

der Reaktion läßt man einige Stunden im gut verschlossenen Gefäß stehen und filtriert ab. Die Verbindung schmilzt bei ca. 310° unter Zersetzung.

0.1950 g Sbst.: 16.8 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O$ . Ber. N 9.33. Gef. N 9.70.

## 2. $\beta$ -Verbindung.

Sie wurde genau in derselben Weise wie die  $\alpha$ -Verbindung aus dem hochschmelzenden  $\beta$ -Aminofluoren dargestellt. Mit der  $\alpha$ -Verbindung am gleichen Thermometer erhitzt, schmolz sie bei 340° unter Zersetzung. Es konnte mit Sicherheit beobachtet werden, daß die Verbindung noch unverändert ist, wenn das  $\alpha$ -Isomere sich bereits verflüssigt und unter Gasentwicklung zersetzt hat.

0.1468 g Sbst.: 12.2 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O$ . Ber. N 9.33. Gef. N 9.52.

Stuttgart, Laboratorium für Reine und Pharmazeutische Chemie an der Königl. Techn. Hochschule.

## 222. Julius Schmidt und Karl Th. Widmann: Über eine neue Synthese von Isoxazolen.

(Eingegangen am 7. April 1908.)

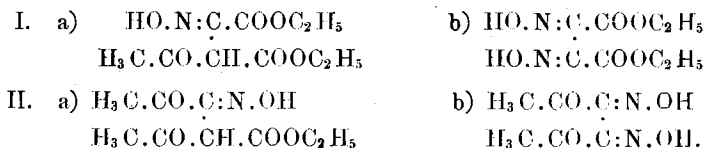
Die von uns aufgefundenene Synthese von Isoxazolen besteht in der Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure auf  $\gamma$ -Diketone und soll zunächst am  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureäthylester, bei welchem sie sich experimentell bisher am besten verfolgen ließ, näher geschildert werden.

Wir bemerken sogleich, daß sich in der Literatur an zwei Stellen<sup>1)</sup> Angaben über die Einwirkung von rauchender Salpetersäure bzw. von salpetriger Säure auf Diacetbernsteinsäureäthylester finden, die indessen unsere Versuchsergebnisse nicht weiter berühren.

Unter Berücksichtigung der von V. Meyer und anderen Forschern bei Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf substituierte Acetessigester erhaltenen Resultate ließen sich für die beim Diacetbernsteinsäureester eintretenden Umwandlungen zwei Möglichkeiten voraussehen.

<sup>1)</sup> Man vergl. K. Thal, diese Berichte **25**, 1718 [1892]; L. Knorr und F. Haber, diese Berichte **27**, 1162 [1894].

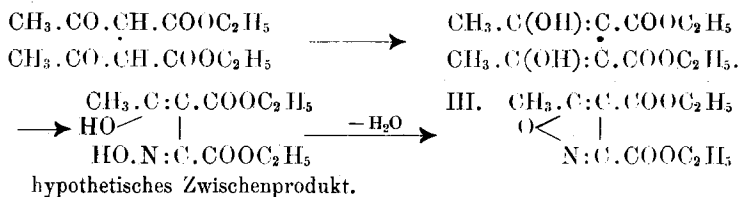
Es konnte nämlich, eventuell nach vorhergegangener Enolisierung des Diacetbernsteinsäureäthylesters, entweder Ersatz von Acetyl- oder aber von Carbäthoxygruppen durch die Oximidogruppe eintreten, wie es nachfolgende Formeln zum Ausdruck bringen:



Wir erhielten nun bei der Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure auf  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureäthylester bei einer Temperatur von  $0^\circ$  bis höchstens  $+5^\circ$  in ziemlich guter Ausbeute eine Verbindung, welche aus Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmp.  $56-57^\circ$  krystallisiert und, wie durch zahlreiche Analysen festgestellt wurde, die empirische Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5$  hat.

Es ließ sich nachweisen, daß in ihr ein Isoxazolabkömmling und zwar  $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäureäthylester (Formel III) vorliegt.

Ihre Entstehung ist so zu deuten, daß aus dem Diacetbernsteinsäureester zunächst, eventuell nach vorhergegangener Enolisierung, die Verbindung Ia entsteht, welche dann unter Wasserabspaltung in das Isoxazolderivat übergeht, entsprechend dem Schema:



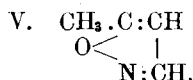
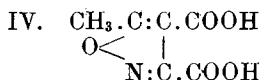
Durch Schütteln mit der äquivalenten Menge wäßriger Normalnatronlauge wird dieser Ester verseift und geht über in die  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure (Formel IV), welche aus heißem Wasser in farblosen Nadeln krystallisiert, die bei  $183^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Es lag nahe, aus dieser Säure durch Abspaltung von Kohlendioxyd  $\alpha$ -Methylisoxazol darzustellen; indessen stieß die Realisierung dieser Reaktion auf große Schwierigkeiten, denn bei Destillation der Säure ohne bestimmte Vorsichtsmaßregeln erhält man nur unangenehme Zersetzungsprodukte unter gleichzeitigem Auftreten des widerlichen Geruches der Cyanketone.

Dieses Verhalten ist, wie von verschiedenen Seiten früher angegeben wurde, für die Isoxazolcarbonsäuren geradezu charakteristisch<sup>1)</sup>.

Nach vielen mühsamen Versuchen gelang es indessen, wie unten näher geschildert werden soll, die Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure so zu leiten, daß Polymerisation und tiefgehende Spaltung vermieden wurden und eine Verbindung entstand, welche die Zusammensetzung von  $\alpha$ -Methyl-isoxazol (Formel V) aufweist und deren Eigenschaften auch ganz die eines Isoxazolderivates sind.

Die Angaben, die sich in der Literatur über  $\alpha$ -Methylisoxazol finden, sind leider nicht zur Grundlage eines Identitätsbeweises geeignet.



Es liegt nämlich nur eine kurze, des analytischen Materials entbehrende Erwähnung der Methylisoxazole von Claisen vor. Sie bezieht sich auf Versuche, die nicht von Claisen selbst, sondern von Lanzendörffer ausgeführt wurden, und lautet folgendermaßen<sup>2)</sup>:

»Von anderen Umsetzungen des Oxymethylenacetons soll in Kürze noch das von Hrn. Lanzendörffer studierte Verhalten gegen Hydroxylamin erwähnt werden.

Ein Oxim (Mono- oder Dioxim) konnte in diesem Falle nicht isoliert werden, es findet sofort die Bildung zweier isomerer Isoxazole statt, des  $\alpha$ -Methyl- und des  $\gamma$ -Methylisoxazols.

Beide Verbindungen sind wasserhelle Flüssigkeiten von intensivem Pyridingeruch, die erste bei 122°, die letztere bei 118° siedend.

Wie vorauszusehen war, lagert sich das  $\alpha$ -Methylisoxazol beim Vermischen mit alkoholischem Natriumäthylat augenblicklich und schon bei gewöhnlicher Temperatur in das Natriumsalz des isomeren Cyanacetons um. . . .«

Wir wagen nicht zu entscheiden, ob die Verbindung, welche wir nach Zusammensetzung und gesamttem Verhalten als  $\alpha$ -Methylisoxazol (V) ansprechen müssen, mit derjenigen identisch ist, welche Lanzendörffer in Händen hatte. Die Siedepunkte beider Präparate deuten auf Verschiedenheit hin.

Die Bereicherung in der Chemie der Isoxazolreihe, welche durch die neue Synthese gegeben wird, ist um so mehr erwünscht, als unsere Kenntnisse über die Isoxazole bisher noch verhältnismäßig gering geblieben sind<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Man vergl. z. B. Claisen, diese Berichte **24**, 3909 [1891].

<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte **25**, 1787 [1892].

<sup>3)</sup> Der Grundkörper der Isoxazolreihe, das Isoxazol selbst, ist erst vor kurzem von Claisen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Propargylaldehyd dargestellt worden. Man vergleiche Claisen, diese Berichte **36**, 3664 [1903].

Auch von einem anderen Gesichtspunkte aus verdient sie Interesse.

Sie zeigt, daß die zahlreichen Möglichkeiten, den Diacetbernsteinsäureäthylester als Ausgangsmaterial für synthetische Reaktionen zu benutzen, noch nicht erschöpft sind, trotz der umfassenden Studien über diese Verbindung, die insbesondere von L. Knorr und seinen Schülern durchgeführt wurden. Sie bedeuten nicht nur eine Bereicherung der synthetischen Chemie, sondern sie haben auch die bekannten wertvollen Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen geliefert.

Knorr hat gezeigt, daß man aus dem Diacetbernsteinsäureäthylester durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln Furfurane, durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen Pyrrole, durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid Thiophene erhält. Durch Abspaltung von Alkohol aus  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureäthylester gelangte Knorr zu lactonartigen Verbindungen: Isocarbopyrotritaräureester und Isocarbopyrotritaräure. Durch Kondensation mit Phenylhydrazin konnte er den Ester in Pyrazolabkömmlinge überführen.

Diese zahlreichen Synthesen beruhen darauf, daß der Diacetbernsteinsäureäthylester eine Doppelnatur in sich vereinigt, insofern er als  $\gamma$ -Diketon und als  $\beta$ -Ketonsäureester aufgefaßt werden kann.

Die eben geschilderte Synthese von Isoxazolen aus demselben stellt eine synthetische Reaktion dar, welche sich aus dieser Doppelnatur des Diacetbernsteinsäureesters nicht ohne weiteres vorhersehen ließ und deren Aufklärung daher ziemliche Schwierigkeiten bereitete.

### Experimentelles.

#### $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäureäthylester (Formel III, S. 1253).

Beim Eintragen von  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureäthylester in rote, rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.525 tritt eine ziemlich heftige Reaktion ein, weshalb es ratsam ist, nicht zu beträchtliche Mengen auf einmal zu verarbeiten.

10 g Diacetbernsteinsäureester werden allmählich in 40 cem rote, rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.525 eingetragen.

Durch Außenkühlung mit Eis wird dafür gesorgt, daß hierbei die Temperatur nicht über + 5° steigt. Der Ester geht sogleich in Lösung, und die Salpetersäure färbt sich dabei heller. Wenn aller Ester eingetragen ist, was etwa  $\frac{1}{3}$  Stunde in Anspruch nimmt, läßt man, damit die Reaktion vollständig zu Ende geführt wird, noch eine Stunde in Eis stehen und gießt die Reaktionsflüssigkeit dann auf 200 g fein gestoßenes Eis. Hierbei scheidet sich ein Öl aus, das alsbald erstarrt.

Man krystallisiert das Reaktionsgemisch zur Reinigung aus Alkohol um und erhält eine Ausbeute von etwa 3 g.

Der so erhaltene Ester bildet große, tafelförmige, farblose Kristalle und schmilzt bei 56—57°.

I. 0.2361 g Sbst.: 0.4543 g CO<sub>2</sub>, 0.1253 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2625 g Sbst.: 0.5054 g CO<sub>2</sub>, 0.1401 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.2700 g Sbst.: 0.5199 g CO<sub>2</sub>, 0.1475 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.2322 g Sbst.: 0.4475 g CO<sub>2</sub>, 0.1225 g H<sub>2</sub>O. — V. 0.2561 g Sbst.: 14.9 ccm N (22°, 734 mm). — VI. 0.2885 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 732 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>.  
 Ber. C 52.86, H 5.73, N 6.18.  
 I II III IV I II III IV V VI  
 Gef. » 52.48, 52.51, 52.52, 52.50, » 5.94, 5.97, 6.11, 5.91, » 6.33, 6.58.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode wurde sowohl in Äthylenbromid, als auch in Benzollösung ausgeführt.

#### I. Molekulargewichtsbestimmung in Äthylenbromidlösung.

Nr.	g Lösungsmittel	g Substanz	beobachtete Depression	gefunden Mol.-Gew.
1	71.89	0.4285	0.32°	220
2	71.89	0.8726	0.63°	227

#### II. Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung.

Nr.	g Lösungsmittel	g Substanz	beobachtete Depression	gefunden Mol.-Gew.
1	30.77	0.4164	0.33°	209
2	30.77	0.8439	0.63°	222
3	30.77	1.3027	0.93°	232

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. Mol.-Gew. 227.

Der  $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäureäthylester löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Äthylenbromid und Äther. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er ohne Färbung gelöst. Die schwach basischen Eigenschaften des Isoxazolringes sind in ihm vollständig verschwunden, denn es konnten weder mit Mineralsäuren, noch mit Pikrin- und Pikrolonsäure Salze erhalten werden.

Daß bei der Behandlung mit Salpetersäure die Ketongruppen des  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureesters zum Verschwinden kommen, wurde besonders nachgewiesen.

So wurde versucht, mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, mit Semicarbazidchlorhydrat ein Semicarbazon, mit Hydroxylaminchlorhydrat

ein Oxim darzustellen. Die Versuche ergaben nur negative Resultate.

$\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure (Formel IV, S. 1254).

Bei der Verseifung des vorstehend beschriebenen Esters zur Dicarbonsäure muß wegen der leichten Zersetzlichkeit der letzteren vorsichtig verfahren werden, da sonst lediglich Zersetzungsprodukte entstehen, die sich zur weiteren Untersuchung keineswegs eignen.

Es ist deshalb notwendig, die Verseifung mit der berechneten Menge Normalalkali durchzuführen und jede Temperaturerhöhung zu vermeiden.

5 g fein gepulverter Ester werden mit 25 ccm Normalnatronlauge so lange geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist, was etwa 3 Stdn. in Anspruch nimmt.

Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch 2 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und versetzt alsdann mit 25 ccm Normalschwefelsäure.

Wegen der großen Löslichkeit der Säure in Wasser ist es nicht möglich, sie der wäßrigen Lösung durch wiederholtes Ausäthern zu entziehen. Dampft man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein, so wird der größte Teil der Säure zersetzt, und man erhält nur eine sehr geringe Ausbeute an derselben.

Aus diesem Grunde wird die Lösung im Vakuum auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Man sorgt dafür, daß der Druck, bei dem das Wasser abdestilliert, ca. 12—15 mm beträgt und die Temperatur des Wasserbades nicht über 40° steigt. Bei derartigem Verfahren bleibt die Säure größtenteils unzersetzt, und der Abdampfückstand ist rein weiß.

Es werden ihm zunächst die Verunreinigungen durch einmaliges kurzes Durchschütteln mit 50 ccm Äther entzogen.

Der ungelöst gebliebene Teil wird nunmehr erschöpfend mit Äther extrahiert, indem man ihn 4—5 Mal mit je 250 ccm Äther 2—3 Stdn. in der Schüttelmaschine schüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte, der erste, der die Verunreinigungen enthält, ausgenommen, werden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet.

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß dieses Natriumsulfat keine Spur von alkalischen Verunreinigungen, z. B. Natriumcarbonat, enthalten darf, weshalb wir dasselbe stets frisch bereitetes durch Glühen von Natriumbisulfat.

Bei Verwendung von käuflichem Natriumsulfat kam es wiederholt vor, daß die Ätherextrakte sich rosa färbten und die Ausbeute an Säure sehr schlecht war.

Die so getrockneten Ätherextrakte werden dann bei gelinder Wasserbadtemperatur zur Trockne verdampft; dabei hinterbleibt die Säure als weiße Krystallmasse. Ausbeute ca. 1.5 g.

Zur Reinigung wird die Säure aus wenig heißem Wasser umkry-  
stallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Man erhält sie dabei in weißen Nadeln. Sie schmilzt bei raschem  
Erhitzen bei 183° unter lebhafter Gasentwicklung.

I. 0.1700 g Sbst.: 0.2609 g CO<sub>2</sub>, 0.0530 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1453 g Sbst.:  
0.2252 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.2437 g Sbst.: 0.3743 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g  
H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1990 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 743 mm). — V. 0.1490 g Sbst.:  
10.5 ccm N (18°, 749 mm).

C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>5</sub> . Ber.	C 42.10,	H 2.92,	N 8.18.
	I. II. III.	I. II. III.	IV. V.
Gef. »	41.86, 42.27, 41.89,	» 3.48, 3.25, 2.98,	» 8.18, 8.14.

In dem oben erwähnten ersten therauszug befindet sich eine Verunrei-  
nigung, die nur in sehr geringer Menge isoliert werden konnte, so daß ihre  
Untersuchung nicht möglich war.

Sie schmilzt unter Erweichen von 56° ab bei ca. 95°, zeichnet sich  
durch einen scharfen, stechenden Geruch aus und ist kohlenstoffreicher als  
die eben beschriebene Säure. Das geht deutlich aus den Analysenzahlen  
hervor, die man erhält, wenn bei dem oben geschilderten Ausäthern der erste  
Ätherextrakt nicht abgetrennt, sondern mit den übrigen vereinigt wird und  
die sonstige Aufarbeitung so ist, wie es eben beschrieben wurde.

Man erhält dann ein Produkt, welches der Hauptsache nach aus  $\alpha$ -Me-  
thylisoxazol- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure besteht, aber schon bei ca. 160° schmilzt und  
bei der Analyse Zahlen liefert, welche deutlich erkennen lassen, daß es sich  
um eine Beimischung handelt; nämlich:

C 43.10, H 4.05 und N 8.04.

Die  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure löst sich sehr leicht in  
Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Äther, schwer in Benzol und Ligroin.

Daß es sich hier tatsächlich um eine zweibasische Säure handelt,  
konnte durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -*n*. Kalilauge, unter Verwendung  
von Phenolphthalein als Indicator, scharf nachgewiesen werden.

0.1446 g der Säure verbrauchten zur Neutralisation 16.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*. Kali-  
lauge, während sie als zweibasische Säure von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>5</sub> 16.9 ccm  
erfordern sollten.

#### *Salze der $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure.*

Um festzustellen, mit welchen Metallen die Dicarbonsäure schwer lös-  
liche Salze bildet, wurde die konzentrierte, wäßrige Lösung der Säure im  
Verhalten gegen Salze aller bekannteren Metalle geprüft.

Die Alkalien und Erdalkalien, mit Ausnahme von Magnesium, wurden  
dabei als Hydroxyde der wäßrigen Lösung der Säure zugefügt.

Es trat beim Vermischen der Lösungen nur Gelbfärbung, aber kein  
Niederschlag ein; die Färbung ist bei Kalium- und Natriumhydroxyd am  
deutlichsten.

Silber und Kupfer kamen in Form von ammoniakalischen Lösungen zur  
Anwendung und gaben beide schwer lösliche Salze.

Das *Silbersalz* ist ein fast weißes, krystallinisches, sehr lichtempfindliches Pulver, das sich bei raschem Erhitzen explosionsartig zersetzt. Das *Kupfersalz* bildet ein grünes Pulver von der Nuance des Kupferacetats; das sich in Ammoniak und Mineralsäuren leicht auflöst.

Von den übrigen Metallen wurden die Lösungen der Acetate mit der wäßrigen Lösung der Säure vermischt, wobei sich nur beim Blei ein schwer lösliches Salz in Gestalt von weißen Flocken abschied.

### Abspaltung von Kohlendioxyd aus der $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure und Überführung derselben in $\alpha$ -Methyl-isoxazol (Formel V).

Als Beispiel dafür, daß die Säure beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck die charakteristischen Zersetzungerscheinungen der Isoxazolcarbonsäuren zeigt, möge nachfolgender Versuch dienen.

Beim Erhitzen von 2.8 g Säure in einem kleinen Fraktionierkölbchen über freier Flamme machte sich zunächst Kohlensäureentwicklung bemerkbar, dann war die Substanz einige Momente flüssig, und schließlich zersetzte sie sich lebhaft unter starker Verkohlung und Verbreitung des äußerst unangenehmen Geruches der Cyanketone.

Nennenswerte Mengen eines Destillats waren hierbei nicht entstanden, doch hatten sich an den kälteren Teilen des Fraktionierkölbchens geringe Mengen blaugrüner Krystalle angesetzt, die jedoch zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichten.

Weitere Versuche, die in ähnlicher Weise ausgeführt wurden, ergaben die gleichen unbefriedigenden Resultate.

Schließlich aber lehrten diese zahlreichen Versuche, daß zwei Momente für die Möglichkeit der Isolierung des  $\alpha$ -Methylisoxazols von größter Bedeutung sind. Nämlich:

Erstens die Verwendung von absolut reiner Säure, der insbesondere nicht die geringste Spur einer Mineralsäure oder eines Salzes, herrührend vom Trockenmittel, anhaften darf.

Zweitens Verarbeitung von einer geringen Menge Säure auf einmal und möglichst rasche Entfernung des gebildeten Methylisoxazols bei verhältnismäßig niederer Temperatur, so daß die noch vorhandene überschüssige Säure nicht Zeit findet, auf dasselbe polymerisierend einzuwirken.

Die erste Forderung läßt sich erfüllen, indem man die Säure durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser sorgfältig reinigt, die zweite Forderung, indem man die Zersetzung im Vakuum vornimmt.

So ergab sich schließlich folgendes Verfahren:

In einem kleinen Fraktionierkölbchen, das mit einem zweiten ähnlichen luftdicht verbunden ist, werden 1.5 g scharf getrockneter Säure bei einem Druck von 15 mm im Paraffinbad erhitzt, dessen Temperatur möglichst rasch auf 185° gesteigert wird. Hierbei destilliert ein



Öl über, das gewöhnlich geringe Mengen der festen Säure mitreißt und gelb gefärbt ist.

Man destilliert es aus dem Kölbchen, das als Vorlage diente, sogleich noch einmal bei 15 mm Druck und wechselt die Vorlage aus, nachdem bei ca. 80° geringe Mengen von Wasser und sonstigen Verunreinigungen übergegangen sind.

Diese Art des Destillierens wird noch mehrere Male wiederholt, bis das Öl schließlich unter einem Druck von 20 mm bei 103—105° übergeht.

Das so erhaltene  $\alpha$ -Methyl-isoxazol (etwa 0.7 g aus 1.5 g Säure) stellt eine leicht bewegliche, fast farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch dar. Die nachfolgenden Analysen lehren, daß das eben beschriebene Verfahren unerlässlich ist, wenn man ein einigermaßen reines Methylisoxazol erhalten will.

Das Material für die Analysen I, II und IV war nur zweimal destilliert und ergab daher ziemlich ungenaue Werte.

Zu den Bestimmungen III und V wurde nach obigem Verfahren hergestelltes, mehrmals destilliertes Material benutzt.

I. 0.2420 g Sbst.: 0.4765 g CO<sub>2</sub>, 0.1323 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2005 g Sbst.: 0.4189 g CO<sub>2</sub>, 0.1110 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1542 g Sbst.: 0.3243 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.3164 g Sbst.: 45.6 ccm N (19°, 744 mm). — V. 0.1331 g Sbst.: 19.95 ccm N (18°, 734 mm).

C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ON. Ber. C	57.77,	H 6.06,	N 16.86.								
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	IV.	V.			
	Gef. »	53.70,	56.98,	57.36,	»	6.12,	6.19,	6.20,	»	16.13,	16.58.

Stuttgart, Laboratorium für Reine und Pharmazeutische Chemie an der Kgl. Techn. Hochschule.

### 223. W. Dieckmann und Arthur Kron: Über die Acetessigester-Kondensation und ihre Umkehrung.

[Mittel. aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 4. April 1908.)

In einer Mitteilung<sup>1)</sup> gleichen Titels hat der eine von uns vor längerer Zeit gezeigt, daß die als Umkehrung der Esterkondensation aufzufassende Spaltung von 1.3-Dicarbonylverbindungen (speziell  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern) unter der Einwirkung von Natriumalkoholat abhängig ist von der Acidität, derart, daß die neutralen Dialkyl- $\beta$ -ketoncarbonsäureester durch Natriumalkoholat katalytisch gespalten werden, während die salzbildenden  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester eine mit der Ac-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2670 [1900].