

187. Y. Tahara: Ueber die Constitutionsfrage des Dehydrodiacetylpeonols und des Dehydrodiacetylresacetophenons

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nagai<sup>1)</sup> hat bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Peonol (*p*-Metboxy-*o*-hydroxyacetophenon,  $C_6H_3(CO\overset{1}{CH_3}).(\overset{2}{OH}).(\overset{4}{OCH_3})$ ), in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat zwei isomere schön krystallisirende Verbindungen von der Formel  $C_{13}H_{12}O_4$  erhalten, von denen die eine bei  $160^\circ$  und die andere bei  $130^\circ$  schmilzt. Da diese Körper die Zusammensetzung eines Diacetylpeonols minus Wasser haben, nannte Nagai die bei  $160^\circ$  schmelzende Verbindung Dehydrodiacetylpeonol. Das bei  $130^\circ$  schmelzende Isomere kann demnach als Isodehydrodiacetylpeonol bezeichnet werden.

Die Versuche, die Nagai mit diesen neuen Körpern angestellt hat, sind folgende:

Lässt man auf Dehydrodiacetylpeonol kurze Zeit alkoholische Kalilauge einwirken, so bildet sich daraus unter Essigsäureabspaltung ein Kaliumsalz von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{11}O_4K$ , welches beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid leicht wieder in das ursprüngliche Dehydrodiacetylpeonol zurückgeführt werden kann und aus welchem sich beim Ansäuern eine phenolartige Substanz, das Hydroxyacetylpeonol,  $C_{11}H_{12}O_4$ , in feinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $68^\circ$  abscheidet. Dieser Körper hat eine grosse Neigung Wasser abzuspalten. Selbst beim Kochen mit Wasser, leichter aber mit Salzsäure tritt aus demselben ein Molekül Wasser aus und es entsteht Dehydroacetylpeonol,  $C_{11}H_{10}O_3$ , vom Schmelzpunkt  $113^\circ$ . Kocht man ihn aber längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Kalihydrat, so wird er in Peonol zurückverwandelt unter Abspaltung von Essigsäure und unter gleichzeitiger Bildung geringer Menge *p*-Methoxysalicylsäure.

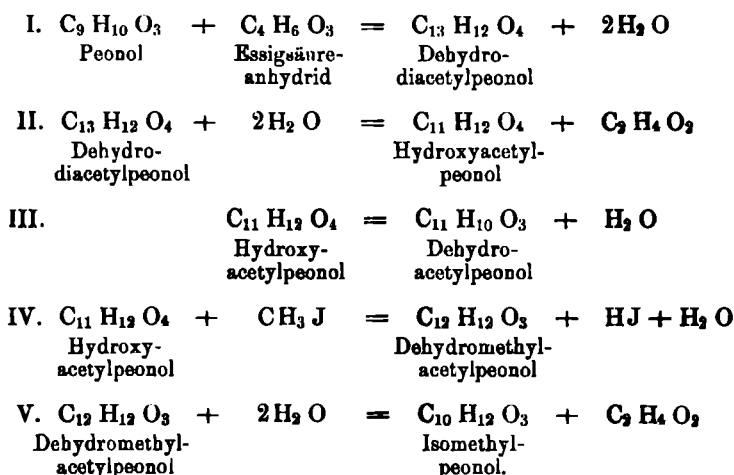
Lässt man ferner auf das Hydroxyacetylpeonolkalium,  $C_{11}H_{11}O_4K$ , Jodmethyl einwirken, so bildet sich unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser Dehydromethylacetylpeonol,  $C_{11}H_9O_3(CH_3)$ . Auch dieses Dehydromethylpeonol wird durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat neben Essigsäure in ein Methylpeonol zurückverwandelt, welches jedoch von dem normalen durch Methylierung des Peonols erhaltenen gänzlich verschieden ist und daher von Nagai als Isomethylpeonol bezeichnet worden ist.

<sup>1)</sup> Siehe die vorangegangene Abhandlung.

Isomethylpeonol besitzt noch einen ausgeprägt phenolartigen Charakter, löst sich leicht in Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonaten auf und färbt sich mit Eisenchlorid violettroth.

Diese Eigenschaften fehlen dem sich vollständig neutral verhaltenden normalen Methylpeonol ganz. Dasselbe schmilzt bei 40°, während Isomethylpeonol bei 58° schmilzt. Bei der Verseifung des Dehydrodiacetylpeonols tritt auch *p*-Methoxysalicylsäure in geringer Menge auf.

Zur Uebersicht der Veränderungen und Umwandlungen des Peonols resp. des Dehydrodiacetylpeonols hat Nagai auf Grund der von ihm erhaltenen analytischen Daten folgende Zusammenstellung gemacht:



Aus dem Isodehydrodiacetylpeonol hat Nagai durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat neben Essigsäure einen cumarinartigen Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (Schmelzpunkt 159°) erhalten, in welchem er den  $\beta$ -Methylumbelliferonmethylether von v. Pechmann und Duisberg<sup>1)</sup> vermuthet.

#### Eigene Untersuchungen.

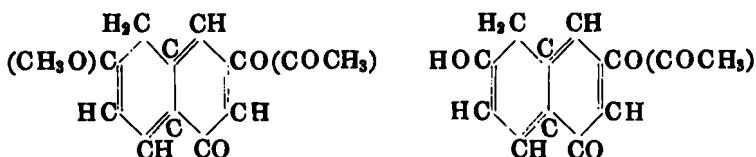
Wie ich früher in meiner Abhandlung über die Synthese des Peonols<sup>2)</sup> bemerkt habe, beschäftigte ich mich seit längerer Zeit nach Uebereinkunft mit Hrn. Nagai mit der Erforschung der Constitution dieser beiden interessanten Verbindungen, sowie mit der Untersuchung, welche andere Abkömmlinge des Acetophenons ein entsprechendes Verhalten zeigen. Dabei habe ich gefunden, dass die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2124.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 2460.

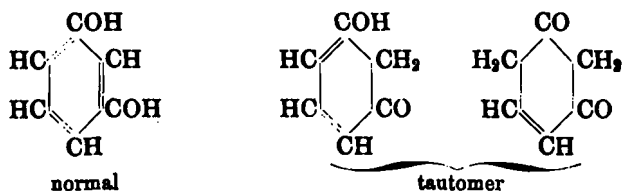
Reaction bloß bei mehrfach hydroxylierten Acetophenonen gelingt und zwar nur unter der Bedingung, dass eine Hydroxylgruppe orthoständig zur  $\text{COCH}_3$ -Gruppe steht, während die Art der Substitution der übrigen Wasserstoffatome gleichgültig ist. So reagiren Acetophenon, *o*-Monoxyacetophenon und Dimethylpeonol nicht, dagegen Resacetophenon und Chinacetophenon sehr leicht unter Bildung der dem Dehydrodiacetylpeonol entsprechenden Verbindungen.

Was nun die Constitutionsfrage des Dehydrodiacetylpeonols resp. des Dehydrodiacetylresacetophenons anbelangt, so bin ich auf Grund der von Nagai und von mir ausgeführten Untersuchungen zu dem Schluss gelangt, dass diesen Körpern die folgenden Structurformeln zukommen.

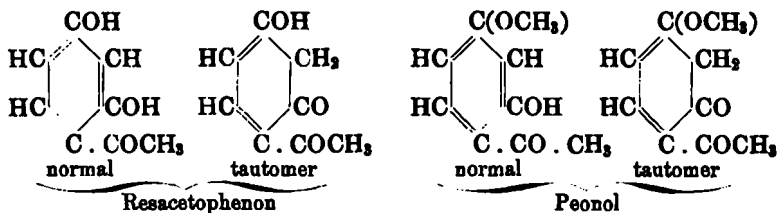


Dehydrodiacetylpeonol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$     Dehydrodiacetylresacetophenon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$

Auf welche Weise können diese neuen Gebilde aus Peonol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{.COCH}_3\text{.OH.OCH}_3$ , resp. Resacetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{.COCH}_3\text{.OH.OH}$ , und Essigsäureanhydrid entstanden sein? Nach den schönen Arbeiten von Herzig und Zeisel<sup>1)</sup> tritt Resorcin bekanntlich ausser seiner normalen Form in verschiedenen tautomeren Formen auf:

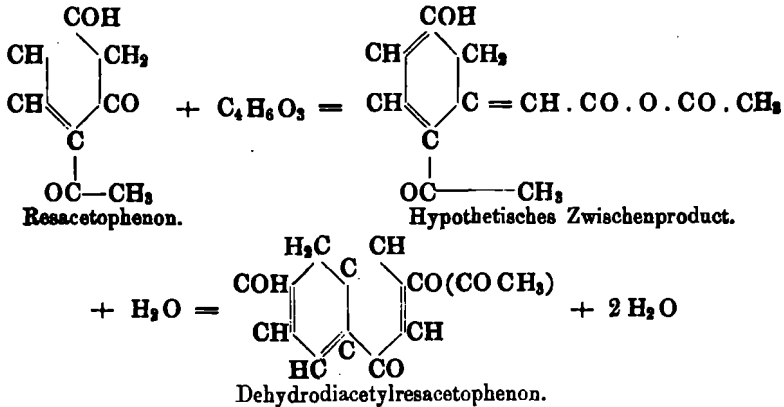


Darnach könnte man auch nachstehende je zwei Formen bei Peonol resp. Resacetophenon annehmen, welche ja mit Resorcin in nahem Zusammenhange stehen.



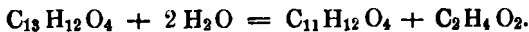
<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte für Chemie XI, 291.

Wirkt nun auf die tautomeren Formen von Resacetophenon resp. Peonol Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat, so vollzieht sich die Reaction im Sinne folgender Gleichung:

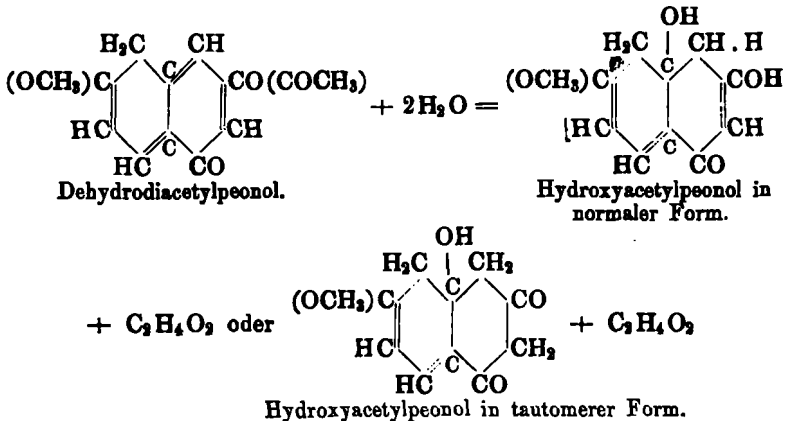


Die mannigfaltigen Umwandlungen des Dehydrodiacetylpeonols und dessen Spaltungsproducte, die von Nagai beobachtet worden sind und die er, wie oben referirt, in empirischen Gleichungen zusammengestellt hat, lassen sich durch diese Structurformel am besten erklären.

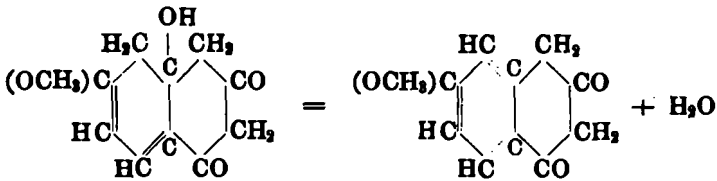
I. Bildung des Hydroxyacetylpeonols aus Dehydrodiacetylpeonol bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge.



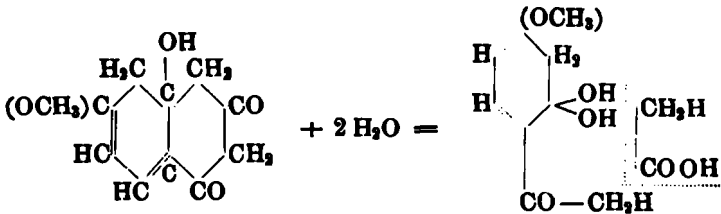
Bei dieser Reaction wird ein Molekül Essigsäure abgespalten und ausserdem noch ein Molekül Wasser aufgenommen, indessen kann bis jetzt noch nicht entschieden werden, ob diese Wasseraufnahme wirklich so erfolgt, wie in der folgenden Formel angenommen wird.



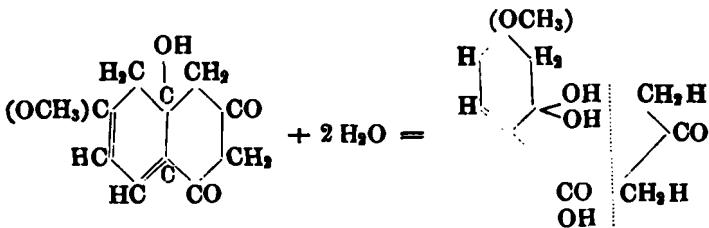
II. Anhydrisirung des Hydroxyacetylpeonols.



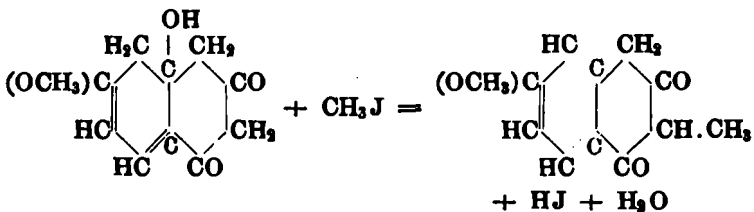
III. Spaltung des Hydroxyacetylpeonols in Peonol und Essigsäure bei weiterer Einwirkung der alkoholischen Kalilauge,



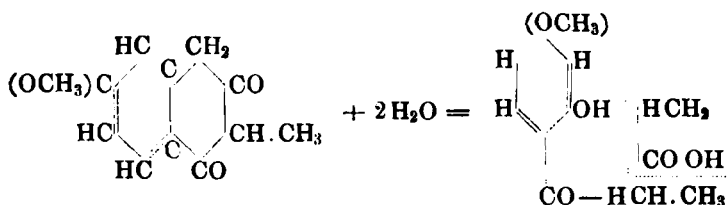
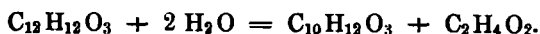
IV. Die Nebenreaction, in welcher aus Hydroxyacetylpeonol *p*-Methoxysalicylsäure gebildet wird.



V. Entstehung des Dehydromethylacetylpeonols aus Hydroxyacetylpeonol,



VI. Spaltung des Dehydromethylacetylpeonols in Isomethylpeonol und Essigsäure bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge,



Die auch hierbei auftretende Nebenreaction, in welcher aus Dehydromethylacetylpeonol *p*-Methoxysalicylsäure entsteht, lässt sich selbstverständlich ähnlich wie bei IV erklären.

Von den in oben angeführten Reactionen auftretenden Spaltungsproducten ist bloß noch die Natur des in der letzten Gleichung aufgeführten Isomethylpeonols nicht festgestellt. Isomethylpeonol ist aber nach der Gleichung IV nichts anderes als *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketon und in der That habe ich es als solches erwiesen. Im Folgenden will ich neben dem Versuche zur Charakterisirung des Isomethylpeonols noch einige Versuche mittheilen, welche zur Begründung der Structurformel des Dehydrodiacetylpeonols gedient haben.

#### Charakterisirung des Isomethylpeonols als *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketon.

Nach den Untersuchungen von Nagai ist das durch Verseifung des Dehydrodiacetylpeonols entstandene Methylpeonol dem normalen durch Methylierung des Peonols erhaltenen isomer, besitzt zum Unterschied von normalem Methylpeonol, dem Dimethylresacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3(\text{OCH}_3)_2$  einen ausgeprägten Phenolcharakter. Ich habe nun zunächst versucht, ob es, wie das Peonol, als ein aromatisches Keton eine Phenylhydrazinverbindung giebt. In der That war dies der Fall.

#### Isomethylpeonolphenylhydrazon.

Isomethylpeonol wurde in Eisessig aufgelöst und mit Phenylhydrazin versetzt. Ich verdünnte die Lösung mit Wasser so weit, dass eine starke Trübung eintrat, erwärmte sie auf dem Wasserbade, bis sie wieder ganz klar wurde, und liess sie darauf erkalten. Es krystallisirten daraus nach einiger Zeit farblose, lange Prismen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei  $101^\circ$  schmolzen.

Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2:\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_5\text{H}$   
N 10.37

Gefunden  
10.30 pCt.

Nach diesem Versuche kann das Isomethylpeonol nichts anderes als *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketon,  $C_8H_7COC_2H_5(OH)(OCH_3)$ , sein.

Nun ist *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketon ein Para-Methyläther des von Goldzweig und Kaiser<sup>1)</sup> dargestellten Propionylresorcins. Um die vorliegende Frage unzweideutig zu entscheiden, habe ich durch partielle Methylierung<sup>2)</sup> des Propionylresorcins die Synthese des *p*-Methoxy-*o*-hydroxyphenyläthylketons ausgeführt und dasselbe mit Isomethylpeonol verglichen, wobei die beiden Substanzen, entsprechend meiner Erwartung, in allen Eigenschaften vollkommen übereinstimmen.

Propionylresorcin (1 Mol.) wurde mit Kalihydrat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis die alkalische Reaction verschwand. Das Reactionsproduct wurde dann durch Abdampfen von Methylalkohol befreit und mit Wasser versetzt. Es schied sich als ein bräunlich gefärbtes Oel ab, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es farblose Tafeln dar, die genau bei 58° schmolzen. Ihre sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen des Isomethylpeonols vollständig überein.

Ber. für $C_8H_7COC_2H_5(OH)(OCH_3)$		Gefunden
C	66.76	66.58 pCt.
H	6.67	7.17 »

Dehydrodiacetylpeonol giebt, als eine die Gruppe  $\equiv C-CO-CH=$  enthaltende Verbindung, eine Phenylhydrazinverbindung.

#### Dehydrodiacetylpeonolphenylhydrazon.

Setzt man zu der Dehydrodiacetylpeonollösung in Eisessig Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Phenylhydrazon in Form eines körnigen Krystallpulvers ab. Aus Eisessig umkrystallisirt, stellt es farblose, kurze, rhombische Prismen dar, die bei 213° schmelzen. Es ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol, selbst in kochendem sehr schwer löslich. Am leichtesten löst es sich in heissem Eisessig auf, aus welchem es sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheidet.

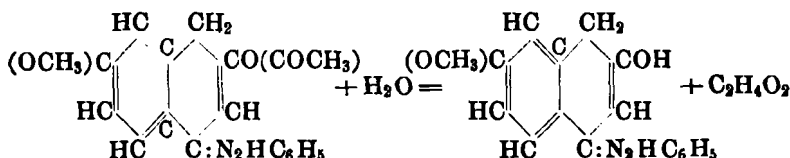
Ber. für $C_{13}H_{13}O_3:N-NC_6H_5.H$		Gefunden
C	70.81	70.36 pCt.
H	5.59	5.87 »
N	8.69	8.70 »

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie 43, 90.

<sup>2)</sup> Bei der partiellen Methylierung des Resacetophenons wird ebenfalls das Wasserstoffatom der paraständigen Hydroxylgruppe eliminirt.

## Dehydroacetylpeonolphenylhydrazon.

Kocht man Dehydrodiacetylpeonolphenylhydrazon mit gleicher Menge Kalihydrat und verdünntem Alkohol, so löst es sich darin allmählich auf. Diese alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand ist nun in Wasser klar löslich. Säuert man diese Lösung an, so scheidet sich eine weiße schmierige Masse ab, die bald schwammig und spröde wird. Sie krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen Tafeln aus, welche bei  $206^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen. In Wasser sind sie unlöslich. In Alkalien lösen sie sich leicht auf. Auch in Aether und Alkohol sind sie leicht löslich. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. Die Analyse zeigte, dass durch Behandlung mit Alkali aus dem Dehydroacetylpeonolphenylhydrazon ein Molekül Essigsäure abgespalten ist und sich ein Phenol gebildet hat.



Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$   
N 10.00

Gefunden  
10.33 pCt.

Dieses Dehydroacetylpeonolphenylhydrazon verbindet mit dem Charakter des Phenylhydrazons den eines einwerthigen Phenols. Im Filtrat des beim Ansäuern abgeschiedenen Verseifungsproductes wurde die Essigsäure nachgewiesen.

## Methyldehydroacetylpeonolphenylhydrazon.

Der von der Acetylgruppe befreite phenolartige Körper lässt sich in der That leicht methylieren und geht dadurch in die entsprechende Methylverbindung über. Zu diesem Zweck digerirte ich denselben mit der berechneten Menge von Kalihydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden. Danach wurde der Methylalkohol verjagt, und als Rückstand ein bräunlich gefärbtes Oel erhalten, welches bald krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt dieses Methylproduct farblose, kurze, rhombische Prismen dar, welche bei  $150^{\circ}$  schmelzen. Es ist in Alkalien nicht mehr löslich und färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls nicht mehr. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether.

Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}(\text{CH}_3)\text{O}_2\text{N}_2$   
N 9.53

Gefunden  
9.58 pCt.

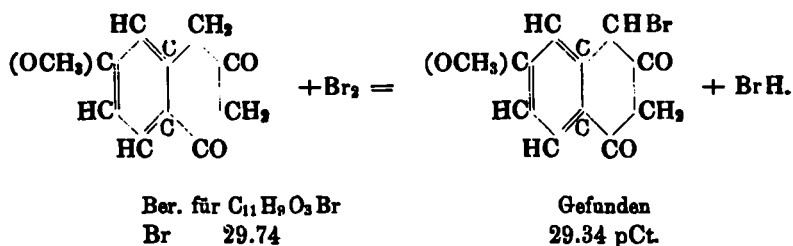
Dieser Methylkörper bleibt beim Kochen mit conc. Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge unverändert.



## Bromdehydroacetylpeonol.

Setzt man zu einer ätherischen Lösung des Dehydroacetylpeonols allmählich eine ätherische Bromlösung hinzu, so scheiden sich daraus feine gelbe Krystalle aus. Bei 100° getrocknet, schmelzen sie bei 175—177°. Sie sind in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Uebergiesst man sie mit Kalilauge, so verlieren sie allmählich ihre gelbe Farbe und gehen aus gelben starken Prismen in feine farblose lange Nadeln über, die bei 113° schmelzen und sich als regenerirtes Dehydroacetylpeonol erwiesen.

Die Brombestimmung in diesem Körper wurde in der Weise ausgeführt, dass der mit Aether gut ausgewaschene bei 100° getrocknete Bromkörper, in Alkohol aufgelöst, mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt wurde. Das dabei gewonnene Bromsilber wurde auf gewöhnliche Weise behandelt.



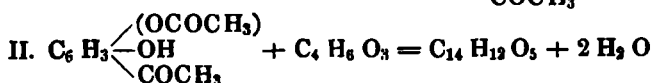
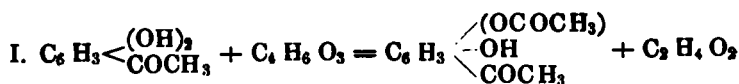
Das Chlorwasserstoffadditionsproduct des Dehydroacetylpeonols hat schon Nagai dargestellt. Ich habe auch ähnliche Bromwasserstoff- resp. Jodwasserstoffadditionsproducte erhalten, von denen das letztere schwarz gefärbt ist.

## Ueber Dehydrodiacetylresacetophenon und Dehydroacetylchinacetophenon.

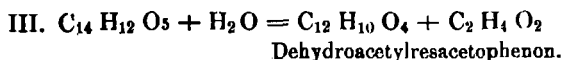
Die vorliegende Reaction geht bei Resacetophenon leichter als bei Peonol vor sich. Giesst man auf ein Gemisch vom gleichen Gewicht Resacetophenon und geschmolzenem Natriumacetat das doppelte Gewicht Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich das Gemisch von selbst auf etwa 30° und es bildet sich das bei 72° schmelzende Monoacetylresacetophenon von Nencki und Sieber.<sup>1)</sup> Kocht man es aber einige Stunden gelinde, so geht es in das dem Dehydroacetylpeonol entsprechend zusammengesetzte Acetyldehydrodiacetylresacetophenon über, aus welchem durch Behandlung mit verdünntem Ammoniak

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 147.

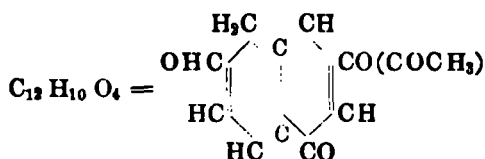
unter Abspaltung der Acetylgruppe Dehydroacetylresacetophenon hervorgeht.



Acetyldehydrodiacetyl-  
resacetophenon.



Dass dem Dehydrodiacetylresacetophenon, dem Dehydrodiacetylpeonol entsprechend gebaut, nachstehende Strukturformel zukommt.



geht daraus hervor, dass es sich durch Methylierung leicht in das letztere überführen lässt.

#### Acetyldehydrodiacetylresacetophenon.

10 g Resacetophenon wurden mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Natriumacetats und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während drei Stunden gelinde gekocht. Dabei färbte sich die Lösung allmählich dunkelbraun. Nach völligem Erkalten des dabei krystallinisch erstarrten Kolbeninhaltes goss ich darauf Wasser, in welchem sich das Natriumacetat auflöste und es blieb das Reactionsproduct als eine schmierige braune krystallinische Masse zurück. Diese braune Masse rührte ich mit Aether sorgfältig an; darauf wurde abgesogen und zur Entfernung des etwa unverändert gebliebenen Resacetophenons mit verdünntem Ammoniak rasch ausgewaschen.

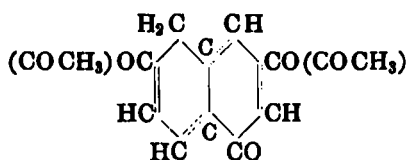
Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt das Acetyldehydrodiacetylresacetophenon starke farblose Prismen dar, welche bei 127° schmelzen. Unlöslich in Ammoniak und Alkalien, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Es färbt sich durch Eisenchlorid nicht.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	64.61	64.38 pCt.
H	4.62	5.05 "

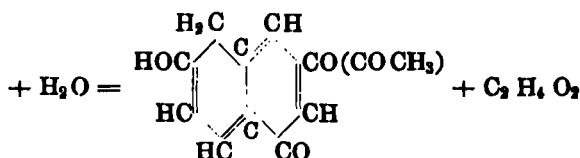
## Dehydrodiacetylresacetophenon.

Lässt man Acetyldehydrodiacetylresacetophenon längere Zeit mit verdünntem Ammoniak stehen, so löst es sich darin allmählich unter Essigsäure-Abspaltung auf. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt Dehydrodiacetylresacetophenon in Form eines voluminösen Niederschlages aus.

Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es feine seidenglänzende Nadeln dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether. In Ammoniak und Alkalien löst es sich leicht auf. Auch in kohlen sauren Alkalien löst es sich auf, jedoch ohne Kohlensäureentwicklung. Seine Carbonatlösung reducirt Kaliumpermanganat sofort. Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.



Acetyldehydrodiacetylresacetophenon.



Dehydrodiacetylresacetophenon.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C 66.06	66.71 pCt.
H 4.59	5.03 »

Wie oben angedeutet, geht dieses Dehydrodiacetylresacetophenon durch Methylierung leicht in Dehydrodiacetylpeonol über. Diese Thatsache und die analoge Entstehungsweise lassen keinen Zweifel über den gleichen Bau dieser beiden Körper.

## Dehydroacetylresacetophenon.

Kocht man Dehydrodiacetylresacetophenon etwa 15 Minuten mit Natriumcarbonatlösung, so geht es unter nochmaliger Essigsäure-Abspaltung in das dem Dehydroacetylpeonol entsprechende Dehydroacetylresacetophenon über. Säuert man nun die Carbonatlösung an, so fällt Dehydroacetylresacetophenon in Form eines Krystallpulvers aus.

Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es farblose, kurze, rhombische Prismen dar, welche bei 250° schmelzen. Sie sind selbst in heissem

Wasser fast unlöslich. In heissem Alkohol und Eisessig lösen sie sich ziemlich leicht auf. In Aether sind sie aber unlöslich. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, sowie in Alkalicarbonaten, jedoch ohne Kohlensäureentwicklung. Die Carbonatlösung reducirt Kaliumpermanganat sofort. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. Kocht man sie mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit, so werden sie, entsprechend der Spaltung des Dehydroacetylpeonols, in Resacetophenon und Essigsäure gespalten. Dabei tritt ebenfalls eine kleine Menge Resorcyssäure auf.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden	
C	68.18	67.96	67.62 pCt.
H	4.55	4.93	4.75 »

Aus Dehydrodiacetylpeonol gelangte ich ebenfalls zu diesem Dehydroacetylresacetophenon, wieder zum Beweise analoger Zusammensetzung dieser beiden Dehydrodiacetylkörper.

#### Dehydroacetylresacetophenon aus Dehydrodiacetylpeonol.

Dehydrodiacetylpeonol wurde mit Salzsäure in zugeschmolzenem Rohr bei  $160^{\circ}$  während 5 Stunden digerirt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein starker Druck bemerkbar und das entströmende Gas brannte mit grüner Flamme ( $CH_3Cl$ ). Das Reactionsproduct war theilweise als rothbraune Krystalle an der Röhrenwandung abgesetzt, theilweise war es in Salzsäure gelöst. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle von der färbenden Substanz befreit, krystallisirte es aus dem Filtrat in harten kurzen rhombischen Prismen aus, die bei  $250^{\circ}$  schmolzen. Die sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen des aus Resacetophenon dargestellten Dehydroacetylresacetophenons vollkommen überein.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden	
C	68.18	67.89	pCt.
H	4.55	4.98	»

#### Dehydroacetylchinacetophenon.

Dasselbe wurde aus Chinacetophenon und Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat durch 13 stündiges starkes Kochen erhalten. Aus dem Reactionsproducte habe ich bis jetzt blos das dem Dehydroacetylpeonol resp. Dehydroacetylresacetophenon entsprechende Dehydroacetylchinacetophenon isolirt. Das braungefärbte schmierige Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgekocht. Aus dem wässrigen Auszuge erhielt ich eine krystallinische Ausscheidung, die sich theilweise in Ammoniak auflöste. Aus der ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern abgeschieden und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, stellt das Dehydroacetylchinacetophenon farblose kurze Prismen dar, welche bei  $220^{\circ}$  schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser,

schwer löslich in heissem. In Aether ist es unlöslich. In Ammoniak und Alkalien ist es leicht löslich, sowie in Alkalicarbonaten, jedoch ohne Kohlensäureentwicklung. Die Carbonatlösung reducirt Kaliumpermanganat sofort. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Der in Ammoniak unlösliche Theil ist noch nicht untersucht.

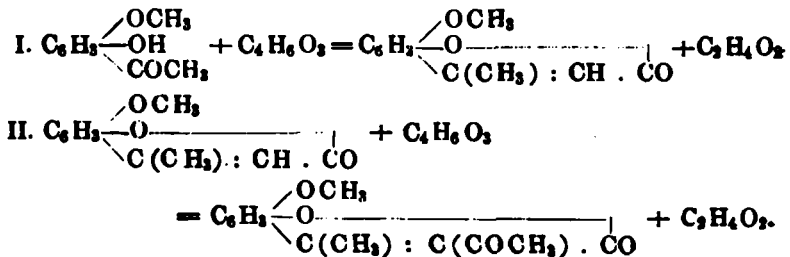
	Ber. für $C_{10}H_8O_3$		Gefunden	
C	68.18	68.24	68.65	68.54 pCt.
H	4.55	4.94	5.05	4.83 „

Charakterisirung des Isodehydrodiacetylpeonols als  
 $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Methylumbelliferonmethyläther.

Das bei der Darstellung des Dehydrodiacetylpeonols in geringerer Menge auftretende bei  $130^\circ$  schmelzende Isodehydrodiacetylpeonol ist dem ersteren isomer und hat die gleiche empirische Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}O_4$ . Nagai hat schon aus ihm durch Kochen mit Kalilauge neben Essigsäure einen cumarinartigen bei  $159^\circ$  schmelzenden Körper  $C_{11}H_{10}O_3$  erhalten, in welchem er den  $\beta$ -Methylumbelliferonmethyläther von v. Pechmann und Duisberg<sup>1)</sup> vermuthet. Ich habe nun durch genauere Untersuchungen die Richtigkeit seiner Vermuthung festgesetzt und das Isodehydrodiacetylpeonol als  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Methylumbelliferonmethyläther erkannt.

Schon beim Stehen der alkoholischen Lösung des Isodehydrodiacetylpeonols mit Ammoniak krystallisirt unter Essigsäureabspaltung  $\beta$ -Methylumbelliferonmethyläther aus. Zur Identificirung desselben habe ich aus ihm die Methyläthersäure  $CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$ , deren Methyl ester  $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOCH_3$  und aus ihm die Dimethylsäure  $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$  dargestellt, deren Eigenschaften mit den von v. Pechmann und Duisberg beschriebenen vollkommen übereinstimmen.

In diesem Fall muss sich offenbar  $\beta$ -Methylumbelliferonmethyläther nach der Perkin'schen Reaction gebildet haben, welcher darauf durch weitere Einwirkung des Essigsäureanhydrides in das  $\alpha$ -Acetylderivat übergeht.

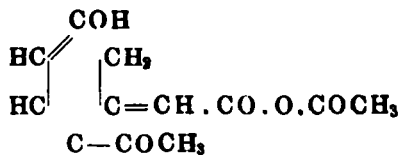


<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2124.

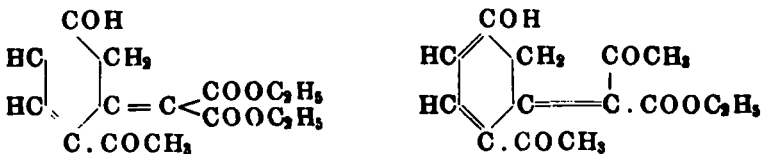
Entsprechend der Bildung des  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Methylumbelliferon-methyläthers aus Peonol habe ich auch aus Resacetophenon neben dem Dehydrodiacetylresacetophenon eine geringe Menge von Acetyl- $\beta$ -Methylumbelliferon vom Schmp.  $150^{\circ}$  erhalten, aus welchem durch Verseifung  $\beta$ -Methylumbelliferon selbst gewonnen wurde.

Um diese nebenhergehende Perkin'sche Reaction zu erzielen, muss man aber das Gemenge von Resacetophenon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat viel länger und stärker kochen, als es oben bei der Darstellung des Acetyldehydrodiacetylresacetophenons angegeben ist. Dabei habe ich ferner die Erfahrung gemacht, dass durch starkes langes Kochen eine regressive Essigsäureabspaltung aus dem Acetyldehydrodiacetylresacetophenon vor sich geht, denn es ist in dem auf diese Weise gewonnenen Reactionsproduct viel Dehydrodiacetylresacetophenon neben wenig Acetyldehydrodiacetylresacetophenon und sogar Dehydroacetylresacetophenon enthalten. Dass ich aus Chinacetophenon hauptsächlich Dehydroacetylchinacetophenon erhalten habe, rührt auch wahrscheinlich von zu langem und zu starkem Kochen her.

Meine vorliegende Arbeit ist noch nicht abgeschlossen. Vor allen Dingen habe ich mich bemüht, das oben entwickelte hypothetische Zwischenproduct



zu fassen. Aber es ist mir bis jetzt nicht gelungen. Dagegen ist es vielleicht möglich, aus Resacetophenon und Malonsäureäther resp. Acetessigester eine entsprechende Verbindung von folgender Zusammensetzung darzustellen.



In der That habe ich schon aus Resacetophenon und Malonsäureäther mittelst wasserfreien Natriumacetates ein in alkalischer Lösung schön blau fluorescirendes Condensationsproduct erhalten, über dessen Natur ich nächstens berichten werde.