

Produkt war in Alkali unlöslich und färbte auch aus alkoholischer Lösung Beizen nicht. Die nach Zeisel gefundene Methoxylzahl entspricht 4 Methylen, welche in die Anhydrocarminsäure eingetreten sind.

0.1618 g Sbst.: 0.3751 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1353 g Sbst.: 0.2500 g AgJ (Methoxylbestimmung).

C₂₂H₁₂(CH₃)₄O₁₀. Ber. C 62.90, H 4.84, CH₃ 12.2.
Gef. » 63.23, » 5.01, » 11.8.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

284. Wilhelm Wislicenus und Rudolf Grützner: Über die Kondensation von Alkylnitrat und Alkylnitriten mit Phenyl-essigester.

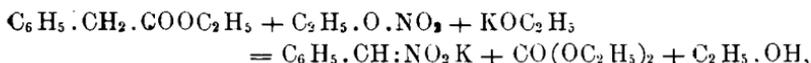
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1909.)

Vor längerer Zeit ist berichtet worden¹⁾, daß sich Phenyl-essigester und Äthylnitrat durch Natrium kondensieren lassen. Es ist aber nicht möglich gewesen, den Phenyl-nitroessigester in reinem Zustand zu erhalten. Vielmehr konnte der Eintritt der Kondensation nur daran erkannt werden, daß nach dem Kochen mit Natronlauge Phenyl-nitromethan nachzuweisen war. Nachdem im Kaliumäthylat ein gerade für die Synthesen mit Äthylnitrat geeigneteres Kondensationsmittel gefunden worden war²⁾, ist die Darstellung des Phenyl-nitroessigesters noch einmal versucht worden. Es hat sich dabei aber Folgendes ergeben: Läßt man Äthylnitrat und Phenylessigester in der früher benutzten alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung auf einander einwirken, so entsteht fast ausschließlich die Kaliumverbindung des Phenyl-nitromethans. Es muß sich also die Carboxylgruppe bei der Synthese abgespalten haben. In der Tat konnten reichliche Mengen Kohlensäureester gefunden werden. Er verrät sich in den Nebenprodukten der Reaktion durch seinen charakteristischen Geruch. Da es aber schwierig war, ihn von dem unveränderten Phenylessigester und Äthylnitrat durch Fraktionieren vollständig zu trennen, so wurden die Versuche mit dem höher siedenden *p*-Bromphenyl-essigester wiederholt. Hierbei konnte der Kohlensäureester in analysenreinem Zustand isoliert werden. Der ganze Vorgang ist also durch die Reaktionsgleichung:

¹⁾ W. Wislicenus, A. Endres, diese Berichte **35**, 1755 [1902].

²⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 3334, 4123 [1908].



darstellbar. Den Verlauf wird man sich aber so zu denken haben, daß erst die erwartete Kondensation eintritt, und daß dann die entstandene Kaliumverbindung des Phenyl-nitroessigesters durch Alkohol zum größten Teil gespalten wird. Um die Menge und damit die spaltende Wirkung des Alkohols zu verringern, wurde Äthylnitrat mit Phenyl-essigester und mit *p*-Bromphenyl-essigester im indifferenten Lösungsmittel mit metallischem Kalium behandelt. Auch hier wurde etwas Kohlensäureester, aber weniger als im ersten Fall gefunden. Die Reaktionsprodukte stellen sich als Gemenge von Phenyl-nitromethan und Phenyl-nitroessigester dar. Es ist aber nicht gelungen, den letzteren rein zu erhalten. Seine Anwesenheit konnte nur indirekt dadurch nachgewiesen werden, daß beim Kochen mit Barytwasser neben Phenylnitromethanbarium etwas Bariumcarbonat (durch Abspaltung und Verseifung der Carbäthoxylgruppe) entstanden war.

Auch Essigester und einige andere Ester wurden mit Äthylnitrat zu kondensieren versucht; meist war aber keine Reaktion zu erzielen. Die Aussicht, nach dieser Methode α -Nitro-carbonsäureester darzustellen, ist danach gering, wie das auch die Erfahrungen anderer Forscher zeigen¹⁾.

Besser und fast ohne Abspaltung der Carbäthoxylgruppe verlaufen die analogen Synthesen mit Äthyl- bzw. Amylnitrit. Aber auch hier ist die Zahl der leicht reagierenden Ester gering. So sind uns die Versuche mit Essigester nicht gelungen, Lävulinsäureester oder Bernsteinsäureester gaben zersetzliche Öle als Reaktionsprodukt. Recht gut waren dagegen die Ergebnisse beim Phenyl-essigester und seinem *p*-Bromderivat. So konnte der schon von Gabriel²⁾ auf anderem Wege bereitete Phenyl-oximido-essigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, bzw. das *p*-Bromderivat desselben bequem erhalten werden³⁾. Auch aus Äthylencyanid entstand ein Kondensationsprodukt — das bisher unbekanntes Dioximido-äthylencyanid, $\text{CN} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CN}$. Es scheint also, als ob die Reaktion von Alkylnitriten mit Methengruppen durch die Nachbarschaft des Phenyl- und des Cyanrestes besonders erleichtert würde. Dementsprechend eignet sich offenbar das Ben-

¹⁾ Vergl. Steinkopf, Benedek, diese Berichte **41**, 3596 [1908].

²⁾ Diese Berichte **16**, 519 [1883].

³⁾ Auch die von Claisen und Manasse (diese Berichte **20**, 656, 2194 [1887]; **22**, 526 [1889]) studierte Kondensation von Amylnitrit mit Ketonen durch Natriumäthylat tritt nicht in allen Fällen ein.

zylcyanid¹⁾, das beide Vorzüge in sich vereint, besonders gut für diese Synthese. Dagegen gibt der Cyan-essigester keine gute Ausbeute an Oximidderivat²⁾.

Phenyl-essigester und Äthylnitrat.

Wenn man ein Gemisch gleichmolekularer Mengen von Phenyl-essigester und Äthylnitrat in die gekühlte alkoholisch-ätherische Lösung von Kaliumäthylat (1 Mol.), deren Bereitung früher (a. a. O.) beschrieben worden ist, portionenweise einträgt, so scheidet sich sehr rasch ein feinkörniger, gelblichweißer Niederschlag aus. Fortgesetzte Kühlung ist dabei notwendig, da die beträchtliche Wärmeentwicklung sonst den Äther zum Sieden bringt. Nach etwa 12-stündigem Stehen wird abfiltriert.

Bei mehreren Versuchen wurden der Niederschlag wie auch das Filtrat vollkommen aufgearbeitet. Der erstere erwies sich als die Kaliumverbindung des Phenyl-nitromethans in einer Ausbeute von der Hälfte der berechneten Menge. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther wurde sie als farbloser, flockiger Niederschlag erhalten.

0.2233 g Sbst.: 0.1101 g K_2SO_4 . — 0.4447 g Sbst.: 0.2212 g K_2SO_4 . — 0.2061 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 742 mm).

$C_7H_6O_2NK$. Ber. K 22.3, N 8.0.
Gef. » 22.2, 22.3, » 7.6.

Wäre diese Substanz die Kaliumverbindung des Phenylnitroessigesters gewesen, so hätten 15.8% Kalium und 5.7% Stickstoff gefunden werden müssen.

Durch Ansäuern der eiskalten wäßrigen Lösung mit einem Mineralsäure-Überschuß wurde das Phenyl-isonitromethan von Hantzsch und Schultze³⁾ in festem Zustand mit allen charakteristischen Eigenschaften gewonnen.

0.2590 g Sbst.: 22.2 ccm N (18°, 743 mm).

$C_7H_7O_2N$. Ber. N 10.2. Gef. N 9.8.

Aus dem Filtrat der Kaliumverbindung wurde durch Ausschütteln mit Wasser und Ansäuern der wäßrigen Lösung noch eine weitere Menge des Phenyl-nitromethans gewonnen, dessen Gesamtmenge ungefähr 80% der Theorie betrug. Die ätherische Schicht enthielt dann ein stark riechendes Öl, das aus Äthylnitrat, Kohlensäureester (Fraktion vom Sdp. 122—126°, etwa 35—40% der theoretischen Menge) und unverändertem Phenylessigester (Fraktion vom Sdp.

¹⁾ V. Meyer, Frost, Ann. d. Chem. **250**, 162 [1888].

²⁾ P. Th. Muller, Ann. chim. phys. [7] **1**, 507 [1894].

³⁾ Diese Berichte **29**, 699, 2251 [1896].

220—230°, etwa 15—20% der angewendeten Menge) bestand. Der Kohlensäureester war trotz oft wiederholter Fraktionierung nicht ganz rein zu erhalten, doch weichen die gefundenen Analysenzahlen nicht weit von den berechneten ab.

p-Bromphenyl-essigester und Äthylnitrat.

Der bisher noch nicht beschriebene *p*-Bromphenylessigester ist von E. Wohnlich²⁾ aus dem *p*-Brom-benzylcyanid nach dem für die Darstellung von Phenylessigester früher angegebenen Verfahren³⁾ erhalten worden. Aus 57 g *p*-Brombenzylcyanid, 5.4 g Wasser und 150 g absolutem Alkohol konnten 57 g Ester, das sind über 80% der theoretischen Ausbeute, gewonnen werden.

Als Nebenprodukt entsteht leicht etwas *p*-Bromphenyl-acetamid⁴⁾ (Schmp. 192—193°). Dasselbe ist in Äther und namentlich in Petroläther viel schwerer löslich als der Ester und kann so von diesem getrennt werden. Eine kleine Menge findet sich auch noch in dem Destillationsrückstand bei der Reinigung des Esters.

p-Bromphenyl-essigester siedet unter 12—14 mm Druck bei 142—144° und bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, die in der Kälte, namentlich beim Einimpfen eines Krystallfragments, zu großen Krystallen (Schmp. 30°) erstarrt.

Analyse von E. Wohnlich⁵⁾:

0.1605 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1701 g Sbst.: 0.1329 g AgBr.

C₁₀H₁₁O₂Br. Ber. C 49.4, H 4.5, Br 32.9.

Gef. » 49.1, » 4.6, » 33.2.

Wenn man in eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung in der beschriebenen Weise Äthylnitrat und *p*-Bromphenylessigester bei Gegenwart von viel Äther hinzugibt, so bildet sich ein weißer Niederschlag, während die Flüssigkeit sich etwas gelb färbt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol kann das entstandene Kaliumsalz des *p*-Bromphenyl-nitromethans gereinigt werden.

0.1268 g Sbst.: 6.4 ccm N (16°, 739 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.0573 g K₂SO₄.

C₇H₅O₂NBrK. Ber. N 5.5, K 15.3.

Gef. » 5.8, » 14.8.

¹⁾ Dissertation, Tübingen 1905. ²⁾ Ann. d. Chem. **296**, 361 [1897].

³⁾ Vergl. Pschorr, Schütz, diese Berichte **39**, 3117 [1906].

⁵⁾ Hr. Wohnlich hat den *p*-Bromphenyl-essigester mit Ameisensäureester kondensiert und den Formyl-*p*-bromphenyl-essigester untersucht
W. Wislicenus.

Durch Ansäuern wurde das von Hantzsch und Schultze¹⁾ beschriebene *p*-Bromphenyl-nitro-methan erhalten, dessen Schmelzpunkt wir, wie früher W. Wislicenus und Elvert²⁾ zu 56—57° fanden.

0.1150 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 732 mm). — 0.1140 g Sbst.: 0.0992 g Ag Br.

$C_7H_6O_2NBr$. Ber. N 6.5, Br 37.0.
Gef. » 6.3, » 37.0.

In der ätherisch-alkoholischen Lösung, aus der die Kaliumverbindung ausgefallen war, fand sich etwa $\frac{1}{6}$ des angewendeten *p*-Bromphenylessigesters, der durch fraktionierte Destillation von beträchtlichen Mengen (etwa $\frac{1}{3}$ der berechneten Ausbeute) Kohlensäureester getrennt werden konnte. Der letztere zeigte schließlich den Sdp. 124—125°.

0.1508 g Sbst.: 0.2823 g CO₂, 0.1191 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 0.1942 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

$C_5H_{10}O_3$. Ber. C 50.8, H 8.5.
Gef. » 51.0, 50.7, » 8.8, 9.0.

Als dieselbe Kondensation mit Kaliummetall unter Äther ausgeführt wurde, hatte sich etwas weniger Kohlensäureester (etwa $\frac{1}{3}$ der möglichen Menge konnte isoliert werden) gebildet. Dafür war das *p*-Bromphenyl-nitromethan durch eine ölige Beimengung verunreinigt. Diese wird wohl *p*-Bromphenyl-nitroessigester enthalten haben; wir fanden aber kein Verfahren, ihn rein darzustellen.

Phenyl-essigester und Äthylnitrit.

Ein gekühltes Gemisch molekularer Mengen von Äthylnitrit und Phenylessigester wurde etwa in der fünffachen Menge Äther gelöst und zu der beschriebenen kalten Lösung von Kaliumäthylat in reichlich Äther zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich hellgelbrot und scheidet in einigen Stunden eine gelbe Kaliumverbindung aus, die oft in schönen, kugeligen Krystallaggregaten die Gefäßwände überzieht. Bei Anwendung von Amylnitrit ist die Verbindung weniger rein und bleibt meistens in Lösung. Durch trocknes Natriumäthylat gelingt die Kondensation fast ebenso gut, ist jedoch weniger bequem.

Die Kaliumverbindung des Phenyl-oximido-essigesters, $C_6H_5.C(:N.OK).COO C_2H_5$, ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, kann jedoch wegen ihrer Veränderlichkeit nicht daraus umkrystallisiert werden. Es wurde deshalb ein lediglich durch Waschen mit absolutem Äther gereinigtes Präparat analysiert.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 2532 [1896]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 4129 [1908].

0.1475 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 745 mm). — 0.2076 g Sbst.: 0.0792 g K_2SO_4 .

$C_{10}H_{10}O_3NK$. Ber. N 6.1, K 16.9.
Gef. » 5.9, » 17.1.

In Wasser löst sich die Kaliumverbindung mit alkalischer Reaktion. Jedoch bleibt eine starke Trübung zurück, die aus dem durch Hydrolyse teilweise in Freiheit gesetzten Phenyl-oximido-essigester, $C_6H_5.C(:N.OH).COOC_2H_5$, besteht. Diesen gewinnt man in einer Ausbeute von über 70 % der Theorie, wenn man die Kaliumverbindung und ihre aus dem ätherischen Filtrat durch Ausschütteln mit Wasser gewonnene Lösung ansäuert, wozu schon Kohlensäure genügt. Es ist gut, hierbei zu kühlen, da der Ester sich leicht verseift. Bei vorsichtigem Verfahren fällt er in feinen, farblosen Nadelchen nieder.

Anderefalls wird er nach dem Ausäthern als halbsteife Masse erhalten. In der Regel ist er durch freie Phenyl-oximido-essigsäure verunreinigt, die durch teilweise Verseifung entstanden ist. Man erkennt die Anwesenheit derselben durch die Eisenchlorid-Reaktion. Es ist unseres Wissens bisher nicht festgestellt worden, daß die freie Phenyl-oximidoessigsäure eine starke, rote Eisenchlorid-Reaktion in alkoholischer Lösung zeigt, die beim Ester nicht zu beobachten ist. Die von Hantzsch¹⁾ beschriebenen beiden Isomeren unterscheiden sich bezüglich der Eisenchlorid-Reaktion, soweit unsere gelegentlich angestellten Beobachtungen ergaben, nicht von einander.

Der Phenyl-oximido-essigester kann von der beigemengten Säure befreit und gereinigt werden durch Umkrystallisieren aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch oder durch Vakuumdestillation. Auch durch Ausschütteln mit Kupferacetatlösung kann die Säure als Kupfersalz entfernt werden, da der Ester nicht mit Kupferlösungen reagiert. Nach dem Schmp. 112° ist er identisch mit dem von Gabriel²⁾ aus Phenylglyoxylsäureester und Hydroxylamin gewonnenen Produkt.

0.1205 g Sbst.: 0.2755 g CO_2 , 0.0651 g H_2O . — 0.1099 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. C 62.2, H 5.7, N 7.2.
Gef. » 62.4, » 6.0, » 7.4.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich der Ester allmählich.

Nitrobenzoate des Phenyl-oximido-essigesters. Durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf die in Äther suspendierte Kalium- oder Natriumverbindung des Phenyl-oximidoessigesters

¹⁾ Diese Berichte **24**, 42 [1891].

²⁾ Diese Berichte **16**, 519 [1883].

in der Wärme erhält man eine krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei $104-110^{\circ}$ liegt. Durch oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol konnten hieraus zwei isomere *p*-Nitrobenzoate des Phenyl-oximido-essigesters, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, dargestellt werden. Sie sind sich ziemlich ähnlich, bilden glänzende, farblose, kleine Prismen, die in Äther, Alkohol und Benzol in der Wärme leicht bis ziemlich leicht, in Petroläther fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt des einen Isomeren liegt bei $112-113^{\circ}$, der des anderen bei $137-138^{\circ}$. Die Verschiedenheit der beiden Substanzen ergibt sich u. a. aus der Tatsache, daß ein inniges Gemisch etwa gleicher Teile einen niedrigeren Schmelzpunkt ($104-106^{\circ}$) zeigt.

I. Substanz vom Schmp. $112-113^{\circ}$.

0.1126 g Subst.: 0.2474 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1159 g Subst.: 8.3 ccm N (20° , 732 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 59.6, H 4.1, N 8.2.
Gef. » 59.9, » 4.1, » 8.0.

II. Substanz vom Schmp. $137-138^{\circ}$.

0.2608 g Subst.: 0.4418 g CO_2 , 0.0759 g H_2O . — 0.1651 g Subst.: 0.3636 g CO_2 , 0.0651 g H_2O . — 0.1339 g Subst.: 9.7 ccm N (17° , 729 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 59.6, H 4.1, N 8.2.
Gef. » 60.0, 60.0, » 4.2, 4.4, » 8.2.

Die vorliegende Isomerie schließt sich an die der Acetylderivate der freien Phenylloximidoessigsäure an, die von Hantzsch (a. a. O.) aufgefunden und als geometrische Isomerie erkannt worden ist.

Die Kupfersalze der Phenyl-oximido-essigsäure. Hantzsch erwähnt ein dunkelgrünes Kupfersalz der stärker sauren labilen α -Phenylloximidoessigsäure und ein hellgrünes Salz der schwächer sauren stabilen β -Säure, die man beide als voluminöse Niederschläge erhält, wenn man Kupferacetat zu den Lösungen der Säuren hinzufügt. Diese grünen Kupfersalze sind nach unseren Beobachtungen basische Salze, die eigentlichen neutralen Salze erhält man durch direkten Umsatz der Phenylloximidoessigsäure mit Kupfersulfatlösung. Sie sind in krystallwasserhaltigem Zustand blau, wasserfrei violett gefärbt. Die Ausfällung ist fast vollständig, so daß sich auf diesem Wege eine glatte Trennung der Säure von ihrem Ester erzielen läßt, indem man die ätherische Lösung des Gemenges mit Kupferacetat- oder -sulfatlösung schüttelt. Die Versuche mit der stabilen β -Säure sind genauer durchgeführt worden.

Das grüne basische Kupfersalz, durch Kupferacetat gefällt, löst sich in Alkohol und Essigester, krystallisiert aber nicht aus diesen Lösungen. Es kann dagegen durch Äther gefällt werden. Es erweist

sich als basisches Salz, $C_6H_5.C(:N.OH).COO.Cu.OH$, da es mit freier Phenyloximidoessigsäure das unten beschriebene neutrale blaue Salz liefert. Auch beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure geht es zuerst in blaues Salz über, ehe es zersetzt wird.

0.1645 g Sbst.: 7.9 ccm N (16°, 734 mm). — 0.3410 g Sbst.: 0.1091 g CuO.
 $C_8H_7O_4NCu$. Ber. N 5.7, Cu 26.0.
 Gef. » 5.5, » 25.8.

Das blaue neutrale Kupfersalz, $[C_6H_5.C(:N.OH).CO_2]_2Cu + 2H_2O$, wird aus verdünnten wäßrigen Lösungen mit Kupfersulfat in etwa 80% der theoretischen Menge gefällt. Es geht sofort in grünes Salz über, wenn man die freie Schwefelsäure mit Sodalösung abstumpft. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in hellblauen feinen Nadelchen. Von einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure wird es nur langsam zersetzt. Analyse der lufttrocknen Substanz:

0.1501 g Sbst.: 0.2481 g CO_2 , 0.0443 g H_2O . — 0.1327 g Sbst.: 7.4 ccm N (15°, 739 mm). — 0.2410 g Sbst.: 0.0442 g CuO. — 0.2410 g Sbst.: 0.0207 g Gewichtsverlust (Exsiccator). — 0.2245 g Sbst.: 0.0186 g Gewichtsverlust (80°).
 $(C_8H_6O_3N)_2Cu + 2H_2O$. Ber. C 44.9, H 3.8, N 6.6, Cu 14.9, aq 8.4.
 Gef. » 45.1, » 3.3, » 6.4, » 14.7, » 8.6, 8.3.

Das Salz wird im Exsiccator oder beim Erwärmen violett unter Abgabe des Krystallwassers. In gewöhnlichem Alkohol löst es sich und krystallisiert als blaues krystallwasserhaltiges Salz wieder aus. Sonst ist es unlöslich.

0.1097 g Sbst.: 0.1968 g CO_2 , 0.0272 g H_2O . — 0.1774 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 725 mm). — 0.2203 g Sbst.: 0.0442 g CuO.
 $C_{16}H_{12}O_6N_2Cu$. Ber. C 49.0, H 3.1, N 7.2, Cu 16.3.
 Gef. » 48.9, » 2.8, » 7.0, » 16.0.

p-Bromphenyl-essigester und Äthylnitrit.

Die Kondensation wurde mit Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung ausgeführt. Nur bei Anwesenheit von sehr viel Äther fällt die Kaliumverbindung teilweise aus. Die ganze Masse wurde deshalb mit Wasser geschüttelt und die wäßrige Schicht angesäuert. Dabei scheidet sich der *p*-Bromphenyl-oximido-essigester krystallinisch in guter Ausbeute ab. Aus einem Gemisch aus 2 Teilen Benzol und 1 Teil Petroläther krystallisiert er in farblosen, glänzenden dünnen Nadelchen, die in trockenem Zustande eine voluminöse Masse bilden. In Alkohol, Äther, Benzol ist er leicht, in Wasser mäßig, in Petroläther fast nicht löslich. Schmp. 159°.

0.1761 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 , 0.0584 g H_2O . — 0.1238 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 731 mm). — 0.1565 g Sbst.: 0.1088 g AgBr.
 $C_{10}H_{10}O_3NBr$. Ber. C 44.1, H 3.7, N 5.1, Br 29.4.
 Gef. » 44.1, » 3.7, » 5.1, » 29.6.

Der ungereinigte Ester ist auch hier wieder von freier *p*-Bromphenyl-oximido-essigsäure¹⁾ (Schmp. 162—163°) begleitet, die in alkoholischer Lösung eine dunkelrote Eisenchlorid-Reaktion zeigt, in wäßriger Lösung mit Kupfersulfat einen graugrünen Niederschlag gibt, der beim Trocknen bläulich, mit wenig Sodalösung mehr grün wird.

Benzoat des *p*-Bromphenyl-oximido-essigesters,
 $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Der *p*-Bromphenyl-oximido-essigester wurde in ätherischer Lösung mit trockenem Kaliumcarbonat und Benzoylchlorid in molekularen Mengen versetzt und das Gemenge einige Stunden zum Sieden erhitzt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Einengen farblose, gut ausgebildete Krystalle von rhombischen Umriß aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 90—91°. Ausbeute etwa 80% der theoretischen Menge.

0.1663 g Sbst.: 0.3306 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 6.0 cem N (20°, 736 mm). — 0.2147 g Sbst.: 0.1086 g AgBr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NBr}$. Ber. C 54.3, H 3.7, N 3.7, Br 21.3.
 Gef. » 54.3, » 3.7, » 3.6, » 21.5.

Eine zweite isomere Form ist hier nicht aufgefunden worden, vielleicht aus dem Grunde, weil nur wenig Material vorlag.

Äthylencyanid und Amylnitrit.

Um die Kondensationsfähigkeit des Äthylencyanids zu untersuchen, haben wir eine gekühlte Lösung von Kalium in der dreifachen Menge Alkohol und der zehnfachen Menge Äther mit einer Benzollösung von Äthylencyanid und Amylnitrit versetzt. Da immer beide Methengruppen des ersteren reagieren, so wendet man die doppelmolekulare Menge von Amylnitrit an. Es fällt eine reichliche Menge eines flockigen hellbraunen Kaliumsalzes aus, das hygroskopisch ist und sich mit alkalischer Reaktion in Wasser löst. Beim Stehen an feuchter Luft entwickelt die Substanz etwas Ammoniak. Durch Neutralisieren der wäßrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern erhält man — freilich in verhältnismäßig geringer Ausbeute — freies

Dioximido-äthylencyanid, $\text{CN} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CN}$.

Aus Wasser krystallisiert die Substanz in farblosen Blättchen, die bei etwa 86° vorübergehend zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen. Bei weiterem Erhitzen verschwindet die Färbung der Schmelze unter Gasentwicklung. Die Krystalle enthalten 3 Mol. Wasser.

¹⁾ W. Wislicenus, Elvert, diese Berichte **41**, 4128 [1908].

Derselbe Ester wurde auch nach einem von Bouveault und Locquin angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Nitrosyl-schwefelsäure auf eine eiskalte Lösung von α -Aceto-glutarsäureester in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Durch Aufgießen des Reaktionsgemisches auf Eis und Ausäthern wurde der α -Oximido-glutarsäureester in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie erhalten.

Läßt man den Ester mit Sodalösung zusammen stehen, so geht er allmählich in Lösung. Durch Ansäuern und oftmaliges Ausäthern kann man die bereits von Wolff¹⁾ dargestellte α -Oximido-glutarsäure (Schmp. 152° unter Gasentwicklung) gewinnen. Ihre wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote, nach einiger Zeit dunkler werdende Farbreaktion.

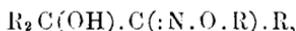
285. Otto Diels und Fritz ter Meer: Beitrag zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Mai 1909.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Plaut²⁾ und M. Stern³⁾ gezeigt, daß sich zwar die freien Isonitrosoketone, $R.CO.C(:N.OH).R$, mit Aldehyden und Ketonen nicht kondensieren lassen, daß aber die Äther dieser Verbindungen mit den genannten Reagenzien glatt reagieren.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über das Verhalten der Isonitrosoketone bei der Grignardschen Reaktion. Entsprechend den früheren Beobachtungen zeigt sich, daß hierbei die freien Oximidokörper nicht verändert werden, während ihre Äther in normaler Reaktion die entsprechenden Carbinole.



bilden.

Es schien uns von besonderem Interesse, die Verseifung dieser Substanzen zu den entsprechenden Ketolen durchzuführen, allein bereits V. Meyer und M. Dittrich⁴⁾ haben auf die außerordentliche Stabilität der Oximäther hingewiesen, und es ist auch uns nicht ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. **260**, 112 [1890].

²⁾ O. Diels und G. Plaut, diese Berichte **38**, 1917 [1905].

³⁾ O. Diels und M. Stern, diese Berichte **40**, 1622 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **16**, 168 [1883]; **23**, 3595 [1890].