

hälfte mit Trichloressigsäure + Naphtoresorein sichtbar gemacht. Es wurden zwei verschieden gefärbte Halbellipsen mit den in der Tabelle angegebenen R_f -Werten erhalten.

Zusammenfassung.

Es wird eine vereinfachte papierchromatographische Methode des Zuckernachweises beschrieben.

Forschungsabteilung der
Laboratorien Hausmann AG., St. Gallen.

65. Über Cyclopentan-1,3-dione und isomere Enol-lactone.

4. Mitteilung¹⁾.

Einige Reaktionen des Diacetessigsäure-äthylesters

von Rob. Richter.

(19. I. 52.)

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Substanz „B⁽²⁾“²⁾, die aus Diacetessigester (C-Acetyl-acetessigester) (IV resp. IVa) über die Stufen V¹⁾ und VI¹⁾ bereitet wurde und der auf Grund ihrer Eigenschaften die Struktur eines Cyclopentan-1,3-dions (I) resp. dessen Enolform⁴⁾ oder eines Dihydro-furanons (II) resp. dessen Enolform⁴⁾ zukommen dürfte⁵⁾, drängte sich ein Vergleich mit den Reaktionen des Diacetessigesters⁶⁾ (IV resp. IVa) auf.

Nach Becker¹⁾ reagiert Diacetessigester nur mit 1 Mol unsymmetrischem Diphenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon. *Rosengarten*⁸⁾ sowie *Rojahn & Kühling*⁹⁾ erhielten mit 1 Mol Hydrazin das Pyrazol VIII, *Satish Chandra De & Devendra Nath Dutt*¹⁾ mit Semicarbazid ebenfalls VIII neben wenig XVIII. Dementsprechend erhielt ich unter verschiedenen Bedingungen mit 1 Mol Phenylhydrazin resp. 2,4-Dinitrophenylhydrazin die Pyrazolcarbonsäureester IX resp. XI, mit p-Nitrophenylhydrazin X neben Spuren einer höher schmelzenden Substanz (XIX?). Diese Pyrazole gaben in Äthanol keine Färbung mit wässrigem FeCl₃. Bei der Verseifung von IX entstand die Pyrazolcarbonsäure XII, die durch ihren p-Bromphenylester XIII charakterisiert wurde.

¹⁾ 3. Mitteilung: *Rob. Richter*, *Helv.* **33**, 20 (1950).

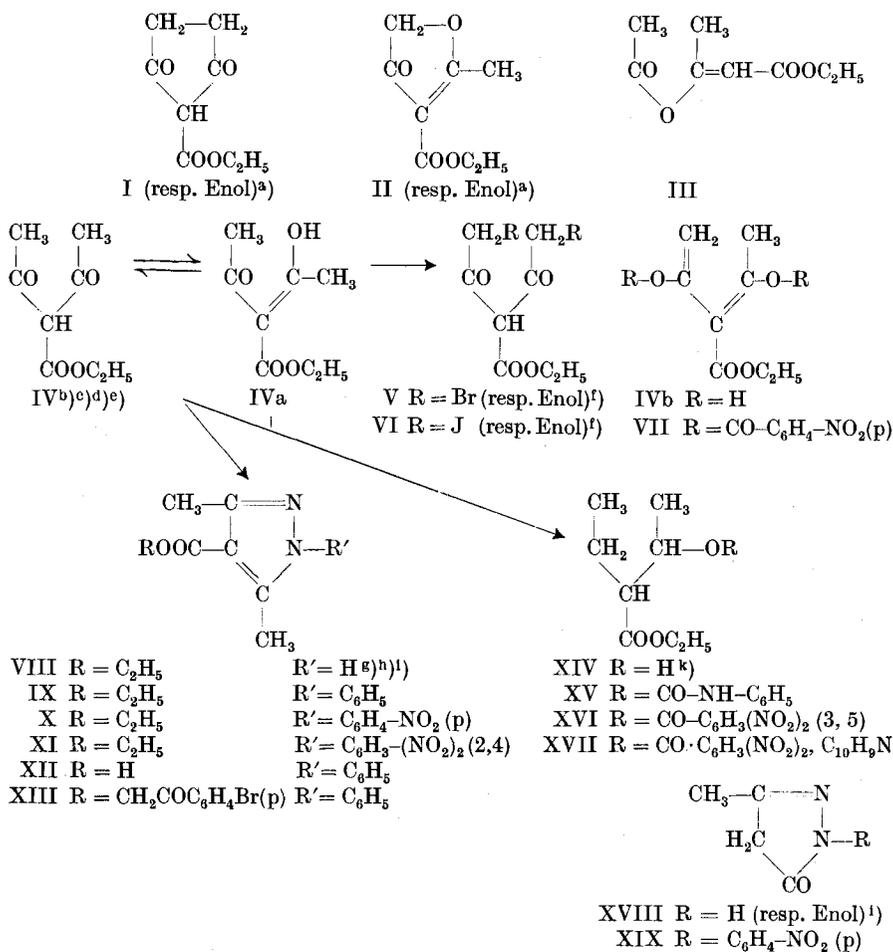
²⁾ Vgl. „2-Butanoliden-essigester“ von *A. Becker*¹⁾.

³⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

⁴⁾ Über die Enolformeln, sowie eine Struktur mit H-Brücke siehe 1. Mitteilung¹⁾.

⁵⁾ Über die Eigenschaften der Cyclopentan-1,3-dione im allgemeinen siehe 1. Mitteilung²⁾.

⁶⁾ *James*^{b)} & *Elion*^{c)} entdeckten unabhängig voneinander den Diacetessigester. Die von *Claisen*^{d)} vorgeschlagene Synthese wurde von *Spasow*^{e)} verbessert.



Auf Grund von Refraktions- und Dispersionsmessungen glaubte *Perkin*¹⁾, dass im flüssigen Diacetessigester ein Gemisch von viel Diendiol und wenig Monoenol vorläge; *Brühl*²⁾ nahm reines Diendiol an. Demgegenüber stellte *Meyer*³⁾ durch Bromtitration

a) 1. Mitteilung, *Rob. Richter*, *Helv.* **32**, 1123 (1949).

b) *J. W. James*, *A.* **226**, 210 (1884).

c) *H. Elion*, *R.* **3**, 256 (1884).

d) *L. Claisen & W. Zedel*, *A.* **277**, 170 (1893).

e) *A. Spassow*, *B.* **70**, 2381 (1937).

f) *A. Becker*, *Helv.* **32**, 1114 (1949).

g) *G. D. Rosengarten*, *A.* **279**, 239 (1894).

h) *C. A. Rojahn & H. E. Kühling*, *Arch. Pharm.* **264**, 337 (1926).

l) *Satish Chandra De & Devendra Nath Dutt*, *J. Ind. Chem. Soc.* **7**, 473 (1930); *C.* **1930**, II, 3024.

k) *E. Blaise & P. Bagard*, *Ann. chim.* [8] **11**, 126 (1907).

1) *W. H. Perkin, sen.*, *Soc.* **61**, 824 (1892).

2) *J. W. Brühl*, *J. pr.* [2] **50**, 194 (1894).

3) *K. H. Meyer*, *B.* **45**, 2854 (1912).

100% Monoenol (*Seidel*¹⁾ in alkoholischer Lösung 86%) fest. In gleichem Sinne erklärte später *v. Auwers*²⁾ die Refraktions- und Dispersionsmessungen.

Die Bildung eines Bis-p-nitrobenzoates $C_{22}H_{18}O_{10}N_2$ (wohl VII), welches in Aceton mit wässrigem oder äthanolischem $FeCl_3$ keine Färbung gibt, macht indessen die Existenz einer Diendiolform IVb (?) — wenigstens unter gewissen Bedingungen (Pyridin) und in geringer Menge — wahrscheinlich.

Bei der Hydrierung in Äthanol mit $Pt(O_2)$ als Katalysator absorbierte der Diacetessigester 2 Atome H. Mit *Raney*-Nickel bei 70° und 100 atm. entstand — unter Aufnahme von 6 Atomen H — wohl der α -Äthyl- β -oxy-buttersäure-äthylester (XIV) (Sdp._{16mm} 92°)³⁾, der durch ein öliges Phenylurethan XV, ein öliges 3,5-Dinitrobenzoat XVI und eine rote kristallisierte Additionsverbindung mit α -Naphtylamin XVII charakterisiert wurde.

Bei der Verseifung mit methanolischem KOH lieferte das Hydrierungsprodukt eine Säure $C_6H_{12}O_4$ vom Sdp._{16mm} 120° unbekannter Struktur.

Beim Vergleich der obengenannten und der in der Literatur erwähnten^{b-1)} Reaktionen des Diacetessigesters mit den Eigenschaften der Substanz „B“ (siehe Tabelle) lässt sich feststellen, dass der Diacetessigester im wesentlichen völlig andere Eigenschaften als Substanz „B“ aufweist, was indessen unter der Annahme der Struktur I für „B“ nicht überrascht, da allgemein Cyclopentan-1,3-dione sich in ihren Eigenschaften ganz wesentlich von den entsprechenden acyclischen 1,3-Diketonen zu unterscheiden scheinen⁵⁾.

Die äthanolische Lösung des Diacetessigesters weist im Ultraviolett selektive Absorption mit je einem Maximum bei 214 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,81$) und bei 278 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,83$), die wässrige Lösung bei 211 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,76$) und 274 $m\mu$ ($\log \epsilon \approx 3,8?$) auf. Die äthanolische Lösung des O-Acetylacetessigsäure-äthylesters (III) zeigt ebenfalls selektive Absorption, aber mit nur einem Maximum bei 212 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,90$)⁶⁾. Durch die Verschiedenheit der Spektren dieser beiden isomeren Ester ist eindeutig gezeigt, dass es sich dabei um zwei verschiedene Substanzen handelt, die in Lösung nicht etwa miteinander im Gleichgewicht stehen, da sie ja im gleichen Lösungsmittel und in ungefähr gleicher Konzentration untersucht wurden. Damit ist die Vermutung

¹⁾ *F. Seidel*, B. **65**, 1205 (1932).

²⁾ *K. v. Auwers*, A. **415**, 185 (1918).

³⁾ *E. Blaise & P. Bagard*^{*)} stellten diesen Stoff auf anderem Wege her (Sdp._{19mm} 110—112°), gaben jedoch weder Analyse noch Derivate an, anhydrierten ihn aber zu α -Äthylcrotonsäure-äthylester.

⁴⁾ *A. Becker*, Helv. **32**, 1584 (1949).

⁵⁾ Vgl. hierzu die Eigenschaften der Cyclopentan-1,3-dione^{*)} mit denjenigen der bekannten aliphatischen 1,3-Diketonen. *P. Ruggli & J. Schmidlin*, Helv. **27**, 499 (1944); **29**, 383, 396 (1946); *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937.

⁶⁾ Die Aufnahme der Ultraviolettspektren verdanke ich Herrn Prof. *H. Mohler*. — Die Abbildung der Kurven, so wie nähere Angaben finden sich in der folgenden Mitteilung.

Seidel's¹⁾, wonach die beiden Isomeren eventuell identisch seien, endgültig widerlegt.

Tabelle.

Reaktion mit	Substanz „B“	Diacetessigester
10-proz. NaOH	gibt gelbe Lösung	gibt farblose Lösung
20-proz. Sodalösung	gibt gelbe Lösung	löst sich nicht
Pyridin	gibt gelbe Lösung	gibt gelbe Lösung
Wasser von 20°	gibt farblose Lösung	löst sich schlecht (bleibt farblos)
Wasser von 95–100°	bleibt unverändert	gibt Acetessigester und Essigsäure ^{d)} e)
FeCl ₃ in Äthanol	wird allmählich olivbraun	wird sofort bräunlich rot ^{d)}
100-proz. H ₂ SO ₄	gibt orange Lösung (20°) → rot (150°) → braun (3. Min.)	gibt gelbe Lösung (20°) → himbeerrot (150°) → braun (5. Min.), wenig CO ₂
50-proz. H ₂ SO ₄	gibt orange Lösung (20°) → rot (150°) → braunrot	gibt bei ca. 100° blass hellgelbbraune Lösung; viel CO ₂
23-proz. methanolischem KOH	gibt orange Lösung (20°) → dunkelrot (70°)	gibt farblose Lösung (20°) → gelb (70°)
Brom in Chloroform	entfärbt sofort; HBr ↗	entfärbt sofort; HBr ↗
KMnO ₄ in Wasser-Aceton	entfärbt sofort (20°)	entfärbt allmählich (20°)
p-Nitrobenzoylchlorid	gibt mono-p-Nitrobenzoat	gibt bis-p-Nitrobenzoat
Phenylhydrazinen	reagiert mit 1 Mol Reagens (Phenylhydrazone)	reagiert mit 1 Mol Reagens (unsym. Diphenylhydrazon, Pyrazole)
Cu(II)-acetat	gibt bei Sodazusatz hellgrünes Kupfersalz	gibt ohne Sodazusatz blaues Kupfersalz ^{b)} d)e)

Herrn Prof. T. Reichstein danke ich für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

Experimenteller Teil.

Der mit (K) bezeichnete Smp. wurde auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$; alle übrigen, nicht korrigierten Smp. wurden im Kupferblock bestimmt.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (IX). 1,00 g Diacetessigester (Rohprodukt)²⁾ wurde mit 0,68 g Phenylhydrazin (1,1 Mol) in 5,5 cm³ 55-proz. Essigsäure 20 Std. bei 0° stehengelassen, hierauf das gebildete farblose Pyrazol

¹⁾ F. Seidel, loc. cit.; vgl. dazu die Ablehnung dieser Vermutung schon durch K. v. Auwers, B. 65, 1561 (1932).

²⁾ Der Diacetessigester wurde nach Spassow²⁾ hergestellt (Rohprodukt vom Sdp._{12 mm} 90–97°) und für gewisse Zwecke über das Kupfersalz^{b)} 1), das aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert wurde, gereinigt; Sdp._{17 mm} 102–102,5°. Org. Synth. 21, 46.

mit 15 g Eiswasser ausgefällt, nach $\frac{1}{2}$ Std. bei 0° abgenutscht und mit wenig Eiswasser gewaschen; 0,95 g (67% d.Th.). Zur Analyse wurde viermal aus wenig Petroläther umkristallisiert und 72 Std. bei 20° und 14 mm über CaCl_2 getrocknet; Smp. $67-67,5^\circ$.

4,215 mg Subst. gaben 10,658 mg CO_2 und 2,449 mg H_2O (OAB.)

3,196 mg Subst. gaben $0,335 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ ($20,5^\circ$, 732 mm) (OAB.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 68,83 H 6,60 N 11,47%
(244,286) Gef. „ 69,00 „ 6,50 „ 11,74%

Das Pyrazol ist schwer löslich in Wasser bei 20° , mässig bei 60° , ebenso in Petroläther und sehr leicht in allen andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1-(p-Nitrophenyl)-3,5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (X). 0,10 g Diacetessigester (Rohprodukt) in $0,5 \text{ cm}^3$ Äthanol wurden mit 0,99 g p-Nitrophenylhydrazin (1 Mol) in $0,5 \text{ cm}^3$ 2-n. HCl und 2 cm^3 Äthanol $1\frac{1}{2}$ Std. gekocht. Der bei 0° sich ausscheidende Kristallbrei wurde abgenutscht, mit wenig alkoholischer HCl ($0,5 \text{ cm}^3$ 2-n. HCl und $2,5 \text{ cm}^3$ Äthanol), 80-proz. und 50-proz. Äthanol und Wasser gewaschen; 0,11 g (65%). Dieses Rohprodukt wurde in einen in heissem Methanol leicht löslichen Anteil (Smp. $142-149^\circ$; 0,10 g) und einen unlöslichen (Smp. $215-217^\circ$; 10 mg) getrennt. Der erstere stellt das zu erwartende Pyrazol dar. Dreimal aus Methanol umgelöst und 72 Std. bei 20° und 14 mm über CaCl_2 getrocknet, farblose Kristalle, Smp. 142° .

2,540 mg Subst. gaben $0,336 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ ($21,5^\circ$, 731 mm) (OAB.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ (289,286) Ber. N 14,53% Gef. N 14,75%

Leicht löslich in Eisessig oder Chloroform, ziemlich in Benzol, mässig in Äthanol oder Äther, schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser.

Der in heissem Methanol unlösliche Anteil wurde zweimal aus Eisessig umgelöst und 48 Std. bei 20° und 14 mm über KOH und 6 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet; farblose Kristalle vom Smp. $215-217^\circ$ (Zers.).

1,811 mg Subst. gaben $0,291 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ ($21,5^\circ$, 733 mm) (OAB.)

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ (219,197) (XIX?) Ber. N 19,17% Gef. N 17,96%

1-(2', 4'-Dinitrophenyl)-3,5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-äthylester (XI). 0,50 g Diacetessigester (Rohprodukt) in 2 cm^3 Äthanol wurden mit 0,56 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (1 Mol) in $1,6 \text{ cm}^3$ 2-n. HCl und 40 cm^3 Äthanol $1\frac{1}{2}$ Std. gekocht. Hierauf wurde mit 40 g Eiswasser das gebildete Pyrazol in orangegelben Blättchen ausgefällt, nach 1 Std. abgenutscht und mit wenig 50-proz. Äthanol gewaschen; 0,64 g (65%). Zur Analyse wurde einmal aus wenig Äthanol und zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther 1:10 umkristallisiert und 6 Std. bei 50° und 0,03 mm über P_2O_5 getrocknet; seidenglanzende, filzige, gelbliche Nadelchen, Smp. $156-156,5^\circ$.

2,295 mg Subst. gaben $0,336 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (20° , 741 mm) (OAB.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4$ (334,285) Ber. N 16,76% Gef. N 16,63%

Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol oder Eisessig, mässig in Äthanol, schwer in Äther oder Petroläther und sehr schwer in Wasser.

1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure (XII). 0,50 g IX (Smp. $67-67,5^\circ$) wurden mit 1 cm^3 23-proz. methanolischem KOH (dunkelrot) 2 Std. gekocht. Das bei -15° sich ausscheidende kristallisierte Kaliumsalz wurde unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt, dreimal mit wenig absolutem Methanol von 0° gewaschen und auf Ton abgepresst; 0,21 g (41%).

Das Filtrat wurde mit 2 cm^3 Wasser versetzt, im Vakuum vom Methanol befreit und mit 3-n. HCl bei 0° versetzt. Die ausgeschiedene Säure wurde abgenutscht und mit wenig Eiswasser gewaschen; 0,20 g (45%). Zur Analyse wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert, bei $180-190^\circ$ und 16 mm sublimiert und zweimal aus 10-proz. Essigsäure umgelöst, sowie 8 Std. bei 60° und 0,01 mm über P_2O_5 getrocknet; farblose Kristalle, Smp. $194-196^\circ$.

3,077 mg Subst. gaben $0,342 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (18° , 742 mm) (OAB.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (216,233) Ber. N 12,96% Gef. N 12,73%

Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform oder Aceton, mässig in Äthanol, Äther oder Benzol, schwer in Wasser und sehr schwer in Petroläther.

p-Bromphenacyl-ester XIII: 0,21 g des oben erwähnten Kaliumsalzes in 1,1 cm³ Wasser wurden mit 0,23 g *p*-Bromphenacylbromid in 2,3 cm³ Äthanol 1 Std. unter Rückfluss erwärmt. Die nach Erkalten sich ausscheidenden Kristalle wurden mit Äthanol gewaschen; 0,32 g (94%). Zur Analyse wurde viermal aus Äthanol umkristallisiert und 2 Std. bei 55° und 0,06 mm über P₂O₅ getrocknet; farblose, weiche, prismatische Blättchen, Smp. 109°.

3,726 mg Subst. gaben 7,94 mg CO₂ und 1,34 mg H₂O (C.)

3,74; 2,65 mg Subst. verbrauchten 1,35; 0,94 cm³ AgNO₃ (f = 0,568) (C.)

C₂₀H₁₇O₃N₂Br Ber. C 58,12 H 4,15 Br 19,34%
(413,270) Gef. „ 58,16 „ 4,02 „ 20,50; 20,15%

Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol oder Eisessig, ziemlich in Äther, schwer in Äthanol oder Petroläther und unlöslich in Wasser.

Diacetessigester-bis-*p*-nitrobenzoat (VII[?]). 3,00 g Diacetessigester (Sdp._{17mm} 102—102,5°) in 5 cm³ abs. Pyridin und 15 cm³ abs. Benzol wurden allmählich unter Kühlung mit 6,5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid (2 Mol)¹⁾ versetzt, 3 Tage bei 20° stehengelassen (dunkelbraun) und 10 Min. unter Rückfluss erwärmt, hierauf im Vakuum vom Benzol befreit, in 105 cm³ 2/3-n. HCl von 0° gegossen und dreimal mit total 200 cm³ Äther bei 0° ausgeschüttelt. Die noch mit je 10 cm³ 2-n. HCl (zweimal), Wasser (einmal), 10-proz. Sodalösung (fünfmal) und Wasser (viermal) (3 Scheidetrichter) bei 0° ausgeschüttelten Ätherauszüge wurden über Na₂SO₄ getrocknet, auf ca. 10 cm³ eingengt und mit 10 cm³ Petroläther versetzt. Die bei 0° sich ausscheidenden, noch harzigen Kristalle wurden abgenutscht, auf Ton gepresst und aus Äther-Petroläther umkristallisiert; 0,70 g (8,5%). Zur Analyse wurde dreimal aus Äthanol und einmal aus Aceton-Petroläther 1:2 umgelöst, 48 Std. bei 20° und 14 mm und 8 Std. bei 60° und 0,03 mm über P₂O₅ getrocknet; gelbliche Prismen, Smp. 116,5—117,5°.

4,290 mg Subst. gaben 8,80 mg CO₂ und 1,47 mg H₂O (C.)

4,480; 6,800 mg Subst. gaben 0,253; 0,385 cm³ N₂ (22°; 27°, 742; 740 mm) (C.)

7,03; 6,14 mg Subst. gaben 3,56; 3,45 mg AgJ (C.)

C₂₂H₁₈O₁₆N₂ Ber. C 56,17 H 3,68 N 5,96 OC₂H₅ 9,58%
(470,382)²⁾ Gef. „ 55,98 „ 3,83 „ 6,38; 6,27 „ 9,72; 10,78%

Leicht löslich in Chloroform, Benzol oder Eisessig, ziemlich schwer in Äther oder Äthanol, schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser.

Hydrierung des Diacetessigesters (α -Äthyl- β -oxy-buttersäure-äthylester (XIV)). 5,00 g Diacetessigester (Sdp._{17mm} 102—102,5°) wurden in 100 cm³ Feinsprit mit Raney-Nickel 17 Std. unter einem Anfangsdruck von 101 atm (bei 20° gemessen) im Schüttelautoklaven bei 70° hydriert. Das Filtrat, im Vakuum eingedampft, hinterliess 3,90 g dünnflüssiges Öl, das unter 18 mm bei 86—94° 0,60 g Vorlauf und bei 94—99° 2,42 g Hauptfraktion lieferte (Destillation im Claisen-Kolben)⁴⁾, die zur Analyse noch zweimal destilliert wurde; Sdp._{16mm} 92—92,5°.

4,740 mg Subst. gaben 10,393 mg CO₂ und 4,333 mg H₂O (OAB.)

C₈H₁₆O₃ (160,210) Ber. C 59,97 H 10,07% Gef. C 59,84 H 10,23%

3,5-Dinitrobenzoat: 0,12 g in 0,5 cm³ abs. Pyridin wurden mit 0,32 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (1,85 Mol) in 5 cm³ abs. Benzol 5 Std. auf 40—45° (Bad) erwärmt (Gelbfärbung) und nach Erkalten in 20 cm³ Äther aufgenommen, bei 0° mit je 5 cm³ 2-n. HCl

¹⁾ Bei einem Molverhältnis von 1:1 wurden aus 0,33 g Diacetessigester nur 5,5 mg rohes Reaktionsprodukt erhalten.

²⁾ Beim Hinzugeben der ersten Spatelspitze entfärbte sich die gelbe Lösung sofort fast gänzlich.

³⁾ Die für das mono-*p*-Nitrobenzoat berechneten H-, N- und OC₂H₅-Werte unterscheiden sich deutlich von den oben angegebenen.

⁴⁾ 0,40 g gelber, ölgiger Rückstand wurde verworfen.

(dreimal), Wasser (einmal), 10-proz. Sodalösung (dreimal) und Wasser (zweimal) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,24 g) wurde im Molekularkolben dreimal bei 120—130° (Bad) und 0,01 mm destilliert; das dickflüssige, gelbliche Öl wurde zur Analyse 48 Std. bei 20° und 0,03 mm über P_2O_5 getrocknet.

6,523; 4,181 mg Subst. gaben 11,976; 7,75 mg CO_2 und 2,825; 1,89 mg H_2O (OAB.; C.)
4,475 mg Subst. gaben 0,327 cm^3 N_2 (24°, 740 mm) (OAB.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$	Ber. C 50,84	H 5,12	N 7,91%
(354,312)	Gef. „ 50,10; 50,58	„ 4,85; 5,06	„ 8,18%

Additionsverbindung des Dinitrobenzoats mit α -Naphtylamin: 35 mg Dinitrobenzoat in 1 cm^3 Äther wurden bei 20° mit 14 mg reinem α -Naphtylamin in 0,25 cm^3 80-proz. Äthanol versetzt (blutrot). Nach 1 Std. dampfte man im Vakuum ein, löste das zurückgebliebene Harz in 1,5 cm^3 warmem Äther und versetzte bei 35° mit Petroläther bis zur schwachen Trübung. Nach 1 Std. kristallisierte die Additionsverbindung beim Reiben aus; 40 mg (82%). Zur Analyse wurde dreimal aus Äther-Petroläther 1:1 umkristallisiert und 6 Std. bei 40° im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet; leuchtend rote Stäbchen, Smp. 76,5—77,5° (K).

3,572 mg Subst. gaben 0,262 cm^3 N_2 (24°, 742 mm) (OAB.)

$\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}_3$	Ber. N 8,45%	Gef. N 8,24%
--	--------------	--------------

Leicht löslich in Chloroform, Äther oder Äthanol, schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser.

Phenylurethan: 0,31 g des Öls vom Sdp._{16 mm} 92° wurden mit 0,46 g Phenylisocyanat (2,2 Mol) 6 Std. auf 95—100° (Bad) erhitzt, hierauf zur Abtrennung von Diphenylharbstoff in 3 cm^3 Benzin von 80° aufgenommen, filtriert und eingedampft. Zur Entfernung von überschüssigem Phenylisocyanat wurde der Rückstand in 20 cm^3 Äther gelöst, mit 20 cm^3 Wasser 3 Std. geschüttelt und vom gebildeten Diphenylharbstoff abfiltriert. Die Schichten wurden getrennt und beide zweimal mit je 10 cm^3 Äther resp. Wasser gewaschen. Der Ätherextrakt wurde über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand (0,42 g) wurde nach zweimaliger Destillation im Molekularkolben bei 80—90° (Bad) und 0,03 mm oder bei 140—150° und 18 mm ein dickflüssiges, farbloses Öl erhalten. Zur Analyse wurde im Analysengläschen 24 Std. bei 20° und 18 mm über P_2O_5 getrocknet.

3,062 mg Subst. gaben 7,20 mg CO_2 und 1,99 mg H_2O (C.)

5,58 mg Subst. gaben 0,746 cm^3 N_2 (20°, 726 mm) (C.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$	Ber. C 64,49	H 7,58	N 5,02%
(279,328)	Gef. „ 64,17	„ 7,27	„ 5,04%

Leicht löslich in Äther, Äthanol oder Chloroform, schwer in Petroläther und unlöslich in Wasser.

Verseifung: 1,06 g des Öls vom Sdp._{16 mm} 92° wurden mit 4 cm^3 23-proz. methanolischem KOH 1 Std. gekocht, nach Erkalten mit 6 cm^3 Wasser versetzt, im Vakuum vom Methanol befreit, dreimal mit je 2 cm^3 Äther (3 Scheidetrichter) gewaschen, mit 4-n. HCl bei 0° gegen Kongo angesäuert und im Vakuum fast völlig eingedampft. Der zurückbleibende, von Öl durchsetzte Kristallbrei wurde mit etwas Na_2SO_4 versetzt und viermal mit je 15 cm^3 Chloroform unter Rückfluss extrahiert. Der aus diesem Extrakt gewonnene Rückstand (0,72 g) lieferte bei der Destillation im Kragenkölbchen bei 85° (Bad 145—150°) und 16 mm ein farbloses, zienlich dickflüssiges Öl¹⁾. Zur Analyse wurde entweder bei 85° und 0,05 mm und zweimal im Molekularkolben bei 0,03 mm (Bad 85—90°) (a) oder zweimal im Kragenkölbchen bei 120° (Bad 150°) und 16 mm und einmal im Molekularkolben bei 125—130° (Bad) und 16 mm destilliert (b), sowie im Analysengläschen 24 Std. bei 20° und 0,03 mm über P_2O_5 getrocknet.

4,310; 3,949 mg Subst. gaben 7,59; 7,11 mg CO_2 und 3,32; 2,82 mg H_2O (C.)

0,150 g Subst. (in Methanol) verbrauchten 10,25 cm^3 0,1-n. NaOH (f = 1,06) (Phenolphthalein)

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$	Ber. C 48,64	H 8,17%	Äquiv.-Gew. 148,2
(148,157)	Gef. „ 48,05 (a); 49,14 (b)	„ 8,62 (a); 7,99% (b)	„ 138 (b)

¹⁾ Der geringe, dunkelgelbe, ölige Rückstand wurde verworfen.

Das Öl ist leicht löslich in Chloroform, Äthanol oder Benzol, ziemlich in Äther oder Wasser und schwer in Petroläther. Es löst sich sofort in gesättigter Sodalösung unter CO_2 -Entwicklung. In wässriger Lösung gibt es mit wässrigem FeCl_3 keine Färbung; reduziert KMnO_4 bei 20° stark; Brom in Chloroform wird nicht entfärbt.

Die Mikroanalysen wurden teils im mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Leitung Dr. H. Gysel) (C.), teils in dem unsrigen (Leitung E. Thommen) (O.A.B.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Einige in der Literatur noch unbekannte Eigenschaften des C-Acetyl-acetessigsäure-äthylesters (Diacetessigesters) (IV) wurden untersucht und mit denjenigen der Substanz „B“ (der die Formel I oder II zukommen dürfte) verglichen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

66. Komplexone XXII. Die Kinetik der Komplexbildung: Der Austausch des Y^{-4} zwischen Cd^{+2} und Cu^{+2}

von H. Ackermann und G. Schwarzenbach.

(23. I. 52.)

In den bisherigen Artikeln dieser Serie haben wir ein umfangreiches Material über die thermodynamische Stabilität von Chelatkomplexen gesammelt. Nun soll auch über die Geschwindigkeit der Bildung und des Zerfalls dieser Assoziate berichtet werden.

A. Allgemeines.

Es ist allgemein bekannt, dass es eine grosse Anzahl langsam verlaufender Komplexvorgänge gibt. Besonders die Komplexe, die in der klassischen Komplexchemie die Hauptrolle spielen, diejenigen von Cr^{III} , Co^{III} und einiger Platinmetalle, bilden sich gewöhnlich langsam und zerfallen auch langsam, ähnlich wie organische Verbindungen. Dieser Umstand verleiht ihnen eine scheinbar grosse Stabilität, was für deren präparative Herstellung vorteilhaft ist. Solche Komplexe sind deshalb treffend „robuste“ Komplexe genannt worden, und es ist heute allgemein üblich anzunehmen, dass dieselben durch Elektronenpaarbindungen zusammengehalten werden (daher auch die Bezeichnung „covalente“ oder „Durchdringungskomplexe“).

Der grössere Teil der Komplexvorgänge verläuft hingegen sehr rasch. Die dabei entstehenden Assoziate kann man deshalb „Gleichgewichtskomplexe“ nennen¹⁾. Vielfach herrscht die Auffassung, dass

¹⁾ G. Schwarzenbach, *Angew. Ch.* **62**, 218 (1950).