

151. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonsäureäther.

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

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während Acetondicarbonsäure durch salpetrige Säure glatt in Dinitrosoacetone übergeführt wird ¹⁾, erhält man aus Acetondicarbonsäureäther je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Körper, unter welchen bis jetzt der erwartete Dinitrosoacetondicarbonsäureäther noch nicht aufgefunden wurde.

Lässt man auf den Aether salpetrige Säure oder Amylnitrit und Salzsäure einwirken, so entstehen, selbst bei überschüssigem Nitrit, Derivate des Acetondicarbonsäureäthers, welche 1 Atom Stickstoff enthalten. Wendet man dagegen rothe Salpetersäure oder Amylnitrit und Natriumalkoholat an, so entstehen Verbindungen mit 2 Stickstoffatomen.

In dieser Mittheilung wird über Abkömmlinge des Acetondicarbonsäureäthers mit einem Stickstoffatom berichtet werden.

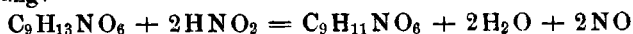
Um das Verhalten des Acetondicarbonsäureäthers gegen salpetrige Säure zu studiren, ist es vortheilhaft, letztere nach dem Vorgange von Claisen in Form von Amylnitrit einwirken zu lassen, da man auf diesem Wege am leichtesten zu krystallisirenden Producten gelangt.

Bringt man moleculare Mengen Säureäther und Amylnitrit in Gegenwart von etwas Salzsäure zusammen, so werden die Wasserstoffe einer Methylengruppe durch die Oximidogruppe ersetzt. Man erhält ein öliges Product, welches in Alkalien mit gelber Farbe löslich ist und die Mononitrosoverbindung des Acetondicarbonsäureäthers ist. Diese Verbindung kann man auch, indessen weniger bequem, darstellen, wenn man eine mit Natriumnitrit versetzte alkalische Lösung des Acetondicarbonsäureäthers mit einer Säure versetzt.

Lässt man auf den Aether 2 oder besser 3 Moleküle Amylnitrit in Gegenwart einer Säure einwirken, so tritt keineswegs nun auch in die zweite Methylengruppe eine Oximidogruppe ein, man erhält nicht Dinitrosoacetondicarbonsäureäther, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_{11}NO_6$, welche überhaupt keine Oximidogruppe mehr enthält. Dieselbe entsteht auch durch Behandlung des Mononitrosoäthers, $C_9H_{13}NO_6$, mit salpetriger Säure. Sie unterscheidet sich von der letzteren in ihrer Zusammensetzung durch ein Minus

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2465; XXI, 2989.

von 2 Wasserstoffatomen. Ihre Bildung kann demnach durch die Gleichung:

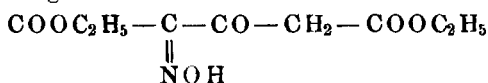


veranschaulicht werden, welche auch darüber Rechenschaft ablegt, warum die Ausbeute bei der Anwendung von 3 Molekülen Amylnitrit am günstigsten ausfällt.

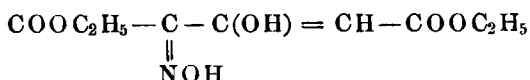
Die Verbindung enthält weder eine Nitroso- noch eine Ketongruppe mehr, dagegen ein phenolartiges Hydroxyl, denn sie ist in Alkalien ohne Färbung löslich und verliert diese Löslichkeit durch Einführung eines Alkyls oder einer Acetylgruppe. Durch überschüssige Alkalien wird sie zu einer dreiatomigen Säure verseift, während die alkylirte Verbindung eine zweiatomige Säure liefert.

Der Versuch, sich ein Bild von der Entstehung und den Eigenschaften der Verbindung zu machen, führt zu dem Resultate, dass dieselbe in die Gruppe der von Claisen und Lowman¹⁾ entdeckten Isoxazole gehört. Die Reaction scheint mir folgendermaassen zu verlaufen:

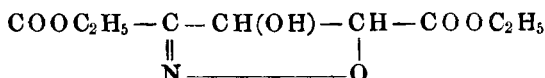
Der primär gebildete Mononitrosoacetondicarbonsäureäther



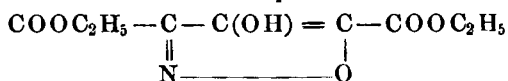
geht in die tautomere Form über



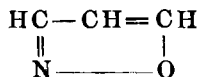
welche sich zu einem ringförmigen Gebilde, der hypothetischen Verbindung:



umlagert, die im Augenblicke ihrer Entstehung durch Wegoxydation zweier Wasserstoffatome in das Endproduct des Processes:



verwandelt wird. Dasselbe ist aber nichts anderes als ein Derivat des Isoxazols:



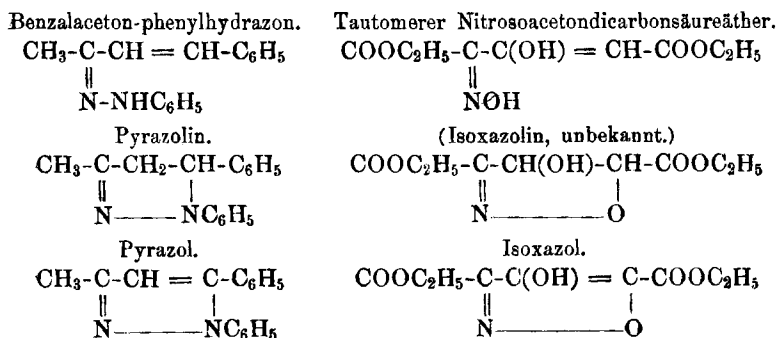
und demnach mit Zugrundelegung der Claisen'schen Nomenklatur als 2-Oxyisoxazoldicarbonsäureäther zu bezeichnen. Man sieht,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1150. Siehe auch Claisen und Stock daselbst XXIV, 130.

dass obige Formel dem Phenolcharakter der Verbindung, nämlich ihrer Alkalilöslichkeit, Acetylierbarkeit und ihrer unten erwähnten Eisenchloridreaction, sowie endlich ihrer Verseifbarkeit zu einer dreiatomigen Säure gerecht wird.

Die Erscheinung, dass Acetondicarbonsäureäther, eine 1.3-Dimethylenverbindung, mit salpetriger Säure statt eines Dioxims ein Isoxazol liefert, erinnert an das von Claisen und Lowman¹⁾ aufgeklärte Verhalten der 1.3-Diketone gegen Hydroxylamin, welche damit nicht Dioxime, sondern ebenfalls Isoxazole geben.

Die genannten Chemiker²⁾ haben auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche zwischen der Isoxazolbildung aus 1.3-Diketoverbindungen und Hydroxylamin einerseits, und andererseits der Pyrazolbildung aus 1.3-Diketoverbindungen und Phenylhydrazin stattfindet. Die hier mitgetheilte Entstehung eines Isoxazols bildet das Gegenstück zu der Pyrazolsynthese aus ungesättigten Ketonen und Phenylhydrazin, welche von Knorr und Blank³⁾ mit Benzalacetessigäther, von Knorr⁴⁾ mit Benzalaceton ausgeführt worden ist. Diese Synthese beruht auf der von E. Fischer und Knövenagel⁵⁾ beobachteten Fähigkeit der Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde und Ketone, sich in Dihydropyrazole (»Pyrazoline«) umzulagern und unter Verlust zweier Wasserstoffatome in Pyrazole überzugehen. Die Analogie dieser Reaction mit dem hier mitgetheilten Fall der Isoxazolbildung wird ohne Weiteres klar, wenn man die Formeln der entsprechenden Verbindungen in genetischer Reihenfolge nebeneinander stellt:



Die Versuche, welche angestellt wurden, um aus der Dicarbonsäure auf irgend eine Weise durch Abspaltung von Kohlensäure zum Oxyisoxazol zu gelangen, sind fehlgeschlagen.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Vergl. auch Claisen und Zedel, diese Berichte XXIV, 140.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 931.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1096 und Ann. Chem. Pharm. 238, 140.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1567; Ann. Chem. Pharm. 239, 194.

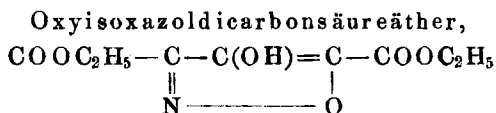
Mononitrosoacetondicarbon säure äther,
 $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Zu Acetondicarbon säure äther, welcher mit 10—15 Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt ist, lässt man unter guter Kühlung die äquimoleculare Menge Amylnitrit fließen und erwärmt, nachdem die Mischung eine Stunde gestanden hat, noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Das erkaltete Reactionsproduct wird mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung, welche den Nitrosoäther aufnimmt, geschüttelt, hierauf durch ein nasses Faltenfilter gegossen und zur Entfernung des gelösten Amylalkohols sechsmal mit Aether extrahirt. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht und der sich ölförmig abscheidende Nitrosoäther durch viermaliges Schütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein gelbliches Oel, welches nicht krystallisirt.

Für die Analyse wurde es in einer zur Lösung ungenügenden Menge Sodalösung aufgenommen und der gelöste Theil nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt. Das so gewonnene Product wurde nochmals mit einer ungenügenden Menge Soda geschüttelt und aus der Lösung durch Kupfersulfat als grüne Kupferverbindung abgeschieden. Da dieselbe nicht umkrystallisirt werden konnte, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure und Aether geschüttelt, bis alles Feste verschwunden war. Das aus der ätherischen Lösung isolirte, gelbe, dickliche Oel wurde bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gab bei der Analyse folgendes Resultat:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_6$	Gefunden
N 6.1	5.8 pCt.

Der Nitrosoäther ist ein gelber, unkrystallisirbarer Syrup, der auch im Vacuum nicht destillirt werden kann. In Wasser und Ligroin ist er unlöslich, löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch salpetrige Säure wird er in Oxyisoxazoldicarbon säure äther verwandelt.



Folgendes Verfahren zur Darstellung des Körpers hat sich bewährt. 100 g Acetondicarbon säure äther (1 Mol.) und 175 g Amylnitrit (3 Mol.) werden in 200 g unter 100° siedendem Ligroin gelöst und mit 4—5 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt, worauf sich die Mischung allmählig von selbst erwärmt. Nun setzt man so lange in kaltes Wasser, bis sich, nach 2—3 Stunden, seidenglänzende, weisse Nadeln in reichlicher Menge abgeschieden haben. Hierauf erwärmt man noch eine Viertel-

stunde auf dem Wasserbade und lässt durch Stehen in der Kälte vollständig auskrystallisiren. Das abgesaugte und mit Ligroin abgeschiedene Rohproduct wiegt 75 g, d. s. 75 pCt. der theoretischen Ausbeute. Für die Analyse wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_9H_{11}NO_6$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	47.2	46.8	47.0	47.3	— pCt.
H	4.8	4.8	4.9	4.8	— „
N	6.1	—	—	—	6.2 „

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Eisessig mit Hilfe des Beckmann'schen Apparates mit willkürlicher Thermometerskala lieferte folgendes, die angenommene Formel bestätigendes Resultat:

Angewandter Eisessig 31.097 g

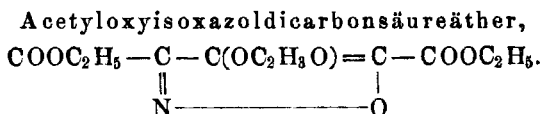
Substanz	beobacht. Gefrierpunkt	Mol. gef.	Mol. berechn.
—	4.270	—	229
0.3789	3.960	153	—
0.5904	3.840	172	—
1.5206	3.355	207	—
2.7053	2.680	214	—

Der Aether bildet lange, seidenglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 104 — 105° schmelzen. In kleinen Mengen kann er destillirt werden. Er ist in kochendem Wasser löslich und scheidet sich daraus in feinen Nadeln ab; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol; etwas löslich in kochendem Ligroin.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure tritt die für die meisten Isonitrosoverbindungen beobachtete Rothfärbung nicht ein.

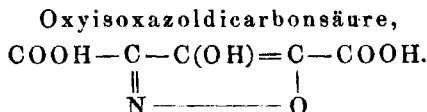
Mit verdünnten Alkalien und kohlen-sauren Alkalien entstehen schwach gelb gefärbte Lösungen, aus welchen beim Ansäuern die unveränderte Substanz ausfällt. Beim Stehen oder Erwärmen mit Alkalien tritt Verseifung ein, bei längerem Kochen gänzliche Zersetzung. Durch Säuren wird die Verbindung nicht verändert.

Phosphor-pentachlorid erzeugt ein nicht krystallisirendes Product, welches mit Wasser den ursprünglichen Körper regenerirt. Durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen schwer fassbare, stark reducirende Substanzen.



Dass die Alkalilöslichkeit des Aethers und seine Eisenchlorid-reaction auf der Gegenwart eines phenolartigen Hydroxyls beruhen, geht daraus hervor, dass der Aether durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in ein Monacetat übergeht, welches die genannten Eigenschaften eingebüsst hat. Diese Verbindung wird durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen des Aethers mit der 2—3fachen Menge Essigsäureanhydrid und Fällen durch Wasser dargestellt. Zur Reinigung wird sie mit Sodalösung gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, indem man ihre Lösung in Alkohol in der Kälte bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Centimeterlange, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 42° . In kleinen Portionen destillirbar.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_7$		Gefunden	
		I.	II.
C	48.71	48.95	— pCt.
H	4.80	4.95	— »
N	5.17	—	5.2 »



Die Verseifung des Aethers wird folgendermaassen ausgeführt. 1 Theil Aether wird in einer Reibschale mit 5 Theilen Wasser und 1.5 Theilen Natronlauge 1 : 5 verrieben, bis er sich vollständig zu einer schwach gelben Flüssigkeit aufgelöst hat. Nun filtrirt man in ein Becherglas und fügt weitere 4 Theile Natronlauge hinzu, wodurch ein gequollener Niederschlag entsteht. Wenn man jetzt im Wasserbade erwärmt, so entsteht eine klare Lösung, welche nach einigen Augenblicken zu einem festen, gelben Krystallbrei des tertiären Natriumsalzes erstarrt. Wenn dasselbe nach dem Erkalten mit 7.5 Theilen Wasser angerührt wird, so fällt auf Zusatz von Essigsäure das secundäre, von Salzsäure das primäre Natriumsalz aus. Zur Gewinnung der Säure extrahirt man nach Zusatz von viel Schwefelsäure ungefähr 15 Mal mit Aether, nimmt den Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser auf und lässt im Exsiccator krystallisiren. Statt durch Extrahiren mit Aether kann man die Säure zweckmässig auch so isoliren, dass man die Lösung des secundären Salzes mit Bleiacetat ausfällt und den gut gewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wird vorsichtig zur Krystallisation eingedunet.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in Prismen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die dreimal aus Wasser umkrystallisirte Säure wurde analysirt.

Ber. für $C_5H_3NO_6 + 2H_2O$	Gefunden
H ₂ O 17.2	17.7 pCt.
N 6.7	6.64 »
Ber. für $C_5H_3NO_6$	Gefunden
C 34.68	34.34 pCt.
H 1.73	2.06 »

Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunt sich die Säure gegen 145^o und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 183 — 184^o, langsam erhitzt bei 176 — 177^o. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol. Eisenchlorid färbt ihre Lösung roth.

Charakteristisch für die Säure sind ihre beständigen, schwerlöslichen Natriumsalze.

Tertiäres Natriumsalz. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Secundäres Natriumsalz. Wenn die nicht zu verdünnte, gelbe Lösung des tertiären Salzes mit Essigsäure angesäuert wird, so entsteht ein aus farblosen, wetzsteinförmigen Blättchen bestehender Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

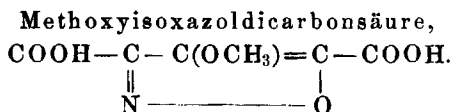
Primäres Natriumsalz, $C_5H_2NaNO_6 + 2H_2O$. Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung des tertiären Salzes mit Salzsäure, so entsteht ein aus büschelförmig vereinten Nadeln bestehender Niederschlag obiger Zusammensetzung, der aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Ber. für $C_5H_2NaNO_6 + 2H_2O$	Gefunden
Na 9.96	10.2 pCt.
H ₂ O 15.6	14.9 »

Secundäres Silbersalz, $C_5HAg_2NO_6$. Dieses Salz erhält man als krystallinischen Niederschlag durch Fällen des primären oder secundären Natriumsalzes mit Silbernitrat. Das aus primärem Natriumsalze gewonnene Silbersalz gab bei der Analyse nur annähernde Zahlen, von deren Mittheilung Abstand genommen werden kann. Das aus dem secundären Natriumsalz dargestellte Silbersalz gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_5HAg_2O_6$	Gefunden	
	I.	II.
Ag 55.8	56.0	55.9 pCt.

Durch Fällen des tertiären Natriumsalzes mit Silbernitrat konnte kein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten werden.



Zur Methylierung wird der Oxyisoxazolsäureäther in der berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und durch Zusatz von Silbernitrat als Silbersalz gefällt, welches nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet werden kann. Dasselbe wird in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit der 4 — 5fachen Menge Aether übergossen und mit der molecularen Menge Jodmethyl versetzt. Nach einiger Zeit erhitzt man auf dem Wasserbad, bis eine herausgenommene Probe des Silbersalzes nichts mehr an Salpetersäure abgibt, was nach 15 bis 20 Stunden der Fall ist. Nun wird abfiltrirt, der Aether abdestillirt und das hinterbleibende braune Oel im Vacuum rectificirt. 23 g Oxyisoxazoldicarbon säureäther lieferten 16 g eines zwischen 200 und 210° bei einem Druck von 40 mm übergelenden, dicken, gelben Oeles, was ca. 66 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht. Die Substanz, welche nach mehrwöchentlichem Stehen zu Krystallnadeln erstarrte (Schmp. 31°), ist zweifellos der Methoxyisoxazoldicarbon säureäther, denn durch Verseifung geht sie in die entsprechende Säure über.

Zu diesem Zwecke wird der Aether mit der dreifachen Menge Wasser und der dreifachen Menge Natronlauge 1:5 auf dem Wasserbad erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist, und nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Bei Anwendung von soviel Salzsäure, dass Tropäolinpapier violett gefärbt wird, erhält man einen dicken Brei des charakteristischen, primären Natriumsalzes. Setzt man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und erschöpft mit Aether, so gewinnt man die freie Säure als weisse, leichte Krystallmasse von faserigem Gefüge.

Die Säure wurde zur Analyse aus einer Mischung von Essigäther und Ligroin umkrystallisirt und so in weissen, verfilzten Nadelchen mit 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 90 — 100° entweicht, gewonnen.

Ber. für C ₆ H ₅ NO ₆ + H ₂ O	Gefunden		
	I.	II.	III.
N	6.83	7.1	7.2
H ₂ O	8.78	—	—
			pCt.
			8.7

Die reine Säure schmilzt bei 157 — 158°, bei höherer Temperatur färbt sie sich braun und erleidet Zersetzung. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, ebenso in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Durch Eisenchlorid werden ihre Lösungen nicht gefärbt.

Primäres Natriumsalz, C₆H₄NaNO₆ + 2 H₂O. Dieses höchst charakteristische Salz, dessen Entstehung bereits erwähnt wurde, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus einer heissen Lö-

sung in glasglänzenden Säulen. Beim Erhitzen auf 100° verliert es das Krystallwasser, färbt sich gleichzeitig braun und nimmt kein constantes Gewicht an.

Ber. für $C_6H_4NaNO_6 + 2H_2O$	Gefunden
Na 9.4	9.4 pCt.

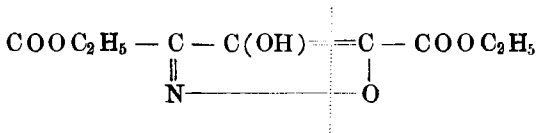
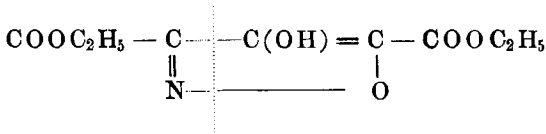
Secundäres Silbersalz, $C_6H_3Ag_2NO_6$. Fällt als farbloser Niederschlag aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat. Verpufft beim Erhitzen.

Ber. für $C_6H_3Ag_2NO_6$	Gefunden
Ag 53.86	53.4 pCt.

Oxydation des Isoxazoldicarbonsäureäthers.

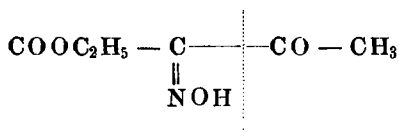
Bemerkenswerth ist das Verhalten des Oxyisoxazoldicarbonsäureäthers gegen oxydirende Agentien, indem er dadurch, unter Umständen quantitativ, in den sauren Aether der Mesoxalsäure verwandelt wird, welcher leicht in Form seines Phenylhydrazons isolirt werden kann. Der Process verläuft am glattesten, wenn man concentrirte Salpetersäure als Oxydationsmittel anwendet. Mittels der letzteren lässt sich übrigens, wie hier nebenbei erwähnt sei, Acetondicarbonsäureäther direct in das genannte Derivat der Mesoxalsäure überführen, neben welchem unter diesen Bedingungen ein gut charakterisirter, in der 2. Mittheilung zu beschreibender Körper auftritt.

Die Spaltung des Isoxazolderivates kann auf zweierlei Weise stattfinden, wie in den folgenden Formeln durch punktirte Linien angedeutet ist:

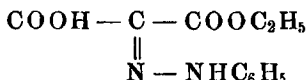


Folgende Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass der Zerfall im Sinne des ersten Schema's stattfindet. Es tritt nämlich als Nebenproduct stets Blausäure auf, wovon einmal 70 pCt. der theoretischen Menge nachgewiesen werden konnten. Wenn nun Salpetersäure als Oxydationsmittel angewendet wird, so wird in beiden Fällen sich diese Verbindung bilden müssen. Wählt man jedoch ein anderes Oxydationsmittel, z. B. Brom in alkalischer Lösung, so wird Cyanwasserstoff nur dann entstehen können, wenn die Spaltung in der bei der ersten Formel angedeuteten Weise erfolgt. Da nun bei der Oxydation mit

Brom Blausäure entsteht, so scheint die obige Annahme bewiesen, dass die Verbindung zwischen dem mit Stickstoff verbundenen und dem mit der Hydroxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom gespalten wird. Dafür spricht ferner, dass nach den Beobachtungen von Pröpper¹⁾ der Acetessigäther sich gegen rauchende Salpetersäure analog verhielt, indem der dabei zunächst entstehende Nitrosoacetessigäther ebenfalls zwischen dem mit Stickstoff verbundenen und dem Ketonkohlenstoff, wie es die punktirte Linie andeutet, gesprengt wird:



Phenylhydrazonmesoxaläthersäure,



5 g Isoxazoläther werden mit einer Mischung von 5 g concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.40 und 15 g rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 übergossen, worin er sich schnell auflöst. Diese Lösung lässt man stehen, bis sie unter freiwilliger Erwärmung anfängt, gelinde zu moussiren. Dann stellt man so lange in kaltes Wasser, bis aus einer Probe durch kaltes Wasser nichts mehr gefällt wird. Das dann stark nach Blausäure riechende Product verdünnt man mit wenig Wasser, stumpft die Säure mit krystallisirter Soda (ca. 33 g) ab, so dass Tropäolinpapier noch eben violett gefärbt wird, fügt Harnstoff (5 g) zur Zerstörung der salpetrigen Säure hinzu, hierauf etwas essigsäures Natron und endlich 3 g in verdünnter Essigsäure gelöstes Phenylhydrazin. Die Mischung verwandelt sich beim Stehen in der Kälte in einen dicken, gelben Brei, welcher abgesaugt und zuerst aus Essigsäure, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 4.5 g oder 87 pCt. der Theorie. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₄	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 55.93	55.81	55.98	— pCt.
H 5.09	5.12	5.13	— »
N 11.87	—	—	12.2 »

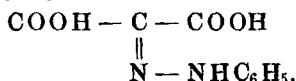
Verfilzte, schwefelgelbe Nadeln, die bei 115° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, weniger leicht in Ligroin. Von Alkalien und kohlensauern Alkalien ohne Veränderung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 46.

aufgenommen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid zuerst schmutziggelb, dann braunroth, durch Kaliumdichromat prächtig violett gefärbt.

Will man mit Brom oxydiren, so zerreibt man den Aether mit 10 Th. Wasser und 15 Th. verdünnter Sodalösung, bis alles gelöst ist, und versetzt so lange mit Bromwasser, bis dadurch keine vorübergehende Trübung mehr hervorgerufen wird. Dann lässt man einige Zeit stehen, wobei die Flüssigkeit den Geruch nach Blausäure annimmt, fügt Essigsäure und 1—2 Th. Phenylhydrazin hinzu, worauf das Hydrazon ausfällt.

Phenylhydrazonmesoxalsäure,



Wenn man die Lösung der vorbeschriebenen Verbindung in Natronlauge kurze Zeit kocht und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure ansäuert, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher zweimal aus Alkohol umkrystallisirt wurde und sich als identisch mit der von E. Fischer ¹⁾ und Elbers ²⁾ aus Mesoxalsäure dargestellten Phenylhydrazonmesoxalsäure erwies. Gelbe Kryställchen, welche bei 163—164° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Ber. für C ₉ H ₉ N ₂ O ₆	Gefunden
C 51.9	52.2 pCt.
H 3.9	4.0 »

Auf die theoretischen Betrachtungen über die Constitution der Acetondicarbonensäure, zu welchen die beschriebenen Versuche anregen, werde ich erst später an anderer Stelle eingehen.

Zum Schluss kann ich nicht umhin, Hrn. Dr. A. Jones und Hrn. E. Theobald, welche mich bei dieser Arbeit auf's Beste unterstützt haben, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 578.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 355.