

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.

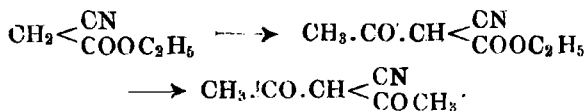
Hrn. Dr. A. Prettner sprechen wir für die uns geleistete ausgezeichnete Unterstützung unseren besten Dank aus.

### 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-

der Einwirkung Bildung von Cyanacetylaceton — bewirkt ein Zusatz von wenig Pyridin. Anilin, Dimethylanilin und Chinolin sind ohne Einfluss und führen keine C-Acetylierung herbei.

Weitere Versuche zeigten, dass Pyridin schon in der Kälte (und selbst beim Verdünnen des Acetylierungsgemisches mit Aether) Reaction unter glatter Bildung von Acetylcyanessigester bewirkt, dabei aber im Gegensatz zu der bei höherer Temperatur deutlich hervortretenden Contactwirkung anscheinend nicht mehr als die ihm äquivalente Menge von Acetylcyanessigester entstehen lässt. Wiederum bleibt analoge Wirkung beim Dimethylanilin und Chinolin aus, findet sich aber beim Tripropylamin wieder.

Bemerkenswerth im Hinblick auf die von Claisen<sup>1)</sup> festgestellte Thatsache, dass die Acetylierung von 1.3-Dicarbonylverbindungen durch Acetylchlorid unter der Einwirkung von Pyridin ausschliesslich am Sauerstoff erfolgt, scheint die Beobachtung, dass der Cyanessigester bei analoger Behandlung in das C-Acetylderivat (Acetylcyanessigester) übergeführt wird, während Chinolin und Dimethylanilin auch unter diesen Umständen keine Acetylierung vermitteln, und Malonester auch bei Anwendung von Pyridin, unter gleichen Versuchsbedingungen nicht oder nur spurenweise C-Acetylierung erfährt.

Die Versuche sollen auf andere Säurechloride ausgedehnt werden; auch wollen wir versuchen, unter Ersatz des Essigsäureanhydrids durch Bernsteinsäureanhydrid<sup>2)</sup> oder Phtalsäureanhydrid und durch analoge Versuche mit *o*-Cyanbenzylecyanid<sup>3)</sup> Einblick in den Reactionsmechanismus zu gewinnen.

#### Experimentelles.

10 g Cyanessigester, 30 g Essigsäureanhydrid, 1 g Natriumacetat wurden 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei reichliche Kohlensäureentwicklung auftrat (während bei Ausschluss von Alkali keine Kohlensäureentwicklung bemerkbar war und der Cyanessigester unverändert zurückgewonnen wurde). Die anfangs in üblicher Weise durch Abdestilliren resp. Zerstören des Anhydrids mit Alkohol und Ausziehen mit Sodalösung durchgeführte Isolirung des Acetylcyanessigesters, lässt sich dahin vereinfachen, dass man das von Natriumacetat durch Ausschütteln mit Wasser befreite Reactionsproduct nach

<sup>1)</sup> L. Claisen und E. Haase, diese Berichte 33, 1242 [1900]. Vergl. P. Freundler, Bull. [3] 31, 616; über Bildung von Benzoylmalonester bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Malonester in Gegenwart von Pyridin.

<sup>2)</sup> Wie ein vorläufiger Versuch ergab, tritt auch Bernsteinsäureanhydrid mit Cyanessigester unter ähnlichen Versuchsbedingungen in Reaction.

<sup>3)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 827 [1894].

Zusatz von Aether mit überschüssiger wässriger Kupferacetatlösung durchschüttelt, wobei sich das schwer lösliche, lichtgrüne Kupfersalz<sup>1)</sup> des Acetylcyanessigesters fast quantitativ abscheidet. Der durch Zerlegung des Kupfersalzes abgeschiedene Acetylcyanessigester, ca. 2.5 g<sup>2)</sup>, wurde nach Destillation im Vacuum (Sdp. 112–114°, 18 mm Druck) durch Stickstoff-Bestimmung, Titration und Schmp. 26° identificirt<sup>3)</sup>.

0.3742 g Sbst.: 29.1 ccm N (15°, 719 mm).

$C_7H_9O_3N$ . Ber. N 9.05. Gef. N 9.11.

Titration: 0.5519 g Sbst. brauchten zur Neutralisation (Phenolphthalein) 35.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge (ber. 35.57).

Aehnliches Resultat gab ein analog unter Ersatz des Natriumacetats durch Pyridin ausgeführter Versuch: 5.6 g Cyanessigester, 1.2 g Pyridin, 10 g Anhydrid lieferten nach 2-stündigem Kochen 2.6 g Kupferacetylcyanessigester.

Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Pyridinzusatz dauerte die Kohlensäureentwicklung an. Das Reactionsproduct lieferte nach etwa 18 stündigem Kochen bei Anwendung von 10 g Cyanessigester etwa 2.6 g eines mehr blaugrün gefärbten Kupfersalzes, bei dessen Zerlegung durch verdünnte Schwefelsäure ein bei 50° schmelzender Körper<sup>4)</sup> resultirte, der sich bei der Stickstoffbestimmung und Titration als Cyanacetylaceton<sup>5)</sup> erwies.

0.2055 g Sbst.: 22 ccm N (21.8°, 718 mm).

$C_6H_7O_3N$ . Ber. N 11.20. Gef. 11.47.

Titration: 0.1551 g Sbst. brauchten zur Neutralisation (Phenolphthalein) 12.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge (ber. 12.5 ccm).

Cyanessigester (5.6 g), Pyridin (4 g), Essigsäureanhydrid (10 g) in der Kälte: nach 24-stündigem Stehen verarbeitet, erhalten: ca. 4 g Kupferacetylcyanessigester. (Bei Anwendung von nur 1 g Pyridin auf die gleichen

<sup>1)</sup> Kupfer-acetylcyanessigester: schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Chloroform, schmilzt nach Umkrystallisiren aus Alkohol-Chloroform-Gemisch bei 235°.

0.2498 g Sbst.: 0.0549 g CuO.

$(C_7H_9O_3N)_2Cu$ . Ber. Cu 17.10. Gef. Cu 17.56.

<sup>2)</sup> Im Vorlauf war etwas Cyanacetylaceton (Schmp. ca. 50°) nachweisbar.

<sup>3)</sup> Die bemerkenswerth stark sauren Eigenschaften des Acetylcyanessigesters zeigen sich auch darin, dass er seiner ätherischen Lösung schon durch Natriumacetatlösung in erheblicher Menge entzogen wird. Auffallend ist auch — im Gegensatz zum Acetylmalonester — seine grosse Beständigkeit gegen Alkali.

<sup>4)</sup> Der Schmelzpunkt wird anscheinend durch mehrmaliges Umkrystallisiren noch etwas erhöht.

<sup>5)</sup> W. Traube, diese Berichte 31, 2944 [1898].

Mengen Cyanessigester wurden nur 1.7 g Kupfersalz, also etwa die dem angewandten Pyridin äquivalente Menge, erhalten.)

Cyanessigester, Pyridin und Acetylchlorid. In das Gemisch von Cyanessigester (1 Mol.) und Pyridin (2 Mol.) wurde unter Kühlung Acetylchlorid ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) eingetropft, wobei die Masse zu einem Brei von salzsaurem Pyridin erstarrte. Nach 24-stündigem Stehen verarbeitet durch Schütteln mit Kupferacetat nach Entfernung des Pyridins. Erhalten reichlich 60 pCt. der Theorie an Acetylcyanessigester (Schmp. 26°).

Titration: 0.2314 g Subst. brauchten zur Neutralisation (Phenolphthaleïn) 14.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Kalilauge (ber. für  $C_7H_5O_3N$  14.92 ccm).

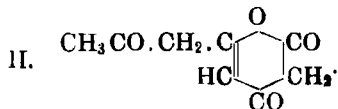
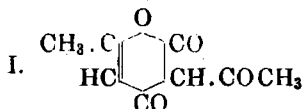
In gleicher Weise unter Ersatz des Pyridins durch Dimethylanilin und Chinolin wiederholte Versuche lieferten keinen Acetylcyanessigester.

### 519. W. Dieckmann und Fritz Breest: Notiz zur Constitution der Dehydracetsäure.

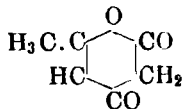
(Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Akad. der Wissenschaften in München.

(Eingegangen am 11. August 1904.)

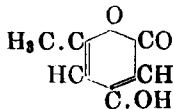
Trotz der zahlreichen, über die Dehydracetsäure vorliegenden Untersuchungen kann die Constitution dieser Säure nicht als eindeutig bestimmt angesehen werden. Neben der von Feist<sup>1)</sup> aufgestellten Formel I wird auch in neuerer Zeit die von Collie<sup>2)</sup> abgeleitete Formel II, die beide die Umsetzungen der Dehydracetsäure in guter Weise erklären, discutirt<sup>3)</sup>:



Collie stützt seine Formel (II) unter anderem auf die genetischen Beziehungen der Dehydracetsäure zu dem aus ihr durch Abspaltung einer Acetylgruppe entstehenden Triacetsäurelacton<sup>4)</sup>, für das die Structur:



resp.



<sup>1)</sup> Feist, Ann. d. Chem. 257, 261; diese Berichte 25, 340 [1892].

<sup>2)</sup> Collie, Journ. chem. Soc. 77, 976.

<sup>3)</sup> Vergl. Beilstein's Handbuch II, 1755 und Erg.-Bd.; Wedekind, Ann. d. Chem. 323, 249.

<sup>4)</sup> Collie, Journ. chem. Soc. 59, 609.