

dem Erkalten Alkohol zugesetzt wurde, schied sich ein Salz ab, welches sich durch seine charakteristische Form (Schuppen und Blättchen) sowie durch den Kaliumgehalt als äthyloxalsaures Kalium zu erkennen gab:

	Berechnet	Gefunden
K	25.00	24.67 pCt.

Oxalsaures Kalium, dessen Bildung bei der üblichen Darstellungsweise des Kaliumäthyloxalats mittelst alkoholischen Kalis schwer zu vermeiden ist, schien nicht entstanden zu sein; ob es bei der Einwirkung von 2 Molekülen Kaliumacetat gebildet wird, wurde nicht untersucht, da es mir für einen speciellen Zweck nur auf eine bequeme Gewinnungsweise des äthyloxalsauren Kaliums ankam<sup>1)</sup>.

Vielleicht mag sich dieses Verfahren eignen, um auch die Aether anderer mehrbasischer Säuren in die entsprechenden Aethersäuren überzuführen. Crum Brown und Walker<sup>2)</sup> haben vor Kurzem eine hübsche Methode aufgefunden, aus den Aethersäuren der Oxalsäurereihe durch Elektrolyse die höheren Homologen dieser zweibasischen Säuren aufzubauen; ich habe daher nicht säumen wollen, die genannten Fachgenossen auf dieses für ihre Zwecke vielleicht ganz brauchbare Verfahren zur Darstellung solcher Aethersäuren aufmerksam zu machen.

### 19. L. Claisen: Ueber gefärbte Abkömmlinge des Acetonoxaläthers.

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

(Eingegangen am 10. Januar.)

In einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich auf eine schöne und eigenthümliche Farbenreaction des Acetonoxaläthers aufmerksam gemacht, welche eintritt, wenn das an sich farblose Natriumsalz dieses Aethers mit Eisessig gekocht wird; die Flüssigkeit nimmt dann eine prächtige dunkelrothviolette Färbung, ganz ähnlich der einer concentrirten Chamäleonlösung, an. Nach Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Theobald angestellt habe und über welche ich später eingehend berichten werde, beruht diese Reaction auf der

<sup>1)</sup> Ueber Darstellung der Aethyloxalsäure vergleiche auch Anschütz, *Ann. Chem. Pharm.* **254**, 6.

<sup>2)</sup> *Ibidem* **261**, 107.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **XXI**, 1141.

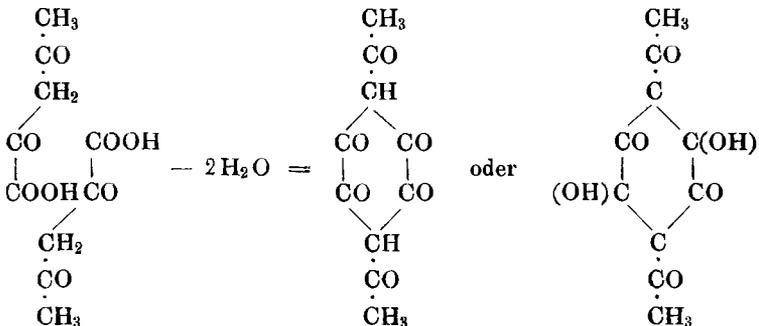
Bildung eigenthümlicher gefärbter Metallderivate, welche die empirische Zusammensetzung  $C_5H_3O_3Me$  besitzen; dieselben leiten sich also von einer Substanz  $C_5H_4O_3$  ab, welche ein Molekül Wasser weniger wie die Acetonoxalsäure enthält:



Von der Acetonoxalsäure aus können diese Salze auch am leichtesten erhalten werden, indem man die Säuren mit entwässertem Natrium- oder Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Es bilden sich dann unter intensiver Violettfärbung der Mischung die Alkalisalze der neuen Säure, aus welchen man durch Wechselersetzung mit Baryumchlorid, Silbernitrat u. s. w. andere Metallderivate darstellen kann. Die meisten derselben sind schönkrystallinisch; theils sind sie in Wasser leicht löslich wie die Kalium- und Natriumverbindung, theils schwerlöslich wie das Baryum-, Strontium-, Calcium- und Silbersalz. In wässriger Lösung sind sie intensiv dunkelrothviolett gefärbt, in festem Zustande tiefblauviolett, mit etwas stärkerem Stich ins Röthliche als Indigoblau; in compacteren Krystallen erscheinen sie fast schwarz; die Alkalisalze zeigen beim Zusammendrücken einen kupferartigen Oberflächenschimmer.

In ihrem Verhalten erinnern diese Körper einigermaßen an die Ptaleine; überschüssiges Alkali, zu den Lösungen der Alkalisalze gefügt, bringt die Färbung zum Verschwinden resp. verwandelt sie in hellgelb, auf Zusatz von Mineralsäuren kehrt die Violett färbung wieder zurück und verschwindet erst bei starkem Ueberschuss der Säure. Auch durch schweflige Säure werden die Salze entfärbt.

Leider habe ich bis jetzt noch keine geeigneten Derivate zur Feststellung des Moleculargewichts erhalten können; es muss also dahingestellt bleiben, ob diesen Salzen die Formel  $C_5H_3O_3Me$  oder ein Multiplum derselben zukommt. Am ersten möchte ich glauben, dass bei der Bildung der neuen Säure zwei Moleküle Acetonoxalsäure in folgender Weise zusammentreten:



Es läge dann also ein diacetylrtes Dioxychinon vor, und es ist wohl denkbar, dass ein so constituirter Körper starkgefärbte Salze bildet.

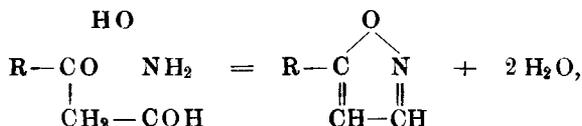
Auch Oxalessigäther giebt bei ähnlicher Behandlung blau-gefärbte Salze, welche aber weniger beständig zu sein scheinen als diejenigen aus dem Acetonoxaläther. Ferner hat Hr. Bishop die Beobachtung gemacht, dass ein Gemenge von Acetamid, Oxaläther und Natriumäthylat beim Erhitzen zu einer indigoblauen Masse erstarrt; in diesem Falle ist die Färbung noch viel ephemerer, da sie durch zutretende Feuchtigkeit (schon beim Liegen der Substanz an der Luft) rasch verschwindet. Ueber die Bildung von schöngefärbten Salzen bei der Condensation von Essigäther und Phtalsäureäther durch Natriumäthylat sind schon von Wislicenus jr. <sup>1)</sup> einige Mittheilungen gemacht worden.

**20. L. Claisen und R. Stock: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd  $C_6H_5 - CO - CH_2 - COH$ .**

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

(Eingegangen am 10. Januar.)

Um festzustellen, ob auch die 1,3-Ketoaldehyde  $R - CO - CH_2 - COH$  zur Bildung von Isoxazolen befähigt sind:



haben wir uns mit der Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd,  $C_6H_5 - CO - CH_2 - COH$ , beschäftigt und gefunden, dass die dabei stattfindenden Vorgänge sich in mancher Hinsicht von denen bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf die 1,3-Diketone  $R - CO - CH_2 - CO - R$  unterscheiden. Als erstes Product erhielten wir das ziemlich beständige Monoxim des Benzoylaldehyds  $C_6H_5 - CO - CH_2 - CH = NOH$ , während bei den Diketonen, wie früher erwähnt, die Reaction einen Schritt weiter geht und unter Eliminirung von 2 Wassermolekülen direct das betreffende Isoxazol

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 252, 76.