

erhalten. Aus kochendem Wasser oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, bildet es lange, gelbe, bei 125—126° (corr.) schmelzende Nadeln.

$C_{12}H_9NO_3$ . Ber. C 66.94, H 4.22.  
Gef. » 67.14, » 4.57.

Das zugehörige Amidophenol schmilzt bei 198—199° (corr.), und das Chinon bei 112—113° (corr.), Zahlen, die annähernd mit den Angaben von Borsche (192 und 107°) übereinstimmen.

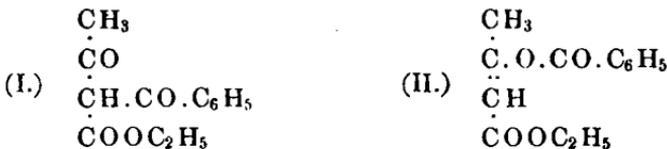
Harvard University, 12. April 1900.

## 202. L. Claisen und E. Haase: Ueber die Acetylrirung des Acetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Vor einiger Zeit theilte der Eine von uns <sup>1)</sup> mit, dass Körper, welche die Gruppierung  $.CO.CH_2.CO.$  enthalten, sich leicht und glatt dadurch acylieren lassen, dass man sie mit Säurechloriden bei Gegenwart von Pyridin oder anderen tertiären Basen behandelt. Während aber bei der älteren Acylierungsmethode — Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze — das Acyl gewöhnlich an den Kohlenstoff tritt, sodass ein *C*-Acylderivat entsteht, führt dieses neue Verfahren in allen bis jetzt studirten Fällen zu den isomeren *O*-Acylderivaten. Beide Methoden ergänzen sich also in willkommener Weise. Um das Gesagte mit einem Beispiel zu belegen, so wird aus Natracetessigester und Benzoylchlorid fast nur *C*-Benzoyl-Acetessigester (I.) <sup>2)</sup> erzeugt, während freier Acetessigester bei der Behandlung mit Pyridin und Benzoylchlorid ausschliesslich den *O*-Benzoyl-Acetessigester (II) liefert, dessen Gewinnung nach den bisherigen Angaben <sup>3)</sup> mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft war.

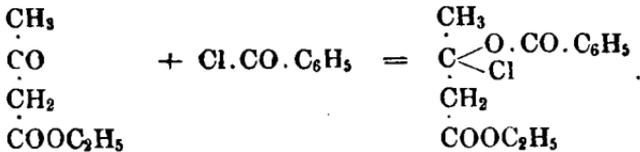


<sup>1)</sup> Claisen, Ann. d. Chem. 291, 106 und 110; 297, 2 (Anmerk.).

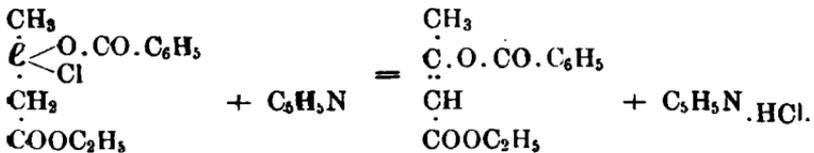
<sup>2)</sup> Claisen, Ann. d. Chem. 291, 65.

<sup>3)</sup> Nef, Ann. d. Chem. 276, 201.

Der Mechanismus der Reaction ist noch nicht festgestellt. Vielleicht lagert sich das Säurechlorid zunächst an das Ketoncarbonyl an<sup>1)</sup>:



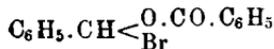
In zweiter Phase würde dann diesem Additionsproduct Salzsäure durch das Pyridin entzogen:



Die angegebene Methode haben wir nun benutzt, um die Reihe der *Acetyl-derivate des Acetessigesters*<sup>2)</sup> zum Abschluss zu bringen. Aus Natracetessigester und Acetylchlorid wird bekanntlich vorwiegend *C-Acetyl-Acetessigester* (d. h. Diacetessigester) (III.) gebildet neben etwas ~~das~~ *O-Acetyl-Acetessigester* (IV.). Mehr von dem Letzteren wird bei Anwendung von Kupferacetessigester erzeugt. Ganz glatt gewinnt man dieses *O-Acetat* nach dem neuen Verfahren aus freiem Acetessigester durch Behandlung mit Acetylchlorid und Pyridin.



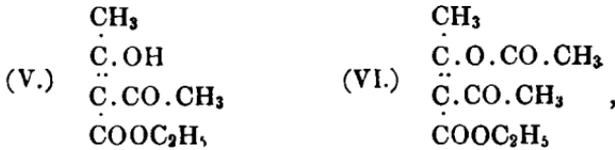
<sup>1)</sup> Zur Rechtfertigung dieser Annahme sei daran erinnert, dass nach einer Beobachtung von Claisen (diese Berichte 14, 2475) Benzoylbromid und Benzaldehyd sich schon in der Kälte zu dem Additionsproduct



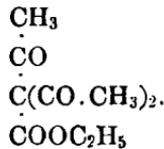
verbinden.

<sup>2)</sup> Ueber Acetylierung des Acetessigesters vergl. man: James, Ann. d. Chem. 226, 210. — Elion, Jahresbericht 1883, 1080 und 1884, 1124. — Nef, Ann. d. Chem. 266, 61 und 102; 276, 206. — Claisen, ibid. 277, 171. — v. Pechmann, diese Berichte 25, 1046 und Ann. d. Chem. 278, 223. — Perkin, Journ. chem. Soc. 1892, 823 und 854. — Brühl, Journ. für prakt. Chem. 50, 194.

Von dem Diacetessigester muss nach den auf diesem Gebiet gemachten Erfahrungen<sup>1)</sup> angenommen werden, dass er bei allen seinen Umsetzungen als Enol (V.) reagiert. Mithin wird aus ihm, unter welchen Bedingungen man auch die Acetylierung vornimmt, nur ein *O*-Acetat und kein *C*-Acetylderivat resultieren. Dieses *O*-Acetat des Diacetessigesters (VI.), das noch nicht bekannt war, haben wir ebenfalls mit Hilfe des Pyridinverfahrens leicht erhalten können.

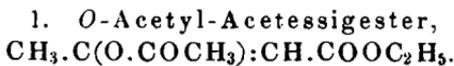


Andere als die erwähnten Derivate dürften aus dem Acetessigester durch Acetylierung nicht zu gewinnen sein. Theoretisch denkbar wäre noch ein am Kohlenstoff diacetylierter Acetessigester, also ein Triacetyllessigester:



Diesen glaubte Nef<sup>2)</sup> unter den Producten der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natracetessigester beobachtet zu haben. Später, nach Auffindung der *O*-Acylverbindungen durch Michael und Claisen, hat er ihn als *O*-Acetyl-Acetessigester erkannt<sup>3)</sup>. Vielleicht ist ein solcher Triacetyllessigester überhaupt nicht existenzfähig; keinesfalls wird man ihn vom Acetessigester oder Diacetessigester aus durch Acetylierung erhalten können.

Zur Darstellung der erwähnten Acetate wird zweckmässig folgendermaassen verfahren:



Acetessigester (1 Mol.) wird mit wasserfreiem Pyridin<sup>4)</sup> (2 Mol.) vermischt und dann das Acetylchlorid (1½ Mol.) aus einem Tropftrichter langsam zugegeben. Die eintretende starke Erhitzung wird durch Eintauchen in kaltes Wasser gemässigt. Sehr bald ist die

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Claisen, Ann. d. Chem. 277, 205 und 206.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 266, 102.

<sup>3)</sup> Ibid. 276, 206.

<sup>4)</sup> Sogen. »Pyridin aus dem Zinksalz« der Fabrik Erkner; unreinere Handelssorten erwiesen sich als ungeeignet. — Das in der Regel sehr viel gelösten Chlorwasserstoff enthaltende käufliche Acetylchlorid kann durch Destillation über Dimethylanilin aus dem Wasserbad völlig salzsäurefrei erhalten werden.

Mischung zu einem dicken Brei von salzsaurem Pyridin erstarrt. Gut verstopft lässt man sie einen bis zwei Tage stehen, schüttelt hierauf mit Aether durch, saugt von dem Pyridinchlorhydrat ab und wäscht einige Male mit Aether nach. Etwa noch vorhandener Acetessigester wird der ätherischen Lösung in bekannter Weise durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge unter Eiskühlung (bis zum Ausbleiben der Eisenchloridreaction) entzogen. Dieser Ausschüttelung lässt man eine zweite mit Wasser, eine dritte mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich wieder eine mit Wasser folgen. Durch die Schwefelsäure wird eine bräunliche Färbung beseitigt, welche durch eine dem Pyridin entstammende Substanz verursacht ist. Nach Trocknen über Chlorcalcium destillirt man den Aether ab und rectificirt das rückständige Oel unter vermindertem Druck. Es geht direct innerhalb weniger Grade über; als Siedepunkte wurden beobachtet 104—105° bei 10 mm und 112—113° bei 17 mm. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Substanz mit einiger Zersetzung bei 214—216°. In wässrigen Alkalien ist sie natürlich unlöslich und wird — wenigstens in der Kälte — nur langsam davon angegriffen.

Die Ausbeute betrug ungefähr 104 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetessigesters. Das gewonnene Product war wasserhell und nahm auch beim Aufbewahren keine Färbung an. Die Reinheit wurde durch zwei Analysen bestätigt:

0.1505 g Sbst.: 0.3072 g CO<sub>2</sub>, 0.091 g H<sub>2</sub>O. — 0.1566 g Sbst.: 0.319 g CO<sub>2</sub>, 0.098 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 55.81, H 6.98.  
Gef. » 55.67, 55.55, » 6.72, 6.95.

## 2. *O*-Acetat des Diacetessigesters, CH<sub>3</sub>.C(O.COCH<sub>3</sub>):C(COCH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Der zur Verwendung kommende Diacetessigester wurde nach den Angaben von Claisen <sup>1)</sup> dargestellt und behufs völliger Trennung von beigemengtem *O*-Acetyl-Acetessigester durch das Kupfersalz gereinigt.

Zur Gewinnung seines Acetats wurde zunächst genau wie im vorigen Falle verfahren. Dagegen musste das Ausschütteln des ätherischen Auszuges mit Alkali, Wasser und Schwefelsäure wegen der grösseren Zersetzlichkeit der Substanz unterbleiben. Es wurde also aus der von dem salzsauren Pyridin abgesaugten ätherischen Lösung der Aether direct abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Dies muss in kleineren Mengen und bei möglichst niedrigem Druck (nicht über 15 mm) geschehen, da sonst starke Zersetzung eintritt (man erinnere sich, dass alle gemischten Säureanhydride, z. B. Essig-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 171.

säurebenzoësäureanhydrid, die Destillation nicht vertragen und dabei in die einfachen Säureanhydride zerfallen). Als Siedepunkte des neuen Esters wurden gefunden: 142—144° bei 10 mm, 145—147° bei 13 mm, 148—150° bei 15 mm. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck fand völlige Zersetzung statt. Die Ausbeute belief sich auf 70—80 pCt. vom Gewicht des Diacetessigesters. Die Analyse ergab genaue Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel:

0.1768 g Sbst.: 0.3634 g CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.07, H 6.54.

Gef. » 56.05, » 6.56.

Das Acetat ist ein Oel von schwach hellgelber Farbe, die dem Körper eigenthümlich zu sein scheint. Dagegen muss die bräunlich-röthliche Färbung, welche es mit Alkohol und Eisenchlorid giebt, einer im Contact mit dem Reagens erfolgenden Rückspaltung zu Diacetessigester zugeschrieben werden; die Färbung wird auch immer intensiver, je länger man stehen lässt. Von Wasser und wässrigen Alkalien wird das Acetat fast ebenso rasch wie Essigsäureanhydrid zersetzt.

Einmal mit den Eigenschaften des Körpers bekannt geworden, konnten wir leicht constatiren, dass er in untergeordneter Menge auch bei der Behandlung von Natracetessigester mit Acetylchlorid gebildet wird. Diese Umsetzung lässt also alle 3 Acetylderivate neben einander entstehen, von denen allerdings der Diacetessigester den weitaus vorwiegenden Bestandtheil bildet.

Die Ausdehnung des mitgetheilten Acyilirungsverfahrens auf einige weitere Fälle möchten wir uns zunächst noch vorbehalten.

### 203. Adolf Jolles: Ueber eine quantitative Reaction bei den Ureiden und Purinderivaten.

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M.  
und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 23. April.)

Durch die Untersuchungen Kjeldahl's sowie die zahlreichen Modificationen seiner Methode, sind die Bedingungen festgelegt worden, unter welchen die Zersetzung stickstoffhaltiger Körper bis zum Ammoniak erfolgt. Die Zersetzung erfolgt unter totaler Zerstörung der Moleküls. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob durch eine gelindere Einwirkung die Zerlegung derart vor sich geht, dass bestimmte Atomgruppierungen unzerstört bleiben. Eine solche Atomgruppierung habe ich im Harnstoffe gefunden, indem bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Permanganat auf Harn-