

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 Ansäuern 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.

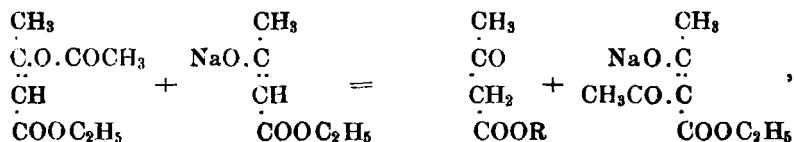
Von Interesse schien weiter die Frage, ob die Umlagerung der *O*-Acylderivate in die *C*-Acylderivate als intramolekularer oder als intermolekularer Vorgang aufzufassen sei, oder anders ausgedrückt, ob die an *O* gebundene Acylgruppe bei der Umlagerung ihren Platz

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

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

innerhalb des Moleküls wechselt oder in ein anderes, nicht acylirtes Molekül übertritt.

Beide Ansichten haben Vertretung gefunden. Während Claisen¹⁾ annimmt, dass eine intermolekulare Wanderung der Acylgruppe vor sich geht, derart, dass die Acylgruppe — sei es nun unter Loslösung aus dem Atomverband des ursprünglichen Moleküls oder unter intermediärer Bildung von Additionsproducten²⁾ — von dem O des einen Moleküls an das C eines anderen, als Alkalosalz vorhandenen wandert im Sinne der Formulirung:



sieht Erlenmeyer jr.³⁾ gerade in dieser Claisen'schen Umlagerung (und ebenso in der analogen von W. Wislicenus⁴⁾ beobachteten Umlagerung bei höherer Temperatur) eine wesentliche Stütze für die von ihm vertretene Anschauung, dass alle derartigen Umlagerungen sich nicht intermolekular, sondern intramolekular — vermöge der Bewegungsfähigkeit der mehrwertigen Atome, gleichsam unter einem Gleiten der Radicale innerhalb des Moleküls — vollziehen.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen Vorstellungen schien möglich, wenn man auf das O-Acylderivat einer 1,3-Dicarbonylverbindung (z. B. auf O-Acetylacetessigester) das Alkalosalz einer von ihr verschiedenen 1,3-Dicarbonylverbindung (z. B. Benzoylessigester) einwirken liess. Verläuft die Umlagerung intramolekular, so müsste der Benzoylessigester unverändert bleiben und ausschliesslich Umlagerung in C-Diacetessigester eintreten, tritt aber der Benzoyl-essigester mit in Reaction und entsteht bei der Umlagerung C-Acetyl-Benzoylessigester, so kann seine Bildung nur durch intermolekularen Verlauf der Reaction erklärt werden.

Unsere Versuche haben in letzterem Sinne entschieden. Das bei Einwirkung von Natriumbenzoylessigester auf O-Acetylacetessigester erhaltenen Reactionsproduct enthielt neben C-Diacetessigester reichliche Mengen C-Acetyl-benzoylessigester, der durch Wanderung der Acetylgruppe vom Acetessigester an den Benzoylessigester entstanden sein muss.

Die weitere Frage, ob diese Wanderung der Acetylgruppe als Loslösung und Wanderung im isolirten Zustand aufgefasst werden

¹⁾ loc. cit. ²⁾ Claisen, diese Berichte 36, 3677 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. 316, 77.

⁴⁾ W. Wislicenus u. H. Koerber, diese Berichte 34, 218, 3768 [1901].

kann oder auf die intermediäre Bildung von Additiosproducten zurückzuführen ist, bleibt offen, wenn auch die Beobachtung analoger Umlagerungen von *O*-Carbanilidderivaten in die isomeren *C*-Derivate durch die Vorstellung einer Wanderung in isolirtem Zustand einfacher verständlich erscheint.

Einer experimentellen Prüfung nicht ganz unzugänglich dürfte auch die Frage sein, ob bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der 1.3 Dicarbonylverbindungen primär — wie Claisen¹⁾ annimmt — *O*-Acylderivate entstehen, die dann erst durch Einwirkung noch ungegriffener Natriumverbindung Umlagerung erfahren. Ist die Reaction in diesem Sinne zu deuten, so sollte man erwarten, dass die *O*-Acylderivate schon unter analogen Bedingungen Umlagerung erleiden, unter denen bei der Umsetzung zwischen Säurechlorid und Natriumverbindungen *C*-Derivate entstehen. Einige vorläufige Versuche haben ergeben, dass Natriumacetessigester bei niederer Temperatur keine merkliche Umlagerung des *O*-Acetylacetessigesters bewirkt, während beim Eintragen von Natriumacetessigester in überschüssiges Acetylchlorid unter Verdünnung mit Aether und guter Kühlung mit Eis — unter den von Claisen, Ann. d. Chem. 277, 171, empfohlenen Bedingungen — auch dann reichliche Bildung von *C*-Derivat eintrat, wenn das Reactionsgemisch gleich nach dem Eintragen des Natriumacetessigesters (ohne vorheriges Erwärmen auf dem Wasserbade) verarbeitet wurde. Weiterer Prüfung wird es bedürfen, ob sich durch sorgfältigste Verhütung jeder, auch localer Temperaturerhöhung während der Umsetzung — was nach Claisen's Interpretation zu erwarten ist — die Bildung von *C*-Diacetessigester zu gunsten des *O*-Acylderivates herabsetzen resp. ganz ausschliessen lässt.

Welche ausserordentlichen Schwierigkeiten einer alle Einzelbeobachtungen umfassenden Theorie der Acylirungsreactionen bei 1.3-Dicarbonylverbindungen entgegenstehen, erhellt am besten daraus, dass Natriumacetessigester mit Acetylchlorid²⁾ vorwiegend *C*-Derivat mit Chlorkohlensäureester³⁾ *O*-Derivat bildet, während umgekehrt Kupferacetessigester mit Acetylchlorid *O*-Derivat⁴⁾, dagegen mit Chlorkohlensäureester *C*-Derivat⁵⁾ (Acetylmalonester) bildet. In dieser Beziehung sei die Beobachtung erwähnt, dass Kupferacetessigester in siedender Essigester-Lösung weder auf *O*-Acetylacetessigester, noch auf Carbäthoxycrotonsäureester umlagernd einwirkt.

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

²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 277, 171.

³⁾ L. Claisen und Zedel, diese Berichte 21, 3397 [1888].

⁴⁾ Nef, Ann. d. Chem. 266, 103; 276, 206.

⁵⁾ Nef, Ann. d. Chem. 266, 110; 276, 201.

Experimentelles.

I. Umlagerung von *O*-Acetyl-acetessigester unter Anwendung von weniger als der berechneten Menge Alkali.

a) 8 g *O*-Acetylacetessigester (ca. $\frac{1}{50}$ Mol.) wurde mit einer absolut-ätherischen Lösung von 0.1 g (= $\frac{1}{230}$ Mol.) Natrium und 1 g Acetessigester unter sorgfältigem Abschluss von Feuchtigkeit ca. 7 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Erhalten: ca. 1 g *C*-Diacetessigester (etwa die dem angewandten Natrium äquivalente Menge), 0.7 g Acetessigester, 5.5 g *O*-Acetylacetessigester.

b) Wie a unter Anwendung von Natriumstaub ohne Zusatz von Acetessigester: 9 g *O*-Acetylacetessigester mit 0.4 g Natriumstaub in absolut-ätherischer Lösung. Nach etwa 16-stündigem Kochen unter Rückfluss erhalten: ca. 1.9 g *C*-Diacetessigester, 0.8 g Acetessigester, 6 g *O*-Acetylacetessigester.

II. Umlagerung von *O*-Acetyl-acetessigester unter Einwirkung von Alkali in Gegenwart von Benzoylessigester.

1. Zu einer aus 1.1 g Natrium und 9 g Benzoylessigester (1 Mol.) in ca. 20 ccm absolutem Aether erhaltenen Suspension von Natriumbenzoylessigester wurden 8 g *O*-Acetylacetessigester gegeben und ca. $4\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler erwärmt, wobei sich das anfangs farblose Salz allmählich gelb färbte und zum Theil in Lösung ging. Aus der ätherischen Lösung der aus dem Reactionsproduct durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedenen freien Ester liessen sich durch wiederholtes Ausziehen mit eiskalter Sodalösung ca. 8 g eines in Soda mit gelber Farbe löslichen Oels isoliren. Bei der Fractionirung von etwa 6 g dieses Oels im Vacuum bei 16 mm Druck ging etwa $\frac{1}{4}$ der Gesammtmenge bei $102-105^\circ$ (*C*-Diacetessigester) über; dann stieg die Temperatur schnell, und bei $170-180^\circ$ destillirten ca. 3 g eines Oels, das alle Eigenschaften des *C*-Acetyl-benzoylessigesters¹⁾ zeigte. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer, alkoholischer Lösung wurde ein Phenylpyrazolderivat²⁾ vom Schmp. 120° , beim Schütteln mit wässriger Kupferacetatlösung ein nach dem Umkristallisiren aus Benzol bei 223° schmelzendes Kupfersalz³⁾ erhalten, das den für Kupfer-Acetylbenzoylessigester berechneten Kupfergehalt zeigte.

0.1744 g Sbst.: 0.0257 g CuO.

$(C_{13}H_{15}O_4)_2Cu$. Ber. Cu 11.91. Gef. Cu 11.77.

Ein in ganz analoger Weise mit $1\frac{1}{2}$ Mol. geglühter Pottasche (an Stelle des Natriums) durchgeführter Versuch lieferte nach zweimal 7-stündigem Erwärmen gleiche Resultate⁴⁾.

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 25, 1046 [1892]; Claisen, Ann. d. Chem. 291, 69.

²⁾ Knorr und Blank, diese Berichte 18, 312 [1885].

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 25, 1046 [1892].

⁴⁾ Durch einen besonderen Versuch wurde nachgewiesen, dass sich *C*-Acetessigester und Benzoylessigester unter gleichen Bedingungen nicht umsetzen, sondern unverändert zurückgewonnen werden.

**III. Versuche über Einwirkung von Natriumacetessigester
auf *O*-Acetyl-acetessigester.**

1. Die aus 13 g Acetessigester und 2.3 g Natriumstaub in absolut-ätherischer Lösung erhaltene Suspension von Natriumacetessigester wurde unter Kühlung mit Eis innerhalb etwa 5 Minuten in 17 g *O*-Diacetessigester eingebracht. Das nach $\frac{1}{4}$ Stunde verarbeitete Gemisch lieferte fast 16 g *O*-Diacetessigester zurück, *C*-Diacetessigester war nicht nachweisbar.

2. Wie 1, nach ca. $1\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen verarbeitet. Resultat wie bei 1.

3. Wie 1, nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühlrohr verarbeitet: ca. 3 g *C*-Diacetessigester, 4.8 g *O*-Acetyl-acetessigester zurückgehalten. (Angewandt: 6.5 g Acetessigester, 1.1 g Natrium-, 8.5 g *O*-Acetyl-acetessigester.)

IV. Einwirkung von Natriumacetessigester auf Acetylchlorid.

Die ätherische Suspension von aus 2.8 g Natrium und 16 g Acetessigester erhaltenem Natriumacetessigester wurde unter Eiskühlung in mit seinem doppelten Volumen Aether verdünntes Acetylchlorid eingetragen. Nach 20 Minuten langem Stehen unter Eiskühlung verarbeitet: 1.2 g neutrales Öl, ca. 8 g *C*-Diacetessigester.

521. H. Decker und R. Pschorr: Ueber die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Cyclaminone.

(Eingegangen am 11. August 1904.)

Die Reaction zwischen Phenylmagnesiumbromid und Cyclaminonen führt, wie Bünzly und Decker vor kurzem beim *N*-Methylacridon gezeigt haben, zu tertiären Carbinolen. Dagegen war bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf derartige cyclische Ketonbasen zu erwarten, dass der intermediär gebildete tertiäre Alkohol unter Abspaltung von Wasser in eine ungesättigte Benzylidenbase (Phenylmethylenhydrocyclamin) übergeht¹⁾. Von besonderem Interesse war diese Reaction in der Isochinolinreihe, da sie einerseits zu Verbindungen der gleichen Körperklasse führen musste, welcher auch die von Decker und Klauser aus Papaverinjodmethylestern dargestellten Isopapaverinbasen angehören. Ferner ergab sich aus der Anwendung der Grignard'schen Reaction auf Benzylchlorid und *N*-Methylisochinolone ein Weg, um die von Pschorr²⁾ kürzlich beschriebene Umwandlung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase auch auf weitere und einfachere Benzylisochinolinver-

¹⁾ Decker und Hock, Ueber einige Ammoniumverbindungen, diese Berichte 37, 1564 [1904]. Vergl. auch Chemiker-Zeitung 28, 562 [1904].

²⁾ R. Pschorr, diese Berichte 37, 1927 [1904].