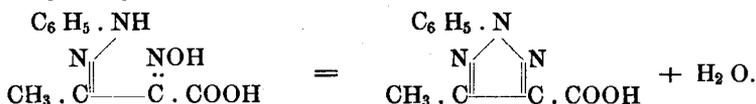


Diese Umwandlung bewirkt v. Pechmann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder von Essigsäureanhydrid, ferner durch Kochen der Hydrazone oder ihrer Monoacetate mit Wasser oder verdünnten Alkalien.

Wir konnten das Oximhydraton des Acetylglyoxylsäureanilids dadurch in ein Osotriazolderivat umwandeln, dass wir das Anilid mit starker Kalilauge einige Stunden auf 140—150° erhitzen. Das Anilid erleidet bei dieser Behandlung Verseifung und das intermediär gebildete Hydrazoneoxim der Acetylglyoxylsäure condensirt sich zur Phenylmethylosotriazolcarbonsäure.



Unsere Phenylmethylosotriazolcarbonsäure ist bereits von v. Pechmann auf anderem Wege erhalten<sup>1)</sup> worden.

2 Th. des Oximhydratonilids werden mit 8 Thn. Kalilauge (1 : 2) drei Stunden auf 140—150° erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigen sich Krystalle im Rohr, die sich beim Erwärmen in der Mutterlauge lösen. Letztere ist durch abgeschiedenes Anilin getrübt.

Wenn man mit Säure übersättigt, fällt die Phenylmethylosotriazolcarbonsäure als röthlich gefärbter Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt, lange gelbliche Nadeln vom Schmp. 202° liefert.

Die Verbindung zeigt die von v. Pechmann beschriebenen Eigenschaften. Sie sublimirt unzersetzt beim Erhitzen. In Alkohol ist sie leicht löslich, in Wasser sehr schwer löslich. Ihre alkoholische Lösung reagirt sauer.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ .

Procente: C 59.1, H 4.43, N 20.7.

Gef. » » 58.9, » 4.48, » 20.9.

## 219. Edv. Hjelt: Ueber die Kohlendioxydabspaltung bei den alkylsubstituirten Malonsäuren.

(Eingegangen am 27. April.)

Meine früheren Untersuchungen über den Einfluss substituierender Alkyle auf die Geschwindigkeit der Lacton- und Anhydridbildung veranlassten mich zu erforschen, ob auch die Leichtigkeit der Kohlensäureabspaltung bei der Malonsäure durch Alkylsubstitution beeinflusst

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 268.

wird. Die Reaktionsverhältnisse sind zwar hier wesentlich andere als in den oben angeführten Fällen, aber, um die Wirkungsweise der Alkyle in dieser Hinsicht näher kennen zu lernen, schien es mir doch von Wichtigkeit, auch die substituirten Malonsäuren in die Untersuchungsreihe einzuziehen.

Da die Bestimmungen bei einer möglichst niedrigen Temperatur geschehen mussten — ich habe  $145^{\circ}$  angewandt —, konnten nur solche Säuren in Betracht kommen, die niedrig (unter  $145^{\circ}$ ) schmelzen.

Die Versuche wurden in der Art angestellt, dass je 0.5 g der Säuren in kleinen Destillationskölbchen in einem für solche Bestimmungen construirten Oelbade erhitzt wurden. Die Ansatzröhren mündeten in Wasser enthaltenden Vorlagen aus. Nach 20 Minuten wurden die Kölbchen herausgenommen, der Rückstand in Wasser (event. unter Zusatz von etwas Alkohol) gelöst, der Inhalt der Vorlage zugegossen und die Lösung auf 100 ccm gebracht. Nachher wurden je 5 ccm mit  $\frac{1}{100}$  norm. Barytwasser titirt. Die verschiedenen Bestimmungen mit derselben Säure stimmten recht gut überein.

Säure	5 ccm verbrauchten $\frac{1}{100}$ norm. Ba(OH) <sub>2</sub> in ccm (Mittel)	Moleculargewicht der Säure	Zersetzte Menge der Säure in pCt.
Malonsäure . .	37.8	104	42.9
Methylmalonsäure	34.1	118	39.2
Aethyl- »	29.9	132	42.5
<i>n</i> -Propyl- »	26.6	146	44.9
<i>i</i> -Propyl- »	27.8	146	37.4
Allyl- »	23.7	144	63.4
Benzyl- »	16.8	194	69.8

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass eine derartige Einwirkung der Alkyle, wie sie bei der intramolecularen Wasserabspaltung beobachtet worden ist, nicht stattfindet. Von Methyl, Aethyl und Propyl wird die Reaction kaum beeinflusst, durch *i*-Propyl wird sie etwas verzögert, während dieses Radical bei der Wasserabspaltung am kräftigsten in entgegengesetzter Richtung wirkt. Allyl und Benzyl erhöhen allerdings bedeutend die Leichtigkeit der Reaction, was aber ohne Zweifel auf ihre mehr negative Natur zurückzuführen ist. Negative Atome und Radicale wirken ja erfahrungsmässig lockernd auf die Kohlenstoffbindung.

Die chemische Natur der Alkyle, als auf die Festigkeit der Kohlenstoffbindung wirkend, ist wohl hier das die Reaction hauptsächlich bestimmende Moment, während Grösse und Raumerfüllung der Alkyle eine untergeordnete Rolle spielen.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.