

502. Paul Kalnin: Über die Enol-Form des Säureanhydrids in der Perkinschen Synthese.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Lettländ. Universität Riga.]
(Eingegangen am 27. Oktober 1936.)

Seinerzeit behaupteten Walter Hückel und Gelmroth¹⁾, und jetzt behaupten wieder F. Arndt und B. Eistert²⁾, daß Kurt H. Meyer in seiner Arbeit über Keto-Enol-Tautomerie³⁾ — also vor dem Erscheinen meiner Arbeit⁴⁾ — als aktive Molekel die Enol-Form des Säureanhydrids in der Perkinschen Synthese annimmt. Dies ist ein Irrtum. In der angeführten Arbeit von Kurt H. Meyer ist nämlich von Säureanhydrid nicht einmal die Rede, geschweige denn von der Enol-Form des Säureanhydrids.

Für die Auffassung der Perkinschen Synthese als einer Kondensation der Enol-Form des Säureanhydrids mit dem Aldehyd nehme ich die Priorität ausdrücklich für mich in Anspruch.

1) Angew. Chem. **45**, 459 [1932].

2) B. **69**, 2387—2388 [1936].

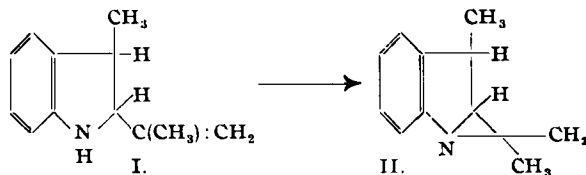
3) A. **398**, 58 [1913].

4) Helv. chim. Acta **11**, 977 [1928].

503. Paul Kalnin: Bemerkungen zu K. v. Auwers: Zur Konstitution des Knoevenagel'schen „Aceton-anils“¹⁾.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Lettländ. Universität Riga.]
(Eingegangen am 27. Oktober 1936.)

Nach unseren Beobachtungen geht das „Aceton-anil“ von Knoevenagel sehr leicht in eine Verbindung über, die ähnlich fluoresciert wie das Zwischenprodukt der Umlagerung des „Aceton-anils“ in 2,4-Dimethyl-chinolin²⁾. Ich formuliere diesen Vorgang wie folgt:



In Formel II steht der Dreiring in Konjugation zu den Doppelbindungen des Benzolringes, was im spektrochemischen Verhalten einer solchen Substanz zum Vorschein kommen muß. Eine derartige Dreiring-Bildung ist bei 2-Methyl-indolin unmöglich; es ist daher fraglich, ob man das spektrochemische Verhalten von 2-Methyl-indolin mit dem spektrochemischen Verhalten von 2-Isopropenyl-3-methyl-indolin vergleichen kann.

Bei der Abfassung meiner Arbeit³⁾ ist mir bedauerlicherweise die Veröffentlichung von K. v. Auwers und Wunderling³⁾ entgangen. Wenn auch auf Grund dieser Arbeit die Ketimid-Form bei Anilen unter gewöhnlichen Bedingungen begünstigt ist, so ist die Bildung der Enamin-Form unter dem Einfluß des Katalysators Jod durchaus denkbar.

1) B. **69**, 2351 [1936].

2) A. **523**, 118 [1936].

3) B. **65**, 70 [1932].