

0.1981 g Sbst.: 0.2608 g AgJ + AgBr. — 0.1733 g Sbst.: 0.2297 g AgJ + AgBr. — 0.1961 g Sbst.: 10.2 ccm N (28°, 758.5 mm).

$C_6HJ_2Br(NO_2)_2$ . Ber. J + Br 66.92, N 5.61.  
Gef. » 66.82, 67.31, » 5.69.

Das 1.3.5-Trijod-2-brom-4.6-dinitro-benzol verhält sich gegen Natrium-Malonester demnach in ganz analoger Weise, wie das früher<sup>1)</sup> untersuchte 1.3.5-Trijod-4.6-dinitro-benzol, das bei gleicher Behandlung als Hauptprodukt das 1.3-Dijod-4.6-dinitro-benzol — neben kleinen Mengen eines substituierten Malonesters — geliefert hatte.

Mit einer Studie über das weitere Verhalten des 1.3.5-Trijod-2-brom-4.6-dinitro-benzols sind wir zurzeit noch beschäftigt.

Harvard-University, Cambridge, Mass., 18. März 1909.

## 279. Julius Schmidt und Karl Th. Widmann: Über eine neue Synthese von Isoxazolen. II. Mitteilung.

(Eingegangen am 28. April 1909.)

Die vor kurzem von uns aufgefundene neue Synthese von Isoxazolderivaten<sup>2)</sup> war in ihrem Verlauf noch nicht vollständig aufgeklärt. Selbst bei dem Beispiel, bei dem sie bisher am besten untersucht war, dem Diacetbernsteinsäure-diäthylester (Formel I, S. 1872) fehlte noch das Zwischenprodukt II, welches beim Übergang desselben in  $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäurediäthylester auftreten muß.

Aus diesem Grunde schien es wünschenswert, die Reaktion gründlicher zu studieren, als dies bisher geschehen war, und sie auf weitere Fälle auszudehnen.

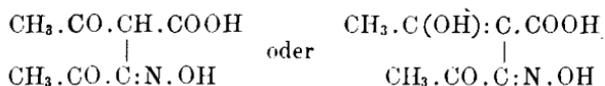
### 1. Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester.

In erster Linie haben wir die oben angedeutete Lücke auszufüllen versucht, die bei den Studien der Einwirkung von Salpetersäure auf  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester geblieben war. Es war sehr erwünscht, das angenommene Zwischenprodukt II zu isolieren.

<sup>1)</sup> Jackson und Langmaid, Amer. Chem. Journ. **32**, 298 [1904].

<sup>2)</sup> J. Schmidt und K. Th. Widmann, diese Berichte **41**, 1252 [1908].

Zunächst konnte bei den diesbezüglichen Versuchen eine Verbindung erhalten werden, die wahrscheinlich als  $\alpha, \beta$ -Diacetyl- $\beta$ -oximido-propionsäure von der Formel



aufzufassen ist.

Schon aus den alkoholischen Mutterlaugen, die bei der Reinigung des nach dem früher beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> gewonnenen  $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäurediäthylesters (III) abfallen, läßt sich die  $\alpha, \beta$ -Diacetyl- $\beta$ -oximido-propionsäure als gelbes Öl isolieren.

Indessen empfiehlt es sich, wenn man lediglich die Darstellung dieser Verbindung im Auge hat, nicht die früher für die Gewinnung des  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäurediäthylesters gegebene Vorschrift einzuhalten, sondern die Salpetersäure bei etwas höherer Temperatur, nämlich bei etwa 25°, zur Einwirkung zu bringen.

Schließlich ist es auch geglückt, das in Frage kommende Zwischenprodukt, den Oximido- oder Isonitroso-acetyl-bernsteinsäurediäthylester (Formel II, S. 1872) durch Behandlung von  $\beta$ -Diacetylbernsteinsäurediäthylester mit gasförmiger salpetriger Säure darzustellen. Näheres darüber findet sich in der nachfolgenden Abhandlung. Auch aus den Einwirkungsprodukten von roter rauchender Salpetersäure auf Monacetbernsteinsäure-diäthylester konnte diese Substanz isoliert werden.

Die Verbindung geht außerordentlich leicht, z. B. beim Schütteln mit verdünnter Natriumbicarbonat- oder mit Sodalösung, in den  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäureester über.

In zweiter Linie erschien es wünschenswert, weiter zu untersuchen, ob die Verbindung, die wir früher durch Destillation der  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure (IV) im Vakuum bei 20 mm Druck als Öl vom Sdp. 103—105° in der durch Eis gekühlten Vorlage erhalten hatten, tatsächlich die für sie angenommene Konstitution eines  $\alpha$ -Methyl-isoxazols (V) aufweist.

Es haben sich nämlich aus verschiedenen Gründen Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme erhoben.

Schon in der früheren Publikation über diesen Gegenstand<sup>2)</sup> war darauf hingewiesen, daß der Siedepunkt unseres vermeintlichen  $\alpha$ -Me-

<sup>1)</sup> s. Fußnote 2, S. 1869.

<sup>2)</sup> J. Schmidt und K. Th. Widmann, diese Berichte **41**, 1254 [1908].

thylisoxazols erheblich höher liegt als derjenige, welchen L. Claisen<sup>1)</sup> angibt für eine Verbindung  $C_4H_5NO$ , die er als  $\alpha$ -Methyl-isoxazol angesprochen und allerdings zunächst nur äußerst dürftig charakterisiert hat.

Nunmehr haben wir, wie im Nachfolgenden noch näher geschildert werden soll, gelegentlich der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Acetonylaceton das  $\bullet$ -Methyl- $\gamma$ -acetyl-isoxazol erhalten, und es zeigte den Sdp.  $65-70^\circ$  bei 20 mm Druck, der also unterhalb demjenigen des vermeintlichen  $\alpha$ -Methylisoxazols lag, während doch nach sonstigen Erfahrungen das Umgekehrte hätte der Fall sein müssen.

Ferner hat L. Claisen<sup>2)</sup> durch Ergänzung seiner früheren Angaben den Beweis erbracht, daß die von ihm beschriebene Verbindung vom Sdp.  $122^\circ$  tatsächlich  $\alpha$ -Methyl-isoxazol ist. Dadurch sind wir von den Zweifeln, ob die Claisensche und unsere Verbindung identisch oder verschieden seien, befreit worden und gewannen die Überzeugung, daß unsere Verbindung kein  $\alpha$ -Methyl-isoxazol sein könne, unsere ursprüngliche Annahme also irrtümlich sein müsse.

Als wir nun das früher dargestellte Präparat, welches im März 1908 als vollkommen klare Flüssigkeit in eine Glaskugel eingeschmolzen worden war, zur erneuten Untersuchung der Präparatensammlung entnahmen, waren wir nicht wenig überrascht darüber, daß sich daselbe vollständig verändert hatte.

Es war nämlich zu einer steinharten, gelblichweißen Masse erstarrt, die strahlig-krystallinisches Gefüge zeigte, und diese harte Masse erwies sich bei näherer Untersuchung als das schon seit längerer Zeit bekannte feste Polymere des Cyan-acetons (VII).

Dieser überraschende Befund legte die Vermutung nahe, daß die früher als  $\alpha$ -Methylisoxazol angesehene Verbindung auch ein Polymeres des Cyanacetons sei, aber ein niedriges Polymeres als die eben erwähnte feste Verbindung.

Cyanaceton selbst (isomer mit Methylisoxazol) konnte es nicht sein, da dieses sich schon bei  $80^\circ$  unter Aufsieden in das feste, nicht destillierbare Polymere umwandelt.

Aus diesem Grunde stellten wir durch Destillation von  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta$ ,  $\gamma$ -dicarbonsäure das Öl vom Sdp.  $103-105^\circ$  bei 20 mm Druck von neuem dar und bestätigten bei dieser Gelegenheit noch einmal alle früher gemachten tatsächlichen Befunde.

<sup>1)</sup> L. Claisen, diese Berichte **25**, 1787 [1892].

<sup>2)</sup> L. Claisen, diese Berichte **42**, 59 [1909].

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Öles in Benzollösung zeigte aber, daß es das doppelte Molekulargewicht, wie es die Formel  $C_4H_5NO$  verlangt, aufweist.

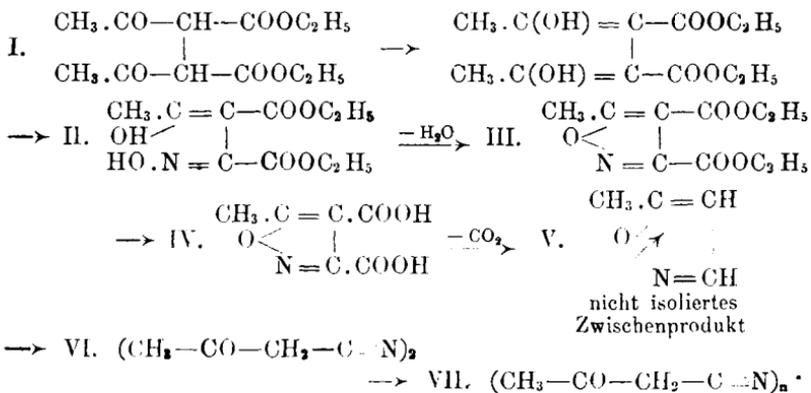
Da nun alle in  $\alpha$ -Stellung substituierten Isoxazole leicht in die isomeren Cyanketone übergehen, kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß in der früher als  $\alpha$ -Methylisoxazol beschriebenen Verbindung nichts anderes als ein verhältnismäßig beständiges dimolekulares Cyan-aceton (VI) vorliegt.

Unsere frühere Annahme, daß die beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure (IV) im Vakuum erhaltene Flüssigkeit vom Sdp.  $103-105^\circ$  bei 20 mm  $\alpha$ -Methylisoxazol (V) sei, trifft also nicht zu. Die Verbindung hat allerdings die der Formel  $C_4H_5NO$  entsprechende prozentische Zusammensetzung wie das  $\alpha$ -Methylisoxazol, aber das doppelte Molekulargewicht. Sie ist durch Aufspaltung des Methylisoxazols und darauf folgende Polymerisierung entstanden und als dimolekulares Cyan-aceton (VI) aufzufassen, das bisher noch nicht bekannt gewesen ist.

Der sicherste Beweis dafür ist eben die Tatsache, daß es beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ohne jegliche äußere Veranlassung allmählich in das höher molekulare, feste Polymere des Cyanacetons übergeht.

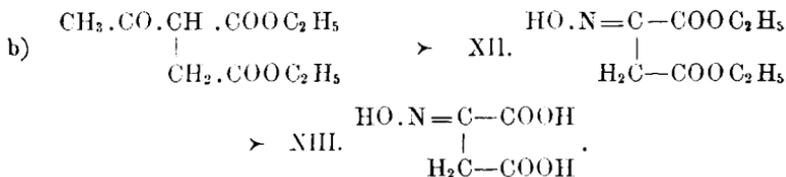
In Ergänzung des früheren Schemas über die Synthese von Isoxazol-Abkömmlingen aus  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester ist also nunmehr die Stufenfolge von Reaktionen dahin zu vervollständigen, daß das  $\alpha$ -Methylisoxazol, welches sicherlich zunächst bei der Abspaltung von Kohlendioxyd aus der  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure gebildet wird, sich umlagert in Cyanaceton, welches in dimolekularer Form überdestilliert.

Die nachfolgenden Formelbilder geben eine vollkommene Übersicht über die Reaktionsstufen vom  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester bis zum Cyanaceton:





Nachfolgendes Schema b) veranschaulicht diese zweite Richtung, welche die Reaktion einschlägt:

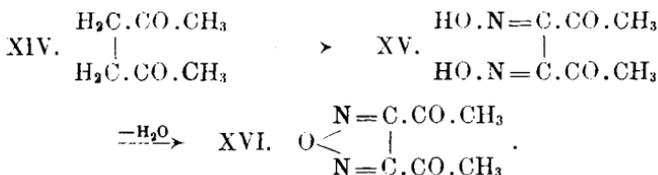


### 3. Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Acetylaceton.

Als weiteres Diketon haben wir das Acetylaceton (XIV) der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen, das ja in seiner Konstitution dem Diacetylbernsteinsäureester insofern nahe steht, als es wie dieser ein  $\gamma$ -Diketon ist.

Die Reaktion verläuft hier nach beiden Richtungen, welche theoretische Erwägungen vorhersehen lassen, gestaltet sich also mannigfaltiger wie beim Diacetylbernsteinsäureester.

Es tritt nämlich einerseits Ersatz von Wasserstoff der beiden Methylengruppen durch Oximidogruppen ein, und das so entstandene Dioxim (Diisonitrosoverbindung) (XV) verwandelt sich sofort unter Abspaltung von Wasser in Diacetyl-furazan (XVI) gemäß dem Schema:

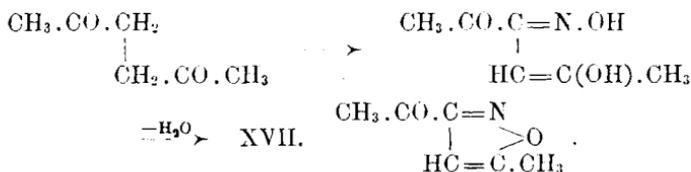


Das Diacetyl-furazan bildet weiße Krystalle, die sich bei 127—129° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Die Keto-Gruppen konnten in ihm durch die üblichen Reagenzien auf Ketone nachgewiesen werden.

So bildet es mit Hydroxylamin ein Dioxim, mit Phenylhydrazin ein Monophenylhydrazon, mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein Mononitrophenylhydrazon.

Die zweite Richtung, nach der sich die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetylaceton vollzieht, ist ganz analog derjenigen, welche bei Diacetylbernsteinsäureester als alleinige Reaktion beobachtet wurde, und welche zu dem entsprechenden Isoxazol-Abkömmling, näm-

lich zum eingangs erwähnten  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -acetylisoaxazol (XVII) führt, entsprechend dem Schema:



Dieses siedet unter 20 mm Druck bei 65–70° und erstarrt bei längerem Stehen im Eisschrank zu farblosen Krystallen, die schon bei Handwärme schmelzen.

Die Ketogruppe, die im Acetylrest der Verbindung enthalten ist, läßt sich auch hier gut mit Phenylhydrazin, sowie mit *p*-Nitrophenylhydrazin nachweisen, indem man mit beiden Reagenzien Monohydrzone erhält.

#### *Experimenteller Teil.*

### 1. Über die Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure auf $\beta$ -Diacetbernsteinsäurediäthyl-ester.

Weitere Untersuchung der früher<sup>1)</sup> als  $\alpha$ -Methylisoxazol bezeichneten Verbindung; Charakteristik derselben als dimolekulares Cyan-aceton,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{N})_2$ .

Der Inhalt des im März 1908 eingefüllten Kügelchens, der ursprünglich ein farbloses, leicht bewegliches Öl vom Sdp. 103–105° bei 20 mm Druck darstellte, war im Dezember 1908 zu einer festen, gelblich-weißen, krystallinischen, strahligen Masse erstarrt.

Beim Öffnen des Kügelchens zeigte sich, daß keinerlei Druck vorhanden war, also gasförmige Zersetzungspunkte nicht vorlagen. Die harte, gelblich-weiße Masse wurde vorsichtig herausgenommen und zeigte alle Eigenschaften, wie sie von dem festen Polymeren des Cyan-acetons,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN})_n$ , angegeben werden<sup>2)</sup>.

Die Verbindung färbt sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen von 230° ab zunächst braun, dann dunkler, bis sie bei ca. 250° vollständig schwarz ist.

Sie ist so gut wie unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Für die Analyse wurde sie durch Waschen mit heißem Benzol gereinigt.

<sup>1)</sup> J. Schmidt und K. Th. Widmann, diese Berichte **41**, 1252 [1908].

<sup>2)</sup> Holtzwardt, Journ. für prakt. Chem. [2] **39**, 239.

0.1210 g Sbst.: 0.2570 g CO<sub>2</sub>, 0.0645 g H<sub>2</sub>O. — 0.1057 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 743 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.  
Gef. » 57.92, » 5.96, » 16.82.

Die Resultate der Analyse lassen keinen Zweifel darüber, daß der Verbindung die empirische Formel C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO zukommt, also die gleiche, wie dem  $\alpha$ -Methylisoxazol, für das wir früher das Öl, aus dem sich die oben geschilderte Substanz gebildet hat, angesprochen haben. Eine Molekulargewichtsbestimmung des hochmolekularen Cyanacetons ist wegen seiner physikalischen Eigenschaften nicht durchführbar.

Es war aus den in der Einleitung angeführten Gründen klar, daß das in Frage kommende Öl kein monomolekulares  $\alpha$ -Methylisoxazol sein kann, aber auch kein monomolekulares Cyanaceton.

Wir haben nach der früher gegebenen Vorschrift 4.5 g  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure in Portionen von je 1.5 g der Destillation im Vakuum unterworfen und dabei genau die Beobachtungen gemacht, wie früher. Es resultierten insgesamt 2 g eines farblosen, eigentümlich riechenden Öles, welches wie früher bei 103—105° unter 20 mm Druck destillierte <sup>1)</sup>.

Eine erneute Analyse stimmt mit den früher angegebenen überein, so daß also aufs neue für das Öl die empirische Formel C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO, wie sie auch das  $\alpha$ -Methylisoxazol verlangt, bewiesen ist.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol läßt keinen Zweifel darüber, daß der Verbindung die Formel (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>2</sub> zukommt.

g Benzol	g Sbst.	d	M
37.29	0.2415	0.22°	150
37.29	0.4326	0.38°	155

(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>2</sub>. Ber. M 166.

Den sonstigen früheren Angaben ist nichts weiter hinzuzufügen, als daß die Verbindung beim Stehen von selbst in das polymere Cyanaceton, wie oben beschrieben ist, übergeht.

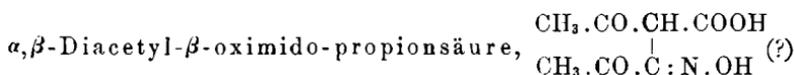
<sup>1)</sup> Zufolge unserer Angabe, daß man die Säure am besten in Portionen von je 1.5 g der Destillation im Vakuum unterwirft, wobei je 0.7 g des Öles resultieren, stellt Claisen (diese Berichte **42**, 63 [1909]) die Behauptung auf, wir hätten überhaupt nur über 0.7 g desselben verfügt. Diese Behauptung ist falsch, wie Hr. Claisen bei genauerer Durchsicht unserer Abhandlung leicht hätte finden können. Denn wir teilen (diese Berichte **41**) auf S. 1260 fünf Analysen der in Frage kommenden Substanz mit, die alleiu 1.0462 g davon erforderten. Also müssen wir doch wohl mehr als 0.7 g in Händen gehabt haben.

Beim Erhitzen scheint sie sich auch zu polymerisieren, doch dürfte dabei außerdem Zersetzung stattfinden, denn man erhält nicht die feste, gelblich-weiße Masse, sondern ein dunkles, dickflüssiges Öl.

In Natronlauge löst sich das Bis-cyanaceton mit gelber Farbe, wahrscheinlich unter Bildung von Cyanacetonnatrium auf.

Das Cyanaceton zeigt also ähnliche Polymerisationserscheinungen, wie sie bei anderen organischen Verbindungen, z. B. Cyansäure, beobachtet worden sind: es geht unter gewissen Bedingungen zunächst in eine flüssige, dimolekulare Form über, die sich dann weiter polymerisiert zu einer festen, höher molekularen Modifikation.

Dieses flüssige Zwischenglied fehlte bisher.



Schon aus den alkoholischen Mutterlaugen, die von der Reinigung des  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäureäthylesters, der nach dem früher beschriebenen Verfahren gewonnen war, herrührten, konnte ein gelbes Öl isoliert werden, das annähernd die Zusammensetzung der in der Überschrift genannten Verbindung aufweist.

Es scheidet sich nämlich aus diesen alkoholischen Mutterlaugen bei mehrtägigem Stehen allmählich ab und ist, wie die Analyse zeigte, verhältnismäßig rein.

0.1500 g Sbst.: 0.2384 g  $\text{CO}_2$ , 0.0683 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3142 g Sbst.: 26.5 ccm N (19°, 754 mm).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_5$ . Ber. C 44.90, H 4.80, N 7.50.

Gef. » 43.40, » 5.09, » 9.78.

Indessen empfiehlt es sich, wenn man die Darstellung dieser Substanz im Auge hat, nicht die früher für die Gewinnung des  $\alpha$ -Methylisoxazoldicarbonsäureesters gegebene Vorschrift einzuhalten, sondern die Salpetersäure bei etwas höherer Temperatur zur Einwirkung zu bringen.

Ein Blick in die nachfolgende Tabelle läßt dies deutlich erkennen.

Nr.	Angewandt		Temperatur	Erhalten	
	Salpetersäure g	$\beta$ -Diacetbernsteinsäureester g		festes Isoxazolderivat	öliges Produkt
1	40	10	10°	3.4	0
2	20	5	15°	2.7	0.5
3	20	5	25°	0	3
4	20	5	20°	0	2
5	40	10	25°	0	5

Man verfährt demnach folgendermaßen:

5 g  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester werden allmählich in 20 ccm rote, rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1.525 eingetragen. Durch Außenkühlung mit fließendem Wasser wird dafür gesorgt, daß die Temperatur hierbei nicht über 25° steigt. Die Erscheinungen sind die gleichen, wie sie früher beschrieben wurden. Der Ester löst sich auf, und die Salpetersäure färbt sich hierbei heller. Nachdem aller Ester eingetragen ist, läßt man unter Kühlung mit fließendem Wasser noch einige Zeit stehen. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit steigt zunächst auf 25° und beginnt dann allmählich zu sinken. Nach etwa 40 Minuten bleibt sie konstant, d. h. es ist die Temperatur des Kühlwassers abzulesen. Man erkennt hieran, daß die Reaktion beendet ist, und gießt nunmehr die Reaktionsflüssigkeit in ca. 80 ccm Wasser. Es scheidet sich sogleich ein Öl aus. Bisweilen kommt es vor, daß es zum geringen Betrage erstarrt.

Das feste Produkt ist dann nichts anderes als der früher beschriebene  $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäureester. Es wird auf Tuch abgesaugt; durch energisches Pressen mit dem Platinspatel sorgt man dafür, daß das Öl möglichst vollständig in das Filtrat übergeht. Die Menge des Isoxazolderivats ist, wenn es überhaupt entsteht, recht gering.

Der wäßrigen Flüssigkeit wird das Öl, gleichgültig, ob es allein oder gemengt mit dem Isoxazolderivat entsteht, welches letzteres in der oben angegebenen Weise vorher zu beseitigen ist, durch Ausäthern entzogen. Die gelbe ätherische Lösung wird von Salpetersäure befreit durch Ausschütteln mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung. Man wiederholt das Ausschütteln öfters mit geringen Mengen der Lösung und unterbricht es, sobald bei erneutem Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung die letztere eine rote Farbe annimmt. Während nämlich zunächst die Salpetersäure auf das Natriumbicarbonat einwirkt, geht schließlich, wenn die erstere entfernt ist, die Diacetylisonitrosopropionsäure mit roter Farbe in die Natriumbicarbonatlösung über.

Nach darauffolgendem Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat wird der Äther bei gelinder Wasserbadtemperatur abgedunstet.

Den hierbei verbleibenden öligen Rückstand befreit man von den letzten Mengen Feuchtigkeit, sowie von Stickoxyden, indem man ihn mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Kali stehen läßt.

So resultiert ein gelbes, scharf riechendes Öl, das auf Lackmuspapier deutlich sauer reagiert. In seiner Zusammensetzung steht es von allen Produkten, die hier in Frage kommen können, am nächsten der Diacetyl-isonitroso-propionsäure. Sie scheint allerdings geringe Mengen einer stickstoffreicheren Verbindung, vielleicht sogar Stickoxyde zu enthalten; wie die Analyse zeigt.

0.3409 g Sbst.: 0.5455 g CO<sub>2</sub>, 0.1561 g H<sub>2</sub>O. — 0.2838 g Sbst.: 23.5 ccm N (21°, 746 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 44.90, H 4.80, N 7.50.  
Gef. » 43.64, » 5.12, » 9.44.

Wir haben versucht, die Substanz durch Vakuumdestillation rein zu erhalten, doch ergaben die zahlreichen, diesbezüglichen Versuche kein befriedigendes Resultat, weil die Substanz selbst bei sehr niedrigem Vakuum Zersetzung erleidet.

So z. B. gestaltet sich die Destillation unter einem Druck von 20 mm folgendermaßen:

Bei 80° tritt Gasentwicklung ein, und es entweichen Stickoxyde. Dann geht zwischen 90° und 120° ein Öl über, aus dem sich beim Stehen Krystalle des  $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta$ ,  $\gamma$ -dicarbonsäureesters abscheiden.

Sie wurden abfiltriert und das Filtrat noch einmal im Vakuum bei 20 mm Druck destilliert.

Die Hauptmenge ging jetzt zwischen 120° und 140°, der Rest bei 140—180° über. Stickoxyde wurden hierbei nicht mehr entwickelt.

Die Fraktion 120—140° ist wohl zur Hauptsache Diacetyl-isonitroso-propionsäure und scheint der Analyse nach etwas reiner zu sein, als das nicht destillierte Präparat.

0.3278 g Subst.: 0.5203 g CO<sub>2</sub>, 0.1521 g H<sub>2</sub>O. — 0.2438 g Subst.: 19.2 ccm N (22°, 750 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 44.90, H 4.80, N 7.50.

Gef. » 43.68, » 5.19, » 8.99.

Die Verbindung ist, wie erwähnt, ziemlich stark sauer und löst sich in Alkalihydroxyden und -carbonaten mit intensiv roter Farbe.

Mit Äther ist sie in jedem Verhältnis mischbar, in Alkohol löst sie sich weniger leicht. Auch in Wasser ist sie etwas löslich; mit Wasserdampf verflüchtigt sie sich leicht.

Die Annahme, daß in der Verbindung Diacetyl-isonitroso-propionsäure von der obigen Formel vorliegt, konnten wir nicht beweisen, sondern wir sprechen sie nur auf Grund der Bildungsweise und Zusammensetzung der Verbindung, sowie der beim Monoacetbernsteinsäureester und Acetylaceton gesammelten Erfahrungen mit Vorbehalt aus.

Es ist noch zu bemerken, daß sich aus der stark salpetersauren Reaktionsflüssigkeit, nach der Isolierung der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Diacetyl- $\beta$ -oximido-propionsäure durch Ausschütteln mit Äther, auch noch Bernstein-säure als Calciumsalz isolieren läßt.

## 2. Über die Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf Monacetbernsteinsäure-diäthylester.

Man läßt 5 g Monacetbernsteinsäureester allmählich in 20 ccm rot-, rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 eintropfen.

Beim jedesmaligen Einfallen des Esters in die Salpetersäure tritt sogleich eine heftige Reaktion ein.

Durch Kühlen mit fließendem Wasser sorgt man dafür, daß die Temperatur zwischen 15° und 20° bleibt, keinesfalls aber 20° überschreitet.

Zur Vollendung der Reaktion wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit fließendem Wasser ca. 24 Stunden sich selbst überlassen.

Alsdann gießt man auf 20 g fein gestoßenes Eis und äthert, nachdem dasselbe geschmolzen ist, die Flüssigkeit aus. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung von Salpeter- und salpetriger Säure befreit. Und zwar wiederholt man das Durchschütteln mit frischer Natriumbicarbonatlösung so lange, bis die Natriumbicarbonatlösung eben eine rote Farbe annimmt.

Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert.

Es hinterbleibt ein gelbes Öl von scharfem, stechenden Geruch, das sich in Wasser etwas löst und mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Es wird der Vakuumdestillation unter einem Druck von 15–20 mm unterworfen.

Zunächst entweichen dabei Stickoxyde, und bei ca. 65° beginnt die Destillation.

Man scheidet zunächst in folgende drei Fraktionen:

I. Fraktion:	destilliert zwischen	65°	und	100°
II. » :	»	»	»	100° und 106°
III. » :	»	»	»	130° und 160°

Aus der Fraktion I scheiden sich bei längerem Stehen weiße Krystalle ab. Sie werden abgesaugt, durch Pressen möglichst vollständig vom anhaftenden Öle befreit und alsdann aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert.

Man erhält so weiße Nadeln, die nichts anderes sind als die früher<sup>1)</sup> beschriebene  $\alpha$ -Methyl-isoxazol- $\beta$ ,  $\gamma$ -dicarbonsäure, denn sie schmelzen bei 183° unter lebhafter Gasentwicklung und zeigen auch alle diejenigen Eigenschaften, welche früher für die genannte Säure angegeben wurden.

Der Generator dieser Säure ist, wie vorstehend schon dargelegt wurde, der Oximido-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester, welcher tatsächlich aus den Destillationsprodukten isoliert werden konnte. Wenn man nämlich die Fraktion II noch einmal der Destillation bei 35 mm Druck unterwirft, so geht bei 100–105° ein fast farbloses Öl über, welches bei der Analyse Zahlen lieferte, die mit großer Wahrscheinlichkeit schließen lassen, daß die eben genannte Verbindung vorliegt.

0.1882 g Sbst.: 0.3180 g CO<sub>2</sub>, 0.1210 g H<sub>2</sub>O. — 0.2202 g Sbst.: 10.4 ccm N (24°, 740 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>. Ber. C 48.90, H 6.12, N 5.71.  
Gef. » 46.08, » 7.21, » 5.40.

<sup>1)</sup> J. Schmidt und K. Th. Widmann, diese Berichte **41**, 1252 [1908].

Filtriert man die Krystalle, die sich — wie oben erwähnt — aus Fraktion I abscheiden, ab und unterwirft das Filtrat einer nochmaligen Destillation im Vakuum, so geht bei einem Druck von 35 mm zwischen 50° und 60° ein farbloses Öl über, das wir als Oximidobernsteinsäure ansprechen.

0.1667 g Sbst.: 0.1931 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O. — 0.1842 g Sbst.: 14.1 cem N (21°, 743 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 32.65, H 3.4, N 9.5.

Gef. » 31.60, » 4.0, » 8.7.

Die Analyse stimmt nicht so scharf, als es wünschenswert wäre.

Wenn man aber berücksichtigt, daß das Produkt durch Destillation aus einem komplizierten Gemisch gewonnen wurde, daß es sich ferner um eine verhältnismäßig leicht zersetzliche Verbindung handelt, und daß keine von allen in Frage kommenden Substanzen außer der Oximidobernsteinsäure einen so niedrigen Kohlenstoffgehalt aufweist, wie den hier gefundenen, so erscheint der Schluß berechtigt, daß es sich tatsächlich um Oximidobernsteinsäure handelt.

Nach wochenlangem Stehen im Vakuumexsiccator schieden sich aus dieser Fraktion einige wenige Kryställchen aus, die bei ca. 123° unter heftiger Zersetzung schmolzen. Sie dürften jene Oximidobernsteinsäure sein, für die Ebert<sup>1)</sup> den Zersetzungspunkt 126° angibt.

Aus der Fraktion III, die also zwischen 140° und 160° überdestillierte, schieden sich bei mehrwöchigem Stehen im Vakuumexsiccator große, farblose Krystalle aus, die bei 95—97° schmolzen.

Sie sind  $\alpha$ -Oximido-propionsäure-äthylester, welcher schon früher von C. Cramer erhalten wurde<sup>2)</sup>.

0.1398 g Sbst.: 0.2293 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O. — 0.1921 g Sbst.: 18.6 cem N (24°, 735 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 45.80, H 6.80, N 10.60.

Gef. » 45.73, » 6.50, » 10.70.

Was die Entstehung dieser Verbindung anbetrifft, so ist sie unter Berücksichtigung der in der oben zitierten Abhandlung enthaltenen Angaben jedenfalls darauf zurückzuführen, daß der Oximidobernsteinsäureester, welcher in Fraktion I als Verunreinigung enthalten ist, beim Destillieren sich zum Teil zersetzt, unter Abspaltung von Kohlenensäure und Übergang in den Oximidopropionsäureester.

<sup>1)</sup> Ebert, Ann. d. Chem. **229**, 76.

<sup>2)</sup> C. Cramer, diese Berichte **24**, 1204 [1891].

### 3. Über die Einwirkungsprodukte von roter, rauchender Salpetersäure auf Acetonylacetone.

Das für die Versuche notwendige Acetonylacetone wurde nach der Vorschrift von L. Knorr<sup>1)</sup> durch Erhitzen von  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester mit Kaliumcarbonatlösung dargestellt.

Es ist ratsam, nur kleine Mengen Acetonylacetone auf einmal zu verarbeiten und folgendermaßen zu verfahren:

5 g Acetonylacetone werden tropfenweise in 20 ccm rote, rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 eingetragen.

Man gibt unter Eiskühlung das Diketon so langsam zu, daß die Temperatur  $+10^{\circ}$  nicht übersteigt.

Wenn das Eintragen beendigt ist, läßt man die Reaktionsflüssigkeit 5 Stunden lang in fein gestoßenem Eis und ebenso lange in fließendem Wasser von Zimmertemperatur stehen.

Es ist notwendig, diese Bedingungen aufs sorgfältigste einzuhalten, da sonst die Reaktion explosionsartig vor sich geht, was den vollständigen Verlust des kostbaren Materials nach sich zieht.

Entweder wird hierbei die gesamte Flüssigkeit aus dem Gefäß geschleudert, oder wenn es gelingt, die stürmisch einsetzende Reaktion noch etwas zu mäßigen, so hat doch bereits eine so durchgreifende Oxydation stattgefunden, daß als einziges Reaktionsprodukt Oxalsäure isoliert werden kann. Diese Gefahren lassen sich aber bei Einhaltung der eben gegebenen Vorschrift vermeiden.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit gießt man die rote Lösung langsam, um Erhitzen zu vermeiden, in 20 ccm Eiswasser. Man sorgt auch hier durch Außenkühlung mit Eis dafür, daß die Temperatur nicht über  $20^{\circ}$  steigt.

Es scheiden sich sogleich zwei Reaktionsprodukte ab, nämlich Krystalle, das Diacetylurazan, außerdem ein gelbes Öl, welches der Hauptsache nach aus dem Isoxazolderivat besteht.

Die Krystalle werden durch Absaugen auf Tuch gesammelt und durch Pressen möglichst vom anhaftenden Öle befreit. Im Filtrat wird das Öl durch Ausschütteln mit Äther gesammelt.

Zur Befreiung der ätherischen Lösung von Salpetersäure schüttelt man sie wiederholt mit kleinen Mengen gesättigter Natriumbicarbonatlösung durch.

Diese Behandlung wird unterbrochen, sobald die von neuem zugesetzte Natriumbicarbonatlösung nicht mehr farblos bleibt, sondern eine dunkelrote Färbung annimmt. Das ist nämlich ein Zeichen dafür, daß alle Salpetersäure entfernt ist und nunmehr dem Äther durch das Natriumbicarbonat das Reaktionsprodukt entzogen wird.

Nach dem Trocknen der Ätherlösung über frisch geglühtem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende gelbe Öl läßt man einige Stunden bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator über Schwefel-

<sup>1)</sup> L. Knorr, diese Berichte **33**, 1219 [1900].

säure stehen. Hierbei scheiden sich noch ganz geringe Mengen von Krystallen aus, die abgesaugt werden; sie bestehen aus Diacetylurazan vom Zersetzungspunkt  $127^{\circ}$  und einer bei ca.  $170^{\circ}$  schmelzenden Verbindung, auf die wir später zu sprechen kommen werden.

Das von Krystallen befreite Öl wird nunmehr der Destillation unterworfen. Die Destillation wird bei einem Druck von 15—20 mm ausgeführt.

Man scheidet in folgende Fraktionen:

I. Fraktion: Geht über bei  $60-70^{\circ}$  und ist eine leicht bewegliche, scharf riechende Flüssigkeit, die unter Eiskühlung nicht erstarrt. Sie ist als Vorlauf zu betrachten und bleibt bei der weiteren Beschreibung unberücksichtigt.

II. Fraktion: Geht über zwischen  $75^{\circ}$  und  $90^{\circ}$ , ist ein leicht bewegliches, farbloses Öl, das den scharfen Geruch von Fraktion I nicht aufweist und die Hauptmenge des  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -acetylisoaxazols enthält.

Die II. Fraktion wird noch einmal im Vakuum unter 20 mm Druck destilliert.

Man erhält zunächst wieder geringe Mengen eines Vorlaufes, der zwischen  $40^{\circ}$  und  $60^{\circ}$  überdestilliert, während die Hauptmenge des Methylacetylisoaxazols bei  $60-70^{\circ}$  folgt. Alscann steigt das Thermometer rasch auf  $160^{\circ}$ , und bei dieser Temperatur geht ein Öl über, das schon im Stiele des Fraktionskolbens zu Krystallen erstarrt, auf die wir später zu sprechen kommen werden.

Alsdaun bemerkt man im Fraktionskölbeln Zersetzungserscheinungen, ein Zeichen, daß die Destillation zu unterbrechen ist.

Die zwischen  $60^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  übergehende Fraktion wird in Eis gestellt, wobei sie fast vollständig erstarrt. Man befreit die Krystalle von geringen Mengen anhaftenden Öles durch Abpressen auf kaltem Ton und erhält so das Methylacetylisoaxazol in ziemlich reinem Zustande.

#### Diacetyl-furazan (Formel XVI, S. 1874).

Die Verbindung wird nach der eben gegebenen Vorschrift in weißen Krystallen erhalten, die nach dem Waschen mit wenig Äther sogleich analysenrein sind und sich bei  $127-129^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen.

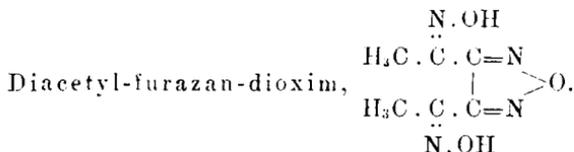
0.1546 g Sbst.: 0.2623 g  $\text{CO}_2$ , 0.0483 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1630 g Sbst.: 26.6 ccm N ( $24^{\circ}$ , 750 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. C 46.75, H 3.89, N 18.19.

Gef. » 46.27, » 3.50, » 18.38.

Die Verbrennung muß sehr vorsichtig durchgeführt werden, da sonst Verpuffung der Substanz eintritt. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmilzt das Diacetylurazan zunächst und verpufft dann ziemlich lebhaft unter Feuererscheinung. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich, in Eisessig und Chloroform weniger; Ligroin und Benzol lösen es nur sehr schwer. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Diacetyl-furazan mit schwach gelber Farbe

auf. Es scheidet sich aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser zunächst ölig wieder ab und erstarrt alsbald krystallinisch. Die beiden Ketogruppen, welche das Diacetyl-furazan enthält, konnten gut mit den üblichen Reagenzien auf Ketone nachgewiesen werden.



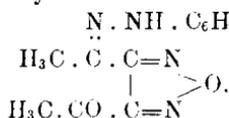
Die alkoholische Lösung von 0.218 g Diacetyl-furazan wird mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 0.15 g Hydroxylaminechlorhydrat (3 Mol.) und 0.2135 g aufgeschlämmtem Bariumcarbonat gemischt und 8 Stunden am Rückflußkühler erhitzt.

Nach dieser Zeit wird von den Bariumverbindungen abfiltriert und das alkoholische Filtrat eingengt. Beim Erkalten krystallisiert das Oxim in schwach gelb gefärbten Krystallen aus. Es wird mit etwas Alkohol, dann mit Wasser (zur Entfernung von Chlorbarium) gewaschen und ist sogleich analysenrein. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zersetzt es sich bei 197° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1400 g Subst.: 38.4 ccm N (20°, 732 mm).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$ . Ber. N 30.43. Gef. N 30.70.

Monophenylhydrazon des Diacetyl-furazans,



Die Lösung von 0.4 g Diacetyl-furazan in 10 ccm Eisessig wurde mit der Lösung von 0.516 g Phenylhydrazin (2 Mol.) in 15 ccm Eisessig versetzt. Nach einigen Minuten fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol unkrystallisiert wurde.

Man erhält so die Verbindung in prächtig gelben Prismen, die bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

0.1200 g Subst.: 24.8 ccm N (24°, 741 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ . Ber. N 22.95. Gef. N 23.14.

*p*-Nitrophenylhydrazon des Diacetyl-furazans.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

Man erhält die Verbindung, wenn man die kalte Lösung von Diacetyl-furazan in Eisessig mit der kalten Lösung des *p*-Nitrophenylhydrazins in Eisessig vermischt.

Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich beim Stehen allmählich das Kondensationsprodukt in Gestalt von braunen säulenförmigen Krystallen aus. Die Verbindung schmilzt bei 145–147° unter Gasentwicklung.

0.1164 g Subst.: 24.2 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{12}H_{11}N_5O_4$ . Ber. N 24.22. Gef. N 23.96.

Monosemicarbazon des Diacetyl-furazans.

$C_6H_6O_2N_2 : N.NH.CO.NH_2$ .

Zu der alkoholischen Lösung des Diacetylfurazans wird die einem Molekül entsprechende Menge Semicarbazidchlorhydrat, gelöst in Wasser, gegeben.

Nach einigen Tagen krystallisieren blättrige, gelbe Krystalle aus, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

0.1080 g Subst.: 31.8 ccm N (22°, 744 mm).

$C_4H_9N_5O_3$ . Ber. N 33.17. Gef. N 33.35.

$\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -acetyl-isoxazol (Formel XVII, S. 1875).

Die Gewinnung der Verbindung aus Acetylaceton durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure ist oben eingehend geschildert worden.

Die Verbindung destilliert unter 20 mm Druck bei 65—70°, ist bei Sommertemperatur flüssig und erstarrt bei längerem Stehen im Eisschranke zu farblosen Krystallen, die bei Handwärme schmelzen.

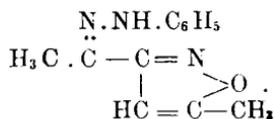
0.2103 g Subst.: 0.4386 g  $CO_2$ , 0.1090 g  $H_2O$ . — 0.1638 g Subst.: 0.3439 g  $CO_2$ , 0.0814 g  $H_2O$ . — 0.1346 g Subst.: 13.2 mm N (23°, 743 mm).

$C_6H_7NO_2$ . Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.

Gef. » 56.88, 57.26, » 5.80, 5.59, » 11.00.

Die Ketogruppe, die im Acetylrest der Verbindung erhalten ist ließ sich gut mit Hilfe von Phenylhydrazin nachweisen.

Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -acetyl-isoxazols,



wird erhalten, wenn man die Lösung der Komponenten in Eisessig zusammen gibt. Nach kurzer Zeit scheidet sich alsdann das Phenylhydrazon in weißen Krystallen aus.

Es schmilzt bei 166—168°.

0.1599 g Subst.: 28.4 ccm N (24°, 737 mm).

$C_{12}H_{13}N_3O$ . Ber. N 19.59. Gef. N 19.79.

*p*-Nitrophenylhydrazon des  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -acetyl-isoxazols,

$C_6H_7ON : N.NH.C_6H_4.NO_2$ .

Die Lösung des  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -acetyl-isoxazols in Essigsäure (1 : 1) wird mit der äquimolekularen Menge *p*-Nitrophenylhydrazin, das ebenfalls in Essigsäure 1 : 1 gelöst ist, versetzt.

Hierbei fällt das Kondensationsprodukt sogleich als gelbbrauner Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade getrocknet wird.

Das so erhaltene *p*-Nitrophenylhydrazon schmilzt nicht scharf, sondern zersetzt sich beim Erhitzen gegen 230°.

0.2070 g Subst.: 39.6 ccm N (20°, 745 mm.).

$C_{12}H_{12}N_4O_3$ . Ber. N 21.54. Gef. N 21.85.

Das Hydrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prächtig eosinroter, in alkoholischer Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

Stuttgart, Laborat. für reine u. pharmazeut. Chemie a. d. Kgl. Techn. Hochschule.

## 280. Julius Schmidt und K. Th. Widmann: Über aliphatische wahre Nitroso-carbonsäureester.

(Eingegangen am 28. April 1909.)

Vor kurzem haben wir den Nitroso-bernsteinsäurediäthylester als ersten Repräsentanten von wahren Nitroso-Abkömmlingen aliphatischer Carbonsäuren beschrieben<sup>1)</sup>, welche die Gruppe :CH.NO enthalten.

Die Entstehung dieser Verbindung bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Monoacetbernsteinsäureester ist recht überraschend, denn schon vor vielen Jahren hat V. Meyer<sup>2)</sup> die Einwirkung salpetriger Säure auf ähnliche Verbindungen wie den Monoacetbernsteinsäureester studiert, allerdings unter anderen Versuchsbedingungen wie wir, ohne daß er Andeutungen von der Entstehung wahrer Nitrosokörper wahrgenommen hätte.

Er erhielt bekanntlich in allen Fällen, wo er die Gruppe CH.NO erwarten konnte, den Komplex C:N.OH, und das führte ihn zu der Annahme, »dass in der Natur überhaupt eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern, welche die Gruppe NO an Kohlenstoff gebunden, enthielten, bestehe«<sup>3)</sup>. Diese Annahme ist unhaltbar geworden, seitdem sowohl J. Schmidt<sup>4)</sup> als auch O. Piloty<sup>5)</sup> Nitrososubstitu-

<sup>1)</sup> J. Schmidt und Widmann, diese Berichte **42**, 497 [1909].

<sup>2)</sup> V. Meyer und Züblin, diese Berichte **11**, 322, 693 [1878]; **15**, 1527, 3072 [1882].

<sup>3)</sup> V. Meyer u. Züblin, diese Berichte **21**, 1293 [1888].

<sup>4)</sup> J. Schmidt und Mitarbeiter, diese Berichte **35**, 2323, 2336, 3727, 3737 [1902]; **36**, 1765, 1768 [1905].

<sup>5)</sup> O. Piloty und Steinbock, diese Berichte **35**, 3101 [1902].