

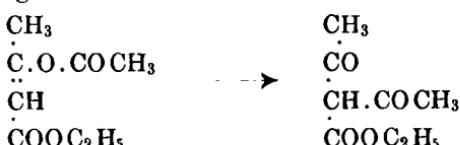
35. Wilhelm Wislicenus und Heinrich Körber: Ueber intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 28. Januar.)

Im letzten Hefte dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von L. Claisen und E. Haase¹⁾ über die Umlagerung der *O*-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren *C*-Acylderivate. Sie enthält die interessante Thatsache, dass der *O*-Acetylacetessigester (Acetoxycrotonsäureester) in Berührung mit alkalischen Agentien sehr leicht in das Alkalosalz des Diacetessigesters übergeht. In der auf Seite 3782 gegebenen Gleichung erscheint der Vorgang als eine Reaction zwischen einem Molekül *O*-Acetylacetessigester und einem Molekül Kaliumacetessigester, welch' Letzterer allerdings nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein braucht, da er sich immer wieder zurückbildet.

Im Anschluss an frühere Versuche über Wanderung von Atomgruppen haben wir neuerdings nachgewiesen, dass die Verschiebung der Acetylgruppe vom Sauerstoff zum Kohlenstoff auch durch einfaches Erhitzen erfolgt:



Aus dem *O*-Acetylacetessigester z. B. konnten wir durch längeres Erhitzen auf 200° zwar nicht den Diacetessigester selbst, wohl aber, neben einer Anzahl anderer Producte, Acetylaceton erhalten. Letzteres wurde in Form seines charakteristischen Kupfersalzes isolirt.

Ist dieser Vorgang in Folge der Nothwendigkeit, höher zu erhitzen, auch weniger glatt als die Claisen'sche Umlagerung, so scheint er uns doch von Interesse, weshalb wir uns die Ausarbeitung und weitere Verfolgung der Reaction durch diese kurze Mittheilung vorbehalten möchten.

Nachschrift. Wie uns Hr. L. Claisen mittheilt, hat auch er einen ähnlichen Fall beim *O*-Benzoat des Dibenzoylmethans beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3778 [1900].

²⁾ W. Wislicenus und Goldschmidt, diese Berichte 33, 1468 [1900].