°-Methyläther zunächst das 71°-Dib. und daraus das 78°-Dib. Aber auch aus dem 78°- und dem 81°-Methyläther wurde niemals ein freies *trans*-Dibenzoylmethan-Enol oder die unten zu beschreibende *cis-trans*-Molekülverbindung vom Schmp. 66° erhalten, sondern stets das 71°- bzw. 78°-Dib. Daraus kann man schließen, daß die Umlagerung der *trans*- in die *cis*-Enoläther rascher erfolgt als die Verseifung. Auch Dufraisse und Gillet<sup>9)</sup> fanden, daß Spuren von Chlorwasserstoff den 81°- rasch in den 65°-Methyläther umwandeln.

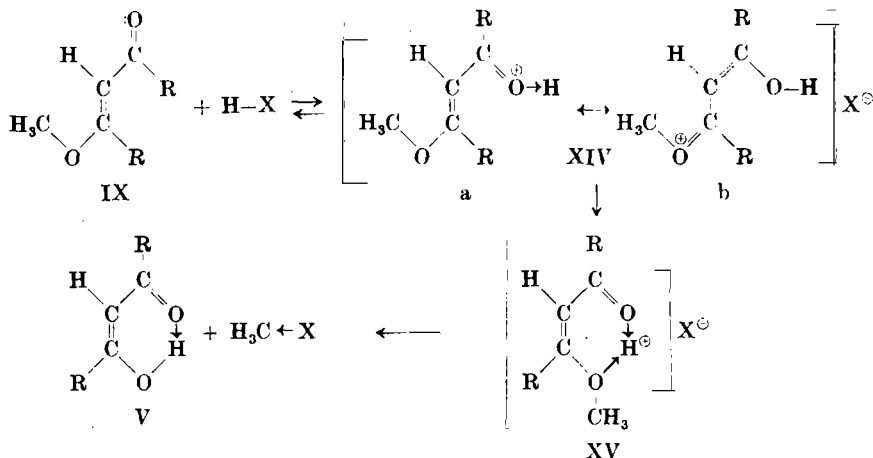
Über den Chemismus der Umlagerung und der Verseifung kann man sich nachstehendes Bild machen.

Durch Anlagerung des Protons des Katalysators H—X an das Carbonyl-Sauerstoffatom des *trans*-Äthers IX entsteht ein Kation, das infolge der Mesomerie XIV a  $\longleftrightarrow$  b keine völlig starre C=C-Doppelbindung mehr enthält; es kann deshalb in die *cis*-Form XV umklappen, die durch die angedeutete Chelatisierung des Protons begünstigt erscheint. Im

<sup>28)</sup> W. Dieckmann s. Fußn. <sup>2)</sup>; F. Arndt u. C. Martius, A. 499, 232/33 [1932]; A. Hantzsch, A. 392, 292 [1912]; H. Henecka, B. 81, 189 [1948].

<sup>29)</sup> Vergl. L. Claisen, A. 291, 35, Fußn. [1896]; B. 59, 152 [1926].

Chelat-Kation XV ist die Methylgruppe, wie in anderen Methyl-Oxoniumsalzen, leicht als  $\text{H}_3\text{C}^\oplus$ -Kation abionisierbar; sie vereinigt sich also mit dem Anion  $\text{X}^\ominus$  unter Bildung von  $\text{H}_3\text{C} + \text{X}$  (z. B. Methylchlorid), und es hinterbleibt das 78°-Dib. V.



Bei den β-Äthoxy-chalkonen, d. h. den Enol-äthyläthern des Dibenzoylmethans, sind die Verhältnisse auf den ersten Blick unübersichtlicher als bei den Enol-methyläthern. Nach C. Weygand<sup>3)</sup> existieren hier nicht weniger als fünf kristallographisch verschiedene „Modifikationen“, deren Schmelzpunkte er zu rund 81°, 78°, 75°, 63° und 43° angibt.

Ein Präparat vom Schmp. 81° scheint er allerdings nur einmal erhalten zu haben<sup>20)</sup>; bei späteren Versuchen entstand stets ein bei 77,5–79° schmelzendes Produkt. Solange die höherschmelzende Modifikation nicht erneut aufgefunden und als chemisch verschieden vom 78°-Äthyläther erwiesen ist, können wir von ihr absehen.

Das 78°-Äthoxychalon ist die stabilste Form. Es liegt deshalb nahe, sie als eine *trans*-Form des Enoläthyläthers anzusprechen. Sie entsteht im allgemeinen unmittelbar, wenn man nach J. Wislicenus<sup>10)</sup> Benzalacetophenon-dibromid mit äthanolischer Kalilauge umsetzt, beim Kristallisieren des öligen Rohprodukts. Wislicenus hielt sie, wie erwähnt, für die Diketo-Form I. Wir haben die Angaben von Wislicenus genau nachgearbeitet und erhielten bei der Vakuum-Destillation des öligen Rohprodukts eine Hauptfraktion vom Sdp.<sub>18</sub> 222–225°, aus der beim Umlösen aus absol. Äther ein Präparat vom Schmp. 77,5° auskristallisierte, das wir durch richtige C-, H- und Äthoxyl-Werte endgültig als ein β-Äthoxy-chalon bestätigten. Das gleiche Produkt erhielten Dufraisse und Gillet<sup>9)</sup> bei der Anlagerung von Äthanol an Benzoyl-phenylacetylen XIII in Gegenwart von Natriumäthylat.

Eine bei 74–75° schmelzende Form des β-Äthoxy-chalkons gewannen Dufraisse und Gillet<sup>9)</sup> durch „aseptisches Umkristallisieren“ des Produkts vom Schmp. 78°. Die beiden Formen vom Schmp. 78° und 75° sind, wie die beiden *trans*-Formen des β-Methoxy-chalkons, in der Mutterlauge nebeneinander beständig. Wir halten deshalb auch diese beiden Formen des β-Äthoxy-chalkons für die analogen *trans*-Formen. C. H. Sluiter<sup>30)</sup> fand bei der Nacharbeitung der Angaben von Wislicenus, daß das ölige Destillat, das er bei der Vakuum-Destillation des Rohprodukts erhalten hatte, zu Kristallen vom Schmp. 61° erstarrte, die sich erst nach längerer Zeit, dann aber vollständig, zum 78°-Äthyläther isomerisierten. Auch C. Weygand<sup>31)</sup> erhielt auf die gleiche Weise einmal Kristalle vom Schmp. 63°, bei späteren Versuchen aber stets 78°-Äthyläther. Er fand, daß das (gelbe) Produkt vom Schmp. 63° in Benzin leichter löslich ist als das vom Schmp. 78°, daß es aus der Schmelze des letzteren beim Abkühlen auf etwa 20° erhalten werden kann, sich aber bei Temperaturen über 55° und beim Animpfen wieder in 78°-Äthoxychalon verwandelt.

<sup>30)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 24, 368 [1905].

<sup>31)</sup> B. 59, 2249 [1926].

Diese Befunde lassen nur die Deutung zu, daß das 63°-Äthoxychalkon die *cis*-Form ist. Eine Stütze für diese sterische Zuordnung ergibt sich daraus, daß C. Weygand<sup>32)</sup> bei der Äthylierung von 78°-Dib. mit Diazoäthan, das nach D. W. Adamson und J. Kenner<sup>33)</sup> hergestellt war, das gleiche 63°-Äthoxychalkon erhielt, während er beim Kochen von 78°-Dib. mit ätherischer Diazoäthan-Lösung aus Nitrosoäthylurethan aus den oben beim Methyläther erörterten Gründen das 78°-Äthoxychalkon gewann. Bei den zum 63°-Äthoxychalkon führenden Versuchen hat C. Weygand vermutlich ähnliche Bedingungen eingehalten wie wir bei der Umsetzung von 78°-Dib. mit Diazomethan, so daß er den *cis*-Enoläther bekommen mußte.

Keller und v. Halban<sup>4)</sup> erhielten beim Nacharbeiten der Vorschrift von Wislicenus zur Herstellung der vermeintlichen Diketoform ein Produkt, für das sie den Schmp. 66° („scharf“) angaben. Wenig gut stimmende Analysendaten bestärkten sie in der Meinung, die Diketoform I in Händen zu haben. Sie übersahen, daß auch C. H. Sluiter<sup>30)</sup> und C. Weygand<sup>31)</sup> nach der gleichen Vorschrift niedriger schmelzende Isomere des Wislicenusschen Präparats gewonnen hatten, und daß alle diese Präparate sich inzwischen als  $\beta$ -Äthoxy-chalkone erwiesen hatten. Keller und v. Halban haben u. a. die UV-Spektren ihres Präparates in Hexan und in Äthanol gemessen. In Hexan fanden sie zwei Maxima bei 286 und 245 m $\mu$ , also an fast genau den gleichen Stellen, an denen auch Heptan-Lösungen des *cis*- $\beta$ -Methoxy-chalkons, deren UV-Spektren wir im Abschnitt VII mitteilen, Maxima zeigen. Auch die Intensitäten der Maxima und Minima sind fast gleich, ebenso das Ausmaß der Verschiebung beim Übergang zu Alkoholen als Solvens. Damit ist erwiesen, daß Keller und v. Halban tatsächlich die *cis*-Form eines Dibenzoylmethan-enoläthers, also das 63°-Äthoxychalkon, in Händen hatten. Alle theoretischen Folgerungen, die sie aus ihren Versuchen über die Keto-Enol-Tautomerie des Dibenzoylmethans zogen, sind somit hinfällig<sup>34)</sup>. Zugleich ist nun die sterische Zuordnung des 63°-Äthoxychalkons zur *cis*-Reihe eindeutig erwiesen, so daß damit auch die *trans*-Konfiguration des 78°- und 75°-Äthoxychalkons eine weitere Stütze erfährt.

Beim Animpfen einer unterkühlten Schmelze von 78°-Äthoxychalkon mit dem homologen *p*-Methyl- $\beta$ -äthoxy-chalkon erhielt C. Weygand<sup>36)</sup> Kristalle vom Schmp. 43°, deren Wachstums-Charakter dem des 78°-Äthers ähnelte, die aber im polarisierten Licht kräftiger leuchteten und beim Animpfen mit 63°- oder mit 78°-Äthoxychalkon rasch in diese umgewandelt wurden. Vielleicht handelte es sich dabei um eine „Molekülverbindung“ oder ein Eutektikum aus *cis*- und *trans*-Äthoxychalkon.

#### IV.) Die bei 71–72° schmelzende Enolform („71°-Dib.“)

Beim „aseptischen“ Umkristallisieren von 78°-Dib. aus Methanol erhält man, wie bereits mehrfach erwähnt, eine in Nadeln kristallisierende „Modifikation“, deren Schmelzpunkt ihre Entdecker Dufraise und Gillet<sup>9)</sup> zu 71° angaben. Sie wandelt sich oft schon unter der Mutterlauge wieder in das stabile 78°-Dib. um. Andererseits erhielt C. Weygand<sup>38)</sup> beim freiwilligen Erstarrenlassen einer unterkühlten Schmelze von 78°-Dib. eine „Modifikation“, für die er den Schmp. 72–73° angab. Er sah sie ursprünglich als identisch mit dem „71°-Dib.“ von Dufraise und Gillet an, meinte aber später, daß sie „anscheinend verschieden“ davon sei. Dagegen hielt er die „feinen Nadeln“, die sowohl aus Lösungen von 78°-Dib. wie auch aus solchen von Benzoylphenylacetylen (XIII) in konz. Schwefelsäure auskristallisieren, wenn diese

<sup>32)</sup> C. Weygand u. W. Lanzendorf, Journ. prakt. Chem. [2], 151, 227 [1938].

<sup>33)</sup> Journ. chem. Soc. London 1935, 286, 1937, 1551.

<sup>34)</sup> Auch die polarographischen Messungen von R. Pasternak, Helv. chim. Acta 31, 753 [1948], wurden laut freundlicher Privatmitteil. von Hrn. Kollegen Pasternak mit dem Präparat von Keller u. v. Halban ausgeführt und bedürfen deshalb der Nachprüfung. <sup>35)</sup> A. 472, 177 [1929]. <sup>36)</sup> B. 62, 572 [1929].

Lösungen sich durch Wasseraufnahme an der Luft freiwillig verdünnen, ohne weiteren Beweis für identisch mit dem 71°-Dib.<sup>36)</sup>. Es gelang ihm anscheinend nicht, die „feinen Nadeln“ zu isolieren und zu identifizieren, da sie sich dabei in 78°-Dib. umwandelten. Eine Stütze für seine Annahme, daß das aus der Schmelze auskristallisierende „73°-Dib.“ nicht mit dem aus Lösungen gewonnenen 71°-Dib. identisch sei, schien darin zu bestehen, daß sich das „73°-Dib.“ als wesentlich „haltbarer“ erwies als das 71°-Dib.; d.h. es war gegen Animpfen mit 78°-Dib. weniger empfindlich.

Bei häufiger Wiederholung der Versuche von Dufraisse bzw. C. Weygand gewannen wir jedoch den Eindruck, daß sowohl aus Methanol-Lösungen wie auch aus Schmelzen von 78°-Dib. stets das gleiche Produkt vom Schmp. 71–72° auskristallisiert, das wir als „71°-Dib.“ bezeichnen. Läßt man die heiß gesättigten Lösungen oder die Schmelzen sehr langsam „aseptisch“ kristallisieren, so erhält man lange, dicke, durchsichtige prismatische Nadeln, die stets bei 71–72° schmelzen, im Exsiccator getrocknet werden können und sich dann sogar neben Präparaten von 78°-Dib. wochenlang unverändert aufbewahren lassen. Zuweilen erfolgt dabei eine spontane Umwandlung in eine neue Form vom Schmp. 66°, auf die wir unten (Abschnitt V) zurückkommen.

Das 71°-Dib. erwies sich gegen Staub und gegen Impfkkeime von 78°-Dib. als um so empfindlicher, je kleiner die Kristalle waren. Wir schreiben deshalb die von C. Weygand beobachteten geringen Schmelzpunkts- und Stabilitäts-Unterschiede der verschieden guten Ausbildung und Größe der Kristalle der gleichen Substanz 71°-Dib. zu.

Ob die aus den Schwefelsäure-Lösungen auskristallisierenden „feinen“ Nadeln mit 71°-Dib. identisch sind, sei dahingestellt. Es könnte sich dabei auch um eine *trans*-Enolform (s. Abschnitt VI) oder um ein „Enol-Sulfat“ handeln. Wir haben diese Frage vorerst nicht weiter verfolgt.

Wir halten das 71°-Dib., wie es aus den methanolischen Lösungen oder den Schmelzen von 78°-Dib. auskristallisiert, für die offene *cis*-Enolform II. Dafür sprechen folgende Tatsachen:

Das 71°-Dib. gibt mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung sofort intensive Farbreaktion; und zwar tritt diese auch bei –78° erheblich rascher ein als beim chelatisierten 78°-Dib., das zwar auch die *cis*-Konfiguration hat, bei dem aber erst der „Proton-Chelatring“ geöffnet werden muß, damit sich der farbige Eisen(III)-Chelatring bilden kann.

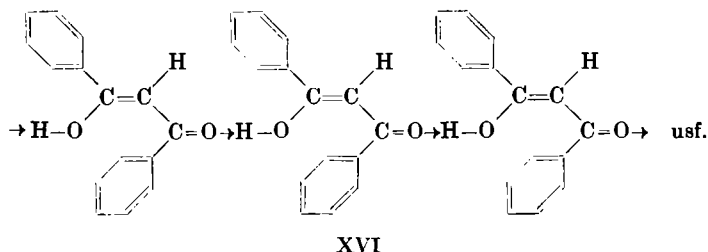
Löst man 71°-Dib. in kaltem absol. Äther und fügt absol.-ätherische Diazomethan-Lösung hinzu, so erfolgt sofort, auch ohne Siedesteinchen, lebhaft Stickstoff-Entwicklung, und man erhält in fast quantitativer Ausbeute reinen 65°-Methyläther, also *cis*-Methoxychalkon (VIII).

Gibt man zur ätherischen Lösung von 71°-Dib. zunächst Methanol und dann sofort Diazomethan-Lösung, so erhält man ein Gemisch aus (etwa  $\frac{2}{3}$ ) 65°- und ( $\frac{1}{3}$ ) 81°- oder 78°-Methoxychalkon. Das 71°-Dib. lagert sich also in Gegenwart von Methanol rascher in *trans*-Enol um als das chelatisierte 78°-Dib. (vergl. oben Abschnitt II, unter A 2). Über die Mengen an *trans*-Form in der Lösung ist damit nichts gesagt.

Bei der vorsichtigen Verseifung von 65°-Methoxychalkon mit methanolischer Chlorwasserstoff-Lösung erhielten wir zuweilen ebenfalls das „offene“ 71°-Dib., während C. Weygand<sup>39)</sup> für die von ihm in der gleichen Weise gewonnenen Nadeln den Schmp. 73° angibt. Die zunächst durchsichtigen Nadeln werden meistens rasch trüb, wobei der Schmelzpunkt unter pseudomorpher Beibehaltung der Nadelform auf 78° steigt: das „offene“ *cis*-Enol schließt den Chelating und geht in 78°-Dib. über.

Ein Stuart-Modell einer Einzel-Molekel des 71°-Dib. ist in Abbild. 2 (S. 754) wiedergegeben. Dabei sind wieder, wie bei den Methoxychalkonen, „normale“ Sauerstoff-Kalotten verwendet; das im 78°-Dib. (Abbild. 1) als chelatisiertes Proton durch ein Scheibchen symbolisierte Wasserstoff-Atom ist wieder in eine „normale“ Wasserstoff-Kalotte verwandelt. Das Modell gibt die zur Solvatbildung geeignete Anordnung der (frei drehbaren) Benzoylgruppe wieder (vergl. S. 769).

Im Kristallgitter des 71°-Dib. reihen sich die Molekeln vermutlich unter Vermittlung zwischenmolekularer Protonbrücken kettenartig aneinander, gemäß dem Formel-Schema XVI, wobei die Benzoylgruppen gegenüber dem Modell (Abbild. 2) „herumgedreht“ sind:



Die zwischenmolekularen Protonbrücken sind an sich schwächer als die innermolekularen Protonbrücken konjugierter Chelate<sup>37)</sup>. Deshalb wandelt sich das feste 71°-Dib. bei gewöhnlicher Temperatur unter der Wirkung von Impfkernen oder von UV-Licht rasch in das Chelat 78°-Dib. um (s. Beschreibung der Versuche).

Wenn aus der methanolischen Lösung, wie gezeigt, nicht die Chelatform 78°-Dib., sondern das metastabile 71°-Dib. (XVI) auskristallisiert, so muß das darauf beruhen, daß das Methanol durch Solvat-Bildung das Entstehen von Kristallkeimen von 78°-Dib. verhindert. Wir kommen darauf im Abschnitt VII zurück. Ähnlich erklärt sich die Bildung von 71°-Dib. beim „aseptischen“ Erstarren der Schmelze von 78°-Dib. durch „Eigensolvatation“<sup>38)</sup>, wobei die OH-Gruppen der offenen *cis*-Enol-Molekeln die gleiche Rolle spielen wie die OH-Gruppen des Methanols.

In der Schmelze stellt sich offenbar rasch ein Gleichgewicht zwischen Chelat- und offener *cis*-Enol-Form ein. Man muß sich dazu vor Augen halten, daß die Chelat-Molekeln zwar (infolge der Mesomerie IVa ↔ b) energieärmer sind als die „offenen“ Molekeln II, daß diese aber den Wärmestößen besser nachgeben können, weil sie mehr frei drehbare Bindungen besitzen als das ebene, starre Chelat. Für die gegenseitige Umwandlung der beiden Formen spielt also auch ein Spannungs- oder Mobilitäts-Faktor eine Rolle. Mit steigender Temperatur werden deshalb die Kristall-Gitter beider Formen „metastabil“ gegenüber der Schmelze, und man kann so verstehen, daß die Kristallgitter nicht bei einer eindeutig bestimmbarer Temperatur zusammenbrechen, sondern daß der „empirische“ Schmelzpunkt von der Art und Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt. So erklären wir die Differenzen in den Schmp.-Angaben sowohl beim 71°- wie auch beim 78°-Dib.

<sup>37)</sup> L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond“ (Cornell Univ. Press 1945), S. 304 usw.

<sup>38)</sup> Über diesen von F. Arndt geprägten Begriff siehe Fußn. <sup>5)</sup>



Man versteht nun auch andere, bisher unerklärte physikalische Eigenschaften des „Dibenzoylmethans“: Während im Raman-Spektrum des kristallisierten 78°-Dib. die C=O-Frequenz völlig fehlt, weil die Doppel- und Einfachbindungen infolge der Chelatisierung „ausgeglichen“ sind, tritt in der Schmelze<sup>15)</sup> eine Linie bei 1692 cm<sup>-1</sup> auf, wie man sie in ähnlicher Lage bei allen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen findet; sie entspricht der in der Schmelze vorhandenen „offenen“ Form II. Nach P. Drude<sup>39)</sup> zeigt die Schmelze von Dibenzoylmethan im elektrischen Wechselfeld das Verhalten OH-gruppenhaltiger Verbindungen, die kristalline Substanz vom Schmp. 78° dagegen nicht.

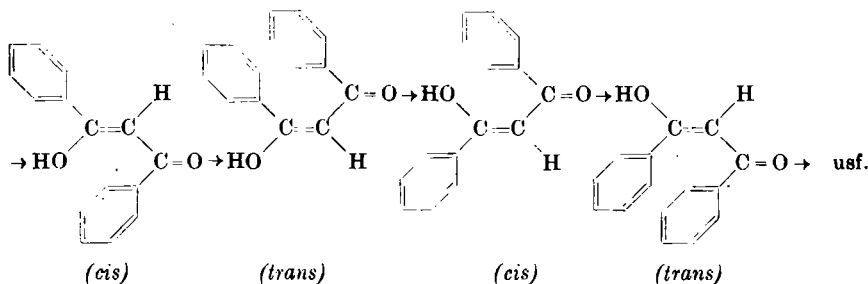
#### V.) Die neue Form vom Schmp. 66° („66°-Dib.“)

Beim Stehenlassen eines reinen Präparats von 71°-Dib. in einem steril gemachten Exsiccator wandelte sich dieses, wie bereits erwähnt, bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nach sechs Tagen spontan in eine neue Form vom Schmp. 66° um, die sich bisher mehr als 7 Monate unverändert hielt. Sie gab mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung auch bei -78° ähnlich rasch eine intensive Farbreaktion wie 78°-Dib.

Bei der Umsetzung ihrer absol.-ätherischen Lösung mit Diazomethan unter Zusatz von Siedesteinchen entstanden etwa gleiche Mengen von 65°- und 81°-Methoxychalkon. Wir halten das 66°-Dib. deshalb für ein Mischgitter aus gleichen Teilen offener *cis*-Enolform und *trans*-Enolform, d. h. für eine Molekülverbindung.

Solche Molekülverbindungen von *cis-trans*-Isomeren sind in der Reihe der carbocyclischen 1.2-Glykole bekannt<sup>40)</sup>. Löst man z. B. gleiche Mengen *cis*-Tetralinglykol (Schmp. 104°) und *trans*-Tetralinglykol (Schmp. 99°) in Benzol, so kristallisiert ein Produkt vom Schmp. 73° aus, das unverändert umkristallisierbar ist, in Lösung aber in seine Komponenten zerfällt und z. B. beim Veräthern gleiche Mengen *cis*- und *trans*-Äther liefert.

Man kann annehmen, daß das Kristallgitter des 66°-Dib. etwa nach folgendem Schema (XVII) aufgebaut ist, wobei der Zusammenhalt wieder durch zwischenmolekulare Protonbrücken stabilisiert ist:



XVII

Beim Bestrahlen mit UV-Licht bleibt das 66°-Dib. unverändert; etwa beigemengtes 71°-Dib. wird dabei vollständig in 66°-Dib. umgewandelt.

Aus „ausgeruhten“ ätherischen Lösungen von 78°-Dib., die nach den Ergebnissen der Diazomethan-Reaktion (s. oben Abschnitt II unter B 1) nebeneinander *cis*- und *trans*-Enolform enthalten, ließ sich bisher auch bei vorsichtigem Einengen kein 66°-Dib. gewinnen; offenbar erfolgt dabei „Rück-Isomerisierung“<sup>41)</sup> zum stabilen Chelat V.

<sup>39)</sup> B. 30, 958 [1897].

<sup>40)</sup> H. Leroux, Ann. Chim. Phys. [8] 21, 536 [1910].

<sup>41)</sup> Vergl. K. H. Meyer, B. 45, 2843 [1912].

## VI.) Die aus der alkalischen Lösung mit Säure erhaltliche Form

Läßt man eine Lösung von 78°-Dib. in 0.5-proz. wäßriger Kalilauge bei -19° in 50-proz. Schwefelsäure einlaufen, so entsteht ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Er gibt nach dem Absaugen und Auswaschen mit Eiswasser zunächst keine Farbreaktion mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung, entfärbt aber in Chloroform-Lösung sofort Brom. Das spricht dafür, daß es sich um eine *trans*-Enolform III handelt. Das Produkt ließ sich vorerst nicht in trockenem, reinem Zustande isolieren. Beim Versuch, es aus absol. Äther umzukristallisieren, wurden Gemische mit wechselnden, zwischen 54° und 78° liegenden Schmelzpunkten erhalten. Nach kurzer Zeit wandeln sich die ursprünglichen Kristalle ebenfalls um, wobei die Farbreaktion mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung auftritt.

In analoger Weise hatte W. Wislicenus<sup>42)</sup> durch Einlautenlassen alkalischer Lösungen von Formyl-phenylessigester in kalte Schwefelsäure die *trans*-Enolform dieses  $\beta$ -Aldehydo-esters erhalten, während er umgekehrt beim Ansäuern der alkalischen Lösung die *cis*-Form gewann.

Wir nehmen an, daß die freien mesomeren Anionen von offenkettigen  $\beta$ -Diketonen in wäßriger Lösung in derjenigen Konfiguration vorliegen, in der die C—O-Dipole möglichst entgegengesetzt gerichtet sind. Auf diese Verhältnisse kommen wir im nächsten Abschnitt bei der Besprechung der Spektren (S. 772) noch zurück. Diese Annahme macht es plausibel, daß bei reichlichem Angebot von Protonen, d.h. beim Eintragen der alkalischen Lösung der Anionen in überschüssige Säure, zunächst die ihrer Konfiguration entsprechende *trans*-Enolform entsteht. Wenn man dagegen umgekehrt in eine Enolat-Lösung allmählich Säure einrührt, dann haben die Molekeln Zeit, sich in die *cis*-Form umzuwandeln, falls deren Existenz nicht sterisch behindert ist. Aus Metall-Chelaten, z.B. den Kupfer-Komplexverbindungen der  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, entsteht bei der Einwirkung von Säure jedoch stets eine *cis*-Enolform, weil diese ja im Chelat sterisch vorgebildet ist. Auf diese Fragen hoffen wir in einer späteren Abhandlung zurückkommen zu können.

## VII.) Ultraviolett-Spektren

Zur Ergänzung und Stützung der aus den chemischen Befunden gewonnenen Erkenntnisse haben wir die UV-Spektren einiger der von uns untersuchten Verbindungen aufgenommen. Die Kurven sind in den Abbild. 10, 11 und 12 (S. 764, 765, 768) wiedergegeben.

In der neueren Literatur finden sich bereits Angaben über die Spektren von Dibenzoylmethan in Hexan<sup>43)</sup> und in Äthanol<sup>43,44)</sup>, die besonders bezüglich der Lage der Maxima und Minima recht gut mit unseren Messungen von 78°-Dib. in *n*-Heptan bzw. Methanol übereinstimmen. Das gleiche gilt für Messungen von Dibenzoylmethan-Enol-, Methyl- und Äthyläther in Äthanol<sup>43)</sup>, die unseren Daten von 65°-Methyläther in Methanol entsprechen.

In der Tafel 1 sind unsere Daten mit denen anderer, jeweils zitierter Autoren zusammengestellt, wobei von diesen nur solche Werte aufgenommen wurden, die in anderen Solvens-Typen gewonnen wurden. Die Tafel 1 enthält ferner die Daten für einige Vergleichs-Stoffe.

<sup>42)</sup> W. Wislicenus u. Mitarb., A. 418, 238 [1916].

<sup>43)</sup> R. A. Morton, A. Hassan u. T. C. Calloway, Journ. chem. Soc. London 1934, 891.

<sup>44)</sup> P. Karrer u. Mitarb., Helv. chim. Acta 33, 1718 [1950].

Tafel I. Absorptions-Maxima und -Minima in  $\mu$ ., „Schultern“ sind in Klammern gesetzt

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\min}$	$\epsilon_{\min}$
78°-Dibenzoylmethan	<i>n</i> -Heptan	(354) 338 (295) 250 225	20000 22300 6000 7200 6500	275	2200
		345 250 230	23500 9000 7500		
		350 (290) 240	2200 2200 13000		
		Wasser + 2% Äthanol <sup>43)</sup>	357 254		
	Äthanol + Natriumäthylat <sup>43)</sup>	351 238	23000 13700	285	1700
65°-Methyläther ( <i>cis</i> )	<i>n</i> -Heptan	284 249	10300 10250	264	7800
	Methanol, sofort	290 254	11800 10800	270	9200
	Methanol, nach 24 Stdn. bei 37°	295 250	11800 10800	270	9200
81°-Methyläther ( <i>trans</i> )	<i>n</i> -Heptan	306 242	16500 10700	268	6400
	Methanol, sofort	308 250	19000 9800	268	9000
	Methanol, nach 24 Stdn. bei 37°	298 250	11500 10500	270	8000
2.6-Diphenyl-pyron	<i>n</i> -Heptan	(305) 275 (262) 255	8800 24200 20000 20200	260	19800
<i>o</i> -Oxy-acetophenon	Cyclohexan <sup>45)</sup>	329 256	4300 10200	?	?
	wäBr. Natronlauge <sup>45)</sup>	359 257	5200 5800	?	?
<i>o</i> -Methoxy-acetophenon	Cyclohexan <sup>45)</sup>	300 243	3800 8000	?	?
Acetylaceton	Isooctan <sup>46)</sup>	270	10000	220	100
Acetophenon	Hexan <sup>47)</sup>	(320) (270) 235	54 1000 12600	—	—

Lösungen von 78°-Dib. in *n*-Heptan (s. Abbild. 10) zeigen eine sehr intensive langwellige Bande mit  $\lambda_{\max} = 338 \mu$  ( $\epsilon = 22300$ ), auf deren Flanken

<sup>45)</sup> D. J. Cram u. F. W. Cranz, Journ. Amer. chem. Soc. **72**, 595 [1950].

<sup>46)</sup> R. S. Rasmussen u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **71**, 1071 [1949]; P. Grossmann, Ztschr. physikal. Chem. **109**, 305 [1924]. <sup>47)</sup> G. Scheibe, B. **59**, 2617 [1926].

weitere Maxima („Schultern“) bei 295 und 354  $m\mu$  angedeutet sind; im kurzwelligen Gebiet treten bei 250 und 225  $m\mu$  weitere, schwächere Maxima auf.

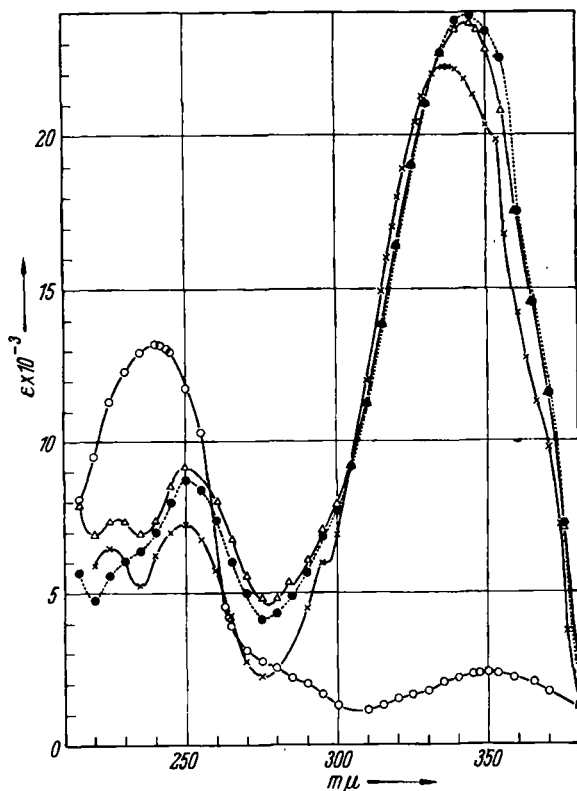
Eine langwellige intensive Bande ist für „konjugierte Chelate“ typisch; so zeigen Lösungen von Acetylaceton in Isooctan, in welchen dieses  $\beta$ -Diketon fast völlig enolisiert ist und als *cis*-Enol-Chelat auftritt, eine Bande bei 270  $m\mu$  ( $\epsilon = 10000$ )<sup>46)</sup> (s. Tafel 1). Daß die „Chelatbande“ beim 78°-Dib. um etwa 70  $m\mu$  längerwellig und mehr als doppelt so hoch ist als beim Acetylaceton, erklärt sich ohne weiteres aus dem Einfluß der beiden Phenylringe auf den mit ihm in Konjugation stehenden Chelatring; ist doch auch z.B. die Absorption

des Acetophenons infolge der Konjugation der C=O-Gruppe mit dem Phenylring um etwa 50  $m\mu$  längerwellig und wesentlich intensiver als die des Acetons<sup>47)</sup>.

Die beiden „Schultern“ auf den Flanken der Chelatbande des 78°-Dib. sprechen dafür, daß die Molekel eben und relativ starr ist, wie das für ein Chelat V zu erwarten ist; der ebene Bau von Molekeln macht sich im allgemeinen in einer „Feinstruktur“ der Absorptionsbanden geltend<sup>48)</sup>.

Die kürzerwellige Bandengruppe schreiben wir dem „durch die konjugierten C=O-Gruppen beeinflussten Benzol-Chromophor“ zu<sup>47)</sup>.

In methanolischer (und äthanolischer) Lösung verschwindet die Feinstruktur der langwelligen Bande (siehe



Abbild. 10. Lichtabsorption von 78°-Dib. in *n*-Heptan ( $c = 4.33 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) x-x-x, in absol. Methanol ( $c = 4.864 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) sofort  $\Delta$ - $\Delta$ - $\Delta$ , nach 24 Stdn.  $\cdots\cdots$ , in  $1.97 \cdot 10^{-3}$  mol KOH ( $c = 4.466 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) o-o-o

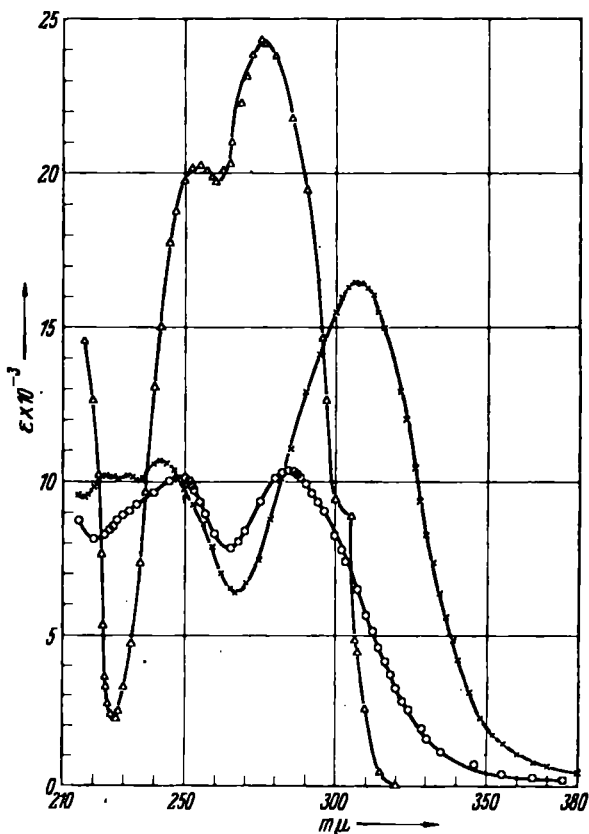
Abbild. 10 und Tafel 1); zugleich wird ihr Maximum um etwa 7  $m\mu$  nach längeren Wellen verschoben und etwas intensiver. Nach 24stdg. „Ausruhen“

<sup>46)</sup> E. Merkel u. Ch. Wiegand, Naturwiss. 34, 122 [1947]; Ztschr. Naturforsch. 3b, 93 [1948]; A. 557, 242 [1947]; vergl. G. N. Lewis u. M. Calvin, Chem. Rev. 25, 273 [1939]. Ausführliche Diskussion mit weiterer Literatur s. G. Kortüm u. G. Dreesen, B. 84, 595 usw. [1951].

der methanolischen Lösung zeigt sich im langwelligen Bereich keine nennenswerte Änderung.

Lösungen von Dibenzoylmethan in Wasser (mit 2% Äthanol-Zusatz zur Erreichung der Homogenität) ergeben ein noch längerwelliges Maximum (bei 357 m $\mu$ , siehe Tafel 1), das aber nur halb so hoch ist wie in Methanol ( $\epsilon = 11\,750$ ). Hier ist offenbar ein größerer Teil der Molekeln in anders absorbierende Formen umgewandelt als dort.

Bevor wir diskutieren, welche Schlüsse sich aus diesen Daten und aus der in Abbild. 10 ebenfalls eingezeichneten Absorptionskurve der wäßrig-alkalischen Lösung ziehen lassen, wollen wir zunächst die Absorptionskurven der stereomeren Methyläther besprechen. Da sich zeigte, daß die beiden *trans*-Äther vom Schmp. 81° bzw. 78° praktisch identische Spektren liefern, können wir uns auf die Gegenüberstellung des 65°-*cis*-Äthers und des 81°-*trans*-Äthers beschränken. Die Abbild. 11 zeigt, daß die beiden stereomeren Methyläther sehr verschieden voneinander und vom 78°-Dib. absorbieren:



Abbild. 11. Lichtabsorption von 65°-Methyläther in *n*-Heptan ( $c = 4.58 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) o-o-o, von 81°-Methyläther in *n*-Heptan ( $c = 4.655 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) x-x-x, von 2.6-Diphenyl-pyron in *n*-Heptan ( $c = 3.99 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) A-A-A

Der 65°-Methyläther ergibt in *n*-Heptan-Lösung zwei ungefähr gleich hohe Maxima bei 284 und 249 m $\mu$  ( $\epsilon \approx 10\,300$ ) ohne erkennbare Feinstruktur.

Der 81°-Methyläther zeigt im gleichen Solvens eine ebenfalls ungegliederte Bande, deren  $\lambda_{\max}$ - und  $\epsilon$ -Werte etwa in der Mitte zwischen denen des 78°-Dib. und des 65°-Methyläthers liegen, während im kurzwelligen Bereich eine Banden-Gruppe auftritt, deren Schwerpunkt bei kürzeren Wellen liegt als das kurzwellige Maximum des 65°-Methyläthers.

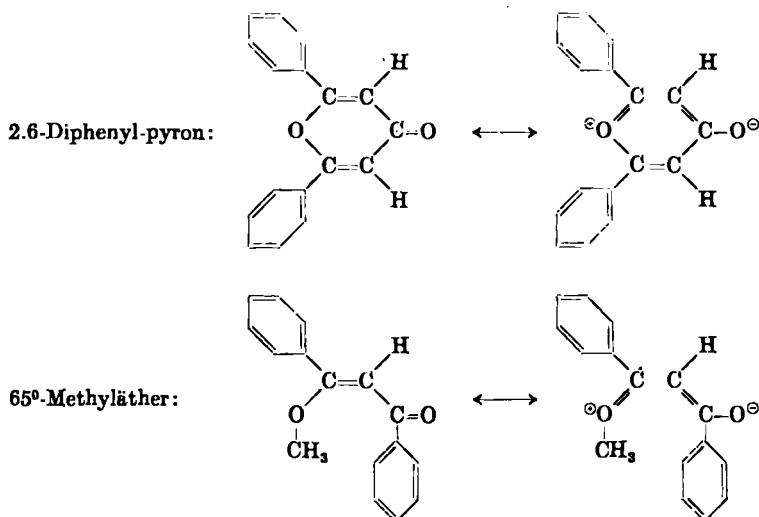
Wie bereits erwähnt, stimmt die Absorptionskurve des von Keller und v. Halban<sup>4)</sup> irrtümlich für die „Diketo-Form“ I des Dibenzoylmethans gehaltenen Produkts vom

Schmp. 66° in Hexanlösung praktisch mit der des 65°-Methyläthers in *n*-Heptan überein, wodurch für das erstere die Konstitution als *cis*-Enol-(äthyl)-äther erwiesen ist. Die wirkliche Diketoform I, die man bisher nicht als solche kennt, würde zweimal den gleichen Chromophor  $C_6H_5-C=O$  enthalten; da die beiden Benzoyl-Gruppen durch die tetraedrische  $CH_2$ -Gruppe voneinander „isoliert“ wären, d.h. nicht in echter Konjugation miteinander stehen könnten, wäre für die Diketo-Form I eine Absorptionskurve zu erwarten, deren Maxima ungefähr bei den gleichen Wellenlängen (aber etwa doppelt so hoch) lägen wie die des Acetophenons, das den Benzoyl-Chromophor nur einmal besitzt (vergl. Tafel 1).

Die Tatsache, daß der *cis*-Methyläther bei kürzeren Wellen absorbiert als das *cis*-Chelat, ist in allen vergleichbaren Fällen die Regel. In Tafel 1 sind zum Vergleich lediglich die Daten für das *o*-Oxy-acetophenon und seinen Methyläther (*o*-Methoxy-acetophenon) angeführt<sup>45)</sup>. Das *o*-Oxy-acetophenon ist ein Proton-Chelat<sup>49)</sup> (siehe das Modell, Abbild. 3, S. 754), und sein Methyläther ist infolge der *o*-Stellung der Gruppen am Benzolring zwangsläufig „*cis*-fixiert“.

Die *cis*-Methyläther enthalten also ein Chromophor-System, das von dem der zugehörigen *cis*-Enol-Chelate verschieden ist. Es erfordert eine höhere Anregungs-Energie (= kleinere  $\lambda$ -Werte) und die Anregungs-Wahrscheinlichkeit ist verringert (= kleinere  $\epsilon$ -Werte); der *cis*-Methyläther ist ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton, das Chelat aber ein cyclisch-konjugiertes System.

Es interessierte uns, die Absorption des 65°-Methyläthers mit der einer Verbindung zu vergleichen, die ein möglichst ähnliches Chromophor-System enthält. Wir wählten dazu das 2.6-Diphenyl-pyron<sup>50)</sup>. Eine Gegenüberstellung der Mesomerie-Formeln der beiden Verbindungen zeigt die große Ähnlichkeit der für die Lichtabsorption verantwortlichen Elektronen-Systeme:



Man erkennt in beiden eine „vinylen-homologe Carbonsäure Estergruppe“  $RO-(C=C)-C=O$  mit *cis*-fixierter Lage der  $RO$ - und der  $C=O$ -Gruppe; in beiden Verbindungen ist das die

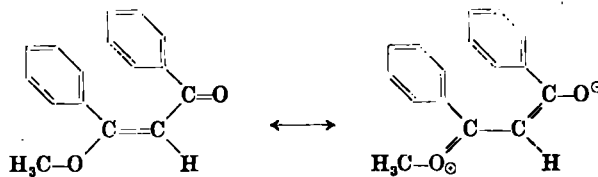
<sup>45)</sup> G. E. Hilbert, O. R. Wulf, S. B. Hendriks u. U. Liddel, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 548 [1936]; s. a. J. M. Hunsberger, ebenda 72, 5626 [1950].

<sup>50)</sup> D. Vorländer, B. 45, 3356 [1912].

RO-Gruppe tragende Kohlenstoffatom der Vinylgruppe durch eine Phenylgruppe substituiert, während die C=O-Gruppe in Konjugation mit einem  $\pi$ -Elektronensystem steht.

Tatsächlich besitzt die Absorptionskurve des 2.6-Diphenyl-pyrons in *n*-Heptan, die wir gemessen und ebenfalls in die Abbild. 11 eingezeichnet haben, bei ziemlich genau den gleichen Wellenlängen Maxima wie der 65°-Methyläther; das langwellige Maximum des Pyron-Derivats liegt um etwa 9 m $\mu$  kürzer-, das kurzellige um etwa 6 m $\mu$  längerwellig (s. Tafel 1). Daß die Banden des Pyron-Derivats ungefähr doppelt so hoch sind wie die des 65°-Methyläthers, erklärt sich leicht daraus, daß jenes ja das Chromophor-System sozusagen zweimal enthält. Die langwellige Bande des 2.6-Diphenyl-pyrons läßt Feinstruktur erkennen („Schultern“ bei 305 und 262 m $\mu$ ), ein Hinweis auf ebenen Bau der Molekel<sup>46)</sup>. Bei unseren Aufnahmen des 65°-Methyläthers ist keine Feinstruktur der langwelligen Bande erkennbar. Wahrscheinlich ist der „vinylenhomologe Carbonsäureester-Chromophor“ des 65°-Methyläthers, im Gegensatz zu dem des „aromatischen“ Pyron-Derivats, nicht völlig eben gebaut. Das mit Hilfe der üblichen Stuart-Kalotten gebaute Modell (s. Abbild. 4, S. 754) läßt zwar keine Verdrillung durch sterische Hinderung erkennen, doch ist es möglich, daß man solche mit verfeinerten Modellen<sup>17)</sup> veranschaulichen könnte. Torsionsschwingungen der Phenylringe sind hier jedenfalls möglich.

Für den 81°-Methyläther stand uns keine geeignete Vergleichs-Substanz zur Verfügung. Man hat es hier mit dem folgenden Chromophor-System zu tun:



Um zu verstehen, daß dieser „*trans*-Chromophor“ bei längeren Wellen absorbiert als der stereomere *cis*-Chromophor, muß man sich an folgende Beziehungen zwischen Konstitution und Lichtabsorption erinnern:

Die Lage des längstwelligen Maximums im Spektrum ist nach dem Planck-Einsteinischen Gesetz

$$E_1 - E_0 = h \cdot \nu$$

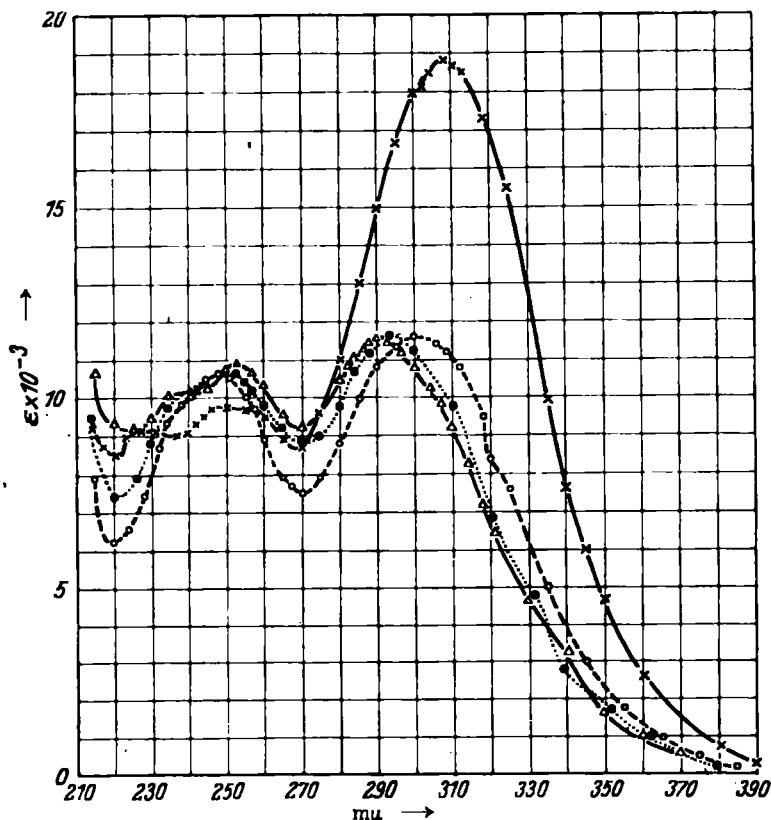
bedingt durch die Differenz zwischen dem Energie-Inhalt  $E_1$  des 1. Anregungszustandes und dem des Grundzustandes  $E_0$  des absorbierenden Elektronensystems. Bei den hier in Rede stehenden Verbindungen ist das absorbierende Elektronensystem die  $\pi$ -Elektronenwolke der miteinander konjugierten Doppel- und aromatischen Bindungen und einsamen Elektronenpaare der unmittelbar an den „konjugierten“ Kohlenstoffatomen stehenden Sauerstoffatome.

Der Energiegehalt des Grundzustandes eines konjugierten Systems ist nun bekanntlich stets kleiner, als man ihn additiv aus den Standard-Energiewerten für unkonjugierte Systeme berechnen kann, und zwar ist die den Energieinhalt erniedrigende „Konjugations-Energie“ („resonance energy“) am größten, wenn die konjugierten Atome völlig in einer Ebene liegen. Jedes konjugierte System befindet sich gleichsam in einer „Energie-Mulde“, die um so „tiefer“ ist, je größer die Konjugations-Energie ist<sup>51)</sup>. Das gilt sinn- gemäß nicht nur für den Grundzustand, sondern auch für die bei der Lichtabsorption entstehenden angeregten Zustände.

Die Modelle des *cis*- und der beiden *trans*-Methyläther (s. Abbild. 4, 5 und 6, S. 754) zeigen, daß im völlig (oder nahezu) ebenen *cis*-Äther (Abbild. 4) eine „bessere“ Konjugation innerhalb des gesamten  $\pi$ -Elektronensystems wirksam ist als in den *trans*-Äthern (Abbild. 5 und 6), bei denen der an die C=O-Gruppe gebundene Phenylring aus sterischen Gründen nicht in der gleichen Ebene liegen kann wie die übrigen konjugierten Atome.

<sup>51)</sup> Ausführlicheres s. B. Eistert: „Chemismus und Konstitution“ (Stuttgart 1948), Bd. I, S. 106 usw., 113, 369, 371 u. a.; s. a. F. Klages, B. 82, 358 [1949].

Die *trans*-Methyläther liegen also im Grundzustand „energetisch höher“ als der *cis*-Äther. Im angeregten Zustand wird der Unterschied zwischen den Konjugations-Energien der stereomeren Formen nicht so groß sein, weil die Atomabstände bei der Energie-Aufnahme etwas größer werden, wodurch sich die „sterische Hinderung der Konjugation“ verringert. Die Differenz  $E_1 - E_0$  ist deshalb bei den *trans*-Äthern kleiner als beim *cis*-Äther; deshalb wird  $\nu$  kleiner, d. h. das langwellige Maximum des *trans*-Äthers liegt bei längeren Wellen als das des *cis*-Äthers.



Abbild. 12. Lichtabsorption von 65°-Methyläther in Methanol ( $c = 3.95 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) sofort  $\Delta-\Delta-\Delta$ , nach 24 Stdn.  $\cdots\cdots\circ\cdots\cdots$ , von 81°-Methyläther in Methanol ( $c = 4.45 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) sofort  $\times-\times-\times$ , nach 24 Stdn.  $\circ-\circ-\circ$

Derartige Einflüsse der sterischen Hinderung auf die Lichtabsorption wurden in letzter Zeit von verschiedenen Autoren diskutiert<sup>52</sup>). Beiläufig sei bemerkt, daß auch der umgekehrte Fall möglich ist, bei dem die Konjugation im angeregten Zustand stärker behindert ist als im Grundzustand; dann wird die Differenz  $E_1 - E_0$  größer als beim Fehlen der Hinderung, und die Absorption wird nach kürzeren Wellen verschoben<sup>53</sup>).

<sup>52</sup>) Siehe u. a. L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent u. G. Van Zandt, Chem. Rev. 41, 325 [1947]; K. J. Brunings u. A. H. Corwin, Journ. Amer. chem. Soc. 64, 593 [1942]; N. J. Leonard u. E. R. Blout, ebenda 72, 485 [1950]; L. P. Kuhn, R. F. Lutz u. C. R. Bauer, ebenda 72, 4019, 5058, 5063 [1950]; E. Clar u. Ch. Marschalk, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 433 [1950]; E. A. Braude, Journ. chem. Soc. London 1949, 1890.

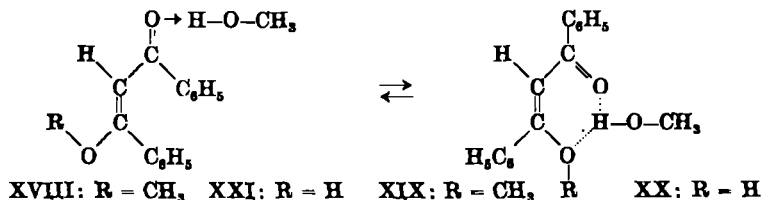
<sup>53</sup>) Z. B. bei *o,o'*-disubstituiertem *N,N*-Dimethyl-anilin: W. R. Remington, Journ. Amer. chem. Soc. 67, 1838 [1945]; bei Aceto-mesitylen: R. G. Kadesch, Journ. Amer. chem. Soc. 68, 1310 [1941], 66, 1207 [1944].



In Abbild. 12 sind schließlich noch die Spektren der beiden stereomeren Methyläther in Methanol-Lösung wiedergegeben. Der *cis*-Äther liefert unmittelbar nach dem Lösen eine Kurve, die der der *n*-Heptan-Lösung (Abbild. 11) sehr ähnlich ist; die Maxima sind nur wenig längerwellig und intensiver. Läßt man die methanolische Lösung 24 Stdn. bei 37° „ausruhen“, so ändert sich die Kurve nur unwesentlich. Auch der *trans*-Methyläther zeigt unmittelbar nach dem Lösen in Methanol nur eine geringe Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen unter Intensitäts-Zunahme gegenüber der *n*-Heptan-Lösung; nach 24stdg. „Ausruhen“ bei 37° jedoch wird die Kurve praktisch mit der des *cis*-Äthers identisch.

Damit ist auch spektroskopisch erwiesen, daß sich in der methanolischen Lösung der stereomeren Enoläther ein Gleichgewicht einstellt, das weitgehend auf seiten des *cis*-Äthers liegt. In Einklang damit kamen Dufraisse und Gillet<sup>9)</sup> zu der Meinung, der 81°-Methyläther sei gegenüber der 65°-Form „metastabil“, denn er läßt sich nicht unverändert aus Methanol umkristallisieren. Das gilt aber nur für alkoholische Solvenzien; in Äther erweist sich der 81°-Äther, ebenso wie im festen Zustande, als der stabilere.

Man kann sich die umlagernde Wirkung des Methanols in ähnlicher Weise vorstellen wie die anderer „Katalysatoren“ X-H (s. oben S. 757), wobei hier allerdings kaum mit einer Dissoziation des „Assoziats“ aus Methyläther und Methanol in seine Ionen zu rechnen ist. Auch im Assoziat XVIII wäre die sterische Stabilität der C=C-Doppelbindung vermindert, so daß es, besonders in der Wärme, in die *cis*-Form umklappen kann, die, wie in der Formel XIX angedeutet, durch eine, wenn auch lockere Chelatisierung stabilisiert erscheint:



Auf das Gleichgewicht muß natürlich auch die „Mobilität“ von Einfluß sein, die bei XVIII größer wäre; seine Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeit haben wir noch nicht untersucht.

Wir kommen nun auf die Spektren der Lösungen des freien Dibenzoylmethans in OH-gruppenhaltigen Solvenzien und in alkalischen Medien zurück.

Die Kurve des Dibenzoylmethans in Methanol (oder Äthanol) ist, wie Abbild. 10 zeigt, nicht wesentlich verschieden von der in *n*-Heptan. Das ist zunächst erstaunlich, denn aus der methanolischen Lösung kristallisiert ja ein anderes chemisches Individuum aus als aus der *n*-Heptan-Lösung, nämlich die offene *cis*-Enolform (71°-Dib.) an Stelle des Chelats (78°-Dib.). Ähnliche Beobachtungen hat aber bereits P. Grossmann<sup>48)</sup> beim Acetylaceton gemacht.

Man kann die Bildung von 71°-Dib. aus der methanolischen Lösung damit erklären, daß die freien Enol-Molekeln mit Methanol ähnliche „Solvate“ bilden wie die Enol-methyläther, wobei das Gleichgewicht wieder weitgehend auf Seiten des *cis*-Solvats XX läge. Wenn mit Methanol versetzte, „ausge-

ruhte“ Lösungen von 78°-Dib. mit Diazomethan überwiegend *trans*-Methyläther liefern (s. Abschnitt II), so beweist das keineswegs, daß im Gleichgewicht große Mengen *trans*-Form XXI vorhanden sind; sie werden nur, weil sie saurer als die *cis*-Form XX sind, rascher aus dem Gleichgewicht herausmethyliert und jeweils nachgeliefert.

Die Solvate des freien Dibenzoylmethans sind nur locker, d.h. sie verlieren das Methanol beim Eindunsten. Die Solvation verhindert aber, daß sich Kristallkeime des Chelats (78°-Dib.) bilden; deshalb ordnen sich die Molekeln zum metastabilen Gitter des 71°-Dib., etwa gemäß dem Formel-Schema XVI (S. 760). In entsprechender Weise haben wir oben (S. 760) bereits erklärt, daß aus der Schmelze beim „aseptischen“ Erstarren das 71°-Dib. auskristallisiert: in der Schmelze erfolgt „Eigen-Solvation“, wobei sich Solvate vom Typus XX bilden, in denen die Methanol-Molekel durch eine Enol-Molekel  $C_6H_5-CO-CH=C(C_6H_5)-OH$  vertreten wird.

Solvate XX sollten jedoch in ihrem Absorptions-Charakter mehr den *cis*-Enoläther-Solvaten XIX ähneln als den Chelat-Molekeln V. Die Tatsache, daß die Banden der methanolischen Lösung des Dibenzoylmethans bei noch längeren Wellen liegen als die der Heptan-Lösung, muß also noch andere Gründe haben als die Solvation gemäß XX. Wir führen sie darauf zurück, daß das Dibenzoylmethan-Enol in der methanolischen Lösung z.Tl. in seine Ionen dissoziiert ist (Messungen der Konzentrations-Abhängigkeit der Absorption in Methanol-Lösung stehen noch aus).

Tatsächlich zeigen mit Natrium-äthylat versetzte alkoholische Lösungen von Dibenzoylmethan, in denen dessen „Enolat“-Anionen vorliegen, ein langwelliges Maximum bei 351 m $\mu$ , das ungefähr genau so hoch ist wie das bei 345 m $\mu$  liegende Maximum der methanolischen Lösung von Dibenzoylmethan (s. Tafel 1). Der geringe Unterschied in den  $\lambda$ -Werten erklärt sich ohne weiteres daraus, daß die Dissoziation in der nicht mit Alkali versetzten Lösung nur unvollständig ist.

Bekanntlich bewirkt „Salzbildung“, d.h. der Übergang einer Verbindung  $H-X$  in ihr Anion  $X^\ominus$ , meistens „Bathochromie“, d.h. Verschiebung des langwelligen Maximums nach längeren Wellen, weil durch die Abtrennung des Protons die Anzahl der einsamen Elektronenpaare vermehrt und damit ihre Anregbarkeit erleichtert wird<sup>54)</sup>. In Tafel 1 ist als Beispiel das *o*-Oxy-acetophenon angeführt, das in wäßrig-alkalischer Lösung um etwa 30 m $\mu$  längerwellig absorbiert als in Cyclohexan-Lösung. Bei der Umwandlung des *o*-Oxy-acetophenon-Chelats in das Anion nimmt auch die Intensität der langwelligen Bande zu.

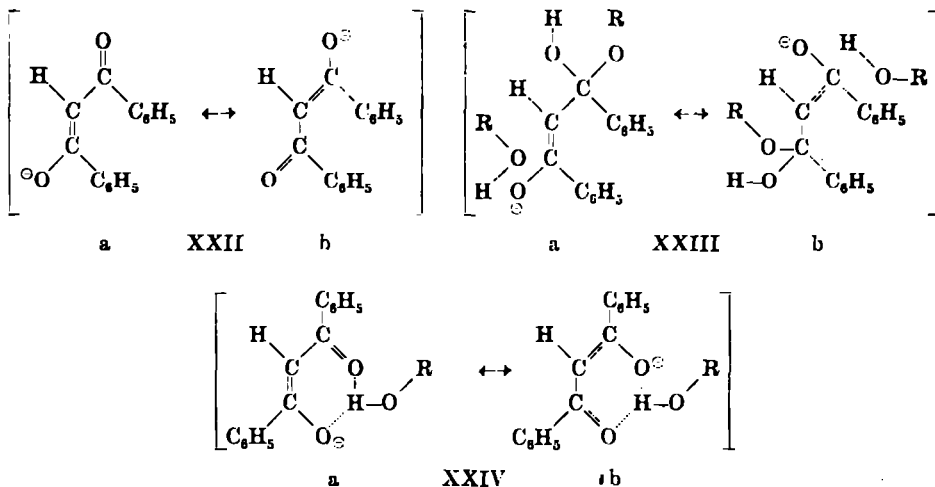
Bei unseren Absorptions-Messungen an wäßrig-alkalischen Lösungen von Dibenzoylmethan fanden wir (s. Abbild. 10 und Tafel 1) das langwellige Maximum bei 350 m $\mu$ , also etwa beim gleichen  $\lambda$ -Wert wie in alkoholisch-alkalischer Lösung, aber seinen  $\epsilon$ -Wert auf etwa  $1/10$  erniedrigt. Dafür tritt bei etwa 290 m $\mu$  die Andeutung eines neuen Maximums von ähnlich geringer Höhe auf. Offenbar liegt in der wäßrig-alkalischen Lösung ein Gemisch mehrerer

<sup>54)</sup> Vergl. dazu B. Eistert<sup>51)</sup>, S. 95 usw.

verschiedener Anionen vor, von denen eines, das hier nur in geringer Konzentration auftritt, ein ähnliches Chromophor-System hat wie die alkoholischen und die alkoholisch-alkalischen Lösungen des Dibenzoylmethans; das neue, ebenfalls schwache Maximum bei etwa 290  $m\mu$  würde dann einem weiteren Anion mit anderem Chromophor-System entsprechen.

Macht man die einleuchtende Annahme, daß die ladungstragenden Sauerstoffatome der mesomeren Anionen von  $\beta$ -Diketon-Enolen bestrebt sind, sich möglichst weit voneinander zu entfernen („Pol-Abstoßungs-Effekt“), so wäre dieses Bestreben im Falle des Dibenzoylmethan-Enolat-Anions am besten durch die Struktur XXII a  $\leftrightarrow$  b erfüllt. Nun hat man es ja nicht mit den Anionen als solchen zu tun, sondern mit Lösungen, bei denen das Solvens eine Rolle spielt. Oxygruppenhaltige Solvenzien R—O—H bilden mit den Anionen unter Vermittlung von Protonbrücken Solvate, die man hier etwa gemäß XXIII a  $\leftrightarrow$  b formulieren kann, wobei angenommen ist, daß je eine Solvens-Molekel mit jedem der beiden Sauerstoffatome des Anions in Beziehung tritt. Man kann sich aber auch vorstellen, daß nur eine Solvens-Molekel gleichzeitig mit beiden Sauerstoffatomen des Anions in Wechselwirkung steht. Dabei würden „cis-Solvat-Anionen“ XXIV a  $\leftrightarrow$  b entstehen.

Betrachtet man die Spektren von diesem Standpunkt aus, so liegen die Anionen des Dibenzoylmethans in alkoholischen Lösungen im wesentlichen



in der „cis-Solvat“-Form XXIV a  $\leftrightarrow$  b vor, die man sich auch durch Abionisieren des nicht-chelatisierten Protons aus dem Solvat XX entstanden denken kann; daneben aber hätte man es mit Anionen vom Typus XXIII a  $\leftrightarrow$  b zu tun, die ein völlig anderes Chromophorsystem enthalten als die cis-Solvate.

Durch die Solvatisierung gemäß XXIII a  $\leftrightarrow$  b würde ja die Konjugation zwischen den Phenylringen und der anionischen Gruppe  $^{\ominus}\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{O}^{\ominus}$  weitgehend aufgehoben, so daß die Absorption der Phenylringe „schwächer beeinflußt“<sup>(47)</sup> ist. Damit stimmt überein, daß die kurzwellige Bandengruppe, die ja den Phenyl-Chromophoren entspricht, in den

alkoholischen Lösungen von Dibenzoylmethan höher ist als in den Heptan-Lösungen. Bei Zusatz von Natriumäthylat nimmt die Konzentration der Anionen XXIII  $a \leftrightarrow b$  und damit die Intensität der kurzwelligen Banden weiter zu (s. Tafel 1, S. 763).

In wäßriger (mit 2% Äthanol homogenisierter) Lösung ist die Intensität der kurzwelligen Bande (bei 254  $m\mu$ ) größer als in methanolischer Lösung; das entspräche einer größeren Konzentration an Molekeln, in denen die Konjugation zwischen den Phenylringen und den dazwischen geschalteten Atomen durch Solvatisierung unterbrochen bzw. gestört ist, also u.a. an Anionen vom Typus XXIII  $a \leftrightarrow b$  ( $R = H$ ), und in wäßrig-alkalischer Lösung verschmilzt die kurzwellige Bandengruppe zu einer einzigen mit  $\lambda = 240 m\mu$  unter ähnlich großer Intensitätszunahme (s. Tafel 1 und Abbild. 10). Mit dieser Intensitäts-Steigerung im kurzwelligen Gebiet geht eine Intensitäts-Abnahme im langwelligen Gebiet parallel: die Höhe der langwelligen Bande sinkt in alkalifreier wäßriger Lösung auf  $\epsilon = 11750$ , bei Zusatz von Kalilauge sogar auf  $\epsilon = 2200$  ab. Die Anionen des Dibenzoylmethans liegen demnach in wäßriger Lösung im wesentlichen als Solvate vom Typus XXIII  $a \leftrightarrow b$  ( $R = H$ ) vor<sup>55</sup>).

Der elektrostatisch bedingte „Pol-Abstoßungs-Effekt“ wird in alkoholischen Solvenzien in größerem Ausmaße durch einen „Chelatisierungs-Effekt“ kompensiert als in Wasser. Das ist einleuchtend, weil die Wasser-Molekeln zwei Protonen enthalten, die zudem beweglicher sind als das eine Proton der Alkohol-Molekeln, und weil Wasser eine größere Dielektrizitätskonstante besitzt.

Man versteht nun auch die in den vorangehenden Abschnitten mitgeteilten chemischen Befunde:

Beim Eintragen einer wäßrig-alkalischen Lösung von Dibenzoylmethan in überschüssige Schwefelsäure entsteht zunächst eine *trans*-Form des freien Dibenzoylmethan-Enols (s. Abschnitt VI), weil diese der im Anion XXIII  $a \leftrightarrow b$  vorgebildeten Struktur entspricht.

Ein Zusatz von Wasser zu ätherischen Lösungen von Dibenzoylmethan bewirkt, daß mit Diazomethan fast ausschließlich *trans*-Methyläther entstehen. Wasser bildet mit Dibenzoylmethan im wesentlichen nicht-chelatisierte Hydrate, in denen der „Pol-Abstoßungs-Effekt“ die *trans*-Konfiguration verursacht; solche Solvate besitzen, wie ihre leichte Dissoziation zu Anionen vom Typus XXIII  $a \leftrightarrow b$  nahelegt<sup>56</sup>), verhältnismäßig bewegliche Protonen und werden daher durch das Diazomethan jeweils rasch methyliert und laufend nachgebildet. Methanol-Zusatz ist weniger wirksam als Wasser, weil die Lösungen mehr *cis*-Solvat enthalten (vergl. Abschnitt II).

<sup>55</sup>) Die Absorptionskurve der wäßr.-alkal. Lösung des Dibenzoylmethans ähnelt in ihrer Form auffallend der des Benzophenon-diäthylacetals  $(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)_2$  bei L. J. Andrews u. W. W. Kaeding, Journ. Amer. chem. Soc. **73**, 1007 [1951]. Auch dort wird durch die Umwandlung der Gruppe  $C=O$  in eine „tetraedrische“ die ursprüngliche Konjugation zwischen den Phenylringen aufgehoben.

<sup>56</sup>) Vergl. dazu den optischen Nachweis der elektrolyt. Dissoziation des *trans*-fixierten Dimethyldihydroresorcin-Enols in alkohol. Lösung: E. R. Blout, V. W. Eeager u. D. C. Silverman, Journ. Amer. chem. Soc. **68**, 566 [1946].

Die Analyse der Spektren ergänzt und bestätigt also die chemischen Befunde am Dibenzoylmethan.

### VIII.) Beziehungen zwischen den verschiedenen Formen der Enole und der Enoläther

Nach unseren jetzigen Erkenntnissen bestehen zwischen den verschiedenen Formen des Dibenzoylmethans und seiner Enoläther folgende chemische Beziehungen (wobei wieder jede Form durch ihren ungefähren Schmelzpunkt gekennzeichnet ist).

Tafel 2. Formen der Enole und Enoläther des Dibenzoylmethans

	<i>cis</i> -Chelat	<i>cis</i> (offen)	<i>trans</i> a	<i>trans</i> b	<i>cis-trans</i> - Mischgitter
Freies Enol .....	78°	71°	(instabil)		66°
Methyläther .....	—	65°	81°	78°	—
Äthyläther .....	—	63°	78°	74°	(43° ?)

Die Tafel enthält nur diejenigen Formen, die als chemische Individuen, d. h. als verschiedene Molekül-Formen im Sinne der Strukturlehre anzusehen sind.

Das *cis*-Enol-Chelat (78°-Dib.) hat naturgemäß keine Analoga in der Reihe der Enoläther. Eindeutige Struktur-Korrespondenz besteht nur zwischen der offenen *cis*-Enolform 71°-Dib. und den *cis*-Enoläthern 65°-Methyl- und 63°-Äthyläther, sowie zwischen den je zwei *trans*-Enoläthern untereinander. Ob auch die freie *trans*-Enolform in zwei Formen auftreten kann, ließ sich noch nicht entscheiden, da die von uns hergestellten *trans*-Enol-Präparate zu unbeständig waren und sich nicht durch Schmelzpunkte charakterisieren ließen. Auch die Frage, ob das C. Weygandsche 43°-Äthoxychalkon dem *cis-trans*-Mischgitter 66°-Dib. entspricht, und ob auch in der Reihe der Methyläther eine analoge *cis-trans*-Molekülverbindung existiert, muß vorerst noch unentschieden bleiben.

Durch das obige Schema soll die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß die eine oder andere der 10 (bzw. 12) als chemische Individuen nachgewiesenen bzw. anzusehenden Formen sich ihrerseits im festen Zustande auf mehrere Weisen zu Kristallgittern verschiedener Symmetrie ordnen kann. Solche „physikalischen Polymorphien“ sind ja bei zahlreichen organischen Verbindungen röntgenographisch nachweisbar, und man könnte vielleicht auch auf diese Weise gewisse kleine Differenzen<sup>57)</sup> in den Schmelzpunkts-Angaben der verschiedenen Autoren deuten. Die Möglichkeit solcher echter Polymorphien, bei denen (nur im Gitter) verschieden starke zwischenmolekulare Kräfte wirksam wären, hat aber nichts mit der Frage zu tun, welche chemischen Individuen die Bausteine der jeweiligen Gitter sind, denn definitionsgemäß besitzen die Bausteine polymorpher Formen ein und dieselbe Struktur. Für die in der obigen Tafel 2 aufgeführten Verbindungen kann jedenfalls der unverbindliche Ausdruck „Modifikation“ durch den Ausdruck „Form“ (im Sinne der Strukturlehre) ersetzt werden, denn sie existieren (mit Ausnahme der

<sup>57)</sup> So zeigen z.B. die polymorphen Formen des  $\gamma$ -Hexachlor-cyclohexans nur sehr winzige Schmp.-Unterschiede (113.5 und 113.6°!); s. A. Kofler, B. 84, 376 [1951].

„Mischgitter“ 66°-Dib. und 43°-Äthyläther) auch in Lösung mindestens vorübergehend als solche und geben für ihre Struktur typische chemische Reaktionen und Spektren.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden stets mittels des Koflerschen Mikro-Schmelzpunkts-Apparats<sup>58)</sup> mit thermoelektrischer Temperaturablesung bestimmt. Das geeichte Thermo-  
element wurde vor jeder Messung mit Test-Substanzen kontrolliert<sup>59)</sup>. Bei den Messungen wurde auf „sterile“ Bedingungen geachtet. Die Schmelzpunkte wurden nach der „durchgehenden“ Methode ermittelt. Bei Gemischen stellte man das Mengenverhältnis der Bestandteile nach der „Methode des letzten Gleichgewichts“ annähernd fest. Falls die Präparate aus absol. Äther umkristallisiert waren, wurden die Kristalle i. allg. noch ätherfeucht untersucht, um unkontrollierte Umwandlungen möglichst auszuschließen.

### Herstellung des Ausgangsmaterials

Das Dibenzoylmethan wurde durch Kondensation von Benzoesäure-äthylester mit Acetophenon mittels Natriummetalls nach L. Claisen<sup>7)</sup> hergestellt, wobei aber, abweichend von der Originalvorschrift, das beim Einleiten von Kohlendioxyd oder beim Ansäuern aus der Kondensationslösung ausfallende Öl zunächst mit Benzol aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Benzols wurde unverändertes Acetophenon i. Vak. entfernt; das rohe Dibenzoylmethan blieb als rötlich gefärbte, kristalline Masse im Kolben zurück; Ausb. etwa 80% d. Theorie.

Zur völligen Entfernung der roten Verunreinigung genügte die Reinigung über das Kupfer-Chelat<sup>7)</sup> nicht. Deshalb wurde das Rohprodukt zunächst in überschüss. 0.5 n NaOH gelöst und die Lösung mehrfach über A-Kohle filtriert, bis sie farblos war. Beim Ansäuern fiel ein farbloses Produkt aus, doch war die Ausbeute nur gering.

Besser wurde deshalb so verfahren, daß man das Rohprodukt in heißem Methanol löste und die Lösung „aseptisch“ abkühlte. Die dabei auskristallisierenden farblosen Nadelchen von „71°-Dib.“ (s.u.) wurden alsbald von der roten Mutterlauge abfiltriert<sup>13)</sup>; notfalls wurde das Umlösen wiederholt, bis die Nadelchen farblos blieben. Die zunächst durchsichtigen Nadelchen wurden beim Stehenlassen nach einiger Zeit (unter pseudomorpher Beibehaltung der Kristallform) trüb. Der Schmelzpunkt der so hergestellten Präparate wurde stets bei 78–78.5° gefunden. Für die Versuche wurden derart gereinigte Präparate verwendet. Aus Petroläther, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert die Verbindung in Rhomben vom Schmp. 77–78°; bei raschem Abkühlen können Spuren von „71°-Dib.“ beigemischt sein.

Noch bequemer erhält man das Produkt durch Verseifen des nach J. Wislicenus hergestellten Enol-äthyläthers (s. unten S. 779).

### Umsetzungen der bei 78° schmelzenden Form des Dibenzoylmethans („78°-Dib.“) mit Diazomethan

Je 2 g „78°-Dib.“ wurden in 20 ccm absol. Äther gelöst. Dann wurden sofort je 20 ccm des jeweiligen „Zusatzes“ hinzugefügt. Das Diazomethan wurde bei Versuchsreihe A unmittelbar, bei Versuchsreihe B erst nach 24 stdg. „Ausruhen“ des Gemisches im Dunkeln bei +5° hinzugegeben, und zwar wurden jeweils 50 ccm einer aus 5 g Nitrosomethylharnstoff hergestellten<sup>60)</sup>, 4 Stdn. über Kaliumhydroxyd-Plätzchen bei –7° getrock-

<sup>58)</sup> L. u. A. Kofler, „Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische“ (Verlag Chemie, Weinheim 1945). Hrn. Dr. A. Goetz vom Mikrolaboratorium des Forschungsinstituts für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg, danken wir auch an dieser Stelle bestens für seine Hilfe, insbesondere auch für die Überlassung von Test-Substanzen.

<sup>59)</sup> Wir verwendeten äther. Diazomethan-Lösungen, die nach F. Arndt u. J. Amende (Angew. Chem. 43, 444 [1930], 46, 47 [1933]) aus Nitrosomethylharnstoff hergestellt waren, wobei aber dieser nicht aus Methanol umkristallisiert wurde; die Vorlagen zum Auffangen des Diazomethans waren mit absol. Äther beschickt.

neten äther. Lösung von etwa 0.76 g Diazomethan-Gehalt verwendet. Die Reaktions-Temperatur betrug etwa 0°. Die Ansätze wurden jeweils etwa 36 Stdn. bei +5° im Dunkeln stehen gelassen. Dann wurden „Polymethylen“-Flocken durch Filtrieren entfernt, worauf man Äther und nicht verbrauchtes Diazomethan ohne äußere Wärmezufuhr bei 12 Torr absaugte. Der Rückstand wurde in 30 ccm Äther gelöst, die Lösung mit 2-proz. Natronlauge bei +5° ausgeschüttelt, bis beim Versetzen des Auszugs mit verd. Essigsäure kein Dibenzoylmethan mehr ausfiel, worauf sie mit Natriumsulfat bei +5° getrocknet, filtriert und dann durch Evakuieren vom Äther befreit wurde.

Die dabei anfallenden Gemische von Enol-methyläthern wurden durch fraktionierte Kristallisation aus absol. Äther möglichst weitgehend in einzelne Bestandteile zerlegt. Die Lösungen bzw. Mutterlaugen wurden i. allg. im Wasserbad von 40° eingengt und durch Einstellen der Kölbchen in Eis-Kochsalz-Gemisch zur Kristallisation gebracht, wobei der Zutritt von Luftfeuchtigkeit möglichst vermieden wurde. Einengen i. Vak. ohne äußere Wärmezufuhr und Auskristallisieren bei -78° brachte keine nennenswert anderen Ergebnisse.

Versuchsreihe A. 1.) Zusatz: Weitere 20 ccm absol. Äther. Bei anteilweisem Hinzufügen von absol.-äther. Diazomethan-Lösung trat keine sichtbare Stickstoff-Entwicklung ein.

a) Nach 36 Stdn. war die Lösung noch gelb. Nach dem Eindampfen und erneutem Lösen in 30 ccm Äther wurden zur vollständigen Entfernung nicht umgesetzten Dibenzoylmethans insgesamt 500 ccm 2-proz. Natronlauge benötigt. Beim Eindampfen hinterblieben 0.8 g = 37.7% d.Th. schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 65° (*cis*-Methyläther).

b) Wurden nach der Zugabe des Diazomethans einige trockene Tonscherbchen eingetragen, so erfolgte an diesen sofort lebhaftes N<sub>2</sub>-Entwicklung<sup>60</sup>. Weitere Behandlung wie bei a); Ausb. 0.75 g = 35.4% d.Th. eines nahezu farblosen *cis*-Methyläthers vom Schmp. 65°.



Nach 5tägig. Stehenlassen im dunklen Exsiccator war fast vollständige Umlagerung erfolgt: durch fraktionierte Kristallisation aus absol. Äther erhielt man etwa  $\frac{3}{4}$  an Kristallen vom Schmp. 81° und  $\frac{1}{4}$  vom Schmp. 78° (neben Spuren vom Schmp. 65°). Es waren also die beiden *trans*-Methyläther entstanden.

2.) Zusatz: 20 ccm absol. Methanol. Beim Hinzufügen der äther. Diazomethan-Lösung trat sofort lebhaftes N<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Nach 36stdg. Stehen war die Lösung fast farblos und kein nicht-umgesetztes Dibenzoylmethan mehr vorhanden (kein Verbrauch von Natronlauge). Ausb. 1.9 g = 90% d.Th. eines gelblichen Gemisches von Methyläthern, dessen Hauptmenge bei 65° schmolz (*cis*-Äther) und das Spuren des *trans*-Äthers vom Schmp. 81° enthielt.

Nach 5tägig. Stehenlassen im dunklen Exsiccator wurde aus absol. Äther umkristallisiert. Man erhielt folgende Fraktionen:

0.6 g Gemisch der *trans*-Äther, und zwar etwa  $\frac{2}{3}$  vom Schmp. 81° und  $\frac{1}{3}$  vom Schmp. 78°,

0.2 g *trans*-Äther vom Schmp. 78°,

0.4 g eines Gemisches aus etwa  $\frac{2}{3}$  *cis*-Äther vom Schmp. 65° und  $\frac{1}{3}$  *trans*-Äther vom Schmp. 78°.

3.) Zusatz: 20 ccm absol. Pyridin. Bei der Zugabe der äther. Diazomethan-Lösung wurde das Gemisch sofort schwarzbraun, ohne daß nennenswerte N<sub>2</sub>-Entwicklung zu sehen war. Nach 36stdg. Stehenlassen bei +5° im Dunkeln wurde das Pyridin durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser von +2° und dann erst das nicht umgesetzte Dibenzoylmethan durch Ausschütteln mit Natronlauge entfernt. Die blutrote äther. Lösung hinterließ beim Eindampfen 1.45 g (68.5% d.Th.) an rot gefärbten Kristallen vom Schmp. 65° (*cis*-Äther).

<sup>60</sup>) Eine Beschleunigung der Methylierung mit Diazomethan durch amorphes Bor wurde bereits von J. Herzig u. R. Schönbach bei der Methylierung von Glykosiden beobachtet (Monatsh. Chem. 88, 677 [1912]); auch dabei dürfte es sich um einen „Siedesteinchen-Effekt“ gehandelt haben.

Nach 5tägig. Stehenlassen im dunklen Exsiccator wurde aus absol. Äther umkristallisiert. Man erhielt folgende Fraktionen:

0.026 g eines rotbraunen Farbstoffs vom Roh-Schmp. 97°, der nach dem Umkristallisieren aus Methanol rotbraune, schillernde Blättchen vom Schmp. 108–110° bildete; Stickstoff-Probe positiv; 0.27 g *trans*-Methyläther vom Schmp. 78° (rein); 0.23 g *trans*-Methyläther vom Schmp. 78° (mit Spuren *cis*-Äther); 0.1 g *cis*-Methyläther vom Schmp. 65° (mit Spuren 78°-Äther). Der 78°-Methyläther wurde analysiert.

$C_{16}H_{14}O_2$  (238.3) Ber.  $OCH_3$  13.02 Gef.  $OCH_3$  12.81

Bei einem Blindversuch wurde eine absol.-äther. Lösung von Pyridin mit äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Das Gemisch blieb unverändert gelb, entwickelte keinen Stickstoff und schied lediglich einige Flocken von „Polymethylen“ aus.

4.) Zusatz: 20 ccm Äther, der bei gewöhl. Temperatur mit Wasser gesättigt war. Bei Zugabe der Diazomethan-Lösung erfolgte stürmische  $N_2$ -Entwicklung von der Oberfläche der ausgeschiedenen Wasser-Tröpfchen aus. Beim Ausschütteln wurden 350 ccm 2*n* NaOH verbraucht. Ausb. 1.6 g (75.5% d.Th.) eines farblosen Produkts, dessen Hauptmenge aus dem bei 81° schmelzenden *trans*-Methyläther bestand und der nur Spuren 65°-Äther enthielt.

Nach 5tägig. Stehenlassen im Dunkeln war der Schmelzpunkt unverändert. Bei der fraktionierten Kristallisation aus absol. Äther erhielt man:

0.7 g *trans*-Methyläther vom Schmp. 81° (mit Spuren 78°-Äther), 0.2 g *trans*-Methyläther vom Schmp. 78° (mit Spuren 81°-Äther), 0.23 g *trans*-Methyläther vom Schmp. 78° (mit Spuren 65°-Äther).

Der Versuch wurde mehrmals wiederholt, auch mit verkürzten Reaktionszeiten, wobei einmal sofort nach Verbrauch des Diazomethans aufgearbeitet wurde. Stets war das Ergebnis grundsätzlich das gleiche; nur die Mengenverhältnisse an 78°- und 81°-Äther wechselten, wobei zuweilen fast ausschließlich 78°-Äther, zuweilen Gemische von 78°- und 81°-Äther entstanden.

Versuchsreihe B. 1.) Zusatz: 20 ccm absol. Äther. Nach 24stdg. Stehenlassen bei 5° im Dunkeln wurde anteilweise die Diazomethan-Lösung hinzugefügt. Keine sichtbare  $N_2$ -Entwicklung; Aufarbeitung wie bei A 1). Ausb. 1.15 g (54% d.Th.) eines nahezu farblosen Gemisches, das etwa zur Hälfte bei etwa 58° bzw. 70–74° schmolz.

Bei sofortiger fraktionierter Kristallisation aus absol. Äther erhielt man:

0.25 g *trans*-Methyläther vom Schmp. 78°, 0.07 g *trans*-Methyläther vom Schmp. 78° (mit Spuren 65°-Äther), 0.26 g *trans*-Methyläther vom Schmp. 77–78° (mit Spuren 65°-Äther), 0.02 g *cis*-Methyläther vom Schmp. 65° (mit Spuren 78°-Äther), 0.05 g *cis*-Methyläther vom Schmp. 65° (rein).

2.) Zusatz: Methanol. Nach 24stdg. Stehenlassen der mit 20 ccm absol. Methanol vermischten Lösung von 78°-Dib. in absol. Äther im Dunkeln bei 5° wurde wie oben anteilweise die Diazomethan-Lösung hinzugefügt. Es trat sofort lebhaftes  $N_2$ -Entwicklung und vollständige Umsetzung des Dib. ein (kein Verbrauch an Natronlauge). Ausb. 1.85 g (88% d.Th.) an gelblichen Kristallen vom Schmp. 70°. Bei sofortiger fraktionierter Kristallisation aus absol. Äther wurden erhalten:

0.75 g *trans*-Äther, davon etwa  $\frac{2}{3}$  vom Schmp. 81°,  $\frac{1}{3}$  vom Schmp. 78°, 0.25 g d. gleichen, 0.1 g eines Gemisches, vorwiegend bestehend aus *trans*-Äther vom Schmp. 81° und kleinen Mengen 65°-Äther, 0.15 g eines Gemisches, überwiegend bestehend aus *cis*-Äther vom Schmp. 65°. Ein methoxylfreies Produkt (Epoxyd VII) wurde dabei nicht gefunden.

3.) Zusatz: Pyridin. Nach 24stdg. Stehenlassen der mit 20 ccm reinstem Pyridin vermischten Lösung von 78°-Dib. in absol. Äther wurde wie oben Diazomethan hinzugefügt. Das Gemisch färbte sich sofort dunkel braunrot, ohne daß  $N_2$ -Entwicklung zu sehen war. Ausb. 1.4 g (66% d.Th.) eines rötlich gefärbten Kristallgemisches vom Schmp. 73°. Bei sofortiger fraktionierter Kristallisation aus absol. Äther erhielt man: 0.03 g des rotbraunen Farbstoffs vom Schmp. 108° (s. o. bei A 3), 0.2 g *trans*-Äther vom Schmp. 78°, 0.15 g Gemisch aus überwiegend 78°- neben wenig 65°-Äther, 0.1 g *cis*-Äther vom Schmp. 65°.



4.) Zusatz: 20 ccm Äther, der bei gewöhnl. Temperatur mit Wasser gesättigt war. Nach 24stdg. Stehenlassen wurde die Diazomethan-Lösung zugegeben. Dabei erfolgte sofort lebhaftes  $N_2$ -Entwicklung und vollständige Umsetzung des Dibenzoylmethans (kein Verbrauch von Natronlauge). Ausb. 1.9 g (90% d.Th.) fast farblosen *trans*-Methyläthers, wobei zuweilen ausschließlich die Form vom Schmp. 81°, zuweilen die hemitropisomere Form vom Schmp. 78°, mitunter auch ein Gemisch beider erhalten wurde.

#### Die drei Enol-methyläther

Die Herstellung reiner Präparate der drei Methyläther ergibt sich aus dem Vorstehenden.

a) *cis*-Methyläther (Schmp. 65°) entsteht am besten nach A 1 b (mit Siedesteinchen-Katalyse) oder A 2 (mit Methanol-Katalyse). Herstellung aus Benzalacetophenondibromid und methanol. Kalilauge s. unten.

Er bildet sich auch, wenn man *trans*-Methyläther längere Zeit im Sonnenlicht stehen läßt: 1.6 g eines im wesentlichen aus *trans*-Methyläthern bestehenden Gemisches wurden etwa 1 Woche in verschlossenem Gefäß an einem Ort aufbewahrt, der dem Sonnenschein ausgesetzt war. Dann wurde aus absol. Äther umkristallisiert. Man erhielt folgende Fraktionen: 0.2 g vom Schmp. 65° (reiner *cis*-Äther), 0.01 g vom Schmp. 65° (reiner *cis*-Äther), 0.7 g vom Schmp. 63.5° (im wesentlichen *cis*-Äther), 0.2 g vom Schmp. 56° (Gemisch).

b) Die beiden *trans*-Methyläther (Schmp. 81° und 78°) entstehen, oft nebeneinander, am besten nach A 4 (mit Wasser-Katalyse). Sie bilden sich auch beim Stehenlassen von *cis*-Äther im Dunkeln wie im vorstehenden gezeigt wurde.

Die reinen Präparate von 65°- und von 81°-Methyläther lassen sich, jedes für sich, mehrmals aus absol. Äther unverändert umkristallisieren. Der 78°-Methyläther geht, auch bei Vermeidung von Erwärmung über 40°, nach viermaligem Umkristallisieren aus absol. Äther quantitativ in den 81°-Methyläther über; dieser ist also die stabilste Form.

Nach mehrtägigem „Ausruhen“ im Dunkeln sind die Lösungen aller drei Äther in absol. Äther identisch. Es stellen sich also Gleichgewichte ein, die vorwiegend 81°-Methyläther enthalten.

In Methanol-Lösung stellen sich die Gleichgewichte wesentlich rascher ein; sie liegen hier zugunsten des *cis*-65°-Methyläthers (vergl. Abschnitt VII des theoret. Teils). Man kann die Äther deshalb nicht aus Methanol umkristallisieren, ohne die prozentuale Zusammensetzung eines etwaigen Gemisches zu ändern.

Einwirkung von UV-Licht: Proben der drei reinen Methyläther wurden in sterilen Reagensgläsern je 2 Stdn. unter gleichen Bedingungen mit dem Licht einer Quecksilberdampf-Lampe bestrahlt; dann wurde der Schmelzpunkt bestimmt:

65°-Methyläther ergab etwa  $\frac{1}{3}$  vom Schmp. 54°, etwa  $\frac{1}{3}$  vom Schmp. 60°,

78°-Methyläther ergab je etwa  $\frac{1}{3}$  vom Schmp. 50°, 68° und 78°,

81°-Methyläther ergab je etwa  $\frac{1}{3}$  vom Schmp. 48°, 54° und 56–68°.

Verseifung mit Chlorwasserstoff: Lösungen von je 0.1 g der drei reinen Methyläther in 40 ccm absol. Äther wurden bei –78° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei –78° im Dunkeln wurde zunächst bei –78° der größte Teil des Chlorwasserstoffs, dann bei –20° der Äther und das entstandene Methylchlorid abgesaugt.

Der 65°-Methyläther ergab einen Rückstand, der zu etwa  $\frac{1}{4}$  aus durchsichtigen Nadelchen vom Schmp. 71° bestand; der Rest zeigte den Schmp. 78°. Es war also zunächst die offene *cis*-Enolform des Dibenzoylmethans entstanden, die sich dann größtenteils pseudomorph in das Chelat umgewandelt hatte. 81°- und 78°-Methyläther lieferten als Rückstand ausschließlich das Chelat vom Schmp. 78°.

Reaktion mit Eisen(III)-chlorid: Lösungen von je 0.1 g der drei reinen Methyläther in je 5 ccm 95-proz. Methanol von +15° wurden mit je 2 Tropfen einer 5-proz. Lösung von krist. Eisen(III)-chlorid-hydrat in 95-proz. Methanol versetzt. In der folgenden Tafel bedeutet das Zeichen –, daß noch keine Farbreaktion zu sehen war, und das Zeichen + das erste Auftreten einer roten Farbe.

Tafel 3. Farbreaktion der Methyläther mit Eisen(III)-chlorid

Nach Stdn.	65°-Äther	81°-Äther	78°-Äther
0	—	—	—
1	+	—	—
14	vertieft	—	—
23	„	+	—
24	„	vertieft	+
38	„	„	noch sehr schwach

Das Maximum der Farbintensität wurde (bei Beobachtung mittels eines Lange-Colorimeters) beim 65°- und beim 81°-Methyläther nach etwa 48 Stdn. erreicht, beim 78°-Methyläther jedoch auch nach 113 Stdn. noch nicht.

#### Die Enolform vom Schmp. 71° (die offene *cis*-Enolform)

Zur Herstellung möglichst stabiler Präparate von 71°-Dib. ließ man heiß-gesätt. Lösungen von reinem 78°-Dib. in Methanol unter sterilen Bedingungen sehr langsam kristallisieren. Dabei schieden sich dicke, durchsichtige Nadeln aus, die man mit einem mit Methanol befeuchteten sauberen Spatel in eine saubere Flasche überführte. Diese wird mit einem mit Methanol befeuchteten Wattebausch bedeckt und in einen mit Chlorcalcium und Kaliumhydroxyd beschickten Exsiccator gestellt. Das trockene Präparat blieb meistens längere Zeit klar; in einem Fall zeigte es auch nach 9 Tagen noch unverändert den Schmp. 71°, obwohl im gleichen Exsiccator eine Probe von 78°-Dib. aufbewahrt wurde. In einem anderen Falle war nach 6 Tagen spontane Umwandlung in 66°-Dib. erfolgt (s. u.).

Herstellung von 71°-Dib. aus der Schmelze: Eine Probe von reinem 78°-Dib. wurde unter sterilen Bedingungen in einem sauberen Reagensglas etwa 10 Min. auf 85° erwärmt; dann ließ man langsam abkühlen. Die Schmelze erstarrte zu Nadeln vom Schmp. 71°.

Umsetzung mit Diazomethan: a) 2 g reines 71°-Dib. wurden, wie bei Versuch A 1, in absol. Äther mit absol.-äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Auch ohne Zusatz von Siedesteinchen entstand in lebhafter Reaktion fast quantitativ der reine *cis*-Methyläther vom Schmp. 65°.

b) 2 g reines 71°-Dib. wurden, wie bei Versuch A 2, in absol. Äther gelöst, mit 20 ccm reinem Methanol und dann sofort mit äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Man erhielt ein Gemisch von Methyläthern, das zu etwa  $\frac{2}{3}$  aus *cis*-Äther vom Schmp. 65° und zu  $\frac{1}{3}$  aus *trans*-Äther vom Schmp. 78° bzw. 81° (oder Gemisch beider) bestand.

Mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung gibt die methanol. Lösung von 71°-Dib. sofort dunkelrote Farbreaktion.

Umlagerung im UV-Licht: Eine Probe von reinem 71°-Dib., die vier Tage unverändert im dunklen Exsiccator gestanden hatte und noch keine Spur von 78°-Dib. enthielt, wurde in einem reinen Reagensglas unter sterilen Bedingungen mit dem Licht einer Quecksilberdampf-Lampe unter den gleichen Bedingungen bestrahlt wie oben die Methyläther. Nach 3.5 Stdn. zeigte sie den Schmp. 78°, ohne daß sich die Form der Kristalle verändert hatte; sie hatten sich jedoch getrübt (Pseudomorphose).

#### Die Enolform vom Schmp. 66° (Molekülverbindung aus *cis*- und *trans*-Enol)

Beim Aufbewahren einer Probe von reinem 71°-Dib. im dunklen Exsiccator wandelte sie sich nach etwa 7 Tagen spontan in eine bei 66° schmelzende Form um, die diesen Schmelzpunkt auch noch nach 6 Monaten fast unverändert beibehielt. Sie gab in methanol. Lösung mit Eisen(III)-chlorid sofort kräftige, dunkelrote Farbreaktion.

Belichtung mit UV-Licht: Eine Probe, die geringe Mengen 71°-Dib. enthielt, wurde, wie oben beschrieben, mit Quecksilberdampf-Licht bestrahlt. Nach 3.5 Stdn. schmolz sie quantitativ bei 66°.

Umsetzung mit Diazomethan: Eine Lösung von reinem 66°-Dib. in absol. Äther wurde wie beim Versuch A 1 mit absol.-äther. Diazomethan-Lösung unter Zusatz einiger

Siedesteinchen versetzt. Es entstand ein Gemisch von Methyläthern, das etwa zur Hälfte aus Kristallen vom Schmp. 65° und vom Schmp. 81° (in anderen Fällen 78°) bestand.

#### Die *trans*-Enolform

2 g reines 78°-Dib. wurden in überschüss. 0.5-proz. Kalilauge gelöst. Man verdünnte mit dest. Wasser auf 300 ccm und kühlte auf 5° ab. Die kalte Lösung wurde unter kräftigem Rühren in 400 ccm einer auf -19° abgekühlten 50-proz. Schwefelsäure einlaufen gelassen. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde sofort abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Eine unmittelbar daraus hergestellte Lösung in kaltem Chloroform entfärbte sofort Brom, eine Lösung in kaltem Methanol wurde aber bei Zugabe von methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung zunächst nur schwach grünlich angefärbt; nach etwa 20 Sek. trat die erste Andeutung der roten Farbreaktion auf, die sich rasch verstärkte. Nach etwa 1 stdg. Stehenlassen der feuchten Kristalle zeigte eine in Methanol gelöste Probe sofort die rote Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid.

Die Kristalle wurden sofort nach dem Absaugen und Auswaschen über Diphosphor-pentoxyd getrocknet; sie zeigten dann aber bereits den Schmp. 64–74°, offenbar infolge teilweiser Umlagerung. Beim Umkristallisieren der getrockneten Kristalle aus absol. Äther zeigten die ersten Fraktionen den Schmp. 78°; sie bestanden also aus dem Chelat V. Die letzte Fraktion war gelblich und schmolz etwa zur Hälfte bei 54–56° und zu je etwa  $\frac{1}{4}$  bei 71° und bei 78°. Die *trans*-Form scheint danach in den Mutterlaugen angereichert zu sein.

#### Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion der verschiedenen Formen des Dibenzoylmethans bei -78°

Je 0.1 g der reinen Enolformen wurden in je 5 ccm Methanol von 0° gelöst, worauf die Lösungen auf -78° abgekühlt wurden. Nach 15 Min. Verweilen bei dieser Temperatur wurden je 2 Tropfen einer 5-proz. Lösung von krist. Eisen(III)-chlorid-hydrat in Methanol hinzugefügt. In der folgenden Tafel 4 haben die Zeichen - und + die gleiche Bedeutung wie oben.

Tafel 4. Farbreaktionen der *cis*-Enolformen mit Eisen(III)-chlorid

Nach	1	3	5	8	10	13	18	30 Min.
66°-Dib.	—	—	—	—	—	+	+	+
71°-Dib.	—	—	—	+	+	+	+	+
78°-Dib.	—	—	—	—	—	+	+	+

Die *trans*-Enolform wurde, weil sie nicht rein zu gewinnen war, nicht untersucht.

#### Umsetzung von Benzalacetophenon-dibromid mit alkoholischer Kalilauge

Enol-äthyläther: Bei genauer Befolgung der Vorschrift von Wislicenus und Mitarb.<sup>10)</sup> wurde aus Benzalacetophenon-dibromid (farblose Kristalle, Schmp. 157°) und äthanol. Kalilauge ein zähes, nicht kristallisierendes Öl erhalten. Es wurde i. Vak. destilliert; dabei ging nach einem kleinen Vorlauf die Hauptmenge bei Sdp.<sub>18</sub> 222–225° über. Das schwach gelbliche Destillat erstarrte allmählich zu prismatischen Nadeln. Eine aus absol. Äther umkristallisierte Probe zeigte den Schmp. 77.5°. Es handelte sich um einen reinen Enol-äthyläther:

$C_{17}H_{16}O_2$  (252.3) Ber. C 80.95 H 6.40  $OC_2H_5$  17.84 Gef. C 80.73 H 6.55  $OC_2H_5$  17.66

Die alkohol. Lösung der Verbindung entfärbt sofort Brom, gibt aber mit Kupferacetat-Lösung bzw. Eisen(III)-chlorid zunächst keine Farbreaktion. Beim Bestrahlen mit UV-Licht unter sterilen Bedingungen erfolgt z. Tl. Umlagerung in die *cis*-Form; der Schmelzpunkt sinkt nach 3 Stdn. Belichtung auf 73–74°.

Enol-methyläther: In der gleichen Weise wie oben wurde Benzalacetophenon-dibromid mit methanol. Kalilauge umgesetzt. Dabei entstanden nur geringe Mengen freies Dibenzoylmethan, das durch Ausschütteln der äther. Lösung des Reaktionsgemisch-

sohes mit 2-proz. Natronlauge bei  $+3^{\circ}$  entfernt wurde. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein zähes Öl, das bei der Destillation i. Vak. in der Hauptmenge beim Sdp.<sub>12</sub> 214–216° überging. Da diese (farblose) Fraktion bei mehrstdg. Stehen nicht kristallisierte<sup>61)</sup>, wurde sie in absol. Äther gelöst. Aus diesem schieden sich beim Einengen und Abkühlen farblose Tafeln vom Schmp. 65° aus. Sie erwiesen sich nach dem Misch-Schmp. und den sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem oben mittels Diazomethans erhaltenen *cis*-Enol-methyläther.

$C_{16}H_{14}O_2$  (238.3) Ber. C 80.70 H 5.89 OCH<sub>3</sub> 13.02 Gef. C 80.67 H 6.00 OCH<sub>3</sub> 13.23

#### Die UV-Spektren

Die Spektren wurden mittels eines Beckman-DU-Quarz-Spektrophotometers aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel waren nach den Angaben von W. Herold u. K. L. Wolf<sup>62)</sup> gereinigt und wurden vor jeder Aufnahme gegen zweifach-destilliertes Wasser getestet.

Das 78°-Dib. wurde vor der Messung 5 mal aus absol. Methanol aseptisch umkristallisiert und nach Trocknen über Calciumchlorid und Kaliumhydroxyd dreimal aus absol. Äther umkristallisiert, dann getrocknet.

Die Enol-methyläther wurden durch öfteres Umkristallisieren aus absol. Äther, wobei jeweils nur die erste Fraktion verwendet wurde, gereinigt.

Das 2.6-Diphenyl-pyron wurde elfmal aus absol. Äther umkristallisiert und dann viermal bei etwa 12 Torr sublimiert.

### 115. Helmut Zinner: Zur Identifizierung und Isolierung der Aldosen als Mercaptale\*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena]

(Eingegangen am 9. Februar 1951)

Für die Identifizierung und Isolierung der Aldosen sind die Isobutyl-, Isopropyl- und Äthylmercaptale besonders geeignet. Über die Mercaptale können Aldosen gut von Ketosen, Zuckeralkoholen, Aminosäuren und Purinbasen getrennt werden.

Die Mercaptale der Aldosen, die schon mehrmals zur Bestimmung einzelner Aldosen vorgeschlagen worden sind<sup>1,2,3)</sup>, bedurften für diesen Zweck einer systematischen, ergänzenden Untersuchung; denn gerade die für die Isolierung und Identifizierung am besten geeigneten Aldosemercaptale sind bisher noch nicht oder nur unvollständig beschrieben.

Zur Darstellung der Mercaptale liefert die Vorschrift von E. Fischer<sup>1)</sup> die besten Ergebnisse; mit einigen Abänderungen<sup>3)</sup> führt sie auch am schnell-

<sup>61)</sup> R. O. Abell (Journ. chem. Soc. London 101, 989 [1912]), hatte beim gleichen Versuch ein Öl erhalten, für das er Sdp.<sub>15</sub> 218° angab und das er nicht zum Kristallisieren bringen konnte. Er bewies aber durch richtige Analysen, daß es sich um „einen Methyläther des Dibenzoylmethan-Enols“ handelte. Er hatte offenbar ein Gemisch der stereomeren Formen in der Hand. <sup>62)</sup> Ztschr. physikal. Chem. [B] 12, 182 [1931].

\*) Umgearbeitete, bei der Redaktion am 7. Juni 1951 eingegangene Fassung des Manuskripts. Das obige Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts. Die Redaktion

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 27, 673 [1894].

<sup>2)</sup> E. Hardegger, E. Schreier u. Z. El Heweihi, Helv. chim. Acta 33, 1159 [1950].

<sup>3)</sup> H. Zinner, B. 83, 275 [1950].