

c) *Ceratose-oktaazobenzolcarbonsäureester*: 10 mg *Ceratose* und 90 mg *Azobenzolcarbonsäurechlorid*¹³⁾ werden in 2 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst und 1 Tag bei -15° , 2 weitere Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der ausgefallene Ester wird abgesaugt und in Chloroform aufgenommen. Die Lösung chromatographiert man an Aluminiumoxyd und isoliert die Zone, die den fleischfarbenen Ester enthält. Durch Aufkochen mit Dioxan wird der Ester vom Adsorbens gelöst und durch Abkühlen auf -15° zur Kristallisation gebracht. Schmp. $270-273^{\circ}$ (Zers.). Ausb. 11 mg (19% d. Th.).

$C_{116}H_{86}O_{19}N_{16}$ (2007.6) Ber. N 11.16 Gef. N 11.42

LEOPOLD WOLF und KLAUS WETZEL
UNTERSUCHUNGEN ÜBER KOMPLEXVERBINDUNGEN
DER β -KETOSÄUREAMID-REIHE

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig
(Eingegangen am 16. Januar 1957)

Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet

Es wurden in größerer Zahl *Chelatverbindungen* des Kupfers mit β -Ketosäureamiden (insbesondere mit β -Ketosäurearyliden) dargestellt und hinsichtlich ihrer *Stabilität* bezüglich der Dissoziation in Metallion und Enolation ausführlich untersucht, als Beitrag zur Theorie der chemischen Bindung in innerkomplexen Sechsring-Systemen. — Überlegungen und Abschätzungen der Beteiligung von *Resonanz-* und *elektrostatischen* Effekten führen zusammen mit den Ergebnissen der Stabilitätsmessungen zu der Auffassung, daß die Bindung zwischen Metallion und Enolation vorwiegend *elektrostatischer* Natur ist. Es wird dargelegt, daß bei vorherrschender Resonanz im Chelatring die *Stabilität* der substituierten Cu-Acetoacet-anilide in der Substituentenfolge $-NO_2 > -Cl > -Br > -CH_3 > -OCH_3$ abgestuft ist, während bei vorwiegend elektrostatischer Bindung des Metallions die umgekehrte Reihenfolge auftritt. Eine *lineare* Beziehung zwischen pK_D (Enol) und $-pK_1$ (Komplex) wird aufgezeigt. — Die theoretisch möglichere Existenz von *cis,trans*-Isomeren bei den Cu-Acetoacet-*nitroaniliden* wird durch Isolierung der beiden Stereoisomeren beim Cu-Acetoacet-*p*-nitroanilid nachgewiesen. — Die Cu-Derivate der Acetessigsäure-nitroanilide ermöglichen eine bequeme Darstellung der sonst schwer zugänglichen Acetoacet-nitroanilide.

Über β -Dioxoverbindungen und deren Enolisierungsprodukte sind in den letzten Jahrzehnten zahlreiche komplexchemische Untersuchungen bekannt geworden¹⁻⁷⁾.

¹³⁾ G. H. COLEMAN und C. M. McCLOSKEY, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1588 [1943].

¹⁾ P. PFEIFFER und H. GLASER, J. prakt. Chem. [2] **151**, 145 [1938].

²⁾ G. E. UTZINGER, Helv. chim. Acta **35**, 1359 [1952].

³⁾ R. L. BELFORD, A. E. MARTELL und M. CALVIN, J. Inorg. Nuclear Chem. **1956**, 2, 11.

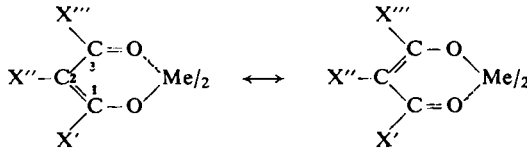
⁴⁾ H. O. CHAPLIN und L. HUNTER, J. chem. Soc. [London] **1939**, 484 ff.

⁵⁾ M. CALVIN und K. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2003 [1945].

⁶⁾ M. CALVIN und N. C. MELCHIOR, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3270 [1948].

⁷⁾ L. J. BELLAMY und L. BEECHER, J. chem. Soc. [London] **1954**, 4487; L. J. BELLAMY und R. F. BRANCH, ebenda **1954**, 4491.

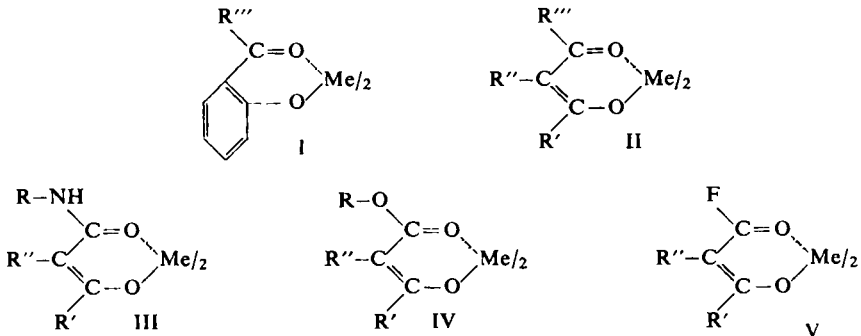
Hierbei ist es Brauch geworden, den Bindungszustand des Metall- bzw. Wasserstoff-Ions im Gefüge des Chelattrings zunächst als Resonanz-Hybrid der Grenzformen in Abbild. 1 zu beschreiben.



Abbild. 1. Resonanzformen der Metallchelate von β -Dioxoverbindungen

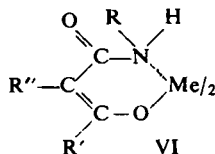
Die strukturellen Einflüsse der Liganden auf die thermischen, optischen und thermodynamischen Eigenschaften der Komplexverbindungen ließen sich teilweise auf die Wechselwirkung des Chelatresonanz-Systems mit den durch die Natur der Substituenten X' , X'' und X''' bedingten Resonanzfeldern zurückführen⁵⁾. Nach der chemischen Beschaffenheit der Substituenten X' , X'' und X''' schälen sich verschiedene Verbindungstypen heraus:

1. Komplexverbindungen der aromatischen *o*-Hydroxyaldehyde und *o*-Hydroxyketone (I)
2. Komplexverbindungen der β -Diketone und der β -Ketoaldehyde (II)
3. Komplexverbindungen der β -Ketosäureamide (III)
4. Komplexverbindungen der β -Ketosäureester (IV)
5. Komplexverbindungen der β -Ketosäurefluoride (V)



Übersicht über einige Typen von β -Dioxoverbindungen

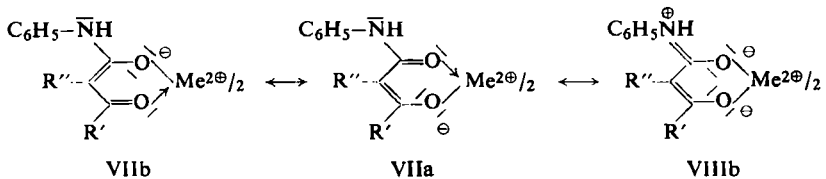
Obwohl die Verbindungsklassen I, II und IV eingehend untersucht worden sind, ist über den Bindungszustand des Wasserstoff- bzw. Metallkations jedoch nur wenig bekannt. Bei den Komplexverbindungen des Typs III ist sogar die Art der Koordination noch umstritten: Neben der Struktur III wird eine Struktur VI diskutiert, in der der Ligand über den Amidstickstoff mit dem Metall verknüpft ist^{1,2)}.



VI. Ketosäureamid-Komplexe mit $[Cu(O_2N_2)]$ -Koordination

Die Natriumderivate des Acetoacet-diäthylamids und des Acetessigesters sollen sogar in beiden strukturisomeren Formen auftreten können²⁾.

Wir haben die Komplexverbindungen der β -Ketosäureamid-Reihe eingehender untersucht, weil wir uns für die Abstufung der Eigenschaften in der Reihe III \rightarrow IV \rightarrow V interessierten, die unter Umständen auch Licht auf die strukturellen Verhältnisse in den β -Diketon-Komplexverbindungen werfen könnte. Die Arylaminderivate sollten ein besonders geeignetes Objekt für solche Untersuchungen sein, da sie in vielfacher und übersichtlicher Weise durch Substitution abwandelbar sind. Die Strukturverhältnisse lassen sich bei den Verbindungen vom Typ III, IV und V sicher in einfacherer Weise diskutieren als bei den echten β -Diketon-Komplexen, da sich über die Verteilung der die Chelatring-Resonanz (Abbild. 1) bedingenden Elektronen — im Bilde der klassischen Valenzlehre: die Lage der Doppelbindungen im Chelatring — in Folge der „crossed resonance“ mit dem Substituenten X''' (RO—, RNH—, F—) bestimmte Aussagen machen lassen: Es wurde angenommen, daß der Bindungszustand der β -Ketosäureamid-Komplexe als Resonanz-Hybriden der durch die Chelatresonanz und die Amidresonanz gegebenen Grenzformen VIIa, VIIb und VIIIb beschrieben werden kann.



VIIa und VIIb. Grenzformen der Chelat-Resonanzstruktur

VIIa und VIIIb. Grenzformen der Amid-Resonanzstruktur

Die gegenseitige Störung der beiden Resonanzsysteme („crossed resonance“) kommt im Strukturbild dadurch zum Ausdruck, daß die nach der Kombinatorik mögliche vierte Resonanzform VIIIa mit der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nicht verträglich ist.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob die Stabilitätsverhältnisse der β -Ketosäureamid-Komplexe mit der Annahme verträglich sind, daß die Bindung zwischen Zentralatom und Ligand weitgehend *elektrostatischer* Natur ist, oder ob die *Resonanz* im Chelatring bestimmend für die Stabilität gegenüber der Dissoziation in Metall- oder Wasserstoffion und Enolanion ist. Infolge der starken Resonanz-Störung im Chelatring der β -Ketosäureamid-Komplexe sind allerdings elektrostatische Einflüsse von erheblicher Bedeutung zu erwarten. Es wurde versucht, den elektrostatischen Bindungsanteil des H^{\oplus} und $\text{Me}^{2\oplus}$ im Gefüge des Chelatanions aus den strukturellen Eigenschaften des Komplexbildners abzuleiten.

Es liegt nahe, für die Beurteilung der Bindungsverhältnisse in den Metallkomplexen der β -Ketosäureamide nicht nur

$$K_1 = \frac{[\text{MeChel}^{\oplus}]}{[\text{Me}^{2\oplus}][\text{Chel}^{\ominus}]} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[\text{MeChel}_2]}{[\text{MeChel}^{\oplus}][\text{Chel}^{\ominus}]}$$

bzw. $K_{av} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$, sondern auch $1/K_D$, und zwar als Maß für die Stabilität im H^\oplus -Chelat, heranzuziehen.

$$\frac{1}{K_D} = \frac{[HChel]}{[H^\oplus][Chel^\ominus]}; \quad pK_D = -\log K_D = \log \frac{1}{K_D}$$

Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß das gemessene $1/K_D$ nicht identisch mit der stöchiometrischen Stabilitätskonstanten des H^\oplus -Chelats sein muß, da $[HChel]$, als von der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts abhängig, sich sicher mit der H^\oplus -Konzentration ändert.

K_{Enol} , die wahre Dissoziationskonstante der Enolform, hängt nämlich mit der gemessenen Dissoziationskonstanten K_D zusammen nach:

$$K_{Enol} = K_D \cdot \left(1 + \frac{[Keton]}{[Enol]} \right)$$

K_D ist also eine untere Grenze für K_{Enol} ; der Unterschied zwischen beiden Werten ist um so größer, je höher die Keton-Konzentration im Keto-Enol-Gleichgewicht ist. Man darf jedoch annehmen, daß diese Verhältnisse bei allen untersuchten Komplexbildnern einigermaßen vergleichbar sind. CALVIN und WILSON⁵⁾ haben aus Messungen an β -Diketon- und aromatischen *o*-Hydroxy-aldehyd-Chelaten geschlossen, daß die Resonanz im Chelatring beim H^\oplus -Chelat eine weit geringere Rolle spielt als beim $Cu^{2\oplus}$ -Chelat: Die K_D -Werte für Acetylaceton-Enol, 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1), Salicylaldehyd und 2-Hydroxy-naphthaldehyd-(3) sind nämlich von der gleichen Größenordnung, während die K_{av} -Werte der entsprechenden Cu-Komplexe infolge der durch die unterschiedliche Bindungsordnung der Chelat-C=C-Doppelbindung veränderten Resonanzverhältnisse starken Änderungen unterworfen sind.

Die Bindung des H^\oplus -Ions in β -Dioxo-Chelaten dürfte somit in hohem Maße elektrostatischer Natur sein. Theoretische Überlegungen führen zu dem gleichen Schluß⁸⁾.

Allerdings scheint der kurze Bindungsabstand $O-H \cdots O$ vieler *chelatisierter* H-Brücken mit dieser Annahme in Widerspruch zu stehen. Die Frequenz der OH-Valenzschwingungen liegt bei 3500 cm^{-1} , die erste Oberschwingung somit bei 7000 cm^{-1} . Nicht *chelatisierte* $O-H \cdots O$ -Brücken haben einen $O-O$ -Abstand von 2.5 bis 2.9 Å und zeigen in der Nähe von 7000 cm^{-1} charakteristische Absorptionsbanden. In vielen Beispielen *chelatisierter* Wasserstoffbrücken fehlen diese Absorptionsbanden bei 7000 cm^{-1} . Die OH-Schwingungsfrequenz tritt hier im Spektrum nicht mehr in Erscheinung. Beim Nickeldimethylglyoxim ist der $O-O$ -Abstand der chelatisierten Wasserstoffbrücken von R. C. VOTER und Mitarbeitern⁹⁾ röntgenographisch zu 2.44 Å gemessen worden. Aus Untersuchungen von O. GLEMSEK und E. HARTERT¹⁰⁾ über die Wasserstoffbrückenbindung in kristallisierten Hydroxyden geht hervor, daß der kürzeste Abstand zwischen zwei durch eine Wasserstoffbrücke verbundenen O-Atomen bei 2.4 bis 2.6 Å liegt.

Auf Grund der optischen Befunde nehmen wir an, daß der $O-O$ -Abstand in β -Diketon-Chelaten und β -Ketosäurederivaten von der gleichen Größenordnung ist, daß aber die Bindungsverfestigung der chelatisierten Wasserstoffbrücken sicher weniger auf Chelatring-Resonanz (welche überdies nur unter Besetzung von „L-Bahnen“ des Brückenwasserstoffs möglich wäre), als vielmehr auf einen Entropie-Effekt zurückzuführen ist.

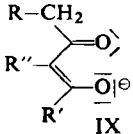
Für unsere Überlegungen ist ein Einfluß der Resonanzverhältnisse auf die Stabilität des Wasserstoffchelats im übrigen auch solange belanglos, als er gegenüber dem Einfluß der Resonanz auf die Stabilität des $Cu^{2\oplus}$ -Chelats in grober Näherung vernachlässigt werden kann.

⁸⁾ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, S. 284 ff.; Cornell University Press 1948.

⁹⁾ Analytic. Chem. 23, 1731 [1951]. ¹⁰⁾ Z. anorg. allg. Chem. 283, 111 [1956].

Auf Grund der vorstehenden Erörterungen stellen wir deshalb die auch durch die Untersuchungen von CALVIN und WILSON⁵⁾ gestützte Arbeitshypothese auf, daß die Stabilität des H-Chelats, gemessen an seinem $1/K_D$ -Wert, als grobes Maß für die *elektrostatischen* Bindungsverhältnisse des Chelations zugrunde gelegt werden kann.

Die Säure-Exponenten pK_D der β -Diketone sind von der Größenordnung 6 bis 10^{5,11)}, die der β -Ketosäure-ester und -arylamide liegen bei 10–11, für Acetessigsäure-diäthylamid wurde $pK_D = 11.88$ gemessen.

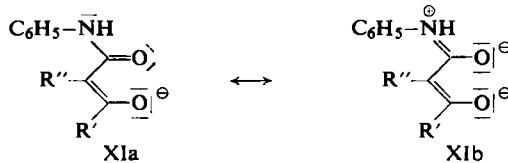
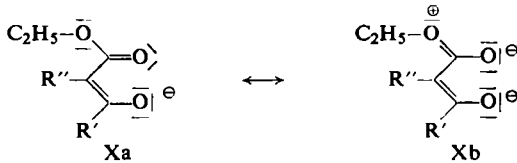


Hiernach scheint das Enolation der β -Diketonverbindungen IX auf Kationen schwächere elektrostatische Kräfte auszuüben als die Enolationen der β -Ketosäureester Xa, der Arylamide XIa und der Amide XIIa.

IX. Grenzstruktur des Enolations von β -Diketonverbindungen

Es liegt nahe, dieses Verhalten auf die besonderen Resonanzverhältnisse in den Verbindungsklassen Xa, XIa und XIIa zurückzuführen:

Zunächst ist allen Verbindungen vom Typ Xa, XIa und XIIa eine $-\text{C}=\text{O}$ -Gruppe gemeinsam, welche nicht die normalen Ketonreaktionen zeigt. Weiterhin erscheint die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung z. B. im Acetanilid mit einem Bindungsabstand von 1.226 Å gegenüber einer normalen Keto-Doppelbindung deutlich verlängert (Formaldehyd: 1.21 Å; Ketone: < 1.2 Å¹²⁾). Schließlich trägt das Stickstoff-Atom in XIa und XIIa keine basischen Funktionen mehr. Alle diese Beobachtungen weisen auf das Vorliegen einer Resonanz hin, im Sinne der Grenzformeln X–XII.



X–XII. Resonanzverhältnisse in den Enolationen der β -Ketosäure-ester (Xa), der β -Ketosäure-arylide (XIa) und der β -Ketosäure-amide (XIIa)

¹¹⁾ H. IRVING und R. J. P. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1953, 3192.

¹²⁾ L. F. FIESER und M. FIESER, Lehrbuch der organ. Chemie, S. 1187,651, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954.

Auch optische Untersuchungen an *Säureamiden* lassen auf eine Resonanz dieser Art schließen¹³⁾.

Die Resonanzformen a und b stehen als Liganden von inneren Komplexverbindungen etwa in dem gleichen Verhältnis zueinander wie $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3^\ominus$ und $^\ominus\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2^\ominus$:

Je vollkommener der Resonanz-Zustand des Chelatanions der Form b entspricht, um so stärker sind die elektrostatischen Kräfte, die auf ein Kation als Zentralatom einwirken. Die meisten β -Diketone sind einer solchen Resonanz nicht fähig, ihre Struktur wird weitgehend durch Formel IX beschrieben; die geringe Stabilität des H-Chelats der β -Diketone wird also verständlich.

Ob Eigenschaften und Struktur von X, XI und XII zutreffender durch a oder durch b beschrieben werden, hängt weiterhin von der Elektronendichte des am Chelatring haftenden *Sauerstoff-* bzw. *Stickstoff-*Substituenten ab; der Zustand des Enolanions wird um so weitergehend der Grenzform b entsprechen, je höher die Elektronendichte am Substituenten ist.

In der Reihe der Acetoacet-amide und -arylamide läßt sich zur groben Beurteilung der Elektronendichte am Stickstoff die Basizität des zugrunde liegenden Amins bzw. Arylamins heranziehen: Je größer die Elektronendichte am Stickstoff, desto leichter findet Protonenanlagerung statt, desto stärker basisch ist also das Amin bzw. Arylamin. Die Enole der Acetoacetyl-Derivate von starken Basen sollten also sehr schwach sauer reagieren. Im Falle der stärksten untersuchten Base, des Diäthylamins, haben wir für pK_D auch den größten Wert, also die stärkste Enolation— H^\oplus -Bindung gefunden: $pK_D = 11.88$. Innerhalb der Reihe der Acetoacet-arylide stufen sich die Basizitäten der Arylamine nach der Natur der Substituenten und seiner Stellung zur NH_2 -Gruppe ab.

Bei gleicher Stellung wird das *Dipolmoment* des entsprechenden monosubstituierten Benzols ein exakteres Maß für die Elektronendichte am Stickstoff sein, da es unmittelbar angibt, in welchem Ausmaße die Gruppe Elektronen aus dem Benzolkern „herauszieht“ ($-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$) bzw. in das π -Elektronensystem „hineindrückt“ ($-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$). In Tab. I sind die Dipolmomente von Nitrobenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Benzol, Toluol und Anisol¹²⁾ sowie die Säureexponenten pK_D der entsprechenden monosubstituierten Acetessigsäure-anilide aufgenommen.

Tab. I. Zusammenhänge zwischen den Enol-Dissoziationskonstanten substituierter Acetoacet-anilide und den „Dipolmomenten der Substituenten“

Substituent	Dipolmoment des entspr. Benzolderivats	pK_D (in Dioxan/Wasser 1:1) des Acetoacet-anilids		
		<i>p</i> -Subst.	<i>m</i> -Subst.	<i>o</i> -Subst.
NO_2	3.97 (+)	9.97	—	—
Cl	1.56 (+)	10.57	—	—
Br	1.53 (+)	10.63	—	—
H	0.00 (+)	10.79	10.79	10.79
CH_3	0.41 (—)	11.11	10.83	10.57
OCH_3	1.16 (—)	11.20	10.70	10.63

¹³⁾ L. LECOMTE, Discuss. Faraday Soc. 1950, Nr. 9, 125.

Bei den *p*-substituierten Acetoacet-aniliden sind die Forderungen der Theorie sehr gut erfüllt; je kleiner das Dipolmoment des Substituenten, desto schwächer sauer ist die Enolform des Acetoacet-anilids.

Die Substituenten $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, die die Resonanzverhältnisse im Chelatanion nach Maßgabe ihrer Dipolmomente in der Richtung zur Grenzform a hin beeinflussen, verleihen also in Übereinstimmung mit den Erwartungen dem H^\oplus -Chelat des Acetoacet-anilids eine verringerte Stabilität; umgekehrt verhalten sich die Substituenten $-\text{OCH}_3$ und $-\text{CH}_3$. Quantenmechanische Berechnungen von M. DI FONZO an substituierten Anilinen stehen mit unseren Vorstellungen über den Substituenteneinfluß auf die Resonanz $a \leftrightarrow b$ im Einklang¹⁴⁾. Bei den *o*- und *m*-substituierten Verbindungen ist der Gang geringer und folgt nicht genau der Reihenfolge der Substituenten, was wohl teilweise darauf zurückzuführen ist, daß gerade $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ und $-\text{OCH}_3$ als Substituenten nicht derart charakteristische Unterschiede aufweisen wie $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, deren Verhalten in *o*- und *m*-Stellung zur NH_2 -Gruppe wir nicht untersucht haben.

Bei den Cu-Chelaten liegen die Verhältnisse viel komplizierter als bei den H-Chelaten, da die Chelatresonanz merklichen Einfluß auf die Stabilität gewinnen kann. Doch spielen elektrostatische Einflüsse selbst bei den Cu- β -Diketonchelaten noch eine erhebliche Rolle.

BELFORD, MARTELL und CALVIN³⁾ haben quantenmechanisch gezeigt, daß die Verschiebung der Haupt-UV-Bande des Enolations ($\Delta = 2800 \text{ cm}^{-1}$) von Acetylaceton beim Übergang vom H-Chelat zum Cu-Chelat einfach auf die Ladungsdifferenz $1e_0$ der beiden Kationen H^\oplus und $\text{Cu}^{2\oplus}$ zurückgeführt werden kann. Das $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ion verhält sich also auch im Verbands des Cu-Acetylacetonats — wenigstens im Hinblick auf die Verschiebung der K-Bande — als Träger der Ladung $+2e_0$. Es scheint demnach kein vollständiger Elektronenübergang vom Chelatanion auf d-Bahnen des $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ions stattzufinden.

L. LECOMTE¹³⁾ ordnet die im Bereich von $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ aufgefundenen Banden der Metallacetylacetonate MeO-Valenzschwingungen zu. Die Lage der Banden spricht für eine relativ schwache elastische Kraft dieser Schwingungen, die unseres Erachtens auch auf den weitgehend elektrostatischen Charakter der MeO-Bindungen hinweist.

Sind schon in den Metallchelaten der β -Diketone elektrostatische Erscheinungen neben der sicher dominierenden Resonanz wirksam, so ist — nach den Betrachtungen an den H-Chelaten — zu erwarten, daß in den Metallchelaten der β -Ketosäure-Derivate erst recht eine merkliche Coulombsche Wechselwirkung zwischen Enolation und Metallkation besteht.

Wir haben nun nach Kriterien gesucht, die das Ausmaß elektrostatischer Einflüsse auf die Stabilität der untersuchten Komplexverbindungen zu beurteilen gestatten:

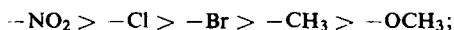
Die übersichtlichsten Verhältnisse sind zu erwarten, wenn am Komplexbildner unter Beibehaltung der Substituenten X' und X'' ($\text{X}' = \text{CH}_3$, $\text{X}'' = \text{H}$) lediglich der Anilinrest der β -Ketosäure-arylide durch Substitution — etwa in *p*-Stellung zur NH_2 -Gruppe — abgewandelt wird. Dann nähern sich die Acetoacet-anilide hinsichtlich ihrer Resonanzstruktur in der Reihenfolge der Substituenten



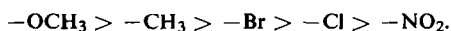
zunehmend der Grenzform XI b.

¹⁴⁾ Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 1953, 29, 1898.

In der gleichen Richtung nimmt die negative Aufladung des C(3)-O-Oxo-Sauerstoffs zu und die Bindungsordnung der $-C(3)=O$ -Bindung ab. Während der erste Effekt die Wirkung elektrostatischer Kräfte auf das $Cu^{2\oplus}$ -Ion begünstigt, wirkt der zweite Effekt störend auf die Resonanz im Chelatring, denn es ist anzunehmen, daß es für die Resonanzerscheinungen ziemlich gleichgültig ist, ob der Doppelbindungscharakter der $-C=C$ - oder der $-C=O$ -Gruppe geschwächt wird. Daß eine Erniedrigung der Bindungsordnung der $-C=C$ -Bindung störend auf die Resonanz im Chelatring einwirkt, ist aber durch die Untersuchungen von CALVIN und WILSON⁵⁾ in Übereinstimmung mit theoretischen Erwägungen sichergestellt. Stabilitätsbeeinflussung durch *Resonanz* stuft also die Komplexstabilitäten ab nach:



dominiert dagegen der *elektrostatische* Einfluß, so ist die umgekehrte Abstufung zu erwarten:



Aus Tab. 2 sind die Komplexstabilitäten der Kupferchelate substituierter Acetoacet-anilide ersichtlich.

Tab. 2. Zusammenhänge zwischen den Stabilitätskonstanten substituierter Cu-Acetoacet-anilide und den „Dipolmomenten der Substituenten“

Substituent	Dipolmoment des entspr. Benzolderivats	$-pK_1$ (in Dioxan/Wasser 1:1) des Cu-Acetoacet-anilids		
		<i>p</i> -Subst.	<i>m</i> -Subst.	<i>o</i> -Subst.
NO ₂	3.97 (+)	7.37	—	—
Cl	1.56 (+)	7.76	—	—
Br	1.53 (+)	7.82	—	—
CH ₃	0.41 (—)	8.08	7.48	7.32
OCH ₃	1.16 (—)	8.10	7.46	7.49

Hiernach wird die Abstufung der Komplexstabilitäten in der Reihe der *p*-substituierten Cu- β -Ketosäure-anilide also durch die *elektrostatische Wechselwirkung* zwischen Enolation und Kupferion beherrscht.

Dieses Resultat ist, wie uns scheint, noch einer recht scharfen Prüfung zugänglich⁵⁾: Wenn wir annehmen, daß die Chelatresonanz in den Cu-Acetoacet-aniliden so gering ist, daß ihre Änderungen bei Substitution in der gleichen Stellung zur Aminogruppe gegenüber den Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkung nicht ins Gewicht fällt, so sollte eine (quasi-)lineare Beziehung zwischen pK_D und $-pK_1$ bestehen, denn der Anstieg der negativen Aufladung des C(3)-O-Sauerstoffs vom NO₂-Derivat bis zum OCH₃-Derivat hin sollte sich auf H^\oplus und $Cu^{2\oplus}$ annähernd proportional auswirken.

In Abbild. 2 sind die pK_D -Werte der *p*-substituierten Acetoacetanilide gegen die $-pK_1$ -Werte der $Cu^{2\oplus}$ -Komplexe aufgetragen:

Die *Linearität* zwischen pK_D und $-pK_1$ ist innerhalb der Meßfehler tatsächlich vorhanden. Bemerkenswert scheint uns hierbei noch, daß die *gegenseitige Lage* der zugeordneten Werte pK_D , $-pK_1$ auf der Geraden deutlich Zusammenhänge auch mit der Größe der Dipolmomente erkennen läßt.

Die festgestellten Zusammenhänge zwischen der Stabilität der H^{\oplus} - und $Cu^{2\oplus}$ -Chelate sind wohl nur mit der Annahme vereinbar, daß entweder *beide Sauerstoff-Koordination* $[Cu(O_4)]$ bzw. $[H(O_2)]$ oder *beide Sauerstoff-Stickstoff-Koordination* $[Cu(O_2N_2)]$ bzw. $[H(ON)]$ besitzen. Wegen der geringen Bildungsenergie der $O-H \dots N$ -Brücke darf dem H-Chelat sicher die *Sauerstoff-Koordination* zugeschrieben werden. Auch durch die Untersuchungen von CHAPLIN und HUNTER⁴⁾ sind für die Kennzeichnung der H-Chelate durch Sauerstoff-Koordination, d. h. durch $O-H \dots O$ -Brücken, Belege erbracht. Somit ist auch auf diesem Wege die Frage nach der umstrittenen Struktur der Cu- β -Ketosäure-amide zu Gunsten der Sauerstoff-Koordination entschieden.

Nach allem sind die Stabilitätsverhältnisse von Wasserstoff- und Metallchelaten der β -Ketosäureamide mit einer elektrostatischen Auffassung der Bindung zwischen Zentralatom und Ligand vereinbar. Abwandlungen am Substituenten $-X'''$ wirken im Sinne einer Veränderung der negativen Aufladung am $C(3)-O$ -Sauerstoff, deren Ausmaß aus der Natur des Substituenten angenähert abgeleitet werden kann.

Wir haben die bisher skizzierten theoretischen Vorstellungen noch einer weiteren Prüfung unterzogen: Wenn der Anteil der Chelatring-Resonanz gegenüber dem elektrostatischen Anteil an der Bindung Zentralatom—Ligand keine wesentliche Rolle spielt, sollten Abwandlungen am Substituenten R' , welche auf die Bindungsordnung der $C(1)=C(2)$ -Doppelbindung einwirken, dennoch *keinen* wesentlichen Einfluß auf die Stabilitätskonstanten nehmen. Die Ergebnisse der zur Prüfung dieser Forderung der Theorie angestellten Messungen zeigt Tab. 3.

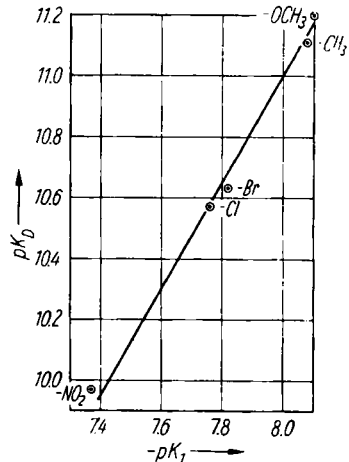
Tab. 3.

Stabilitätskonstanten und Enol-Dissoziationskonstanten für einige Cu- β -Ketosäureanilide

Komplex	$-pK_1$	$-pK_{av}$	pK_D
Cu-Acetoacet-anilid	7.71	7.12	10.79
Cu- γ -Phenylacetoacet-anilid	7.73	7.15	10.36
Cu-Benzoylacet-anilid	7.60	7.08	10.04
Cu-Cinnamoylacet-anilid	7.88	7.43	10.18
Cu-Cyclohexanon-(1)-carbon-säure-(2)-anilid	(7.21)	—	10.86

Das Resultat ist sowohl im Hinblick auf die Dissoziationskonstanten der Enole als auch in Bezug auf die Stabilitätskonstanten der Cu-Komplexe frappant:

Ein Ersatz der NO_2 -Gruppe (s. Tab. 1) im Acetoacet-*p*-nitro-anilid ($pK_D = 9.97$) durch $-OCH_3$ ($pK_D = 11.20$), eine Abwandlung also, die sich 5 Atome vom Chelatring entfernt abspielt, ruft in pK_D eine Änderung um 1.23 hervor. Der Ersatz von



Abbild. 2. Zusammenhang zwischen $pK_D = -\log K_D$ und $-pK_1 = +\log K_1$ für die Cu-Chelate *p*-substituierter Acetoacet-anilide

--CH₃ durch --C₆H₅ *unmittelbar am Chelatring* hingegen ändert pK_D nur um 0.75. Wir erblicken hierin eine weitere Bestätigung unserer Auffassung, daß die Stabilität des H-Chelats im wesentlichen elektrostatisch bedingt ist. Änderungen der C(1)---C(2)-Bindungsordnung wirken in erster Näherung ausschließlich auf die Resonanz im Chelatring ein und beeinflussen die für K_D maßgeblichen elektrostatischen Verhältnisse nur unbedeutend.

Daß auch die *Komplexstabilitätskonstanten* der Verbindungen in Tab. 3 — mit Ausnahme des Cu-Cyclohexanon-carbonsäure-anilids — von *gleicher Größenordnung* gefunden werden, kann unsere Auffassung nur bestätigen. (Die auffallend geringe Stabilität des Kupfer-cyclohexanon-carbonsäure-anilids dürfte gewiß darauf beruhen, daß die *meso*-Stellung am Chelatring substituiert ist.)

Eine Diskussion der an *o*- und *m*-substituierten Acetoacet-aniliden gemessenen Stabilitätskonstanten und Enol-Dissoziationskonstanten ist aus verschiedenen Gründen erschwert. Als allgemeine Gesetzmäßigkeit zeichnet sich nach unseren bisherigen Untersuchungen lediglich ab, daß bei gleichem Substituenten die Stabilitäten der H- und Cu-Chelate *p*-substituierter Acetessigsäure-anilide bedeutend größer sind als die der *m*- und *o*-substituierten, deren Stabilitäts- und Enol-Dissoziationskonstanten von vergleichbarer Größe sind.

cis,trans-ISOMERIE DES CU-ACETOACET-*p*-NITROANILIDS

Die Umsetzung von Cu-Acetat mit Acetoacet-*p*-nitroanilid in alkoholisch-wäßriger Lösung liefert ein hellgrünes Rohprodukt, das sich durch fraktionierte Extraktion mit Aceton in eine grüne Form vom Schmp. 250–252° und eine gelbe Form vom Schmp. 228° zerlegen läßt. Die grüne Substanz kristallisiert aus Aceton in Prismen und gibt ein linienreiches Debyeogramm; die gelbe Verbindung ist röntgenamorph und in Aceton *schwerer* löslich als die grüne. Setzt man Cu-Capronat oder Cu-Acetessigeste in Xylol-Lösung mit Acetessigsäure-*p*-nitroanilid um, so bildet sich nur die gelbe Form; ihre Entstehung ist offenbar an Reaktionen in unpolaren Lösungsmitteln gebunden.

Die gelbe Form geht bei längerem Kochen mit Aceton in die grüne über. Nach der Analyse haben beide Stoffe gleiche Zusammensetzung:

	Ber.	C 47.47	H 3.59	N 11.08	Cu 12.56
grüne Subst.	Gef.	C 47.75	H 3.43	N 10.93	Cu 12.40
gelbe Subst.	Gef.	C 47.47	H 3.52	N 10.66	Cu 12.72

Daß sich beide Verbindungen lediglich durch ihren Verteilungszustand unterscheiden — die grüne Form ist kristallin, die gelbe röntgenamorph — ist aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich: Einmal erscheint uns der Unterschied in den Zersetzungspunkten zu groß, als daß er nur auf unterschiedlicher Teilchengröße beruhen könnte.

Außerdem müßte sich die feiner verteilte, gelbe Form in Aceton leichter lösen als die grüne Form, sie erscheint aber bei der Extraktion als zweite Fraktion; auch ist der Extraktionsrückstand gelb gefärbt.

Die Farbe der Verbindungen in Lösung kann schwerlich zur Entscheidung herangezogen werden, da sie, wie Versuche in Pyridin gezeigt haben, konzentrationsabhängig ist.

Auch die Ermittlung des Misch-Schmelzpunktes hilft nicht weiter. Aus Modellversuchen an dem Isomerenpaar Cu-Acetoacet-*o*-anisidid/Cu-Acetoacet-*p*-anisidid ging hervor, daß Gemische dieser unter Zersetzung schmelzenden Verbindungen bei der Schmelztemperatur der niedriger schmelzenden Komponente zusammensintern.

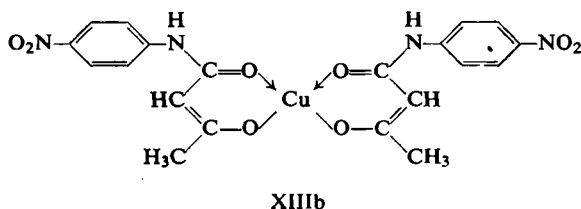
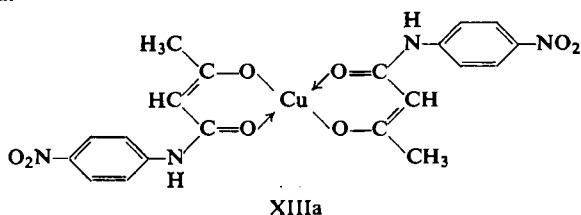
Sehr wahrscheinlich liegt also *Strukturisomerie* vor. Folgende Möglichkeiten wurden u. a. erörtert:

1. Die eine der beiden Formen besitze $[\text{Cu}(\text{O}_4)]$ -Koordination, die andere $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{N}_2)]$ -Koordination (VI). Dem *grünen* Körper kommt aber auf Grund seiner Ähnlichkeit mit den bisher untersuchten Metall-1.3-Dioxo-Komplexen hinsichtlich der Farbe auf jeden Fall die $[\text{Cu}(\text{O}_4)]$ -Koordination zu. Eine Verbindung mit $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{N}_2)]$ -Struktur müßte gegenüber der grünen Verbindung mit $[\text{Cu}(\text{O}_4)]$ -Anordnung eine Farbverschiebung nach kürzeren Wellen, nach Blau, nicht nach Gelb hin aufweisen, wie aus dem Vergleich mit den Cu-Aminosäure-Komplexen hervorgeht.

2. Zwei weitere Isomerie-Möglichkeiten lassen sich voraussehen, wenn man die „spirantige“ Struktur der Kupfer- β -Ketosäurearylid-Komplexe in die Betrachtung einbezieht:

a) Beide Verbindungen besitzen $[\text{Cu}(\text{O}_4)]$ -Koordination und könnten sich hinsichtlich der räumlichen Anordnung der 4 O-Atome um das $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ion unterscheiden. Die Konfiguration könnte bei der einen Verbindung *quadratisch*, bei der anderen *tetraedrisch* sein. Auch diese Deutung halten wir für ausgeschlossen, da nach den bisherigen Kenntnissen das $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ion ohne sterischen Zwang ausschließlich *plan* dirigiert.

b) Infolge der durch den $-\text{NHR}$ -Substituenten stark gestörten Resonanz im Chelatring ist die Lage der Doppelbindungen im Chelatring fixiert im Sinne der Struktur XIII a.



XIII. Kupfer-acetessigsäure-*p*-nitroanilid: a) *trans*-, b) *cis*-Form

Dann sollte wegen der geringen Resonanz im Chelatring auch die entsprechende *cis*-Verbindung (XIII b) in günstigen Fällen isolierbar sein, da der Energieunterschied zwischen beiden Formen beträchtlich sein wird. Unsere Überlegungen führen damit zur Charakterisierung der gelben und grünen Verbindung als *cis*- und *trans*-Form.

Bei Kupfer- β -Diketon-Chelaten sind in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen bisher keine *cis,trans*-Isomere isoliert worden. In diesen Verbindungen dominiert ein Resonanzzustand, zu welchem etwa die Grenzformen in Abbild. 1 annähernd gleiche Anteile beitragen. *cis*- und *trans*-Form haben deshalb angenähert den gleichen Energieinhalt und können kaum voneinander getrennt werden. Vielleicht erklärt sich hieraus auch, daß das Kupfer-acetylacetonat, bei welchem *cis*- und *trans*-Form identisch sind, bisher das einzige Kupfer- β -diketonat

ist, dessen Atomlagen im Kristallgitter auf röntgenographischem Wege sicher ermittelt werden konnten¹⁵⁾.

Beim Cu-Acetessigester, der infolge des $-\text{OC}_2\text{H}_5$ -Substituenten starke Störung der Resonanz im Chelatring voraussehen läßt, ist von J. A. SCHUGAM¹⁶⁾ durch Röntgenstrahlbeugung *trans*-Konfiguration gefunden worden.

Da das *gelbe* Cu-Acetoacet-*p*-nitroanilid beim Kochen mit Aceton und anderen Lösungsmitteln in die grüne Form übergeht, käme der *gelben* Verbindung die *cis*-Konfiguration zu. Dieser Schluß ist in sich eindeutig; weitere Überlegungen, welche zu der gleichen Zuordnung führen, stützen die Auffassung der beiden Formen des Cu-Acetoacet-*p*-nitroanilids als *cis,trans*-Isomere:

Der allgemeinen Regel zufolge schmilzt die *cis*-Form (Schmp. 228°) *niedriger* als die *trans*-Form (Schmp. 251°).

Auch die Farbe spricht für die gleiche Zuordnung: Die Lichtabsorption der *trans*-Form sollte wegen der höheren Symmetrie der Anordnung der Cu—O-Bindungen im Gebiete längerer Wellen liegen als die der *cis*-Form. Tatsächlich absorbiert die Substanz, der nach der Umlagerungsrichtung die energieärmere *trans*-Konfiguration zukäme, im roten (grüne Farbe), die andere Form im blauen Bereich (gelbe Farbe) des sichtbaren Spektrums. Aus ähnlichen Gründen dürfte die unterschiedliche Löslichkeit in Aceton zu der getroffenen Zuordnung passen.

Ähnliche Erscheinungen haben wir beim Kupfer-acetoacet-*o*-nitroanilid und -*m*-nitroanilid beobachten können: Je nach den Darstellungsbedingungen entstehen gelbe oder grüne Substanzen gleicher Zusammensetzung.

ZUR DARSTELLUNG VON β -KETOSÄURE-ARYLAMIDEN

Eine fast allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von β -Ketosäurearylamiden ist die Kondensation von β -Ketosäureestern mit Arylaminen unter Abspaltung von Alkohol.

Die Umsetzung erfolgt — auch nach unseren Beobachtungen — um so glatter, je größer die Basizität der Anilin-Komponente ist.

Die schwächste monosubstituierte Anilinbase, das *o*-Nitroanilin ($pK_B = 13.82$), reagiert nach Angaben von G. V. JADHAV¹⁷⁾ sowie L. MONTE und V. CIRELLI¹⁸⁾ auch in der Siedehitze überhaupt nicht, *m*-Nitroanilin ($pK_B = 11.40$) nur sehr langsam mit Acetessigester. W. A. SEXTON¹⁹⁾ hat jedoch nach längerem Kochen eines Gemischs von Acetessigester und *o*-Nitroanilin Acetoacet-*o*-nitroanilid in Form gelbroter Prismen vom Schmp. 65° erhalten.

Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, diesen Befund zu reproduzieren; nach der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts erhielten wir stets nur das eingesetzte *o*-Nitroanilin fast vollständig zurück.

Die Kondensation von Acetessigester mit Anilin und substituierten Anilinen verläuft nach H. E. FIERZ-DAVID und E. ZIEGLER²⁰⁾ in vielen Fällen besonders glatt und ergiebig, wenn man das in Xylol gelöste oder suspendierte Arylamin langsam in die auf 135° erhitzte Xylol-Lösung des Acetessigesters eintropfen läßt. Als Katalysator setzt man einige Tropfen Pyridin zu. Der bei der Reaktion gebildete Alkohol destilliert

¹⁵⁾ H. KOYAMA, J. SAITO und H. KUROYA, J. Inst. Pol. 4, 1 [1953].

¹⁶⁾ J. physic. Chem. (russ.) 28, 643 [1954]. ¹⁷⁾ J. Indian chem. Soc. 7, 669 [1930].

¹⁸⁾ Gazz. chim. ital. 66, 723 [1936]. ¹⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1942, 303.

²⁰⁾ Helv. chim. Acta 11, 779 [1928].

im langsamen Xylolstrom ab. Beim Erkalten scheidet sich das Acetoacet-arylid in meist recht reinem Zustande ab.

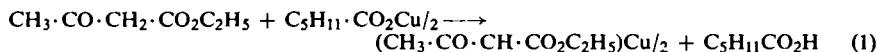
Die Acetoacetyl-Derivate des *o*- und *m*-Nitroanilins sind nach diesem Verfahren nicht, das des *p*-Nitroanilins nur schwer zugänglich, weil die Umsetzung zwischen Acetessigester und schwach basischen Anilin-Derivaten nur langsam und unvollständig verläuft. Außerdem muß die Arylamin-Komponente wegen ihrer geringen Löslichkeit im Xylol in Suspension nach und nach zugesetzt werden. Mit *o*-Nitroanilin und *m*-Nitroanilin haben wir nach dieser Methode nur zähe Schmierer erhalten können.

Wir haben versucht, die Methode von FIERZ-DAVID und ZIEGLER derart abzuwandeln, daß sie auch im Falle der Acetoacetylierung der Nitroaniline elegant und ergiebig anwendbar ist: Ein komplexchemischer Kunstgriff gestattet es, das Xylolvolumen in solchem Maße zu vergrößern, daß das Nitroanilin sofort in voller Menge dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden kann.

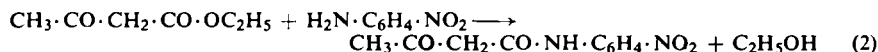
Ohne besondere Maßnahmen würde dieser Vorgang Nachteile mit sich bringen: 1. Die Umsetzung verliefte weniger glatt, da von Anfang der Umsetzung an Ester und Amin in voller Menge miteinander zur Reaktion kämen; 2. wegen der hohen Verdünnung könnte das Reaktionsprodukt erst nach Abdestillieren großer Xylolmengen gewonnen werden.

Die Schwierigkeiten haben wir ausgeschaltet, indem wir dem Gemisch: Acetessigester (1.2 Mole) — Nitroanilin (1 Mol) — Xylol (1200 ccm) gerade die zur Bindung des Acetoacet-nitroanilids erforderliche Menge (0.5 Mole) eines in Xylol löslichen Kupfersalzes zusetzten. Als geeignet erwies sich das Kupfersalz der Capronsäure. Das bei der Kondensation entstehende Äthanol wurde bei 135–140° im Xylol-Strom aus dem Gleichgewicht entfernt, wobei das Reaktionsvolumen durch ständiges Zutropfen von Xylol konstant gehalten wurde.

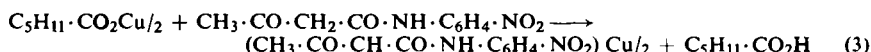
In einem solchen System werden sich folgende Umsetzungen abspielen: Zunächst wird sich mit großer Geschwindigkeit der Cu-Acetessigester bilden:



Diese — sicher in wenigen Minuten ablaufende — Reaktion gewährleistet, daß nur der im Zerfallsgleichgewicht des Cu-Acetessigesters vorliegende Teil des Acetessigesters mit dem Nitroanilin kondensiert, dergestalt das „Eintropfen eines Reaktionspartners“ nachahmend:



Einen unmittelbaren Substitutionsmechanismus von $-\text{OC}_2\text{H}_5$ durch $-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ am Cu-Chelatring halten wir für unwahrscheinlich. Das gebildete Acetessigsäure-nitroanilid wird schnell mit Cu-Capronat aus Gleichgewicht (1) in das Cu-Chelat übergehen:



Die Reaktion (3) schützt das Acetoacet-arylamid nicht nur vor einer Zersetzung oder einer Umwandlung durch Folgereaktionen (Bildung von β -Arylamino-crotonensäure-arylid oder Diarylharnstoff), sondern sichert auch die bequeme Abtrennung des Reaktionsproduktes aus der recht verdünnten Xylol-Lösung: Die Cu-Acetessigsäure-nitroanilide haben sich nämlich als thermisch recht stabil und als in Xylol praktisch unlöslich erwiesen. Die Konzentrationsverhältnisse lassen sich bei diesem Vorgang so einrichten, daß bei der Abkühlung lediglich das Cu-Chelat des gewünschten Acetessigsäure-nitroanilids *ausfällt*; das Nitroanilin und auch Cu-Acetessigester und Cu-Capronat *bleiben in Lösung*. Aus unseren Stabilitätsmessungen geht

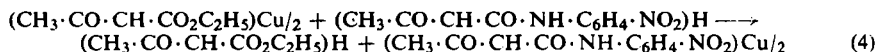
auch hervor, daß Gleichgewicht (3) in höherem Maße auf der Seite des Cu-Chelats liegt als Gleichgewicht (1): Bei vergleichbarer Stabilitätskonstante der Cu-Chelate ist die Enolform des Acetoacet-*p*-nitroanilids beträchtlich stärker sauer als die Enolform des Acetessigesters (s. Tab. 4).

Trotz dieser vom theoretischen Standpunkt aus recht günstigen Verhältnisse hat das Verfahren nur bei der Darstellung des Cu-Acetoacet-*p*-nitroanilids den gewünschten Erfolg gebracht: Das Cu-Chelat bildet sich in fast quantitativer Ausbeute und läßt sich auf verschiedenen Wegen leicht und sauber auf Acetoacet-*p*-nitroanilid aufarbeiten:

Kochen mit $2n$ H_2SO_4 oder Eisessig oder Schütteln mit $2n$ H_2SO_4 /Äther. Für Laboratoriumszwecke dürfte sich besonders das Schütteln mit $2n$ H_2SO_4 /Dioxan 1:1 eignen. Das Gemisch löst das Cu-Chelat in einem solchen Maße, daß eine recht schnelle Umsetzung mit der Schwefelsäure gewährleistet ist. Am Ende der Reaktion liegt das Acetessigsäure-*p*-nitroanilid als Bodenkörper der durch $CuSO_4$ blaufärbten Lösung vor. Verwendeten wir an Stelle von Dioxan Alkohol, so blieb ein Teil des gebildeten $CuSO_4$ ungelöst, der sich jedoch durch Auswaschen leicht vom Acetoacet-*p*-nitroanilid trennen ließ. Die Übertragung des Verfahrens auf die Darstellung von Acetoacet-*m*-nitroanilid verlief mit schlechter Ausbeute, das *o*-Nitroanilid konnten wir nur in Spuren nachweisen.

Eine Abwandlung der Methode zeigte jedoch auch beim *m*- und *o*-Nitro-Derivat befriedigende Ergebnisse:

Das Cu-Capronat spielt, falls der von uns vermutete Reaktionsmechanismus zutrifft, lediglich im Schritt (1) der Reaktion, nämlich bei der Bildung des Cu-Acetessigesters, eine wesentliche Rolle. Nach den Ergebnissen unserer Stabilitätsmessungen ist zu erwarten, daß Cu-Acetoacet-*p*-nitroanilid in Xylol-Lösung nicht nur nach Schritt (3), sondern auch direkt aus Cu-Acetessigester und Acetessigsäure-nitroanilid entstehen kann (Reaktion (4)):



Dieser Schluß aus unseren elektrometrischen Messungen ließ sich auch durch den Versuch bestätigen: Die Xylol-Lösung des Cu-Acetessigesters scheidet auf Zusatz von Acetoacet-*p*-nitroanilid rasch Cu-Acetoacet-*p*-nitroanilid in der gelben *cis*-Form aus.

Von diesen Überlegungen ausgehend, haben wir versucht, durch *direkte* Umsetzung von Cu-Acetessigester mit Nitroanilinen in Xylol die Cu-Acetessigsäure-nitroanilide darzustellen.

Vom Mechanismus der Reaktion machen wir uns folgende Vorstellungen:

Das Nitroanilin bildet mit in Spuren vorhandenem Acetessigester Acetessigsäure-nitroanilid (Reaktion (2)), das mit dem Cu-Acetessigester unter Bildung von Cu-Acetoacet-nitroanilid ständig neuen Acetessigester nachbildet (Reaktion (4)).

Aus dem *m*-Nitroanilin entstand bei dieser Arbeitsweise über Cu-Acetoacet-*m*-nitroanilid (Ausb. 75 % d. Th.) Acetoacet-*m*-nitroanilid mit einer Ausb. von 62 % d. Th. Für das *o*-Derivat lagen die Ausbeuten bei 22 % (56 % d. Th.).

Das Verfahren liefert also bei bequemer Handhabung sogar das auf anderen Wegen kaum zugängliche Acetoacet-*o*-nitroanilid in erträglichen Ausbeuten. Den Umweg über den Kupferkomplex haben wir bei unseren Arbeiten kaum als Nachteil empfunden, da wir uns bei der Darstellung von reinsten β -Ketosäure-aryliden ohnehin meist der Cu-Derivate bedient haben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Ausführung der Stabilitätsmessungen

Die Stabilitätskonstanten wurden durch potentiometrische Titration der bei der Komplexbildung gebildeten H^{\oplus} -Ionen an einer Glaselektrode ermittelt⁵⁾. Um einen Vergleich mit den von den genannten Autoren gemessenen Werten zu gewährleisten, wurden die Bedingungen den von CALVIN und WILSON⁵⁾ angewandten angepaßt.

Tab. 4 auf der nächsten Seite zeigt die Ergebnisse unserer Stabilitätsmessungen.

2. Darstellung und Reinigung der β -Ketosäureamid-Chelate

Zur Darstellung der β -Ketosäureamid-Komplexe haben wir uns im allgemeinen der von CHAPLIN und HUNTER⁴⁾ angegebenen Methode bedient. In einigen Fällen (Cu-Acetoacet-2-methylanilid) war es erforderlich, die alkoholisch-wäßrige Lösung vom Na-Enolat des β -Ketosäureamids mit Kupfersulfat-Lösung umzusetzen. Zur Reinigung wurden die Rohprodukte aus Aceton oder Äthanol umkristallisiert.

Farbe, Kristalltracht und Schmelzpunkt der neu dargestellten Verbindungen, ferner die Analysendaten sind aus Tab. 5 auf der nächsten Seite ersichtlich.

3. Darstellung der Komplexbildner

Zur Darstellung von Acetoacet-anilid, Acetoacet-*o*-toluidid, Acetoacet-*p*-toluidid, Acetoacet-*o*-anisidid, Acetoacet-*m*-anisidid, Acetoacet-*p*-anisidid, Acetoacet-*p*-chloranilid, Acetoacet-*p*-nitroanilid sowie Benzoylacet-anilid haben wir uns der Methode von FIERZ-DAVID und ZIEGLER²⁰⁾ bedient. Acetoacet-3-methylanilid, Acetoacet-*p*-bromanilid sowie Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-anilid wurde nach einem von A. J. EWINS und H. KING²¹⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Für die Darstellung von Acetoacet-diäthylamid verwendeten wir die Methode von G. E. UTZINGER²⁾. Salicylsäure-anilid wurde nach R. WANSTRAT²²⁾ hergestellt. Zur Darstellung von γ -Phenyl-acetoacet-anilid sind wir vom γ -Phenyl-acetessigester ausgegangen, welcher nach H. E. ZAUGG²³⁾ zugänglich ist.

γ -Phenyl-acetoacet-anilid: 30 g (0.125 Mole) *γ -Phenyl-acetessigester* wurden mit 11.5 g Anilin (0.125 Mole) 30 Min. im Ölbad auf 185° erhitzt. Das nach Abkühlung erstarrende Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von nichtumgesetztem Anilin mit 2*n* HCl, anschließend mit Wasser ausgewaschen und aus 70-proz. Alkohol umkristallisiert. Wir erhielten 23 g (56% d. Th.) *γ -Phenyl-acetoacet-anilid* in Form glänzender Schuppen vom Schmp. 122.5–123.0°. FeCl₃-Reaktion (in Alkohol): gelbgrün. N ber. 5.53, gef. 5.84.

*Acetoacet-*o*-nitroanilid*: 17 g Cu-Acetessigester (0.05 Mole) und 14.5 g *o*-Nitroanilin (2 · 0.05 Mole) wurden in 300ccm Xylol unter Zusatz von 3 Tropfen Pyridin im Ölbad 5 Stdn. am absteigenden Kühler auf 135–140° erhitzt. Während dieser Zeit destillierten 500ccm Xylol-Alkohol-Gemisch ab. Durch ständiges Zutropfen von Xylol, welchem ebenfalls 3 Tropfen Pyridin zugesetzt waren, wurde das Lösungsmittelvolumen konstant gehalten. Beim Abkühlen schieden sich 15 g (56% d. Th.) grünes Cu-Acetessigsäure-*o*-nitroanilid aus. Die Komplexverbindung wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von Verunreinigungen befreit und mit 100ccm 2*n* H₂SO₄ und 50ccm Äther eine Stde. geschüttelt. Nach Eindunsten der — mit MgCO₃ getrockneten und entsäuerten — ätherischen Phase hinterblieb *Acetoacet-*o*-nitroanilid* in Form von hellgelben Nadeln, die bei 66–67° schmolzen (Lit.¹⁹⁾: 65°). Die Verbindung war in 2*n* NaOH mit gelber Farbe löslich und gab mit FeCl₃ in alkohol. Lösung eine violette Färbung. Ausb. 5 g (22% d. Th.), bezogen auf *o*-Nitroanilin.

²¹⁾ J. chem. Soc. [London] 103, 109 [1913]. ²²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 336 [1873].

²³⁾ J. Amer. chem. Soc. 68, 2493 [1946].

Tab. 4. Übersicht über die Enol-Dissoziationskonstanten von β -Ketosäure-Derivaten und die Stabilitätskonstanten ihrer $\text{Cu}^{2\oplus}$ - ($\text{Ni}^{2\oplus}$ -, $\text{Co}^{2\oplus}$ -) Chelate

Metallchelate	$-pK_1$	$-pK_2$	$-pK_{av}$	pK_D
Cu-Acetessigsäure-anilid	7.71	6.54	7.12	10.79
Cu-Acetessigsäure- <i>p</i> -toluidid	8.08	6.83	7.43	11.11
Cu-Acetessigsäure- <i>m</i> -toluidid	7.84	6.49	6.98	10.83
Cu-Acetessigsäure- <i>o</i> -toluidid	7.32	(6.33)	(6.76)	10.57
Cu-Acetessigsäure- <i>p</i> -anisidid	8.10	6.70	7.40	11.20
Cu-Acetessigsäure- <i>m</i> -anisidid	7.46	6.25	6.86	10.70
Cu-Acetessigsäure- <i>o</i> -anisidid	7.49	6.16	6.83	10.63
Cu-Acetessigsäure- <i>p</i> -nitroanilid	7.37	6.47	6.91	9.97
Cu-Acetessigsäure- <i>p</i> -chloranilid	7.76	6.66	7.21	10.57
Cu-Acetessigsäure- <i>p</i> -bromanilid	7.82	6.85	7.33	10.63
Cu-Acetessigsäure-diäthylamid	8.57	6.64	7.61	11.88
Cu-Benzoylessigsäure-anilid	7.60	6.56	7.08	10.04
Cu- γ -Phenylacetessigsäure-anilid	7.73	(6.55)	7.15	10.36
Cu-Cinnamoylessigsäure-anilid	7.88	6.97	7.43	10.18
Cu-Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-anilid	(7.21)	—	—	10.86
Cu-Salicylsäure-anilid	4.88	(4.64)	4.76	8.55
Ni-Acetessigsäure-anilid	—	—	< 4.0	10.79
Co-Acetessigsäure-anilid	—	—	< 4.0	10.79
Cu-Acetessigsäure-äthylester	7.98	6.72	7.35	11.16

Tab. 5. Übersicht über die Eigenschaften der neu dargestellten Cu- β -Ketosäure-arylide

	Farbe Kristalltracht	Schmelzpunkt °C (unkorr.)	C	H	N	Cu
Cu-Acetessigsäure-2-methylanilid	grün	161–163	Ber. 59.51 Gef. —	5.45 —	6.31 —	14.32 15.28
Cu-Acetessigsäure-4-methoxyanilid	tiefgrün Prismen	214	Ber. 55.51 Gef. 55.60	5.08 4.87	5.89 5.79	13.35 13.18
Cu-Acetessigsäure-3-methoxyanilid	hellgrün Blättchen	197–199	Ber. 55.51 Gef. 55.29	5.08 5.22	5.89 6.00	13.35 13.53
Cu-Acetessigsäure-2-methoxyanilid	hellgrün Blättchen	186–188	Ber. 55.51 Gef. 55.62	5.08 4.50	5.89 5.68	13.35 13.21
Cu-Acetessigsäure-4-nitroanilid (grün)	grün Nadeln	250–252	Ber. 47.47 Gef. 47.75	3.59 3.43	11.08 10.93	12.56 12.40
Cu-Acetessigsäure-4-nitroanilid (gelb)	gelb röntgenamorph	228	Ber. 47.47 Gef. 47.47	3.59 3.52	11.08 10.66	12.56 12.72
Cu-Acetessigsäure-3-nitroanilid	gelb	237–238	Ber. 47.47 Gef. 47.35	3.59 4.24	11.08 —	12.56 —
Cu-Acetessigsäure-2-nitroanilid	gelb	226	Ber. 47.47 Gef. 47.07	3.59 4.21	11.08 —	12.56 13.05
Cu-Acetessigsäure-4-chloranilid	grün Tafeln	232–233	Ber. 49.51 Gef. 50.19	3.74 4.12	5.78 5.91	13.11 12.95
Cu-Acetessigsäure-4-bromanilid	grün	223–225	Ber. 41.88 Gef. 42.42	3.16 3.64	— —	11.08 10.92
Cu-Benzoylessigsäure-anilid	hellgrün Nadeln	227	Ber. 66.73 Gef. 66.80	4.48 4.48	5.19 5.41	11.77 11.85
Cu- γ -Phenylacetessigsäure-anilid	blaußgrün Nadeln	221	Ber. 67.89 Gef. 68.11	4.62 5.13	4.95 4.64	11.23 11.15
Cu-Cinnamoylessigsäure-anilid	dunkelgrün Nadeln	228–230	Ber. 68.80 Gef. 67.63	4.74 4.94	4.73 4.78	11.70 11.77

Acetoacet-m-nitroanilid: Eine Lösung von 4.7 g (0.015 Mole) *Cu-Acetessigester* und 4 g (2·0.015 Mole) *m-Nitroanilin* in 75ccm Xylol und 3 Tropfen Pyridin wurde 3 Stdn. am absteigenden Kühler auf 135–140° erhitzt. Das abdestillierende Xylol-Alkohol-Gemisch (150ccm) wurde durch Zutropfen von Xylol, das auch 3 Tropfen Pyridin enthielt, ständig ergänzt. *Cu-Acetoacet-m-nitroanilid* entstand mit einer Ausbeute von 5.5 g (75% d.Th.). Es wurde durch Schütteln mit 50ccm 2n H₂SO₄ und 50ccm Äther zerlegt in CuSO₄ und *Acetoacet-m-nitroanilid*, welches beim Eindampfen des mit MgCO₃ getrockneten Ätherextrakts in gelben Nadeln hinterblieb. Umkristallisation aus Alkohol/Wasser ergab die reine, hellgelbe Verbindung mit einer Ausb. von 4 g (62% d.Th.), bezogen auf *m-Nitroanilin*. FeCl₃-Reaktion (in Alkohol): braun. Schmp. 120–121°.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sprechen wir Herrn R. MARTIN, Leipzig, vom Institut für Organische Chemie, unseren besonderen Dank aus²⁴⁾.

ARTHUR SIMON, BARBARA JENTZSCH und ILSE MENZEL

UNTERSUCHUNGEN AM CUMYLHYDROPEROXYD HINSICHTLICH EXPLOSIONSVERHALTEN UND RAMAN-SPEKTRUM

Aus dem Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen
Hochschule Dresden

(Eingegangen am 1. Februar 1957)

Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet

Cumylhydroperoxyd wurde in Substanz und in Mischung mit Cumol auf seine Stabilität gegen mechanische Einwirkungen und Initialzündung untersucht. Für Mischungen von Cumylhydroperoxyd mit Luft oder Sauerstoff wurden die Explosionsgrenzen bestimmt und dazu der Dampfdruck von Cumol und Cumylhydroperoxyd. Des weiteren wurden die Raman-Spektren von Cumylhydroperoxyd, seinen Alkalisalzen und von deuteriertem Cumylhydroperoxyd aufgenommen. — Das Cumylhydroperoxyd zeigt gegenüber Cumol zusätzliche Frequenzen bei 3395 cm⁻¹ und 877 cm⁻¹, welche die OH- und OO-Valenzschwingungen der Hydroperoxydgruppe darstellen. R-OO-Valenz- und Deformations-schwingungen sind ebenfalls zu erkennen. — Weitgehende Deuterierung der Hydroperoxydgruppe mittels schweren Wassers bringt eine Verschiebung der Frequenz 3395 auf 2510 cm⁻¹, wie zu erwarten. In allen drei untersuchten Alkalisalzen des Cumylhydroperoxyds ist eine Verschiebung der OO-Valenzschwingung von 877 auf 883 cm⁻¹ zu beobachten.

Das Cumylhydroperoxyd — in dieser Arbeit künftig mit Cup. bezeichnet — wird seit einigen Jahren in der Industrie als Katalysator bei Polymerisationsreaktionen verwendet; es ist außerdem Zwischenprodukt bei dem neuen, immer größeren Umfang gewinnenden Darstellungsverfahren für Phenol und Aceton aus Cumol.

²⁴⁾ *Ann. b. d. Korr.:* Die während der Drucklegung an einer Reihe der untersuchten Verbindungen im Wellenlängenbereich von 2μ bis 15μ erhaltenen *Infrarotspektren*, für deren Aufnahme wir Herrn DR. GEPPERT, Leipzig, von den Wissenschaftlichen Instituten der Chemischen Industrie, zu Dank verpflichtet sind, bestätigen unsere auf Grund der Stabilitätsmessungen entwickelten Vorstellungen.