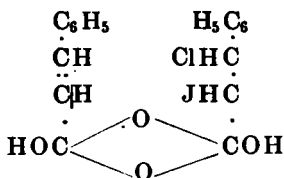


welche ihrem ganzen Verhalten nach eine Combination von Zimmt-
säure von folgender Constitution zu sein scheint:



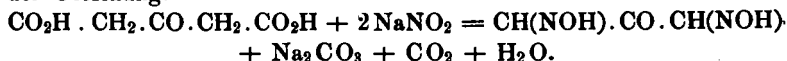
Da unsere Untersuchung schon im November vorigen Jahres ab-
geschlossen war, werden wir eine ausführliche Abhandlung darüber
baldigst in den Annalen folgen lassen.

521. H. von Pechmann und K. Wehsarg: Ueber Diiso- nitrosoacetone.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Nach den Untersuchungen von V. Meyer und Züblin wird die
Acetessigsäure durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Isonitroso-
acetone zerlegt. Ein ganz ähnliches Verhalten legt die Acetondicarbon-
säure an den Tag, wenn man sie der Einwirkung von salpetriger Säure
oder eines salpetrigsauren Salzes unterwirft. Uebergiesst man im
Reagenzrohr reine Acetondicarbonsäure mit etwas Wasser und fügt
einige Tropfen Nitritlösung zu, so entsteht unter Erwärmung und
stürmischer Kohlensäureentwicklung ein neuer Körper, welcher sich
nach dem Abkühlen in farblosen Krystallkörnchen abscheidet und
seinem ganzen Verhalten nach als das bis jetzt unbekannte Diiso-
nitrosoacetone betrachtet werden muss. Seine Bildung erfolgt nach
der Gleichung:



Zur Darstellung der neuen Verbindung in etwas grösserem Maass-
stabe haben wir folgendes Verfahren eingehalten. Als Ausgangs-
material wählten wir die unreine Acetondicarbonsäure, wie man sie
als Rohproduct in Form eines schwefelsäurehaltigen, gegen 80 pCt.
Reinsubstanz enthaltenden Presskuchens gewinnt. Je 50 g davon bringt
man mit der doppelten Menge Wasser in einen $\frac{1}{2}$ Literkolben und

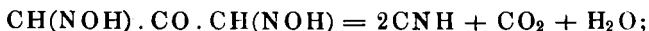
lässt eine kalt gesättigte Lösung von 40 g Natriumnitrit unter Kühlung mit Eiswasser und zeitweisem Umschütteln zufließen. Im Verlaufe der von lebhaftem Aufschäumen begleiteten Reaction beginnt die neue Verbindung sich in Form eines kaum gefärbten, schweren Krystallpulvers abzuscheiden, während gegen Ende der Operation in Folge secundärer Vorgänge der Geruch nach Blausäure auftritt. Nachdem alles Nitrit zugegeben ist, fügt man portionenweise verdünnte Salpetersäure zu, so lange eine Vermehrung des Niederschlages zu beobachten ist, stellt auf wenige Minuten in eine Kältemischung, saugt rasch ab und mischt mit kaltem Wasser. Die Ausbeute an der neuen Verbindung beträgt durchschnittlich 30 pCt. des Ausgangsmaterials, also gegen 50 pCt. der Theorie.

Das so erhaltene Dinitrosoacetone, welches für weitere Verarbeitung genügend rein ist, wurde zum Zweck der Analyse mehrmals aus Holzgeist umkrystallisirt und gab dann folgende Zahlen:

	Ber. für $C_3H_4N_2O_3$	Gefunden	
C	31.04	31.33	31.22 pCt.
H	3.45	3.78	3.57 »
N	24.15	24.13	— »

Der Körper bildet glänzende prismatische Krystalle, welche sich im Schmelzröhrchen bei 143—144° unter Braunfärbung und Gasentwicklung zersetzen; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft er, ohne vorher zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin.

Die Dinitrosoverbindung des Acetons ist viel unbeständiger als sein Mononitrosoderivat. Die wässrige Lösung fängt schon bei gelindem Erwärmen an sich zu zersetzen und zerfällt beim Kochen in Blausäure, Kohlensäure und Wasser:



sie erinnert in dieser Beziehung an das analoge Verhalten der Isonitrosomalonsäure¹⁾ und des Isonitrosoessigäthers²⁾. Durch Säuren wird sie theils in demselben Sinne, theils unter Bildung von Hydroxylamin gespalten.

Ungleich beständiger ist die Verbindung gegen Alkalien. Sie bildet orange-gelbe, in verfilzten Nadeln krystallisirende Alkalisalze, deren Lösungen rothgelb sind und selbst beim Kochen sich nicht verändern. Die Salze des Nitrosokörpers, namentlich das rothe, krystallinische Silbersalz verpuffen beim Erhitzen lebhaft.

Die Liebermann'sche Reaction zeigt der Körper ebensowenig wie die meisten anderen Isonitrosoverbindungen; beim Erwärmen mit

¹⁾ Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 131, 292.

²⁾ Prüpper, Ann. Chem. Pharm. 222, 58.

Phenol und Schwefelsäure giebt er, wie Mononitrosoaceton eine rothe Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Wasser durch Alkalien schön roth gefärbt wird. Eisenchlorid erzeugt eine rothbraune Färbung.

Ueber die weitere Untersuchung des Dinitrosoacetons, welche in Folge der Unbeständigkeit der Verbindung auf mannigfache Schwierigkeiten gestossen ist, über eine Reihe schön krystallisirender, durch Einführung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin gewonnener Derivate, sowie endlich über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Acetondicarbonsäureäther werden wir später berichten.

522. E. Lippmann und F. Fleissner: Synthese von Oxychinolincarbonensäuren.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 14. August.)

Kolbe hat bereits vor längerer Zeit durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium Salicylsäure erhalten; lässt man nach Tiemann¹⁾ nascirende Kohlensäure auf dieses Phenolderivat einwirken, was durch Kochen von Vierfachchlorkohlenstoff mittelst eines Alkali erreicht wird, so entsteht ein Gemenge von Salicyl- und Paraoxybenzoësäure, welche letztere sich nach Hasse in hervorragender Weise bildet.

Unsere Versuche bezweckten die Ausführbarkeit dieser Methoden zunächst beim Orthooxychinolin zu prüfen. Als wir reines Oxychinolin-kalium im Kohlensäurestrom successive bis 300° C. erhitzen, konnten wir keine wesentliche Veränderung der Verbindung wahrnehmen; ob sich unter diesen Umständen die entsprechende Natriumverbindung reactionsfähiger erweist, bedarf noch einer besonderen Untersuchung.

Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Oxychinolin-kalium.

Das zu nachfolgenden Versuchen dienende Orthoderivat war durch Destillation des käuflichen Präparates mit Wasserdampf gereinigt worden und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 74—75° C.

¹⁾ Diese Berichte IX.