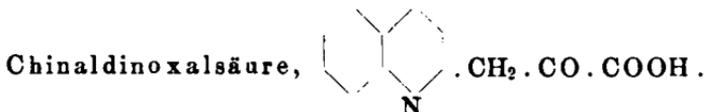


261. Wilhelm Wislicenus: Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Chinaldin.

(Eingegangen am 18. Juni.)

Die ausführliche Mittheilung von A. Reissert¹⁾ über die Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren aus Oxalester und Nitrotoluolen erinnert mich an einen ähnlichen Versuch, den ich im Jahre 1889 angestellt habe und über den bei dieser Gelegenheit kurz berichtet werden soll. Die bekannte Thatsache, dass die Methylgruppe im Chinaldin durch eine besondere Reactionsfähigkeit ausgezeichnet ist, hatte die Veranlassung gegeben, die Condensation mit Oxalester durch Natriumäthylat zu versuchen. Zu diesem Zwecke wurde die aus 3.9 g Natrium hergestellte Menge trockenen Natriumäthylates mit Aether und 28 g Oxalester wie sonst²⁾ in Lösung gebracht und mit 25 g Chinaldin versetzt. Nach mehrwöchentlichem Stehen war der Kolbeninhalt zu einer dunkelrothen gelatinösen Masse erstarrt, in welcher kugelige gelbe Krystallaggregate eingebettet lagen³⁾. Nur aus diesen konnte ein Reactionsproduct in reinem Zustand erhalten werden. Sie wurden durch Abschwemmen mit Aether und Auslesen gesammelt. Die Ausbeute betrug 5.5 g. Im Uebrigen wurden beträchtliche Mengen der unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhalten, sodass die Reaction jedenfalls keine glatte ist. Die gelben Kugeln sind in Alkohol und Wasser mit dunkelgelber Farbe löslich und sind wahrscheinlich das Natriumsalz der



Die letztere fiel bei vorsichtigem Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure als gelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wurde sie in prächtig rothen Nadelchen, die einen blauen Oberflächenschimmer zeigen, erhalten. Einen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, oberhalb 170° zersetzt sie sich unter Aufblähen und Schwarzfärbung.

Analyse: Ber. für C₁₂H₉NO₃.

Procente: C 66.97, H 4.19, N 6.51.

Gef. » » 66.91, » 4.54, » 6.61.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1030.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 315—316.

³⁾ Bei einer später wiederholten Darstellung konnten diese kugeligen Krystallaggregate nicht wieder erhalten werden, doch würden weitere Versuche wohl die Bedingungen für ihre Entstehung ergeben.

In heissem Wasser ist die Säure nicht sehr leicht löslich und krystallisirt beim Abkühlen in gelben, verfilzten, mikroskopisch kleinen Nadelchen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt, jedoch nicht in sehr intensiver Weise. In Soda und Natronlauge löst sich die Säure mit rothgelber Farbe schon in der Kälte, durch Schwefelsäure wird sie gefällt, im Ueberschuss derselben Säure ist sie jedoch wieder löslich. Beim Kochen der alkalischen Lösung tritt theilweise Spaltung in Chinaldin und Oxalsäure ein.

Schliesslich sei erwähnt, dass auch E. Erlenmeyer jun. ¹⁾ die Reactionsfähigkeit des Chinaldins mit Oxalester beobachtet hat, ohne jedoch nähere Angaben zu machen.

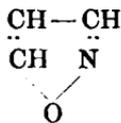
262. L. Claisen: Beitrag zur Kenntniss der Isoxazolone.

[Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

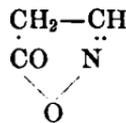
(Eingegangen am 5. Juni.)

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Am Beispiel des Benzoylessigesters wies ich nach ²⁾, dass die 1,3-Ketonsäureester mit Hydroxylamin zu Körpern zusammentreten, welche zu den Isoxazolen in derselben Beziehung stehen, wie die Pyrazolone zu den Pyrazolen. Um an diese Analogie zu erinnern, habe ich sie Isoxazolone genannt.



Isoxazolkern.

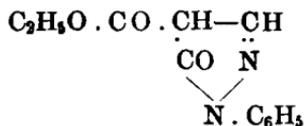


Isoxazolonekern.

Da nun nach einer früheren Mittheilung ³⁾ Aethoxymethylenmalonsäureester



mit Phenylhydrazin ein Pyrazolonderivat, den (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon-(4)-carbonsäureester



gibt, so war zu erwarten, dass man bei der Behandlung desselben

¹⁾ Diese Berichte **22**, 1484.

²⁾ Diese Berichte **24**, 40 und 3912.

³⁾ Diese Berichte **28**, 35.