

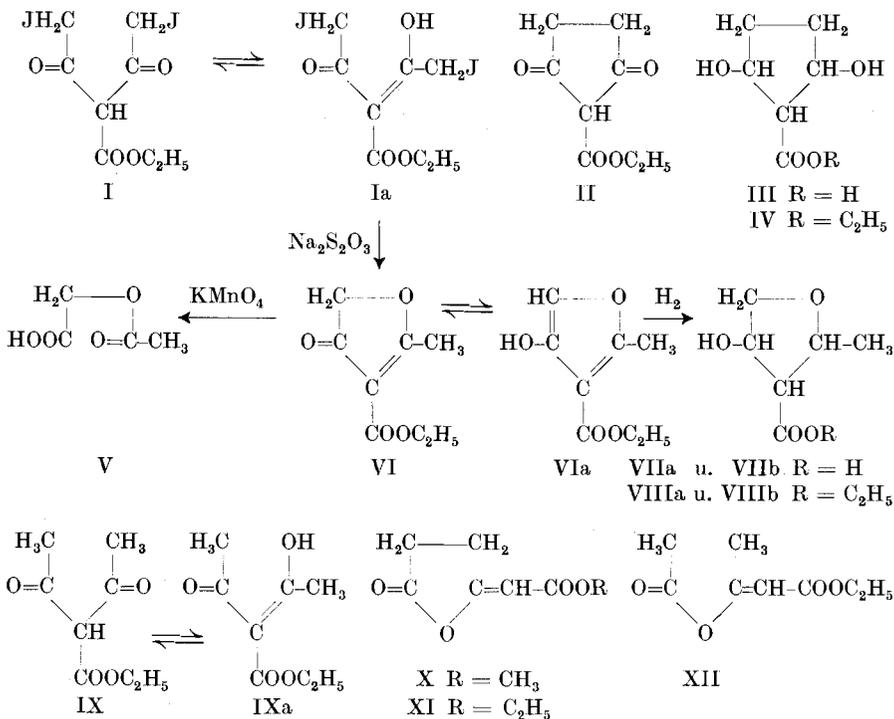
137. Über Cyclopentan-1,3-dione und isomere Enol-lactone.

5. Mitteilung¹⁾

von **Rob. Richter**²⁾.

(25. III. 52.)

Durch Einwirkung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in wässrigem Aceton auf γ, γ' -Dijoddiacetessigester (I resp. Ia) erhielt *Becker*³⁾ einen krist. Stoff $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (Smp. 75—76°), dem er die Enollactonformel XI zuwies. Vor einiger Zeit konnte ich zeigen, dass dieser von mir als „Substanz B“ bezeichnete Stoff wahrscheinlich entweder die Cyclopentan-1,3-dionformel II oder die Furanformel VI resp. VIa besitzt^{4) 5)}, keinesfalls aber mit dem synthetisierten Butanoliden- γ -essigsäure-äthylester (XI)⁵⁾ identisch ist. Hier wird jetzt bewiesen, dass die Formel eines



¹⁾ 4. Mitteilung, *Rob. Richter*, *Helv.* **35**, 478 (1952).

²⁾ Gegenwärtige Adresse: Columbia University, New York, College of Physicians and Surgeons, Department of Obstetrics and Gynecology.

³⁾ *A. Becker*, *Helv.* **32**, 1114 (1949).

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

⁵⁾ 2. Mitteilung: *Rob. Richter*, *Helv.* **32**, 2318 (1949).

5-Methyl-3-oxo-2,3-dihydro-furan-4-carbonsäure-äthylesters (VI) richtig ist. Am eindeutigsten geht dies aus der Oxydation mit KMnO_4 bei 20° hervor, die als einzig fassbares Oxydationsprodukt in mässiger Ausbeute Acetylglykolsäure (V) lieferte (durch Analyse und Misch-Smp.¹⁾ identifiziert und durch das bisher unbekannte Anilid charakterisiert). Ein Stoff der Formel II hätte unter diesen Bedingungen Bernsteinsäure liefern sollen²⁾, die leicht identifizierbar ist.

Die Oxydation mit HNO_3 bei 100° lieferte je ca. 1 Mol Essigsäure und Oxalsäure. Auch die früher beschriebenen Eigenschaften der „Substanz B“, insbesondere ihre sehr schwach saure Natur, stehen mit der Furanformel VI viel besser im Einklang als mit der Formel II. Dasselbe gilt für die inzwischen erhaltenen Hydrierungsprodukte.

Die Hydrierung der „Substanz B“ mit $\text{Pt}(\text{O}_2)$ in Äthanol bei 15° verlief unter Aufnahme von 2 Mol H_2 ³⁾ langsamer als beim γ -Enol-lacton XI⁴⁾ und lieferte einen flüssigen Ester $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Sdp._{0,03 mm} 84°), dem somit die Konstitution VIII zukommt, wobei mehrere Raumisomere möglich sind. (Aus II wäre ein Diol IV zu erwarten gewesen.) Das hier erhaltene Isomere wird als VIIIa bezeichnet. Der Ester dürfte im wesentlichen einheitlich gewesen sein, denn beim Umsatz mit Phenylisocyanat wurde in guter Ausbeute ein kristallisiertes Phenylurethan $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}$ und mit p-Nitrobenzoylchlorid ein kristallisiertes p-Nitrobenzoat $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$ erhalten. Dass mit Phenylisocyanat auch bei 155° nur das genannte Monoderivat erhalten wurde, spricht ebenfalls für die Anwesenheit nur einer OH-Gruppe und somit für Formel VIII. Dagegen gab der Ester VIIIa bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung Werte, die auf 2 aktive H-Atome passten und das p-Nitrobenzoat noch solche für 1 aktives H-Atom. Verseifung des Esters VIIIa gab eine flüssige Säure $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (VIIa), die sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren und durch einen kristallisierten p-Brom-phenacylester charakterisieren liess. Sie wurde beim Sieden mit etwas Jod in Chloroform nicht verändert. Bei der Oxydation mit konz. HNO_3 bei 100° gab sie wieder Oxalsäure und Essigsäure.

Bei der Hydrierung der „Substanz B“ in Äthanol mit *Raney*-Nickel unter Druck bei 180° entstand ein isomerer Ester $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (Sdp._{0,04 mm} 64 — 66°) (VIIIb), der bei alkalischer Verseifung eine

¹⁾ Mit authentischem Material, hergestellt nach *R. Anschütz & W. Bertram*, B. **36**, 466 (1903).

²⁾ Alle in der Literatur beschriebenen Oxydationen von Cyclopentan-1,3-dionen mit KMnO_4 lieferten Bernsteinsäure: *M. Orchin & L. W. Butz*, Am. Soc. **65**, 2296 (1943); *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937; Ann. Acad. Sci. Fenn. A II, **18** (1946); Chem. Abstr. **1947**, 949d; *N. J. Toivonen*, Teknillinen Aikakauslehti **1928**, 431; Ann. Acad. Sci. Fenn. A **28**, Nr. **28**, Nr. 11, 4; C. **1928**, II, 39; *E. Rothstein & J. F. Thorpe*, Soc. **129**, 2011 (1926); *C. F. Koelsch & St. Wawzonek*, J. Org. Chem. **6**, 684 (1941).

³⁾ Bezogen auf hydrierbare Substanz; vgl. dazu die Mikrohydrierung mit $\text{Pt}(\text{O}_2)$ in Eisessig, 1. Mitteilung, loc. cit.

⁴⁾ 2. Mitteilung, loc. cit.

kristallisierte Säure $C_6H_{10}O_4$ (VIIb) vom Smp. 109^0 lieferte. Diese liess sich im Hochvakuum ebenfalls unzersetzt sublimieren und gab bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung dann Werte, die nur 2 aktiven H-Atomen entsprachen. Der Ester VIIIb wurde durch ein kristallisiertes Mono-p-nitrobenzoat $C_{15}H_{17}O_7N$ charakterisiert. Das 3,5-Dinitrobenzoat wurde bisher nicht kristallisiert erhalten, gut aber eine α -Naphthylaminverbindung, deren Analysenwerte auch für ein Monoderivat sprechen. Das flüssige Acetat des Esters VIIIb gab bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung kein Methan. Die Elementaranalyse erlaubt nicht, zwischen einem Mono- oder Di-acetat zu unterscheiden. Doch dass das p-Nitrobenzoylchlorid nur ein Monoderivat lieferte, spricht für ein Monoacetat. Daher stützen diese *Zerewitinoff*-Bestimmungen auch Formel VIIIb für den Ester und somit wieder Formel VI für „Substanz B“.

Einwirkung von PCl_5 in Chloroform auf den Ester VIIIb gab zwei durch Destillation trennbare chlorhaltige Öle. Der Chlorgehalt des tiefersiedenden passte auf die Formel $C_8H_{12}O_2Cl_2$, derjenige des höhersiedenden auf $C_8H_{13}O_3Cl$.

Schliesslich seien noch einige weitere orientierende Reaktionen erwähnt. „Substanz B“ gab beim Erwärmen mit methanolischem KOH ein gelbes kristallisiertes Kaliumsalz, dessen Kaliumgehalt ungefähr der Formel $C_6H_5O_4K$ entsprach. Beim Zerlegen mit HCl lieferte es gelbe amorphe Produkte. Bei kurzem Erhitzen der „Substanz B“ mit 50-proz. H_2SO_4 auf 150^0 wurde neben Spuren gelblicher Kristalle (Smp. 116^0 ; „Substanz C₂“) nur ein hochviskoses, gelbes Öl „C₁“ ($C_8H_{10}O_4$)₂ erhalten. Mit 84-proz. H_3PO_4 entstanden neben „C₁“ wenige gelbliche Nadelchen (Smp. 208 – 210^0 ; „Substanz E“) von der Zusammensetzung $(C_5H_6O_2)_x$, einer Summenformel, die dem 5-Methyl-2,3-dihydro-furanon-(3) entspräche. Die Substanzen „C₁“, „C₂“ und „E“ gaben in Äthanol mit wässrigem $FeCl_3$ sofort olivbraune Färbungen.

Die Maxima und die Extinktionshöhen der UV.-Absorptionsspektren der „Substanz B“ (VI), des Butanoliden- γ -essigsäuremethylesters (X), des Diacetessigsäure-äthylesters (IX resp. IXa)¹⁾ und des O-Acetyl-acetessigsäure-äthylesters (XII)¹⁾, so wie des Cyclopentan-1,3-dions (zum Vergleich) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Das Absorptionsspektrum des früher²⁾ beschriebenen Butanoliden- γ -essigsäuremethylesters (X) (Kurve Nr. 1, Fig. 1) bestätigt bei seiner grossen Ähnlichkeit mit demjenigen des O-Acetyl-acetessigesters (XII) (Kurve Nr. 2, Fig. 1) die auf chemischem Wege bewiesene Struktur X. Das Spektrum der „Substanz B“ ist ein erneuter Beweis dafür, dass diese kein Enol-lacton sein kann^{2) 3) 4)}, ohne

¹⁾ Maxima und Extinktionshöhen hievon wurden kurz schon in der 4. Mitteilung, loc. cit., erwähnt.

²⁾ 2. Mitteilung, loc. cit.

³⁾ 1. Mitteilung, loc. cit.

⁴⁾ Vgl. A. Becker, loc. cit.

jedoch zwischen Struktur II oder VI zu entscheiden, da die Kurvenbilder für beide Strukturen wohl sehr ähnlich ausfallen dürften.

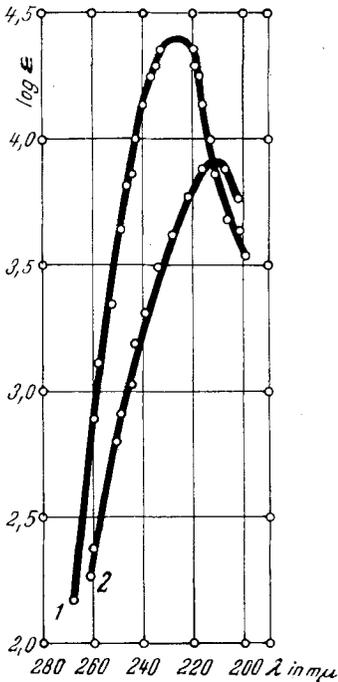


Fig. 1.

Kurve 1: Butanoliden- γ -essigsäure-methylester (X).

Kurve 2: O-Acetyl-acetessigsäure-äthylester (XII).

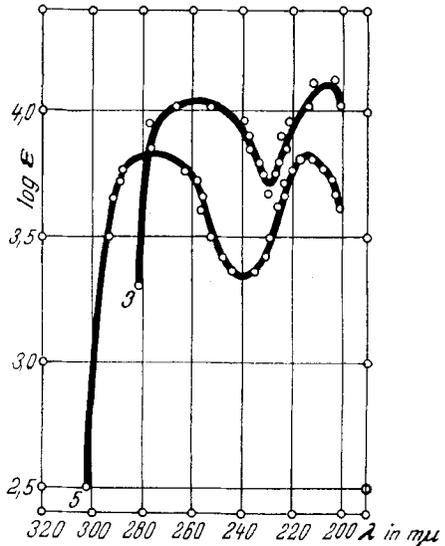


Fig. 2.

Kurve 3: „Substanz B“ (VI) in Äthanol (99-proz.).

Kurve 5: Diacetessigsäure-äthylester (IX resp. IXa) in Äthanol (99-proz.).

Gegenüber dem Spektrum des Diacetessigesters (IX resp. IXa) (Kurve Nr. 5, Fig. 2) zeigt dasjenige von „B“ (Kurve Nr. 3, Fig. 2) eine hypsochrome Verschiebung der Maxima um 19 resp. 7 $m\mu$, die für pentaacyclische β -Diketone und α, β -ungesättigte Ketone gegenüber den entsprechenden hexacyclischen oder aliphatischen charakteristisch sein soll¹⁾2)³⁾. Bei cyclischen β -Diketonen soll sich die Lage des Maximums mit der Konzentration resp. der dadurch bedingten Dissoziationsstärke des Enol-H verändern²⁾3). Dies ist nun bei „B“ im Bereiche der Fehlergrenze nicht der Fall, was jedoch nicht gegen die Struktur II spricht, da die Acidität dieser Substanz ja äusserst gering ist⁴⁾. Berechnet man das langwelligere Maximum des für Formel VI zu erwartenden Spektrums nach den Regeln von Woodward⁵⁾ über α, β -ungesättigte, trisubstituierte Ketone, so erhält man für $\lambda_{\max} > 247 \pm 5 m\mu$. Auch das Maximum für α -Furancarbonsäure (in Alkohol) liegt bei 248 $m\mu$ ($\log \epsilon = 26000$)⁶⁾.

¹⁾ A. E. Gillam & T. F. West, Soc. **1942**, 487.

²⁾ H. Bastron, R. E. Davis & L. W. Butz, J. Org. Chem. **8**, 515 (1943).

³⁾ E. R. Blout, V. W. Eager & D. C. Silverman, Am. Soc. **68**, 566 (1946).

⁴⁾ 1. Mitteilung, loc. cit.

⁵⁾ R. B. Woodward, Am. Soc. **63**, 1123 (1941); **64**, 76 (1942).

⁶⁾ S. Menczel, Z. physikal. Ch. (A) **125**, 161 (1927); vgl. auch K. Dimroth, Z. angew. Ch. **52**, 545 (1939).

Tabelle 1.

Substanz	Kurven Nr.	Lösungsmittel	Konzentration in Mol/l	λ_{\max} in $m\mu$	ϵ	$\log \epsilon$
Butanoliden- γ -essigsäuremethylester (X)	1	Äthanol	0,0181 0,00363 für Maximum	225	25000	4,40
O-Acetyl-acetessigsäure-äthylester (XII)	2	Äthanol	0,0165	212	7900	3,90
Substanz „B“ (VI)	3	Äthanol	0,00159	259 207	10500 13200	4,02 4,12
Substanz „B“ ⁽¹⁾	—	Äthanol	0,000175	261	11300	4,052
Substanz „B“ ⁽¹⁾	—	Äthanol	0,00008	260	11350	4,055
Substanz „B“ ⁽¹⁾	—	Äthanol	0,0000175	260	11930	4,077
Substanz „B“	4	Wasser	0,00493	258 212	8100 9100	3,91 3,96
Diacetessigsäure-äthylester (IX resp. IXa)	5	Äthanol	0,00159	278 214	6800 6450	3,83 3,81
Diacetessigsäure-äthylester (IX resp. IXa)	6	Wasser	0,00159	274 ? 211	5750	3,8 ? 3,76
2-Methyl-cyclopentan-1,3-dion ²⁾	—	Äthanol	0,000203	250	18000	4,26

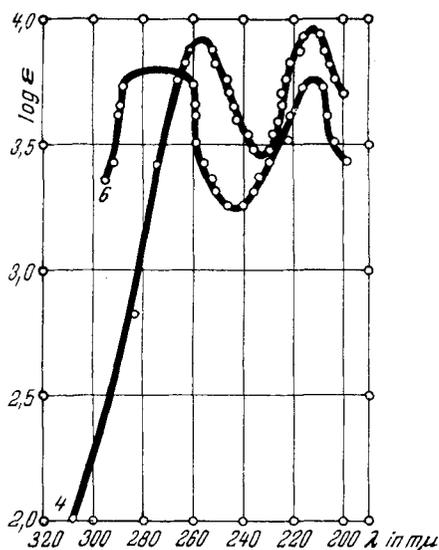


Fig. 3.

Kurve 4: „Substanz B“ (VI) in Wasser.
Kurve 6: Diacetessigsäure-äthylester (IX resp. IXa) in Wasser.

¹⁾ Diese Spektren wurden mit einem Beckman-Quarz-Spektrometer Modell DU in unserer Anstalt aufgenommen. Das kurzwelligere Maximum konnte nicht genau festgestellt werden.

²⁾ H. Bastron, R. E. Davis & L. W. Butz, loc. cit.

Die „Substanz B“ (Smp. 75—76°) und der Butanoliden- γ -essigsäure-methylester (X) (Smp. 108—108,5°) wurden analysenrein untersucht. Der Diacetessigester (IX resp. IXa) wurde nach *Spassow*¹⁾ hergestellt, über das Kupfersalz²⁾ gereinigt und anschliessend zweimal im Vakuum in einer Schliﬀapparatur destilliert (Sdp._{17 mm} 102—102,5°). Der O-Acetyl-acetessig-säureäthylester (XII) wurde nach *Claisen & Haase*³⁾ hergestellt und in einer Schliﬀapparatur im Vakuum viermal destilliert (Sdp._{17 mm} 112—113°). Bei der Aufnahme der Spektren der wässrigen Lösungen wurde die Arbeitszeit gemessen. Zwischen dem Auflösen der Substanz und der Aufnahme des Spektrums vergingen beim Diacetessigester 15—25 Min. und bei der „Substanz B“ 10—40 Min.

Am isolierten Froschherz zeigte „Substanz B“ in einer Konzentration von 10^{-4} g/cm³ eine schwach positiv inotrope Wirkung, die jedoch bei Steigerung der Konzentration nicht deutlicher wurde⁴⁾.

Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein* danke ich bestens für seine wertvollen Ratschläge und Herrn Prof. Dr. *H. Mohler* für die Aufnahme der UV.-Absorptionsspektren, sowie für wertvolle Hinweise bei deren Auswertung.

Experimenteller Teil.

(K) bezeichnet auf dem *Kofler*-Block bestimmte und korrigierte Smp., Fehlergrenze $\pm 2^\circ$; (Cu) bezeichnet im Kupferblock bestimmte und nicht korrigierte Smp.

A. Oxydation.

a) Mit KMnO_4 : 2,00 g „Substanz B“ (VI) (gelblich, Smp. 73—76°) wurden in 1 cm³ gegen KMnO_4 -beständigem Aceton und 15 cm³ Wasser gelöst und allmählich und unter gelegentlicher äusserer Kühlung mit 4,64 g KMnO_4 und 4,64 g MgSO_4 (wasserfrei) in 120 cm³ Wasser, versetzt; nachdem das KMnO_4 verbraucht war, wurden noch 2,44 g KMnO_4 (insgesamt somit 5,8 Atome O auf 1 Mol Substanz) in fester Form zugegeben. (Die violette Farbe blieb dann auch nach 15minütigem Erwärmen auf 50° bestehen.) Nun säuerte man mit 40-proz. H_2SO_4 gegen Kongo an, versetzte erneut mit 3,6 g KMnO_4 (teils in fester Form, teils in konz. warmer wässriger Lösung). (Beim Erwärmen auf 50° blieb auch hier die violette Farbe bestehen.) Durch Zusatz einer konz. wässrigen Lösung von NaHSO_3 wurde der abgeschiedene Braunstein gelöst und anschliessend der Überschuss an SO_2 mit KMnO_4 zurückoxydiert. Die klare wässrige Lösung (250 cm³) wurde 20mal mit je 50 cm³ Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und im Vakuum bei 60° Badtemperatur 10 Min. getrocknet (wobei der Geruch nach Essigsäure verschwand). Der Rückstand (110 mg) kristallisierte aus konz. ätherischer Lösung bei -15° in Nadeln. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 1:1 erhielt man 24 mg lange, filzige, abgestumpfte Nadeln vom Smp. 64—68° (Sintern ab 55°) (K) und aus der Mutterlauge 62 mg weniger reines Material vom Smp. 56—66° (K). Die letzte Mutterlauge (17 mg) wurde bei 55—60° Badtemperatur und 0,03 mm im Molekularkolben destilliert. Das Destillat lieferte durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther noch 9 mg Nadeln vom Smp. 56—66° (K). Der ölige Rückstand (3 mg) gab, in 2 Tropfen Wasser gelöst, mit einem Tropfen wässrigem FeCl_3 versetzt, intensive Gelbfärbung; die gleiche Färbung gab Glykolsäure⁵⁾.

Zur Analyse wurden die reinsten Kristalle nochmals aus Benzol-Petroläther 1:1 umkristallisiert und bei 55—60° Blocktemperatur und 0,03 mm im Rohr sublimiert, Smp. 64—67° (Sintern ab 56°) (K).

3,973 mg Subst. gaben 5,935 mg CO_2 und 1,820 mg H_2O (O.A.B.)
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ (118,089) Ber. C 40,68 H 5,12% Gef. C 40,77 H 5,13%

¹⁾ *A. Spassow*, B. **70**, 2381 (1937); Org. Synth. **21**, 46.

²⁾ *J. W. James*, A. **226**, 210 (1884); *L. Claisen & W. Zedel*, A. **277**, 170 (1893).

³⁾ *L. Claisen & E. Haase*, B. **33**, 1244 (1900).

⁴⁾ Die Untersuchung verdanke ich der pharmakologischen Abteilung der CIBA Aktiengesellschaft (Leitung Prof. Dr. *R. Meier*). ⁵⁾ *M. A. Berg*, Bl. [3] **11**, 883 (1894).

Misch-Smp. mit Acetylglykolsäure¹⁾ (zerrieben: Smp. 58—67°, Sintern ab 45° (K) ohne Depression (Smp. 58—67°, Sintern ab 45°). Die wässrige Lösung der Acetyl-glykolsäure gab keine Färbung mit wässrigem FeCl₃, bläute Kongopapier stark und war gegen KMnO₄ bei 20° beständig; in der Wärme trat langsam Entfärbung ein.

*Anilid der Acetylglykolsäure (aus Glykolsäure)*²⁾. 100 mg geschmolzene Acetyl-glykolsäure (V) (Smp. 45—64°) (aus Glykolsäure)²⁾ wurden in 2 cm³ absolutem Benzol mit 0,4 g Thionylchlorid 1 Std. unter Rückfluss mit Chlorcalciumverschluss gekocht und anschliessend 16 Std. bei 20° stehengelassen. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid bei 20° im Vakuum rasch entfernt, der Rückstand in 3 cm³ absolutem Äther gelöst, mit 0,6 g frisch destilliertem Anilin in 3 cm³ absolutem Äther versetzt (Ausscheidung von Anilinchlorhydrat) und 10 Min. bei 18° stehengelassen. Danach versetzte man mit 14 cm³ Äther und schüttelte je fünfmal mit 2-n. HCl, 2-n. NaOH (auf 0° abgekühlt), 2-n. HCl und zweimal mit Wasser (je ca. 1 cm³) aus. Die Waschflüssigkeiten wurden noch zweimal mit je 20 cm³ Äther gewaschen. Der Rückstand (80 mg) lieferte 75 mg Kristalle (Smp. 58—87°) (K), die in 7,5 cm³ Benzol-Petroläther 1:1 gelöst und an 2,1 g alkali-freiem Al₂O₃³⁾ nach der Durchlaufmethode chromatographiert wurden. Zum Nachwaschen der Fraktionen dienten je 7,5 cm³ der in der folgenden Tab. angegebenen Lösungsmittel.

Fraktionsnummer	Eluierungsmittel	Eindampfrückstand	
		mg	Habitus
1—2	Petroläther-Benzol 1:1	Spur	ölig
3—9	reines Benzol	50	krist.
10—12	Benzol-Äther 9:1, 4:1 und 1:1	1	krist.
13	reiner Äther	Spur	ölig
14—15	Äther-Methanol 9:1 und 7:3 .	14	krist.
16	Gemisch ⁴⁾	—	—
17—18	Gemisch ⁴⁾ mit 2% Eisessig . .	6	ölig

Die Fraktionen 3—6 lieferten aus Äther-Petroläther 22 mg farblose Nadeln vom Smp. 89—89,5° (K). Aus der Mutterlauge wurden zusammen mit den Fraktionen 7—12 noch 24 mg Nadeln vom Smp. 86—88° (K) erhalten. Zur Analyse wurden die reinsten Kristalle bei 0,03 mm und 60—70° Badtemperatur im Molekularkolben sublimiert und 24 Std. bei 12 mm und 21° über P₂O₅ getrocknet; farblose Nadeln, Smp. 89—89,5° (K).

4,436 mg Subst. gaben 2,219 mg H₂O und 10,102 mg CO₂ (O.A.B.)

2,961 mg Subst. gaben 0,212 cm³ N₂ (24°, 728 mm) (O.A.B.)

C₁₀H₁₁O₃N Ber. C 62,16 H 5,74 N 7,25%

(193,196) Gef. „ 62,15 „ 5,60 „ 7,88%

Die Fraktionen 14 und 15 lieferten aus Benzol-Petroläther 11 mg schillernde Spiesse. Zur Abtrennung einer Verfärbung wurde in wenig Methanol gelöst, durch gereinigte Tierkohle filtriert und aus Äther-Petroläther umkristallisiert; 8 mg Blättchen, Smp. 91—92° (K) (Substanz Nr. RR 20) (wahrscheinlich Anilid der Glykolsäure⁵⁾). Die Mischprobe mit Acetylglykolsäure-anilid gab eine starke Depression (Smp. 65—75°). Zur Analyse wurde die Substanz 2 Min. bei 12 mm und 100° geschmolzen (sublimiert teilweise).

3,518 mg Subst. gaben 8,160 mg CO₂, 1,820 mg H₂O und 0,007 mg Asche (O.A.B.)

C₈H₉O₂N (151,160) Ber. C 63,56 H 6,00% Gef. C 63,43 H 5,80%

¹⁾ Nach R. Anschütz & W. Bertram, B. 36, 466 (1903), hergestellt.

²⁾ Hergestellt nach R. Anschütz & W. Bertram, loc. cit.; Lit. Smp. 66—68°.

³⁾ Bereitet nach J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1287 (1944), S. 1292, Fussnote 2, reaktiviert bei 175—180°.

⁴⁾ Gemisch gleicher Volumteile von Chloroform, Methanol und Äthylacetat.

⁵⁾ Lit. Smp. 96°, R. L. Shriner & R. C. Fuson, The Systematic Identification of Organic Compounds, 1946, S. 182, second Edition, eighth printing.

Anilid der Acetylglykolsäure (aus „Substanz B“). 62 mg der aus „Substanz B“ erhaltenen Acetylglykolsäure (V) (Smp. 56—66°) lieferten, in 2 cm³ absolutem Benzol mit 0,34 g Thionylchlorid 2½ Std. gekocht und mit Anilin in der oben beschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet, 23 mg rohes Anilid, das in 4 cm³ Benzol-Chloroform 1:1 gelöst und an 1 g Al₂O₃ chromatographiert wurde. Zum Nachwaschen der Fraktionen dienten je 2,5 cm³ der in der folgenden Tab. angegebenen Lösungsmittel.

Fraktionsnummer	Eluierungsmittel	Eindampfungsrückstand	
		mg	Habitus
1	Benzol-Chloroform 1:1	10	krist.
2—4	Benzol-Chloroform 1:1 und reines Chloroform	4	krist.
5	Chloroform-Methanol 19:1	6	krist.
6—7	Chloroform-Methanol 9:1 und Chloroform-Methanol-Äthylacetat 1:1:1	2	ölig

Fraktion 1 lieferte aus Aceton-Äther-Petroläther 5 mg Nadeln vom Smp. 89—89,5° und 4 mg vom Smp. 85—88° (K). Zur Analyse wurden beide Kristallisate bei 0,03 mm und 60—70° Badtemperatur sublimiert, Smp. 89—89,5° (K). Die Mischprobe mit authentischem Material (Smp. 89—89,5°) schmolz ebenso.

3,305 mg Subst. gaben 7,542 mg CO₂ und 1,670 mg H₂O (O.A.B.)

3,396 mg Subst. gaben 0,228 cm³ N₂ (24°, 738 mm) (O.A.B.)

C₁₀H₁₁O₃N Ber. C 62,16 H 5,74 N 7,25%
(193,196) Gef. „ 62,28 „ 5,65 „ 7,49%

Aus Fraktion 5 wurden aus Aceton-Äther-Petroläther 6 mg Spiesse erhalten, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus den gleichen Lösungsmitteln bei 91—92° schmelzen und mit Kristallisat Nr. RR 20 keine Depression gaben.

b) Mit HNO₃: 1,00 g „Substanz B“ (schwach gelblich; Smp. 74—76°) wurden mit 10 cm³ HNO₃ (d = 1,4) 1½ Std. und nach zweimaligem Zusatz von je 2,5 cm³ roter rauchender HNO₃ nochmals 1½ Std. auf 95—105° (Bad) erhitzt. Nach Erkalten versetzte man mit 30 cm³ Wasser, extrahierte 44 Std. mit Äther im *Stuedel-Kutscher*-Apparat und dampfte den Extrakt ein. Die aus dem Rückstand nach 1 Std. bei 0° sich ausscheidenden Kristalle wurden bei 95—100° und 0,03 mm sublimiert; 0,48 g (= 0,91 Mol); Smp. 186—187° (Cu); Mischprobe mit Oxalsäure ebenso. Zur weiteren Charakterisierung diente das Calciumsalz und das Phenylhydrazinsalz¹⁾.

Das Filtrat wurde mit NaOH alkalisch gemacht, mit 1-n. HCl angesäuert (pH 3—4), auf ca. 1 cm³ eingedampft (das Destillat bei 0° aufgefangen), viermal mit je 10 cm³ Wasser versetzt und immer wieder auf 1 cm³ eingengt (Rückstand „a“). 57,6 cm³ des Destillates (total 72 cm³) verbrauchten 22,6 cm³ 0,2-n. NaOH (f = 0,998) (Phenolphthalein), entsprechend 271 mg Essigsäure (resp. 339 mg, bezogen auf 72 cm³ Destillat; 0,96 Mol auf 1 Mol „B“). p-Bromphenacyl-ester: 0,80 g (69%, bezogen auf den Titrationswert); Smp. 84—85° (Lit. Smp. 85°); Mischprobe ebenso.

Der Rückstand „a“ lieferte mit Calciumacetat noch 75 mg Calciumoxalat (0,04 Mol Oxalsäure pro Mol „B“). Aus dem Filtrat wurden durch Ansäuern und Extraktion mit Äther 40 mg saurer Sirup gewonnen, der nicht untersucht wurde.

¹⁾ 2. Mitteilung, loc. cit.; vgl. *E. Bamberger & U. Suzuki*, B. 45, 2752 (1912).

B. Hydrierung.

a) Hydrierung bei 15° und leichtem Überdruck (\rightarrow VIIIa). 0,500 g „B“ (reinst, Smp. 75–76°) in 30 cm³ Feinsprit wurden mit 50 mg Pt(O₂)¹) bei 15° und geringem Überdruck hydriert. Die Wasserstoffabsorption (anfänglich 6 cm³ pro Min.) war nach 130 Min. unter Aufnahme von 141 cm³ H₂ (4,28 Atome H) beendet. Das Filtrat, im Vakuum eingedampft, hinterliess 0,52 g neutralen Sirup. 1,04 g (aus zwei solchen Ansätzen) lieferten unter 0,03 mm (Claisen-Kolben) bei 66–83° 0,26 g Vorlauf und bei 84° 0,49 g reinen Ester VIIIa.

3,528; 4,229 mg Subst. gaben 7,06; 8,50 mg CO₂ und 2,54; 3,09 mg H₂O (C)

5,725 mg Subst. gaben bei 20° 1,37 cm³ CH₄ (24°, 744 mm),

bei 100° in Anisol 1,55 cm³ CH₄ (24°, 744 mm) (C)

C₈H₁₄O₄ Ber. C 55,16 H 8,10 2 akt. H 1,157%
(174,193) Gef. „ 54,62; 54,86 „ 8,06; 8,18 akt. „ kalt: 0,98 heiss: 1,105% (C)

Leicht löslich in Wasser oder Äthanol, ziemlich in Äther und schwer in Petroläther; färbt sich weder mit methanolischem KOH (80°) noch mit FeCl₃. Die wässrige Lösung reduziert KMnO₄ stark.

Phenylurethan von VIIIa: 0,49 g Ester VIIIa wurden mit 0,93 g Phenylisocyanat (2,8 Mol.) 3 Std. auf 60–70° und 10 Min. auf 155–165° (Bad) erhitzt. Das überschüssige Reagens wurde im Vakuum bei max. 110° entfernt, der ölige Rückstand in 2 cm³ warmem Äther aufgenommen und bei 0° filtriert. Aus Äther-Petroläther kristallisierten bei 0° 0,59 g (73%); Smp. 60–85°; aus 50-proz. Äthanol oder Tetrachlorkohlenstoff-Petroläther 1:1 farblose Tafeln; Smp. 88–89° (Cu), unzersetzt; zur Analyse 48 Std. bei 20° und 14 mm über CaCl₂ getrocknet.

4,590 mg Subst. gaben 10,33 mg CO₂ und 2,63 mg H₂O (C)

3,18 mg Subst. gaben 0,135 cm³ N₂ (22°, 726 mm) (C)

C₁₆H₁₉O₅N Ber. C 61,42 H 6,53 N 4,78%
(293,304) Gef. „ 61,41 „ 6,41 „ 4,69%

Beim Versuch, dieses Phenylurethan mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetylieren, konnte nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

p-Nitrobenzoat von VIIIa: 0,19 g Ester VIIIa in 2 cm³ absolutem Pyridin wurden mit 0,45 g *p*-Nitrobenzoylchlorid (2,2 Mol.) 30 Min. im Bad von 120–125° erwärmt (dunkelbraun). Nach Erkalten wurde der entstandene Kristallbrei mit 30 cm³ Eiswasser versetzt, filtriert und bei 0° mit 10-proz. NaOH und Wasser gewaschen (0,41 g)²), bei 115° und 0,001 mm sublimiert, fünfmal aus Benzin (80°) (Siedegrenzen 100–110°) umgelöst (glänzende Nadeln) und erneut im Rohr sublimiert; derbe Prismen; Smp. 125–125,5° (K), unzersetzt.

4,354 mg Subst. gaben 8,86 mg CO₂ und 1,98 mg H₂O (C)

6,18 mg Subst. gaben 0,253 cm³ N₂ (22°, 736 mm) (C)

3,189 mg Subst. gaben 0,133 cm³ N₂ (28°, 738 mm) (O.A.B.)

7,625 mg Subst. gaben in Anisol bei 20° 0,60 cm³ CH₄ (24°, 744 mm),

bei 100° 0,78 cm³ CH₄ (24°, 744 mm) (C)

10,010 mg Subst. gaben in Anisol bei 100° 1,00 cm³ CH₄ (24°, 744 mm) (C)

C₁₅H₁₇O₇N (323,296)

Ber. C 55,72 H 5,30 N 4,33 akt. H 0,312%

Gef. „ 55,53 „ 5,09 „ 4,59; 4,59 „ „ kalt: 0,32 heiss: 0,42; 0,40%

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

Verseifung des Esters VIIIa zu VIIa. 3,00 g wurden in 9 cm³ 23-proz. methanolischem KOH 75 Min. gekocht, nach Erkalten mit 2-n. HCl angesäuert (pH 3–4)

¹) R. Adams & R. L. Shriner, Am. Soc. 45, 2171 (1923).

²) Ausbeute scheinbar 113%; wahrscheinlich enthält das Produkt noch *p*-Nitrobenzoesäureanhydrid.

im Vakuum eingedampft, mit Na_2SO_4 versetzt und dreimal mit je 20 cm^3 absolutem Aceton unter Rückfluss extrahiert. Der Extrakt (1,50 g) lieferte bei der Destillation im *Claisen*-Kolben 1,10 g (44%) farblosen Sirup VIIa vom Sdp._{0,04 mm} 101—102°.

4,140 mg Subst. gaben 7,458 mg CO_2 und 2,616 mg H_2O

0,23 g in 1 cm^3 Methanol verbr. 14,3 cm^3 0,1-n. NaOH (T = 1,06) (Phenolphthalein)

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	Ber. C 49,31	H 6,90%	Äquival.-Gew. 146
(146,141)	Gef. „ 49,16	„ 7,07%	„ 152

Leicht löslich in Wasser, Äthanol oder Aceton, schwer in Benzol oder Äther.

p-Bromphenacylester von VIIa: 0,23 g dieser Säure in 1 cm^3 Methanol wurden mit 14,3 cm^3 0,1-n. NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert, die Lösung mit einem Tropfen 0,1-n. HCl versetzt, im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 0,44 g *p*-Bromphenacylbromid in 23 cm^3 80-proz. Äthanol 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde von Ungelöstem (3 mg)¹⁾ abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Na_2SO_4 versetzt und dreimal mit je 20 cm^3 Äther warm extrahiert. Der mit wenig 1-n. KHCO_3 -Lösung und zweimal mit Wasser gewaschene Ätherauszug wurde über Na_2SO_4 getrocknet, auf 3—4 cm^3 eingeengt und mit Petroläther versetzt, worauf bei 0° 70 mg Ester auskristallisierten. Zur Analyse wurde mit 5 cm^3 Äther ausgekocht, viermal aus Aceton-Petroläther 1:1 umkristallisiert und $3\frac{1}{2}$ Std. bei 80° und 0,02 mm über P_2O_5 getrocknet; glänzende, farblose Stäbchen; Smp. 158° (K).

4,794 mg Subst. gaben 8,60 mg CO_2 und 2,07 mg H_2O (C)

5,737 mg Subst. verbr. 1,52 cm^3 AgNO_3 (F = 0,568) (C)

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br}$	Ber. C 48,99	H 4,41	Br 23,29%
(343,178)	Gef. „ 48,96	„ 4,83	„ 23,73%

Leicht löslich in Aceton, mässig in Methanol oder Benzol und schwer in Äther.

Oxydation von VIIa: 0,39 g der Säure VIIa vom Sdp._{0,04 mm} 101—102° mit 5 cm^3 reiner HNO_3 (d = 1,21) $1\frac{1}{2}$ Std. und mit 1,5 cm^3 HNO_3 (d = 1,41) noch 3 Std. auf 100—110° (Bad) erhitzt, lieferten 40 mg Oxalsäure (Smp. 186—187°) und 21 mg Calciumoxalat (zusammen 0,22 Mol. Oxalsäure pro Mol. oxydierte Substanz), sowie 35 mg Essigsäure (= 0,21 Mol.; durch Titration bestimmt; *p*-Bromphenacylester: Smp. 84—85°; Misch-Smp. ebenso). Das Filtrat lieferte 30 mg saures Öl, das nicht untersucht wurde.

b) Hydrierung bei 180° und 180 atm (→ VIII b). 4,00 g „B“ (schwach gelblich; Smp. 74—76°) wurden in 120 cm^3 reinstem 99,5-proz. Äthanol mit *Raney*-Nickel im Schüttelautoklaven 17 Std. bei 50—60° und einem Anfangsdruck von 112 atm, 4 Std. bei 60—180° und $5\frac{1}{2}$ Std. bei 180° und 180 atm (in der Wärme gemessen) hydriert. Das Filtrat, im Vakuum eingedampft, hinterliess 3,37 g²⁾ farblosen Sirup (VIII b); Sdp._{0,04 mm} 64—66° (*Claisen*-Kolben); Sdp._{18 mm} 125—127°; Ausbeute: 3,02 g.

6,518 mg Subst. gaben 13,23 mg CO_2 und 4,81 mg H_2O (C)

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ (174,193) Ber. C 55,16 H 8,10% Gef. C 55,40 H 8,25%

Der Ester VIII b besitzt die gleichen Löslichkeiten wie der Ester VIII a.

p-Nitrobenzoat von VIII b: 0,19 g Ester VIII b in 2 cm^3 absolutem Pyridin wurden mit 0,23 g *p*-Nitrobenzoylchlorid (1,1 Mol.) 30 Min. auf 120—125° (Bad) erhitzt und nach Erkalten in 30 cm^3 1-n. HCl (0°) gegossen. Das ausgeschiedene Öl wurde in dreimal 30 cm^3 Äther aufgenommen, mit 2-n. HCl, 5-proz. NaOH und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft (0,20 g); viermal aus Äther-Benzin (Siedegrenzen 80—90°) 1:5 umkristallisiert und $6\frac{1}{2}$ Std. bei 50° und 0,02 mm über P_2O_5 getrocknet; farblose Nadelchen; Smp. 78—80° (K).

4,694 mg Subst. gaben 9,612 mg CO_2 und 2,174 mg H_2O (O.A.B.)

6,266 mg Subst. gaben 0,249 cm^3 N_2 (23°, 753 mm) (O.A.B.)

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$	Ber. C 55,72	H 5,30	N 4,33%
(323,296)	Gef. „ 55,88	„ 5,18	„ 4,54%

1) Kristallin; verkohlt über 260°.

2) 15% durch die Apparatur bedingter Verlust.

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

3,5-Dinitrobenzoat von VIIIb: 0,10 g Ester VIIIb wurden mit 0,27 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (2 Mol.) in 2,7 cm³ absolutem Benzol und mit 2 cm³ absolutem Pyridin 30 Min. auf 110–120° (Bad) erhitzt und nach Erkalten mit 30 cm³ Äther verdünnt, bei 0° mit 2-n. HCl, 5-proz. NaOH und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand destillierten im Molekularkolben bei 130–140° (Bad) und 0,001 mm 45 mg schwach gelbes, dickflüssiges Öl; (60 mg dunkelbrauner Rückstand wurde verworfen).

3,820 mg Subst. gaben 6,933 mg CO₂ und 1,533 mg H₂O (O.A.B.)

3,012 mg Subst. gaben 0,202 cm³ N₂ (23°, 753 mm) (O.A.B.)

C₁₅H₁₆O₆N₂ Ber. C 48,91 H 4,38 N 7,61%
(368,295) Gef. „ 49,53 „ 4,49 „ 7,48%

Molekelverbindung des 3,5-Dinitrobenzoates mit α-Naphtylamin: 10 mg dieses 3,5-Dinitrobenzoates in 0,2 cm³ Äther mit 30 mg α-Naphtylamin in 0,4 cm³ 80-proz. Äthanol bei 20° versetzt, liefertens alsbald rote Kristalle, die fünfmal mit wenig 80-proz. Äthanol gewaschen (14 mg; 100%), dreimal aus 80-proz. Äthanol umkristallisiert und 24 Std. bei 20° und 0,01 mm über P₂O₅ getrocknet wurden; Smp. 127–128° (K).

4,666 mg Subst. gaben 0,333 cm³ N₂ (24°, 736 mm) (O.A.B.)

C₁₅H₁₆O₆N₃ (511,477) Ber. N 8,22% Gef. N 7,94%

Acetat von VIIIb: 0,30 g Ester VIIIb wurden mit 0,6 cm³ Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 1 Std. auf 80° (Bad) erhitzt, dann mit 15 cm³ Äther und 2 cm³ Eiswasser versetzt und die wässrige Schicht sechsmal mit je 4 cm³ Äther extrahiert. Die zweimal mit je 0,5 cm³ Wasser, sechsmal mit je 1 cm³ gesättigter KHCO₃-Lösung und einmal mit 0,5 cm³ Wasser ausgeschüttelten Ätherauszüge wurden über N₂aSO₄ getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl (0,32 g) wurde im Molekularkolben bei 30° und 0,04 mm viermal destilliert und im Analysengläschen bei 20° und 0,04 mm über P₂O₅ 24 Std. getrocknet.

4,556 mg Subst. gaben 9,29 mg CO₂ und 3,14 mg H₂O (C)

6,125 mg Subst. gaben bei 23° und 100° in Anisol 0 cm³ CH₄ (C)

C₁₀H₁₆O₅ (216,230) (Monoacetat) Ber. C 55,54 H 7,46 akt. H 0,466 oder 0%

C₁₂H₁₈O₆ (258,266) (Diacetat) Ber. „ 55,80 „ 7,03 „ „ 0%

Gef. „ 55,65 „ 7,71 „ „ 0%

Chlorierung von VIIIb: 0,73 g Ester VIIIb in 10 cm³ alkoholfreiem Chloroform wurden mit 4,5 g PCl₅ (ca. 5 Mol.) 5 Std. unter Rückfluss und Feuchtigkeitsabschluss erwärmt, hierauf mit 15 cm³ Eiswasser versetzt und die wässrige Schicht bei 0° noch zweimal mit je 15 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Wasser, 2-n. Sodalösung und Wasser gewaschenen Chloroformauszüge wurden über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (0,65 g) lieferte bei 0,03 mm (Kragenkolben) und 59–61° (Bad 70–90°) 0,39 g farbloses Öl (leicht löslich in Äthanol oder Äther und unlöslich in Wasser). Zur Analyse wurde noch einmal im Molekularkolben bei 50–60° (Bad) und 0,03 mm destilliert.

2,54 mg Subst. verbr. 3,26 cm³ AgNO₃ (f = 0,255) (C)

C₈H₁₂O₂Cl₂ (211,091) Ber. Cl 33,59% Gef. Cl 32,73%

Aus dem Rückstand destillierten im Molekularkolben bei 0,03 mm und 120–130° (Bad) 10 mg dickflüssiges, gelbes Öl, das zur Analyse zweimal destilliert und 24 Std. bei 18–20° im Hochvakuum getrocknet wurde.

2,37 mg Subst. verbr. 1,75 cm³ AgNO₃ (f = 0,255) (C)

C₈H₁₃O₃Cl (192,642) Ber. Cl 18,41% Gef. Cl 18,83%

Das verbleibende, dunkle Harz wurde verworfen.

Verseifung des Esters VIIIb zu VIIb: 1,50 g Ester VIIIb wurden in 6 cm³ 23-proz. methanolischem KOH 1 Std. gekocht, hierauf mit 6 cm³ Wasser versetzt, vom Methanol befreit, einmal mit 2 cm³ Äther gewaschen, mit 2-n. HCl gegen Kongo angesäuert und

im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit etwas Na_2SO_4 versetzt und viermal mit je 10 cm^3 warmem absolutem Aceton extrahiert. Der aus diesem Extrakt gewonnene sirupöse Rückstand ($1,14 \text{ g}$) lieferte in 2 cm^3 absolutem Äther bei 0° $0,22 \text{ g}$ Kristalle vom Smp. $105\text{--}108^\circ$ (K). Diese wurden zur Analyse bei $0,03 \text{ mm}$ und 100° sublimiert, dreimal aus Essigester-Petroläther 1:1 umkristallisiert, 24 Std. bei 20° , sowie 8 Std. bei 40° und $0,03 \text{ mm}$ über P_2O_5 getrocknet: farblose, derbe Prismen; Smp. 109° (K) unzersetzt (VIIb).

$3,849 \text{ mg}$ Subst. gaben $6,928 \text{ mg}$ CO_2 und $2,323 \text{ mg}$ H_2O (O.A.B.)

$1,73 \text{ mg}$ Subst. gaben bei 20° $0,55 \text{ cm}^3$ CH_4 (24° , 737 mm) (C)

bei 100° in Anisol $0,63 \text{ cm}^3$ CH_4 (24° , 737 mm) (C)

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (146,141) Ber. C 49,31 H 6,90% Gef. C 49,22 H 6,75%

Ber. für 2 akt. H 1,38% Gef. akt. H kalt: 1,25 heiss: 1,42%

Sehr leicht löslich in Wasser oder Aceton, leicht in Äthanol, ziemlich schwer in Benzol oder Äther und schwer in Petroläther.

C. Einwirkung von Säuren und Alkalien auf „Substanz B“.

„B“ und methanolisches KOH. $4,00 \text{ g}$ „B“ wurden mit 25 cm^3 23-proz. methanolischem KOH 1 Std. gekocht (dunkelrot). Das bei 20° sich ausscheidende Kaliumsalz („H“) wurde unter Feuchtigkeitsausschluss abgenutscht und auf Ton über P_2O_5 getrocknet ($0,99 \text{ g}$) dreimal aus absolutem Methanol-Äthanol 1:2 umkristallisiert und 6 Std. bei 40° und $0,08 \text{ mm}$ getrocknet: hellgelbe Kriställchen; Verkohlung bei $315\text{--}325^\circ$; Sintern ab 270° .

$2,723 \text{ mg}$ Subst. gaben $1,785 \text{ mg}$ K_2SO_4 (C)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ (180,197) Ber. K 21,70 Gef. K 21,52%

„B“ und Schwefelsäure. $0,50 \text{ g}$ „B“ wurden mit $5,0 \text{ cm}^3$ 50-proz. H_2SO_4 2 Min. bei $145\text{--}150^\circ$ gehalten, hierauf rasch in 15 cm^3 Eiswasser eingegossen und das sich ausscheidende gelbe Öl in einmal 30 und dreimal 10 cm^3 Äther aufgenommen: $0,20\text{--}0,31 \text{ g}$ hochviskoses Öl. Die innert 3 Wochen (10°) sich ausscheidenden Kristalle („C“) ($3,5 \text{ mg}$) wurden mit Äther und Methanol gewaschen, dreimal aus Äther umkristallisiert und 48 Std. bei 20° und 14 mm getrocknet; gelbliche Prismen; Smp. $115,5\text{--}116^\circ$ (K).

$1,896 \text{ mg}$ Subst. gaben $3,89 \text{ mg}$ CO_2 und $0,96 \text{ mg}$ H_2O (C)

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (170,161) Ber. C 56,46 H 5,92% Gef. C 55,99 H 5,67%

Der ölige Anteil wurde im Molekularkolben bei $110\text{--}120^\circ$ (Bad) und $0,01 \text{ mm}$ destilliert; gelbes Harz („C₁“).

$4,403$; $6,323 \text{ mg}$ Subst. gaben $9,143$; $13,201 \text{ mg}$ CO_2 und $2,274$; $3,096 \text{ mg}$ H_2O (O.A.B.) $1,049 \text{ mg}$ Subst. mit $11,259 \text{ mg}$ Campher vom Smp. $179,0^\circ$ (molare Depression $35,84^\circ$; bestimmt mit Phenacetin) vermischt, zeigt eine Depression von $9,5^\circ$ (F. W.)

$(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4)_2$ Ber. C 56,46 H 5,92% Mol.-Gew. 340

(340,322) Gef. „ 56,67; 56,97 „ 5,78; 5,48% „ 351

Das Öl reagiert weder mit Semicarbazid-hydrochlorid noch mit p-Nitro- oder 2,4-Dinitrophenylhydrazin; ist leicht löslich in gesättigter Sodalösung ohne CO_2 -Entwicklung, ebenso in Äthanol und ziemlich in Äther.

„B“ und 65—84-proz. Phosphorsäure. $0,6 \text{ g}$ „B“ in $2,4 \text{ cm}^3$ H_3PO_4 2—4 Min. auf $135\text{--}145^\circ$ erhitzt, lieferten nach der oben beschriebenen Aufarbeitung $0,24\text{--}0,38 \text{ g}$ unreines Öl „C₁“, aus dessen konz. äthanolischer Lösung sich allmählich 3—4 mg Pulver „E“ abschieden, das einmal aus Äther und zweimal aus Äthanol umgelöst und 2 Std. bei 60° und $0,02 \text{ mm}$ über P_2O_5 getrocknet wurde; filzige, gelbliche Nadelchen; Smp. $208\text{--}210^\circ$ (Cu) (tiefdunkelrot).

$3,991$; $2,659 \text{ mg}$ Subst. gaben $9,000$; $5,99 \text{ mg}$ CO_2 und $1,960$; $1,41 \text{ mg}$ H_2O (O.A.B.; C)

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ (98,099) Ber. C 61,21 H 6,17% Gef. C 61,54; 61,48 H 5,50; 5,93%

Bei einem solchen Versuch lieferten 200 mg „B“ $6,3 \text{ mg}$ CO_2 ($0,12 \text{ Mol}$ pro Mol „B“).

Die Mikroanalysen wurden teils in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung E. Thommen) (O.A.B), teils im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Leitung Dr. H. Gysel) (C) und eine Molekulargewichtsbestimmung im Laboratorium von Herrn F. Weiser, Basel (F. W.) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die früher beschriebene „Substanz B“ (Smp. 75—76°) wird durch ihren oxydativen Abbau mit KMnO_4 zu Acetylglykolsäure und mit HNO_3 zu Oxalsäure und Essigsäure als 5-Methyl-3-oxo-2,3-dihydrofuran-4-carbonsäure-äthylester (VI) aufgeklärt. Ferner werden die bei der katalytischen Hydrierung und der sauren und alkalischen Hydrolyse erhaltenen Produkte, sowie die UV.-Absorptionsspektren der „Substanz B“ beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt und pharmazeutische Anstalt
der Universität Basel.

138. Méthode spectrographique de détection des méthylènes actifs¹⁾

par A. Bruylants, E. Braye et A. Schonne.

(25 III 52)

I. Introduction.

La théorie de la constitution (ou structure des molécules), issue des travaux de *Kékulé*, de *Butlerow* et de *Wurtz*, a constitué un premier outil d'une puissance remarquable, grâce auquel les organiciens ont été en mesure de réaliser l'œuvre gigantesque de synthèse d'innombrables espèces chimiques.

Dans cette fièvre de travail enthousiaste — que nous décrivent les contemporains — où maîtres et élèves découvraient à chaque pas des réactions nouvelles, c'est-à-dire des voies nouvelles vers des substances nouvelles, on ne se souciait de la cinétique, plus exactement du mécanisme de la réaction, que dans la mesure où cette recherche était susceptible de fournir quelques renseignements sur la structure du produit final.

Pendant que se poursuivait ainsi à une cadence accélérée le défrichement d'étendues toujours plus vastes, un autre groupe de savants, plus modeste quant au nombre, s'attachait à résoudre le problème de l'évolution du système chimique en cours de transformation. Ce problème qui était — et qui reste encore — d'importance majeure pour les succès futurs de la synthèse, présente un double aspect: celui du degré d'avancement de la réaction, exprimé par une constante d'équilibre; et celui de l'évolution du système en fonction du temps, qui se traduit par une constante de vitesse.

¹⁾ Texte rédigé d'après la conférence donnée à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de chimie, le 24 février 1952 à Fribourg, et publié selon une décision du Comité de rédaction.