

224° und löst sich in Soda und verdünnter Natronlauge braunroth, in conc. dagegen intensiv blauviolett, in conc. Schwefelsäure orange.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.

Procente: C 70.82, H 3.93.

Gef. » » 70.52, » 3.86.

Wie zu erwarten, ist die Substanz ein kräftiger Beizenfarbstoff, welcher Thonerde orange, Eisen- und Chrombeizen braun anfärbt.

Die Acetylverbindung krystallisirt in farblosen Nadelchen vom Schmp. 134°.

Methylendioxyflavon.

Wie durchgängig bei diesen Condensationen zeichnet sich auch hier das Derivat des Piperonals mit Ketocumaran durch grosse Krystallisationsfähigkeit, Schwerlöslichkeit und intensive Färbung aus. Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in intensiv gelben Nadelchen vom Schmp. 192°. Unlöslich in Alkalien, löslich in conc. Schwefelsäure mit eosinrother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}O_4$.

Procente: C 72.18, H 3.76.

Gef. » » 72.04, » 3.63.

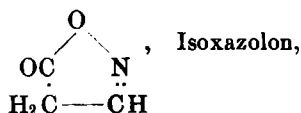
Auch diese Verbindung liefert ein rothes, leicht dissociirendes Salzsäureadditionsproduct; sie wurde aus Ketocumaran, Piperonal und Natronlauge dargestellt.

Wien.

192. S. Ruhemann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxyglutaconsäureester.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Aus den Untersuchungen von Claisen und Zedel¹⁾ und denjenigen von Hantzsch²⁾ geht hervor, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf β -Ketonsäureester Verbindungen entstehen, welche in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Pyrazolonen aufweisen und sich von dem Typus

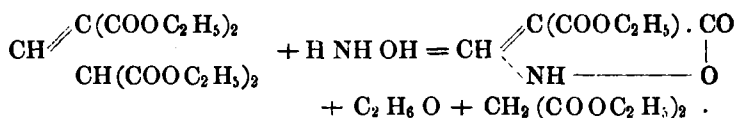


ableiten. Im Hinblick auf diese Arbeiten und die Ergebnisse, welche das Studium des Dicarboxyglutaconsäureesters geliefert hat, war zu erwarten, dass derselbe durch Hydroxylamin eine analoge Transform-

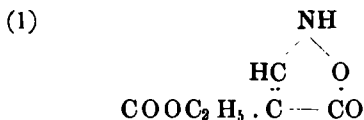
¹⁾ Diese Berichte 24, 140.

²⁾ Diese Berichte 24, 495.

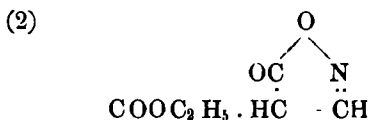
mation, wie unter dem Einflusse anderer Basen, erfahren und folgender Gleichung gemäss zu einem ringförmigen Gebilde führen würde:



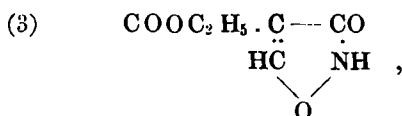
In der That vollzieht sich die Einwirkung mit grosser Leichtigkeit, und entsteht ein Ester von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$. Unter der Voraussetzung, dass an der Spaltung des Glutaconsäure-Derivates die Amidogruppe des Hydroxylamins betheiligt ist, wird man dem Reactionsproducte die Constitution:



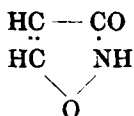
zuerkennen. Allein nach den Erfahrungen, welche man bei der Untersuchung der in ähnlicher Weise aus dem Dicarboxylglutaconsäureester sich bildenden Carbonsäureester des Pyrazolons und Phenylpyrazolons gesammelt hat, wäre es möglich, dass auch in diesem Falle eine Umlagerung stattfindet, welche in der Formel:



ihren Ausdruck findet. Diese Constitution würde der aus den β -Keton-säureestern unter dem Einflusse von Hydroxylamin hervorgehenden Körperklasse entsprechen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich weder das erste, noch das zweite Symbol dem Verhalten des Esters anpasst. Derselbe giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung; er ist ausgezeichnet durch seinen in hohem Grade ausgeprägten Säurecharakter; er bildet Salze von der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Me}'\text{NO}_4$. Diese Thatsachen lassen sich nicht mit dem Structurbilde (1) vereinbaren. Der Umstand andererseits, dass in dem aus dem Silbersalze des Esters erhaltlichen methylirten Derivate das Alkyl mit dem Stickstoffatome vereinigt ist, schliesst die Formel (2) aus. Nimmt man jedoch an, dass bei der Bildung der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$ die Hydroxylgruppe des Hydroxylamins in das Molekül des Dicarboxylglutaconsäureesters eingreift, so gelangt man zu dem Ausdrucke:



welcher mit ihren Eigenschaften in vollstem Einklange steht. Die Substanz erscheint somit als ein Derivat des mit dem Isoxazon isomeren Typus:



welchen ich »Pyroxolon« nennen will.

Experimentelles.

Pyroxoloncarbonsäureäthylester.

Derselbe entsteht leicht und in guter Ausbeute nach folgender Vorschrift: Der Natriumdicarboxyglutaconsäureester wird in Weingeist suspendirt, mit der äquivalenten Menge in Wasser gelösten salzsauren Hydroxylamins versetzt und die nach Verlauf weniger Minuten erfolgte Lösung mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht; man erhitzt alsdann ungefähr 1 Stunde auf dem Wasserbade, während man die im Laufe der Digestion sauer werdende Flüssigkeit durch Zusatz von Soda alkalisch erhält. Die erkaltete Lösung wird durch Ausäthern von dem gebildeten Malonsäureester befreit und schliesslich mit Salzsäure übersättigt. Alsbald scheiden sich farblose Krystalle ab, welche nach kurzer Frist die Flüssigkeit erfüllen. Durch wiederholtes Ausschütteln des Filtrats mit Aether gewinnt man noch eine weitere Quantität der Substanz; da der Ester jedoch schwer von Aether aufgenommen wird, sich hingegen beträchtlich in kaltem Wasser löst, ist es, um Verluste zu vermeiden, gerathen, bei der Darstellung einen grösseren Ueberschuss von Lösungsmittel zu vermeiden.

Der Pyroxoloncarbonsäureester krystallisirt aus Wasser sowohl, wie aus Alkohol in farblosen Prismen, welche bei 161° erweichen und bei 168° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für C₈H₇NO₄.

Procente: C 45.85, H 4.46, N 8.91.

Gef. " " 45.81, " 4.63, " 9.00.

Mit Eisenchlorid erzeugt der Ester eine tiefrothe Färbung. Wie oben erwähnt, besitzt derselbe stark saure Eigenschaften: er röthet Lakmus, entbindet die Kohlensäure des Natriumcarbonats und giebt direct Niederschläge mit den Sulfaten oder Nitraten der schweren Metalle. Während das so entstehende grüne Kupfersalz in Wasser unlöslich ist, werden die Salze des Bleis und Silbers von demselben beim Kochen aufgenommen und scheiden sich beim Erkalten der Lösungen in farblosen Krystallen ab.

Das in glänzenden Blättchen krystallisirende Silbersalz des Pyroxoloncarbonsäureesters verpufft beim Erhitzen auf höhere Tem-

peratur, es ist lichtbeständig und hat die Zusammensetzung: $C_6 H_6 Ag NO_4$.

Analyse: Ber. Procente: Ag 40.90.
Gef. » » 40.44, 40.75, 40.69.

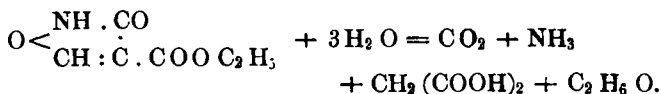
Mit grosser Leichtigkeit wird der Pyroxoloncarbonsäureester von Ammoniak aufgenommen; aus der concentrirten Lösung schießt das Ammoniumsalz des Esters in langen Nadeln an.

Analyse: Ber. für $C_6 H_6 (NH_4) NO_4$.
Procente: N 16.09.
Gef. » » 15.85.

Beim Kochen des Esters mit Kalilauge tritt unter Entwicklung von Ammoniak völlige Zersetzung ein. Auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Flüssigkeit entweicht Kohlensäure und durch Ausäthern der sauren Lösung erhält man eine Säure, welche durch den Schmelzpunkt und durch eine alkalimetrische Bestimmung mit der Malonsäure identificirt wurde.

Analyse: Ber. für $CH_2(COOH)_2$.
Procente: NaHO 76.92.
Gef. » » 76.39.

Die Einwirkung von Kalilauge auf den Ester verläuft somit im Sinne folgender Gleichung:



Methylpyroxoloncarbonsäureäthylester.

Diese Verbindung ist von besonderem Interesse, weil sich aus ihrem Verhalten die Constitution des Productes der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxyglutaconsäureester ergibt. Sie entsteht beim Erhitzen des Silbersalzes des Pyroxoloncarbonsäureesters mit Methyljodid im Einschliessrohre bei 100°. Nach dreistündiger Digestion wird das überschüssige Jodmethyl entfernt und alsdann der Methylpyroxoloncarbonsäureester dem Röhreninhalte durch Alkohol entzogen. Der Ester löst sich schwer in Aether, leicht jedoch in heissem Wasser und in Alkohol und krystallisirt aus der concentrirten alkoholischen Lösung in farblosen, bei 96—97° schmelzenden Prismen.

Analyse: Ber. für $C_8 H_8 (CH_3) NO_4$.
Procente: C 49.12, H 5.26, N 8.18.
Gef. » » 49.31, » 5.32, » 8.24.

Von dem Pyroxoloncarbonsäureester unterscheidet sich das methylirte Derivat besonders dadurch, das seine wässrige Lösung Lakmus nicht röthet und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

Durch Kalilauge wird derselbe gleichfalls zersetzt, und so entstehen Methylamin, Malonsäure und Kohlensäure. Das bei der Reaction entweichende Methylamin wurde in Salzsäure aufgefangen und in das Platindoppelsalz übergeführt.

Analyse: Ber. für $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 41.24.

Gef. » » 41.33.

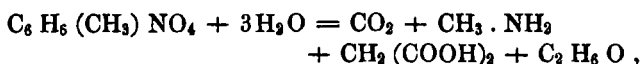
Die zugleich gebildete Malonsäure wurde nach dem Ansäuern des Reactionsproductes — dabei entwich Kohlensäure — mit Aether ausgezogen und analysirt.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$.

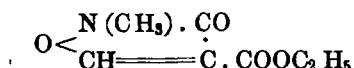
Procente C 34.61, H 3.84.

Gef. » » 34.55, » 3.94.

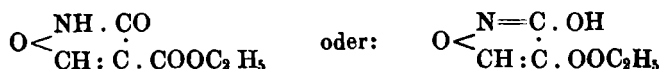
Aus dem Verlaufe der Zersetzung, welche in der Gleichung:



ihren Ausdruck findet, ergibt sich, dass dem Methylpyroxoloncarbonsäureäthylester die Formel:



zukommt. Da diese Verbindung aus dem Silbersalze des Pyroxoloncarbonsäureäthylesters entsteht, ist auch für diesen Ester selber die Constitution:



festgestellt. Der Säurecharakter des Esters und seine Fähigkeit, mit Eisenchlorid eine Färbung zu erzeugen, verschwindet mit dem Ersatze des Amidwasserstoffes durch die Alkylgruppe.

Versuche, den Methylpyroxoloncarbonsäureester aus dem Dicarboxylglutaconsäureester und Methylhydroxylamin zu gewinnen, habe ich mit Hrn. Hemmy unternommen; wir hoffen, über das Ergebniss derselben demnächst Bericht zu erstatten.

Cambridge, Gonville and Caius College.