

Beim Behandeln mit überschüssiger Chlorkalklösung liefert das Dioxynaphthochinon Phtalsäure (vergl. oben).

Die als Nebenprodukte entstehenden, in Alkali mit braunrother Farbe löslichen Verbindungen konnten bis jetzt nicht ausreichend gereinigt werden.

Nachschrift. Die obigen Versuche waren bereits abgeschlossen, als ich das erste Heft der diesjährigen Berichte erhielt, in welchem Bamberger und Kitschelt über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf β -Naphthochinon berichten; dieselben haben das oben beschriebene Dioxynaphthochinon ebenfalls erhalten, scheiden es aber, was entschieden vortheilhafter ist, in der Hitze ab und nennen es Isonaphtazarin. Ihre Beobachtungen über die Eigenschaften stimmen mit den unsrigen überein.

Marburg, im Januar 1891.

60. H. v. Pechmann: Ueber die Einführung von Säureradicalen in den Acetessigäther.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Seit Schotten¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Basen in Gegenwart von wässrigen Alkali Urethane und mittels Beuzoylchlorid unter denselben Bedingungen benzoylierte Basen dargestellt hat, ist von anderen Chemikern diese Reaction verallgemeinert worden, insofern sie einerseits auf andere Säurechloride, andererseits auch auf Alkohole und Phenole ausgedehnt wurde. Sie ist bekanntlich zu einer vielseitig angewendeten, branchbaren Methode zur Verkettung von Säureradicalen mit Stickstoff oder Hydroxylsauerstoff geworden. Baumann²⁾ und seinen Schülern hat man die Gewinnung von Benzoaten aus Alkoholen und Phenolen auf diesem Wege zu ver-

¹⁾ Schotten, diese Berichte XV, 1947; Schotten und Baum, diese Berichte XVII, 2549 und Baum, diese Berichte XIX, Ref. 387.

²⁾ Baumann, diese Berichte XIX, 3218 und Hinsberg und Udránsky, Ann. Chem. Pharm. 254, 252 u. A.

danken. Hinsberg¹⁾ stellte Verbindungen der Phenylessigsäure und Benzolsulfosäure mit Hülfe ihrer Chloride, ferner Acetyldeivate mittels Essigsäureanhydrid im Beisein wässriger Alkalien dar. Markwald²⁾ zeigte, dass auch Phosgen beim Schütteln mit Basen und Alkalilauge in analoger Weise, nämlich unter Bildung von symmetrischen Harnstoffen, reagirt.

Meines Wissens ist der Versuch, mittels der angeführten Reaction Säureradikale an Kohlenstoff zuketten, noch nicht ausgeführt worden. Durch die Beschäftigung mit einigen Derivaten der Cumalinsäure bin ich veranlasst worden, Acetessigäther in alkalischer Lösung mit Säurechloriden und Säureanhydriden zu behandeln. Dabei hat sich gezeigt, dass Benzoylchlorid oder Chlorkohlensäureäther oder Essigsäureanhydrid in der Weise reagiren, dass die betreffenden Säurereste einmal oder zweimal unter Kohlenstoffbindung in die Methylengruppe des Acetessigäthers eintreten. Das Reactionsprodukt besteht in der Regel aus einem Gemenge von unverändertem, einfach und doppelt substituirtem Acetessigäther, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Natronlauge und kohlensaurem Natrium ohne Schwierigkeit getrennt werden können. So wurden z. B. aus 80 g Acetessigäther beim Schütteln mit Natronlauge und überschüssigem Benzoylchlorid 35.5 g Dibenzoylacetessigäther und 39 g Benzoylacetessigäther erhalten, während 4.5 g Acetessigäther wieder zurückgewonnen werden konnten.

Benzoylessigäther und Acetondicarbonsäureäther verhalten sich wie Acetessigäther; 1.3 - Diketone lassen dasselbe Verhalten voraussehen. Wie die Chloride oder Anhydride einbasischer Säuren scheinen auch zweibasische Säuren zu reagiren.

Ausführlicheres über die angeführte Reaction und über die Folgerungen, welche daraus unter gleichzeitiger Berücksichtigung anderweitiger Beobachtungen auf die Constitution des Acetessigäthers gezogen werden können, werde ich in einer bald folgenden Mittheilung bekannt geben.

¹⁾ Hinsberg, diese Berichte XXIII, 2962.

²⁾ Markwald, diese Berichte XXIII, 3207.