

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 (1½ Mol.) eingetropft, wobei die Masse zu einem Brei von salzaurem 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: 0.2814 g Sbst. brauchten zur Neutralisation (Phenolphthalein) 14.9 ccm 1₁₀-n-Kalilauge (ber. für C₇H₉O₃N 14.92 ccm).

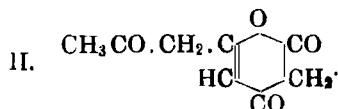
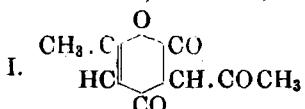
In gleicher Weise unter Ersatz des Pyridins durch Dimethylamin und Chinolin wiederholte Versuche lieferten keinen Acetylcyanessigester.

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

Vorläufige Mitteilung 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 Feist¹⁾ aufgestellten Formel I wird auch in neuerer Zeit die von Collie²⁾ abgeleitete Formel II, die beide die Umsetzungen der Dehydracetsäure in guter Weise erklären, diskutirt³⁾:



Collie stützt seine Formel (II) unter anderem auf die genetischen Beziehungen der Dehydracetsäure zu dem aus ihr durch Abspaltung einer Acetylgruppe entstehenden Triacetsäurelacton⁴⁾), für das die Struktur:



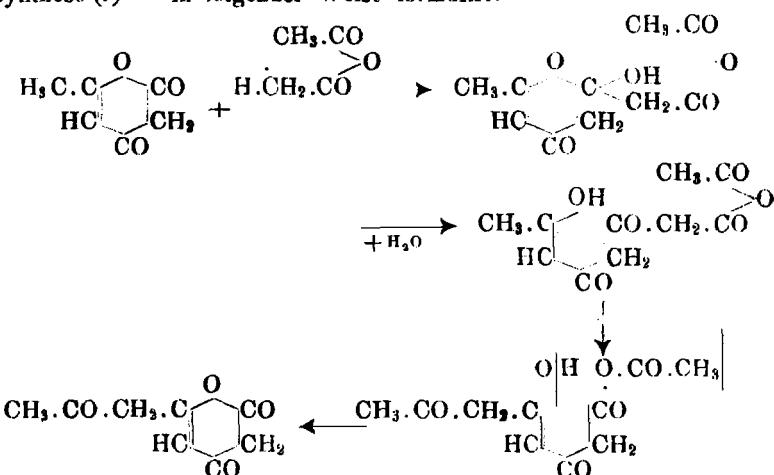
¹⁾ Feist, Ann. d. Chem. 257, 261; diese Berichte 25, 340 [1892].

²⁾ Collie, Journ. chem. Soc. 77, 976.

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

⁴⁾ Collie, Journ. chem. Soc. 59, 609.

als festgestellt gilt. Aus der Beobachtung, dass Triacetsäurelacton durch Kochen mit Acetylchlorid nicht und auch durch andauerndes Kochen mit Essigsäureanhydrid nur spurenweise zu Dehydracetsäure acetylirbar ist, vielmehr erst bei Zusatz von Natriumacetat oder etwas concentrirter Schwefelsäure von Essigsäureanhydrid in Dehydracetsäure übergeführt wird, folgert er, dass es sich bei dieser Reaction nicht um eine einfache Einführung der Acetylgruppe in die intracarbonyle CH_2 -Gruppe des Triacetsäurelactons handeln kann, sondern um eine complicirte Reaction, die er — nach Analogie mit der Perkin'schen Synthese (?) — in folgender Weise formulirt:

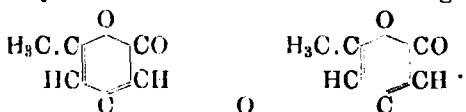


Nachdem sich gezeigt hat¹⁾, dass 1,3-Dicarbonylverbindungen durch Essigsäureanhydrid allgemein erst unter Mitwirkung von Condensationsmitteln am Kohlenstoff acetylirt werden, kann das Ausbleiben der Dehydracetsäurebildung bei Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht mehr als Argument gegen die Feist'sche Formel anerkannt werden. Die Analogie der von Collie beobachteten Dehydracetsäurebildung mit den bei anderen 1,3-Dicarbonylverbindungen beobachteten Acetylirungerscheinungen¹⁾ machte es vielmehr sehr wahrscheinlich, dass es sich dabei um eine einfache C-Acetylirung am intracarbonylen C-Atom des Triacetsäurelactons handelt.

Thatsächlich genügt — wie bei den Hydroresorcinen — ein geringer Zusatz der gleichen Condensationsmittel (Natriumacetat oder Pyridin), um die Ueberführung des Triacetsäurelactons in Dehydracetsäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid sehr glatt zu bewirken. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter völligem Ausschluss von Alkali konnte die Bildung von Dehydracetsäure ganz vermieden

¹⁾ Vergl. die folgende Mittheilung von Dieckmann und Stein.

werden; es gelang jedoch bisher nicht, das dabei wahrscheinlich entstehende *O*-Acetyl derivat des Triacetsäurelactons zu fassen. An seiner Stelle wurde bei der Vacuum-Destillation eines längere Zeit unter Ausschluss von Alkali gekochten Gemisches von Triacetsäurelacton und Essigsäureanhydrid ein bei 170—172°/18 mm Druck übergehendes, dickflüssiges, neutrales Oel erhalten, in welchem nach dem Resultat einer Titration das Anhydrid des Triacetsäurelactons vorliegt¹⁾:



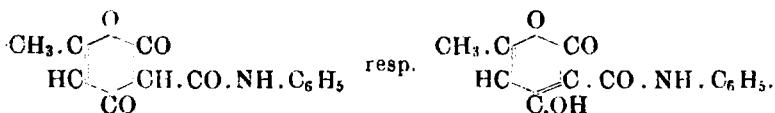
Wie durch die Bildungsweise scheint uns die Feist'sche Formel auch durch die Eigenschaften der Dehydracetsäure im Vergleich mit denen des Triacetsäurelactons gestützt zu werden. Wie aus der Gegenüberstellung ersichtlich, zeigt sich grosse Analogie zwischen den acetylfreien Verbindungen (Triacetsäurelacton und Hydroresorcine) einerseits, den Acetyl derivaten (Dehydracetsäure und *C*-Acetylhydroresorcine) andererseits. Der Eintritt der Acetylgruppe bewirkt in beiden Fällen fast die gleichen Änderungen, hebt speziell alle diejenigen Reactionen auf, die für die CO.CH₂.CO-Gruppe charakteristisch sind, was durch die Collie'sche Formel kaum, sehr wohl aber durch die Feist'sche Formel erklärt wird.

Triacetsäurelacton resp. Hydroresorcine.	Dehydracetsäure resp. <i>C</i> -Acetylhydroresorcine.
1. Durch Kohlensäure nicht gefällt, starke Säuren.	Durch Kohlensäure theilweise ausgefällt, schwächer sauer.
2. Keine oder sehr schwache Eisenchloridfärbung.	Intensiv gelbrothe Eisenchloridfärbung.
3. Keine schwer löslichen Kupfersalze.	Charakteristische, schwer lösliche Kupfersalze.
4. Leicht condensirbar mit Formaldehyd.	Nicht condensirbar mit Formaldehyd.
5. Mit Diazobenzol kuppelnd.	Mit Diazobenzol nicht kuppelnd.
6. Bromirung führt zu beständigen Monobromiden von stark sauren Eigenschaften ²⁾ .	Bromirung führt zu wenig beständigen Bromderivaten, die leicht Brom abspalten ³⁾ .
7. Reagiren mit C ₆ H ₅ .N:CO (in Gegenwart von Natriumacetat etc.) unter Bildung von <i>C</i> -Derivaten.	Reagiren nicht mit C ₆ H ₅ .N:CO unter Bildung von <i>C</i> -Derivaten.

¹⁾ Vermuthlich entsteht dieses Anhydrid erst bei der Destillation aus ursprünglich gebildetem *O*-Acetyl derivat unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäureanhydrid, ähnlich dem bei der Destillation gemischter Säureanhydride häufig beobachteten Zerfall in zwei einfache Säureanhydride.

²⁾ Vorländer und Kohlmann, Ann. d. Chem. 322, 245; Collie, Journ. chem. Soc. 59, 612. ³⁾ Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen.

Schliesslich spricht für die Feist'sche Dehydracetsäureformel auch die Beobachtung, dass Phenylcyanat ganz analog wie Essigsäure-anhydrid nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln (z. B. Natriumacetat) unter Bildung eines *C*-Derivates auf Triacetsäurelacton einwirkt, und dass das resultirende *C*-Carbanilid, dem zweifellos die Structurformel:



mit intracarbonyl gebundenem Carbanilidrest zukommt, sich der Dehydracetsäure sehr ähnlich erweist (Eisenchloridreaction, Kupfersalz etc.).

Wir sind damit beschäftigt, den Vergleich zwischen Triacetsäurelacton und Hydroresorcinen einerseits, der Dehydracetsäure und den Acetylhydroresorcinen andererseits in verschiedenen Richtungen zu verfolgen, und beabsichtigen, in diesen Vergleich das vermutlich in analoger Weise darstellbare *C*-Acetyl-derivat der Tetronsäure einzubeziehen.

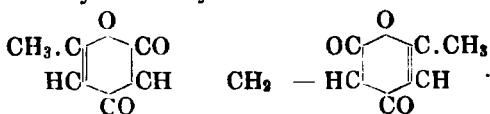
Experimentelles.

3 g Triacetsäurelacton wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einer Spur Acetylchlorid einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und das Reactionsproduct direct im Vacuum fractionirt. Das nach Abdestilliren des Essigsäureanhydrids (von dem ein Theil erst bei einer Badtemperatur von etwa 150° aus dem Reactionsproduct abgespalten zu werden schien) bei 172—174°/16 mm Druck constant übergehende, dickflüssige Oel zeigte keine Eisenchloridreaction und keine sauren Eigenschaften, wurde aber durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Sodalösung, noch schneller durch Alkali, unter Rückbildung von Triacetsäurelacton gespalten. Die Titration der in Alkohol gelösten Substanz gab Zahlen, die auf das Anhydrid des Triacetsäurelactons stimmen.

0.3432 g verbrauchten bis zur Röthung von Phenolphthalein 29.45 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge, während sich auf das Anhydrid des Triacetsäurelactons ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$) 29.56, auf das *O*-Acetyl-triacetsäurelacton ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$) 41.16 ccm berechnet.

Bei ganz gleicher Behandlung mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat oder Pyridin resultirte ein bei 148°/15 mm Druck destillirender, schon im Kühler erstarrender Körper, der sich durch Schmelzpunkt (108—109°), Eisenchloridreaction und Kupfersalz als Dehydracetsäure erwies.

Condensation des Triacetsäurelactons mit
Formaldehyd: Methylen-bis-triacetsäurelacton.



Wird das Triacetsäurelacton in wässriger oder alkoholischer Lösung mit Formaldehyd versetzt, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung von feinen, farblosen Krystallnadeln, die nach etwa einer Stunde beendet ist. Die in nahezu theoretischer Menge direct rein erhaltene Verbindung schmilzt nach dem Umkristallisiren aus sehr viel Alkohol oder Essigester bei 245° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

0.1814 g Sbst.: 0.3960 g CO_2 , 0.0777 g H_2O .

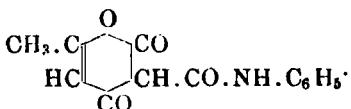
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 59.07, H 4.58.

Gef. » 59.53, » 4.79.

In der alkoholischen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine braunrothe Färbung. Bei der Titration (mit Phenolphthalein als Indicator) ist der Farbenumschlag sehr unscharf; er tritt noch nicht ein bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Alkali, sondern erst nach Zusatz von etwa $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. (Vergl. dazu die Monobasicität der Methylen-bis-hydroresorcine, Vorländer, Ann. d. Chem. 309, 357, und die Zweibasicität der Methylen-bis-tetronsäure, L. Wolff, Ann. d. Chem. 315, 146.)

Einwirkung von Phenylcyanat auf Triacetsäurelacton.

C-Carbanilido-triacetsäurelacton,



Molekulare Mengen von Triacetsäurelacton und Phenylcyanat wurden unter Zusatz von etwas Natriumacetat einige Stunden auf Wasserbadtemperatur erwärmt, wobei das anfangs breiige Gemisch zu einer festen, fast farblosen Krystallmasse erstarrte. Der durch Umkristallisiren aus viel Alkohol in farblosen, derben Prismen vom Schmp. 156° erhaltene Körper zeigt saure Eigenschaften, wird seiner ätherischen Lösung durch Alkali entzogen und bildet ein (beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wässrigem Kupferacetat als schwer löslicher, fast weißer Niederschlag sich abscheidendes) Kupfersalz.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gelb-rot gefärbt.

0.2268 g Sbst.: 12.8 ccm N (20.5° , 722 mm),

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 5.73. Gef. N 6.11.

Titration: 0.1717 g brauchen zur Neutralisation 7.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge (ber. für $C_{13}H_{11}O_4N$ 7.06 ccm).

Beim Eindampfen der mit Kalilauge neutralisierten Lösung hinterbleibt das Kaliumsalz als farblose, in Wasser mässig lösliche Krystallmasse, die beim Ansäubern das unveränderte Carbanilid zurückliefert. Das schwerer lösliche Natriumsalz scheidet sich beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung als farbloser, krystallinischer Niederschlag aus.

Bei Ausschluss von Alkali führt die Einwirkung von Phenylcyanat auf Triacetsäurelacton nach einem vorläufigen Versuch zu einem noch nicht näher studirten *O*-Derivat. Dehydracetsäure wurde bei analoger Behandlung mit Phenylcyanat unter Zusatz von Natriumacetat nicht verändert.

520. W. Dieckmann und Richard Stein: Notiz über die Claisen'sche Umlagerung der *O*-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren *C*-Acylderivate.

(Mittheilg. a. d. chem. Institut d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften in München.)

Der Wunsch, Einblick in den Mechanismus der von uns bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1.3-Dicarbonylverbindungen beobachteten Reactionen zu gewinnen, hat uns zu einigen Versuchen über die interessante, von Claisen¹⁾ entdeckte Umlagerung von *O*-Acylderivaten in die isomeren *C*-Acylderivate der 1.3-Dicarbonylverbindungen geführt. Nach den von uns gemachten Erfahrungen²⁾ schien es nicht ausgeschlossen, dass auch unter den von Claisen eingehaltenen Versuchsbedingungen das Alkali ähnlich wie bei den von uns beobachteten Vorgängen als Contactsubstanz wirken könne. Einige in dieser Richtung angestellte Versuche führten zu der Ueberzeugung, dass eine solche Contactwirkung hier nicht stattfindet, dass vielmehr nur die dem angewandten Alkali äquivalente Menge an *C*-Derivat entsteht, und erwiesen weiter, dass das in Form von Alkalischmelze des Diacetessigesters vorhandene Alkali unter den Versuchsbedingungen nicht mehr unlagernd wirkt.

Von Interesse schien weiter die Frage, ob die Umlagerung der *O*-Acylderivate in die *C*-Acylderivate als intramolekularer oder als intermolekularer Vorgang aufzufassen sei, oder anders ausgedrückt, ob die an *O* gebundene Acylgruppe bei der Umlagerung ihren Platz

¹⁾ L. Claisen und E. Haase, diese Berichte 33, 3778 [1900].

²⁾ Vergl. die drei voranstehenden Mittheilungen in diesem Heft.