

mit Säuren HX nicht auf Stellungsisomerie C.XH und C.HX beruhen; eine solche Isomerie¹⁾ kann natürlich nicht bestehen, wenn X und H gleich sind wie bei den Halogenen. Ferner ergibt sich daraus, dass die durch Säuren verursachten Farbänderungen nicht durch den Wasserstoff der Säuren allein bedingt werden²⁾.

Viele andere Substanzen geben mit Halogenen wie mit Säuren gefärbte Additionsproducte: Azobenzol wird durch Bromdampf braun roth, Amidoazobenzol grauschwarz (beim Reiben rothviolett), Dimethyl-amidoazobenzol dunkelviolet, *p*-Azoanisol braun, Azoxyanisol orange, Acetylamidoazobenzol roth, Methylorange braunviolett gefärbt u. s. w. Bei einigen dieser Azoverbindungen kann allerdings neben der Addition auch eine Substitution von Wasserstoff durch Halogen und nachfolgende Färbung durch Addition von Halogenwasserstoff eintreten.

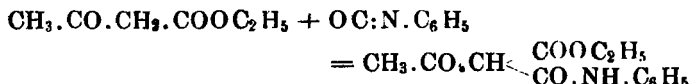
517. W. Dieckmann und Richard Stein:

Ueber das Verhalten von 1.3-Dicarbonylverbindungen gegen Essigsäureanhydrid und über die Acetylderivate des Dimethyl- und Phenyl-Hydroresorcins.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der k. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 11. August 1904.)

Die zuerst beim Acetessigester³⁾ beobachtete Addition einer 1.3-Dicarbonylverbindung an Phenylisocyanat unter Kohlenstoffsynthese und Bildung eines *C*-Carbanilidderivates im Sinne der Formel:



hat sich, wie an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden soll, bei einer ganzen Reihe von 1.3-Dicarbonylverbindungen wiedergefunden. Die eingehende Erforschung dieser merkwürdigen und besonders im Hinblick auf die Constitutionserforschung tautomerer Verbindungen interessanten Reaction hat zu der Erkenntniss geführt, dass sie bedingt wird durch die Mitwirkung von Alkali (oder anderen condensirenden Mitteln) und ausbleibt, wenn jede Spur solcher condensirend wirkender Agentien ausgeschlossen wird.

¹⁾ vergl. Einhorn und Prettner, Ann. d. Chem. 334, 216 [1904].

²⁾ Diese Berichte 36, 3534 [1903].

³⁾ Behrend und Meyer, diese Berichte 33, 623 [1900]; Dieckmann, diese Berichte 33, 2002 [1900].

Nach diesen Erfahrungen lag die Folgerung nahe, dass auch der Reactionsverlauf bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1.3-Dicarbonylverbindungen von ähnlichen Verhältnissen bedingt würde.

Das Ergebniss der nachfolgend mitgetheilten Versuche scheint diese Folgerung vollkommen zu bestätigen, sodass die Formulirung des folgenden Satzes berechtigt erscheint:

Bildung von *C*-Acetylderivaten bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1.3-Dicarbonylverbindungen — wie sie mehrfach beobachtet¹⁾ und mit Bezug auf Tautomerieerscheinungen discutirt ist — tritt nur unter Mitwirkung condensirender Agentien ein, bleibt aber aus, wenn alle condensirenden Agentien ausgeschlossen werden.

Sehr deutlich treten diese Erscheinungen im Verhalten der Hydroresorcine gegen Essigsäureanhydrid hervor. Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter völligem Ausschluss von Condensationsmitteln führt die Hydroresorcine ausschliesslich in ihre neutralen, keine Eisenchloridfärbung zeigenden, sehr leicht in Essigsäure und Hydroresorcin spaltbaren *O* Acetylderivate²⁾ über, die auch durch andauerndes Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Veränderung erleiden. Isomere, völlig von diesen *O*-Acetylderivaten verschiedene Acetylhydroresorcine, die sich durch ihr Gesamtverhalten mit Sicherheit als *C*-Acetyl-derivate charakterisiren lassen (s. unten), treten jedoch (neben oder an Stelle der *O*-Derivate) auf, wenn Essigsäureanhydrid (bei Siedetemperatur) bei Gegenwart von Alkali, z. B. Natriumacetat, auf die Hydroresorcine einwirkt. Dabei reichen, wie sich zeigte, Spuren von Alkali aus, um bei genügend langer Reaktionsdauer anscheinend unbegrenzte Mengen von Hydroresorcin vollständig in das *C*-Acetyl-derivat überzuführen. Unter denselben Bedingungen (Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Alkali) erwiesen sich auch die fertig gebildeten *O*-Acetylhydroresorcine in die gleichen *C*-Derivate überführbar.

Ebenso wie bei den Hydroresorcinen führten die mit anderen 1.3-Dicarbonylverbindungen — von denen bisher Acetessigester, Malonester, Benzoylessigester und Benzoylacetone untersucht wurden³⁾ — durchgeführten Versuche zu dem übereinstimmenden Resultat, dass bei Ausschluss von Alkali (resp. anderen Condensationsmitteln) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Bildung von *C*-Acetylderivaten

¹⁾ v. Pechmann, Ann. d. Chem. 278, 223 ff.; Bernhard, Ann. d. Chem. 282, 171.

²⁾ Vergl. Merling, Ann. d. Chem. 278, 20 ff., Bildung von *O*-Acetylhydroresorcin aus Hydroresorcin resp. Silbersalz mit Acetylchlorid.

³⁾ Ueber das analoge Verhalten von Cyanessigester und Triacetsäurelacton vergl. die folgenden Mittheilungen.

nicht eintritt, nur dass bei ihnen im Gegensatz zu den Hydroresorcinen *O*-Acetyl-derivate nicht oder doch nur in sehr geringem Grade (Acetessigester, Benzoylacetone) gebildet werden. Die abweichenden Beobachtungen v. Pechmann's¹⁾, nach denen bei andauerndem Kochen von Acetessigester mit Essigsäureanhydrid reichliche Mengen von *C*-Diacetessigester gebildet werden, müssen dahin gedeutet werden, dass die Versuche unter weniger sorgfältigem Ausschluss von Alkali (vermuthlich in nicht besonders mit Säuren gereinigten Gefässen und unter Verwendung von Thonscherben als Siedesteinchen) ausgeführt wurden²⁾.

Während Essigsäureanhydrid die bisher untersuchten 1.3-Dicarbonylverbindungen bei Ausschluss von Alkali — abgesehen von der in einigen Fällen nachweisbaren Bildung geringer Mengen von *O*-Acetyl-derivaten — auch bei längerem Erhitzen nicht angreift, wird durch Zusatz von etwas Alkali zum Acetylrungsgemisch in allen Fällen eine Reaction eingeleitet, die zweifellos primär zur Bildung von *C*-Acetyl-derivaten führt. Diese normale Reaction wird aber dadurch complicirt, dass die 1.3-Dicarbonylverbindungen mit offener Kohlenstoffkette und ihre *C*-Acetyl-derivate im Gegensatz zu den Hydroresorcinen und Acetylhydroresorcinen unter den Versuchsbedingungen wenig beständig sind, sodass die Isolirung der primären Acetylrungsproducte nicht oder viel weniger glatt als bei den Hydroresorcinen gelingt. Liess sich beim Acetessigester in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen v. Pechmann's das *C*-Acetylrungsproduct (*C*-Diacetessigester) in reichlicher Menge fassen, so zeigte doch schon bei ihm die bei Zusatz von Alkali zum Acetylrungsgemisch sogleich beginnende und während des ganzen Processes andauernde Kohlensäureentwicklung an, dass neben der normalen Acetylrung andere, complicirte Processe herlaufen. So ist es erklärlich, dass aus dem Malonester

¹⁾ v. Pechmann, Ann. d. Chem. 278, 225. Schon v. Pechmann hat beobachtet, dass ein Zusatz von Natriumacetat wesentlich beschleunigend auf die Reaction einwirkt, ohne dieser Beobachtung principielle Bedeutung für den Reactionsverlauf beizumessen.

²⁾ Schon die Alkalität des Glases scheint nach unseren Versuchen hinzureichen, um bei langem Erhitzen die Entstehung von *C*-Acetyl-derivat herbeizuführen. Die nicht unerhebliche Schwierigkeit eines völligen Ausschlusses von Alkali lässt sich in anscheinend meist einwandfreier Weise dadurch umgehen, dass dem Essigsäureanhydrid eine geringe Menge (etwa 1 pCt. seines Gewichtes) an Acetylchlorid zugesetzt wird. Dass dieser Kunstgriff wenigstens als Nothbehelf zulässig ist, ergibt sich aus dem Nachweis, dass selbst bei längerem Kochen mit einem etwa 20 pCt. Acetylchlorid enthaltendem Essigsäureanhydrid *O*-Acetylacetessigester nicht, *C*-Acetylacetessigester nur in geringem Grade unter Bildung von Dehydracetsäure verändert wird.

an Stelle des zu erwartenden Acetylmalonesters durch weitergehende Spaltungen *C*-Diacetessigester resultirte, und dass auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzoylessigester¹⁾ und Benzoyl-aceton bei Gegenwart von Alkali weitergehende Spaltung (unter Bildung von Benzoylacetone resp. Benzoesäure) eintrat.

Wie die freien 1.3-Dicarbonylverbindungen selbst, verhalten sich nun auch die fertig gebildeten *O*-Acetyl-derivate gegen Essigsäureanhydrid. Kochen mit Essigsäureanhydrid allein bewirkt keine Veränderung — wie Versuche mit *O*-Acetylacetessigester zeigten —, ein Zusatz von etwas Alkali führt auch hier wieder die Bildung von *C*-Acetyl-derivat herbei, und zwar genügt auch hier ein Zusatz von wenig Natriumacetat, um weit mehr als die ihm äquivalente Menge von *C*-Diacetessigester zu bilden.

Diese Erfahrungen machten es wahrscheinlich, dass auch die von W. Wislicenus und H. Koerber²⁾ beobachtete Umlagerung von *O*-Acetylacetessigester in *C*-Diacetessigester bei einfachem Erhitzen durch die Mitwirkung von Alkali bedingt sei³⁾. Thatsächlich ergaben unsere freilich bei weniger hoher Temperatur (bei ca. 150° gegenüber 200° resp. 250°) ausgeführten Versuche, dass der *O*-Acetylacetessigester unter diesen Bedingungen bei Ausschluss von Alkali unverändert bleibt, bei Zusatz von etwas Natriumacetat aber sehr reichliche Mengen von *C*-Diacetessigester bildet. In analoger Weise konnten auch die *O*-Acetylhydroresorcine in *C*-Acetylhydroresorcine umgelagert werden.

Schien es sich nach diesen Versuchsergebnissen bei allen *C*-Acetylierungen um eine specifische »Alkaliwirkung« zu handeln, so zeigte sich bei weiterer Untersuchung, dass auch gewisse andere Agentien einen ähnlichen Effect hervorbringen.

Zu einem überraschenden Resultat führten vor allem Versuche, die wir im Hinblick auf Claisen's⁴⁾ interessante Beobachtungen über die glatte Bildung von *O*-Acetyl-derivaten aus 1.3-Dicarbonylverbindungen und Säurechloriden in Gegenwart von Pyridin mit tertiären Basen angestellt haben. Die Erwartung, dass diese tertiären Basen allgemein zur Bildung der *O*-Acetyl-derivate führen würden, hat sich nur theilweise bestätigt. Beim Acetessigester wird wirklich unserer Erwartung gemäss durch die Gegenwart tertiärer Basen die Bildung von

¹⁾ Ueber die Isolirbarkeit des normalen Acetylierungsproductes (Acetylbenzoylessigester) vergl. Bernhard, Ann. d. Chem. 282, 171.

²⁾ W. Wislicenus u. H. Koerber, diese Berichte 34, 218, 3768 [1901].

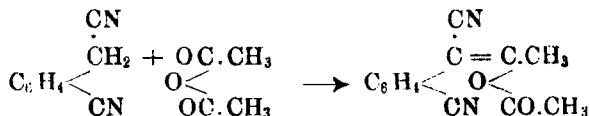
³⁾ Eine ähnliche Vermuthung haben schon Bouveault und Bongert, Bull. soc. chim. [3] 27, 1160, ausgesprochen.

⁴⁾ L. Claisen u. E. Haase, diese Berichte 33, 1242 [1900].

O-Acetylderivaten erhöht; bemerkenswerth ist nur, dass sich Pyridin als viel wirksamer erwies als Dimethylanilin und Chinolin. Bei der Acetylierung der Hydroresorcine dagegen machten wir die überraschende Beobachtung, dass zwar Dimethylanilin und Chinolin ausschliesslich in gleichem Sinne unter Beförderung der *O*-Acetylierung wirken, dass aber Pyridin hier ebenso wie Alkali die Bildung von *C*-Derivat herbeiführt¹⁾. Die gleiche Wirkung fand sich dann beim Tripropylamin (das als wohlfeilstes tertiäres Amin der Fettreihe gewählt wurde) wieder²⁾.

Die zunächst naheliegende Annahme, dass die beobachteten merkwürdigen Verschiedenheiten im Reactionsverlauf direct mit der Acidität der 1.3-Dicarbonylverbindungen und Basicität der Amine zusammenhängen und durch eine Salzbildung zwischen den beiden Componenten bedingt seien, scheint unhaltbar zu sein, da nach Beobachtungen von Dieckmann und Breest³⁾ auch der Cyanessigester in Gegenwart von Pyridin oder Tripropylamin (nicht aber von Chinolin und Dimethylanilin) sehr leicht (sogar schon in der Kälte) von Essigsäureanhydrid in *C*-Acetylderivat übergeführt wird.

Durch diese Beobachtung scheint vielmehr die Annahme an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen, dass es sich bei diesen Acetylierungsvorgängen um ähnliche Condensationen handelt, wie sie beim Phtalsäureanhydrid vielfach beobachtet und in einem vereinzelt Fall auch beim Essigsäureanhydrid (in seiner Condensation mit *o*-Cyanbenzylcyanid) nachgewiesen wurden. Wie hier aus *o*-Cyanbenzylcyanid⁴⁾ und Essigsäureanhydrid unter dem Einfluss von Natriumacetat primär das Condensationsproduct:



entsteht, so könnte sehr wohl auch die Bildung von *C*-Acetylderivaten

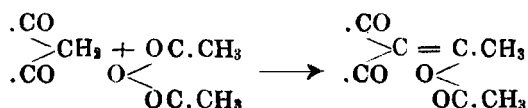
¹⁾ In der Kälte bewirkt auch Pyridin lediglich eine Beschleunigung der *O*-Acetylierung, wenn auch anscheinend in viel höherem Grade als Dimethylanilin und Chinolin.

²⁾ Ob dieses stark basische Amin, wie es nach einem vorläufigen Versuch den Anschein hat, auch beim Acetessigester *C*-Acetylierung herbeizuführen vermag, bedarf noch der Nachprüfung.

³⁾ Vergl. die Mittheilung auf S. 3384 in diesem Heft.

⁴⁾ Gabriel u. Posner, diese Berichte 27, 847 [1894].

bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1.3-Dicarbonylverbindungen auf einer primären Condensation zu Verbindungen des Typus:



und Zerfall dieser jedenfalls unbeständigen Körper beruhen¹⁾).

Vereinbar mit solcher Deutung scheint die Beobachtung, dass auch ein Condensationsmittel ganz anderer Art die *C*-Acetylierung von 1.3-Dicarbonylverbindungen zu vermitteln vermag. Ein Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure, der nach den interessanten Beobachtungen Thieles die acetylirende Wirkung des Essigsäureanhydrids ausserordentlich erhöht, führt auch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetessigester, wie auch Thiele²⁾ erwähnt, schon in der Kälte herbei. Neben dem von Thiele beobachteten *O* Acetylderivat entsteht dabei auch *C*-Acetylderivat in reichlicher Menge, und in ähnlicher, wenn auch wenig glatter Weise bewirkt Schwefelsäurezusatz auch bei den Hydroresorcinen Bildung von *C*-Derivaten³⁾.

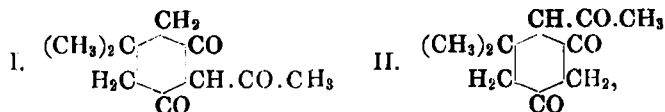
Die nach dem besprochenen Acetylierungsverfahren gewonnenen *C*-Acetylhydroresorcine (*C*-Acetyl-Dimethylhydroresorcin und *C*-Acetylphenylhydroresorcin) zeigen im Gegensatz zu den *O*-Acetylderivaten stark saure Eigenschaften und geben intensive Eisenchloridreaction sowie charakteristische, schwer lösliche Kupfersalze. Anilin führt sie in Monoanilide, Phenylhydrazin in die Phenylhydrazone ihrer Phenylpyrazolderivate über. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden sie in Essigsäure und Hydroresorcine zurückgespalten, von unterbromigsaurem Alkali und ebenso durch Wasserstoffsuperoxyd zu Glutarsäuren oxydirt. Muss nach allen diesen Reactionen als bewiesen gelten, dass diese Verbindungen thatsächlich als *C*-Acetylhydroresorcine aufzufassen sind, so bleibt nur noch die Stellung der Acetylgruppe zu entscheiden. Von den beiden denkbaren Structurformeln der Ace-

¹⁾ In dieser Beziehung ist die Beobachtung bemerkenswerth, dass Methylmalonester auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht verändert wird, und dass auch Aethylacetessigester bei analoger Behandlung anscheinend weit beständiger als Acetessigester ist.

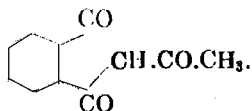
²⁾ J. Thiele, diese Berichte 31, 1247 [1898].

³⁾ Auch die von Collie (Journ. chem. Soc. 77, 976) beobachtete Bildung von Dehydracetsäure aus Triacetsäurelacton durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure ist wahrscheinlich als analoge *C*-Acetylierung aufzufassen. (Vergl. die Mittheilung von Dieckmann und Breest auf S. 3387 in diesem Heft.)

tylhydroresorcine wird die an sich wahrscheinlichere Formel I mit intracarbonyler Stellung der Acetylgruppe noch wesentlich gestützt durch



die bei ihnen deutlich hervortretende Analogie mit dem nach Schwerin¹⁾ durch Condensation von Phtalsäureester mit Aceton entstehenden Acetyldiketohydrinden, bei dem die intracarbonyle Stellung der Acetylgruppe eindeutig bestimmt ist:



Diese Analogie tritt vor allem in der auffallenden Beständigkeit gegen Alkalien hervor, von denen beide selbst bei sehr energischer Behandlung nicht angegriffen werden. Zu Gunsten der Formel I spricht weiter, dass gerade die für das intracarbonyle CH_2 der Hydroresorcine charakteristischen Reactionen — wie die leichte Condensirbarkeit mit Aldehyden²⁾, die glatt verlaufende Kuppelung mit Diazobenzol, die Ueberführbarkeit in sehr beständige, noch deutliche Säureeigenschaften zeigende Monobromderivate³⁾ — bei den Acetylderivaten fehlen, während sie bei den analog Formel II constituirten Hydroresorcinecarbon-säureestern noch vorhanden sind.

Auch die auffallende Erscheinung, dass die Acetylhydroresorcine schwächere Säuren sind als die Hydroresorcine selbst und im Gegensatz zu diesen aus den Lösungen ihrer Alkalisalze durch Kohlensäure zum Theil ausgefällt werden, kann als Argument für die Formel I gelten, da nach den Messungen v. Schilling's und Vorländer's⁴⁾ schon der Eintritt einer Carbäthoxylgruppe an das extracarbonyle C-Atom eine sehr wesentliche Erhöhung der Acidität bewirkt. Wodurch die Verminderung der Acidität bedingt wird, muss vorläufig unentschieden bleiben. Irgend welche Andeutungen für die Existenz desmotroper Formen konnten bisher nicht aufgefunden werden. Bei der »Ammoniakreaction« nach Hantzsch und Dollfus erwiesen sich die Acetylhydroresorcine als echte Säuren.

¹⁾ Diese Berichte 27, 104 [1894].

²⁾ Vorländer, Ann. d. Chem. 309, 348.

³⁾ Vorländer u. Kohlmann, Ann. d. Chem. 322, 245.

⁴⁾ v. Schilling u. Vorländer, Ann. d. Chem. 308, 184 ff.

Experimentelles.

I. Versuche mit Acetessigester.

Die Versuche wurden sämmtlich in der Weise durchgeführt, dass das Acetylirungsgemisch nach dem Erhitzen im Rohr oder im offenen Gefäss unter Rückfluss durch Destillation (direct oder nach Zerstörung des Anhydrids durch Kochen mit Alkohol, gegebenenfalls nach Entfernung des zugesetzten Condensationsmittels) von Essigsäureanhydrid befreit und im Vacuum fractionirt wurde. Alle Gefässe wurden vor dem Gebrauch sorgfältig mit Salzsäure gereinigt. Aus den mit Aether verdünnten Destillaten wurde *C*-Diacetessigester durch Ausziehen mit Sodalösung, Acetessigester mit verdünnter Natronlauge (unter guter Kühlung) isolirt, *O*-Acetylderivat durch Abdampfen der mit Soda und Natronlauge erschöpfend extrahirten Aetherlösung gewonnen. Der *C*-Diacetessigester wurde nach dem Wiederabscheiden aus den Sodauszügen in Substanz oder in Form des Kupfersalzes zur Wägung gebracht.

1. Versuche unter Ausschluss von Alkali.

a) Im Kaliglas-Rohr: 20 g Acetessigester, 40 g Anhydrid. 7—8 Stunden bei 140—150°: *C*-Diacetessigester in nicht wägbaren Spuren, daneben viel Acetessigester (16.5 g) und 0.1 g neutrale Producte.

b) Im offenen Gefäss: 10 g Acetessigester, 20 g Anhydrid. 8 Stunden gekocht: *C*-Diacetessigester: 0.2 g.

c) Wie b unter Zusatz von 2 g Acetylchlorid: *C*-Diacetessigester nicht nachweisbar. (Etwas Dehydracetsäure, ca. 0.7 g.)

Controllversuch mit *C*-Diacetessigester: 5 g *C*-Diacetessigester, 10 g Essigsäureanhydrid, 2 g Acetylchlorid. 8 Stunden gekocht. Zurückgewonnen: 3.2 g *C*-Diacetessigester, daneben etwa 1 g Dehydracetsäure.

2. Versuche unter Zusatz von Alkali.

a) 5 g Acetessigester, 10 g Essigsäureanhydrid, 0.1 g Natriumacetat, 7—8 Stunden, erhalten 1.7 g Kupfer-Diacetessigester.

b) 10 g Acetessigester, 25 g Essigsäureanhydrid, 0.05 g Natriumacetat, ca. 7 Stunden im Rohr auf ca. 140°, erhalten ca. 2 g Kupfer-Diacetessigester.

c) Mit Kupferacetessigester: 5.5 g Acetessigester, 12 g Essigsäureanhydrid (2 pCt. Acetylchlorid enthaltend), 1 g Kupfer-Acetessigester, ca. 3 Stunden gekocht, erhalten 3.5 g Kupfer-Diacetessigester.

3. Versuche unter Zusatz von tertiären Basen.

a) Pyridinzusatz: 25 g Acetessigester, 60 g Essigsäureanhydrid, 2.5 g Pyridin, 7—8 Stunden gekocht. Erhalten: keinen *C*-Diacetessigester, ca. 7 g *O*-Acetylacetessigester. (Sdp. 106—108° bei 11 mm Druck, durch Umlagerung in *C*-Derivat nach Claisen charakterisirt.)

b) Chinolin- resp. Dimethylanilin-Zusatz: 10 g Acetessigester, 25 g Essigsäureanhydrid, 1.9 g Chinolin (resp. 1.8 g Dimethylanilin), 7 Stunden gekocht, Erhalten ca. $\frac{1}{2}$ g *O*-Acetylacetessigester.

c) Pyridinzusatz bei gewöhnlicher Temperatur: 6.5 g Acetessigester, 12 g Essigsäureanhydrid. 4 g Pyridin (1 Mol.), nach etwa 15 stündigem Stehen: ca. 2 g *O*-Acetylacetessigester.

4. Versuche unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure.

10 g Acetessigester, 20 g Essigsäureanhydrid, 1 g conc. Schwefelsäure. Nach 4-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur: ca. 2.5 g *C*-Diacetessigester, 3 g *O*-Acetylproduct.

(Aeholische Ausbeuten bei etwa 24-stündigem Stehen.)

II. Versuche mit *O*-Acetylacetessigester.

Verhalten beim Erhitzen auf 150°, ohne oder mit Essigsäureanhydrid.

a) Ohne Alkali: 5 g *O*-Acetylacetessigester, 8 Stunden auf 150° erhitzt: Spur *C*-Derivat, 4.6 g *O*-Derivat zurück.

b) Mit Alkali: 6.8 g *O*-Acetylacetessigester mit 0.3 g Natriumacetat (trocken) 6 Stunden auf 140–150° erhitzt: 2.1 g *C*-Diacetessigester. ca. 3.8 g *O*-Derivat.

c) Wie a, unter Zusatz von Essigsäureanhydrid. 4 g *O*-Acetylacetessigester mit 8 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden bei 140–150°: kein *C*-Diacetessigester, 3.8 g *O*-Derivat zurück.

d) Wie c, unter Zusatz von 0.1 g Natriumacetat: 1.5 g *C*-Diacetessigester.

III. Versuche mit Malonester.

a) Ohne Alkali: 6 g Malonester, 12 g Essigsäureanhydrid. 4 Stunden gekocht. Keine Kohlensäure-Abspaltung, Malonester unverändert zurückgewonnen.

b) Mit Alkali¹⁾: 10 g Malonester, 20 g Anhydrid, 3 g Natriumacetat. Beim Kochen starke, andauernde Kohlensäure-Entwicklung. Nach zweistündigem Kochen: 3 g fast reiner *C*-Diacetessigester (Sdp. 95°, 11 mm), identificirt durch Kupfersalz (Schmp. 149°, Kupfer-Bestimmung: ber. Cu 15.63, gef. Cu 15.46) und Phenylpyrazolderivat (Schmp. 67°, nach Verseifung zur Säure 200–201°).

Ebenso: 5 g Malonester, 10 g Essigsäureanhydrid, 0.1 g Natriumacetat. Nach 2-stündigem Kochen ca. 1.6 g *C*-Diacetessigester. Nach 10-stündigem Kochen ca. 1.1 g *C*-Diacetessigester²⁾.

c) Mit Pyridin: 6 g Malonester, 12 g Essigsäureanhydrid, 0.5 g Pyridin: Keine sodalöslichen oder alkalilöslichen Producte nachweisbar.

IV. Acetylierungsversuche mit Dimethyl- und Phenyl-Hydroresorcin.

Unter Ausschluss von Alkali entstehen ausschliesslich die neutralen *O*-Acetylderivate, die durch directe Destillation oder durch Zerstörung des Essigsäureanhydrids durch Kochen mit Alkohol und Aus-

¹⁾ Methylmalonester wird bei gleicher Behandlung nicht angegriffen. Kohlensäureentwicklung bleibt aus. Methylmalonester nach 5½-stündigem Kochen fast quantitativ wiedergewonnen (aus 5 g wurden 4.2 g zurückerhalten). Kochen mit Eisessig und trockenem Natriumacetat greift Malonester nicht an.

²⁾ Nach mehrstündigem Kochen mit annähernd molekularer Menge Natriumacetat waren nur noch Spuren *C*-Diacetessigester nachweisbar, fast alles zersetzt.

schütteln des in Aether aufgenommenen Reactionsproductes mit Soda-lösung als neutrale, leicht in Essigsäure und Hydroresorcin rückspaltbare Oele erhalten werden. Ein Zusatz von Dimethylanilin oder Chinolin, auch Anilin ändert an dem Resultat der Acetylierung nichts. Der Einfluss von Alkali, Pyridin (ebenso wirkt Tripropylamin) sei durch folgende Versuche belegt:

1. 1.9 g Phenylhydroresorcin, 10 g Essigsäureanhydrid, 0.1 g Natriumacetat. 10 Stdn. gekocht. Erhalten: fast 2 g *C*-Acetylderivat.

5 g Dimethylhydroresorcin, 25 g Essigsäureanhydrid, 1 g Natriumacetat. 7 Stdn. gekocht. Erhalten 4.83 g reines Kupfersalz des *C*-Acetylderivates.

2. Pyridin¹⁾: 1 g Phenylhydroresorcin, 4 g Essigsäureanhydrid, 0.2 g Pyridin, 7 Stdn. gekocht. Erhalten 0.8 g reines *C*-Acetylderivat.

3. Dimethylanilin resp. Chinolin wie bei 2: Ausschliesslich *O*-Derivat.

Umlagerung der *O*-Acetylderivate in *C*-Acetylderivate durch Erhitzen mit Natriumacetat.

1. Mit Essigsäureanhydrid: 1.3 g *O*-Acetyldimethylhydroresorcin, 6.5 g Essigsäureanhydrid, 0.2 g Natriumacetat. 7 Stdn. gekocht. Erhalten 0.85 g Kupfersalz des *C*-Acetyldimethylhydroresorcins.

2. Ohne Essigsäureanhydrid: 1 g *O*-Acetyldimethylhydroresorcin, 0.1 g wasserfreies Natriumacetat. 5 Stdn. auf 140° erhitzt (vorübergehend 180°). Erhalten 0.3 g Kupfersalz des *C*-Acetylkörpers neben etwa 0.15 g Dimethylhydroresorcin und unverändertem *O*-Acetylderivat.



wird am besten durch mehrstündiges Kochen von Dimethylhydroresorcin mit Essigsäureanhydrid und Fractionirung des Acetylungsgemisches im Vacuum rein erhalten. Farbloses, dickflüssiges Oel vom Sdp. 144° bei 18 mm Druck.

0.1939 g Subst.: 0.4692 g CO₂, 0.1375 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 66.05, H 7.77.

Gef. » 66.00, » 7.93.

Titration: 0.4490 g Subst. brauchen bis zur bleibenden Rothfärbung von Phenolphthalein 49.3 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Kalilauge (berechnet 49.8 ccm).

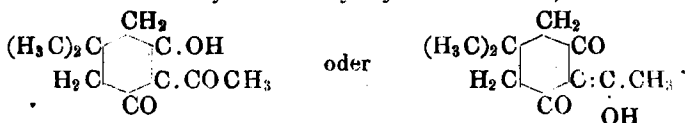
Reagirt in reinem Zustand neutral, wird aber langsam durch Wasser, schnell durch Alkalien unter Zerfall in Essigsäure und Dimethylhydroresorcin gespalten.

¹⁾ In der Kälte wirkt Pyridin ausschliesslich beschleunigend auf die *O* Acetylierung ein, ohne Bildung von *C*-Derivat zu bewirken. 1 g Dimethylhydroresorcin lieferte nach etwa 12-stündigem Stehen 1.1 g neutrales *O*-Acetyl-derivat.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat oder durch Erhitzen mit Natriumacetat allein wird das *O*-Acetyl-derivat in das isomere *C*-Acetylderivat übergeführt (s. oben). Die gleiche Umlagerung gelingt auch nach dem Claisen'schen Verfahren durch längeres Erwärmen mit trockener Pottasche oder metallischem Natrium in Aether- oder Essigester-Lösung. (Aus 2 g *O*-Acetylderivat wurden 0.9 g Kupfersalz des *C*-Derivates gewonnen.)

$\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$. Ber. Cu 14.94. Gef. Cu 14.73.

C-Acetyl-dimethylhydroresorcin,



wird am besten durch mehrstündiges Kochen von Dimethylhydroresorcin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat erhalten (s. oben) und aus dem Acetylungsgemisch durch Ausschütteln mit Sodalösung (nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids) abgeschieden. Seine Trennung von unverändertem Dimethylhydroresorcin gelingt am besten durch Vermittelung seines in Aether fast unlöslichen Kupfersalzes, aus dem es durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure in reinem Zustand regeneriert wird.

C-Acetyl-dimethylhydroresorcin, durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure in farblosen Krystallnadeln vom Schmp. 36° rein erhalten, ist zerfliesslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Unzersetzt destillirbar, siedet bei $127-128^\circ$ unter 14 mm bei ca. 250° unter gewöhnlichem Druck.

0.1948 g Sbst.: 0.4713 g CO_2 , 0.1307 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 66.05, H 7.77.

Gef. » 65.98, » 7.51.

Titration: 0.1078 g brauchen zur Neutralisation (Phenolphthalein) 5.95 cem $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge. (Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 5.98 cem.)

Zeigt stark saure Eigenschaften, wird seiner ätherischen Lösung durch Sodalösung entzogen, aus der alkalischen Lösung durch Uebersättigen mit Kohlensäure nur zum Theil ausgeschieden. Trocknes Ammoniak erzeugt in der absolut-ätherischen Lösung momentane Fällung des Ammoniumsalzes. (Ammoniakreaction vgl. Hantzsch und Dollfus, diese Berichte 35, 226 [1902].) Durch Kochen mit überschüssigem Alkali wird es kaum angegriffen und auch nach mehrstündigem Kochen mit überschüssiger Barytlösung (1:4) unverändert zurückerhalten. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet ziemlich schnell in Essigsäure und Dimethylhydroresorcin (Schmp. 144°) zurück.

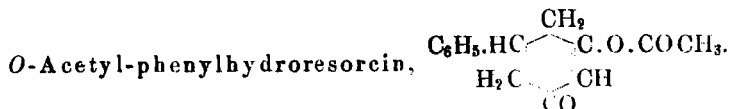
0.1137 g Sbst. gaben (nach Zersetzung mit etwas Salpetersäure) beim Glühen 0.0209 g CuO.

Das Monoanilid entsteht beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin mit oder ohne Zusatz von Alkohol und wird durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 129—130° erhalten. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Essigester, schwerer in Alkohol, kaum löslich in Wasser. Löst sich in verdünnter Natronlauge.

$$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N. Ber. N 4.46. Gef. N 5.52.}$$
$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} & \text{oder} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{CH} \cdot \text{C} : \text{CH}_3 \\ | \quad \quad \quad || \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{N} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$$

0.1534 g Subst.: 23 ccm N (13°, 712.5 mm).

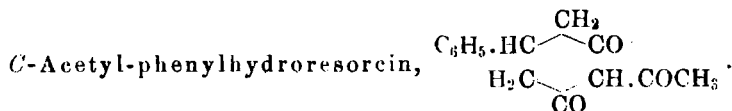
Wird von concentrirter Schwefelsäure mit intensiver Blaufärbung gelöst und giebt nach Reduction mit Natrium und Alkohol deutlich die Knorr'sche Pyrazolinreaction.



wurde in gleicher Weise wie das *O*-Acetylderivat des Dimethylhydroresorcins als dickflüssiges, neutrales Oel erhalten, das bei 200°/14 mm Druck nicht ganz unzersetzt destillirte. Auf seine Reindarstellung wurde wegen seiner ausserordentlich leichten Spaltbarkeit (unter Rückbildung von Phenylhydroresorcin) verzichtet. Eine Titration ergab ein annähernd stimmendes Resultat:

0.2890 g erforderten zur Neutralisirung (resp. bleibenden Röthung von Phenolphthaleïn) 24.5 cem $\frac{1}{10}$ -*N*.-KOH. (Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$. 25.32 cem, (2 Mol.

Völliges Analogon des *O*-Acetyl-dimethylhydroresorcins. Wird wie dieses beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Alkali (Natriumacetat) oder Pyridin, auch Tripropylamin, in das *C*-Acetylderivat übergeführt (s. oben).



Das in gleicher Weise wie *C*-Acetyl-dimethylhydroresorcin darstellbare *C*-Acetyl-phenylhydroresorcin wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 104° erhalten. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

0.1403 g Sbst.: 0.3764 g CO_2 , 0.0783 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 73.00, H 6.13.

Gef. » 73.10, » 6.24.

Titration: 0.2201 g brauchen zur Neutralisation 9.35 cem $\frac{1}{10}$ -*N*.-Kalilauge (ber. 9.71).

Löslich in Alkalilauge und kohlensaurem Alkali, durch Kohlensäure zum grossen Theil aus der Lösung gefällt. Gegen Alkali ausserordentlich beständig, wird selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser (0.5 g mit 3 g Barythydrat und 12.5 g Wasser) im Rohr auf 160° (wobei nach Vorländer, Ann. d. Chem. 294, 272, die Hydroresorcine Spaltung erleiden), ebenso auch nach mehrstündigem Kochen mit überschüssigem alkoholischem Natriumalkoholat, unverändert zurückgewonnen.

Unterbromigsaures Alkali oxydirt in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen zu β -Phenylglutarsäure (Schmp. 137°). Die Isolirung des als primäres Oxydationsproduct zu erwartenden Dibromacetons gelang nicht. Auch die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in

sodaalkalischer Lösung führt in der Wärme zu β -Phenylglutarsäure. Einwirkung von Brom liefert ein noch nicht näher untersuchtes Bromderivat, das analog den Dibromderivaten der Hydroresorcine¹⁾ Brom sehr leicht abgibt und sich wie ein Unterbromigsäureester verhält.

Die Alkalisalze des *C*-Acetyl-phenylhydroresorcins hinterbleiben beim Eindampfen ihrer neutralen Lösungen als farblose, krystallinische Pulver, die sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösen.

Das Kupfersalz, ebenso wie das des *C*-Acetyl-Dimethylhydroresorcins zur Abscheidung und Charakterisirung geeignet, bildet ein graublaues, in Aether und Alkohol fast unlösliches Krystallpulver.

0.1367 g Sbst.: 0.0205 g CuO.

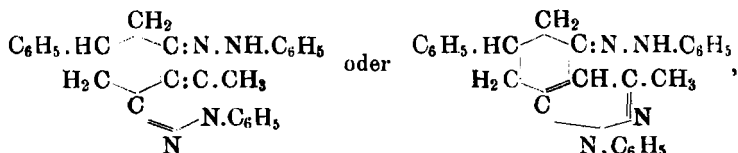
(C₁₄H₁₃O₃)₂. Ber. Cu 12.19. Gef. Cu 11.98.

Das Monoanilid scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Componenten nach kurzem Erwärmen in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 124—125° ab. Ein Dianilid konnte nicht erhalten werden. Löslichkeit und Verhalten wie beim Anilid des *C*-Acetyldimethylhydroresorcins.

0.0959 g Sbst.: 4.2 ccm N (11°, 712.5 mm).

C₂₀H₁₅O₂N. Ber. N 4.60. Gef. N 4.89.

Das Phenylhydrazon des Phenylpyrazolderivates,



wird durch Erwärmen des *C*-Acetyl phenylhydroresorcins mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer-alkoholischer Lösung in farblosen Krystallnadeln erhalten. Schmilzt (nach Gelbfärbung gegen 150°) bei 176—180°. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgrüner Farbe. Die mit Alkohol und Natrium reducirte Substanz gab die Knorr'sche Pyrazolinreaction wenig deutlich.

0.1315 g Sbst.: 0.3839 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.0798 g Sbst.: 10.5 ccm N (14.5°, 716 mm).

C₂₆H₂₄N₄. Ber. C 79.52, H 6.16, N 14.32.

Gef. » 79.62, » 6.13, » 14.53.

C-Acetyl-diketohydrinden, C₆H₄< $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ >CH.CO.CH₃.

wurde nach Schwerin (diese Berichte 27, 104 [1894]) durch Condensation von Phtalsäureester mit Aceton dargestellt und zeigte schon

¹⁾ Vorländer und Kohlmann, Ann. d. Chem. 322, 245

bei vorläufiger Prüfung weitgehende Analogie mit den *C*-Acetylhydroresorcinen. Wie diese ist es mit Phenolphthalein titirbar (0.1468 g erforderten 7.93 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge, ber. für $C_{11}H_8O_3$ 7.87 ccm) und wird von Alkalien, selbst bei längerem Kochen, nicht angegriffen. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung intensiv gelbrothe Färbung, Kupferacetat fällt ein in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches, grünes Kupfersalz, das normale Zusammensetzung zeigt.

0.1007 g Subst.: 0.0179 g CuO .

$(C_{11}H_7O_3)_2Cu$. Ber. Cu 14.53. Gef. Cu 14.21.

Im Gegensatz zu den Acetylhydroresorcinen wird das *C*-Acetyldiketohydrinden aus seiner gelb gefärbten Lösung in Alkali durch Kohlensäure nicht (oder doch nur spurenweise) abgeschieden, besitzt also die bei Pentamethylenderivaten mehrfach beobachtete grössere Acidität. Der Vergleich mit den Acetylhydroresorcinen und der Dehydracetsäure (s. zweitfolgende Mittheilung) soll weiter geführt werden, zumal einige der Schwerin'schen Angaben der Nachprüfung bedürftig scheinen.

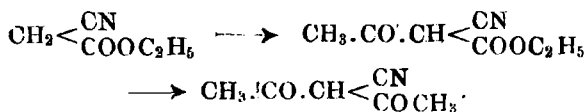
Hrn. Dr. A. Prettner sprechen wir für die uns geleistete ausgezeichnete Unterstützung unseren besten Dank aus.

518. W. Dieckmann und Fritz Breest: Ueber die Acetylierung des Cyanessigesters.

[Mittheilung a. d. chem. Institut d. kgl. Akad. d. Wissenschaft. in München.

(Eingegangen am 11. August 1904.)

Das bei 1.3-Dicarbonylverbindungen beobachtete Verhalten gegen Essigsäureanhydrid — Indifferenz bei Ausschluss von Alkali, Eintritt von *C*-Acetylierung bei Gegenwart von Alkali — findet sich unverändert beim Cyanessigester wieder. Neben *C*-Acetylcyanessigester, der im Gegensatz zum Acetylmalonester dank seiner weit grösseren Beständigkeit in reichlicher Menge gefasst werden konnte, war als Product weiterer Einwirkung Cyanacetylaceton — das Analogon des bei gleicher Behandlung von Malonester ausschliesslich isolirbaren Diacetessigesters — nachweisbar.



Gleichen Effect wie Natriumacetat — bei kurzem Erhitzen des Acetylierungsgemisches Bildung von Acetylcyanessigester, bei andauern-