

382. Otto Diels und Justus Petersen: Über [Äthoxy-methylen]-diacetyl und ε -Äthoxy- β,γ -pentandion.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1922.)

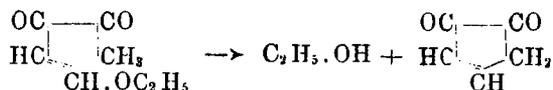
Der einzige bisher bekannte Vertreter eines einfachen α,β -ungesättigten 1,2-Diketons ist das von O. Diels und E. Anderson¹⁾ dargestellte Benzal-diacetyl, $C_6H_5.CH:CH.CO.CO.CH_3$. Die Schwierigkeit seiner Gewinnung und die Erwartung, die große Reaktionsfähigkeit derartiger Verbindungen für Synthesen verwerten zu können, ließ den Wunsch zur Darstellung anderer, leichter zugänglicher Vertreter aus dieser Körperklasse begrifflich erscheinen.

Von diesem Gesichtspunkt aus wurde die Herstellung von Oxymethylenverbindungen des Diacetyls in Erwägung gezogen. Von den beiden von L. Claisen²⁾ empfohlenen Verfahren zur Darstellung von Oxymethylenderivaten konnte für Diacetyl nur die auf der Einwirkung von Orthoameisensäure-ester und Essigsäure-anhydrid auf Ketone beruhende Methode in Betracht kommen, da bei der bekannten übergroßen Empfindlichkeit der α -Diketone gegen alkalische Agenzien die Anwendung von Natriumäthylat ausgeschlossen ist.

So gelingt es tatsächlich — wenn auch in schlechter Ausbeute — [Äthoxy-methylen]-diacetyl, $C_2H_5O.CH:CH.CO.CO.CH_3$, zu gewinnen. Auffallend ist es dabei, daß nur eine Oxymethylengruppe in das Molekül des Diacetyls eintritt, denn dieses Diketon ist, wie sich z. B. bei der Halogenierung zeigt, fast stets zur Bildung symmetrisch disubstituierter Derivate geneigt.

Die Verseifung des [Äthoxy-methylen]-diacetyls zur freien Oxymethylenverbindung, $HO.HC:CH.CO.CO.CH_3$, — einer ungesättigten »Diketose« — ist nicht gelungen. Man wird diesen Mißerfolg bei der zu erwartenden großen Zersetzlichkeit einer solchen Verbindung begrifflich finden.

Auch der unter den verschiedensten Bedingungen versuchte Ringschluß zum Cyclopentendion:

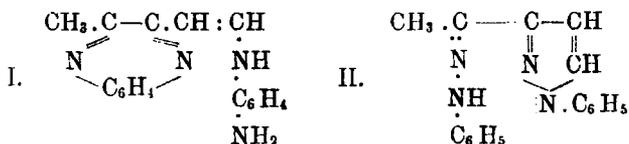


hat sich vorläufig nicht realisieren lassen. Als unter den zum

¹⁾ B. 44, 883 [1911]; 46, 1869 [1913].

²⁾ B. 20, 2191 [1887]; 22, 533 [1889]; 26, 2720 [1893].

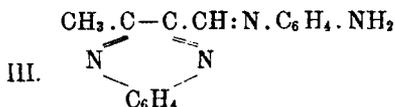
Zwecke dieser Umwandlung angestellten Versuchen die Einwirkung von Piperidin auf den Oxymethylenkörper studiert wurde, ließ sich lediglich ein Piperidid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_{10}$, fassen. Mit *o*-Phenylendiamin geht die Oxymethylenverbindung nicht bloß normale Chinoxalin-Bildung ein, sondern es wird auch noch die Oxäthylgruppe durch den Rest des Phenylendiamins ersetzt unter Bildung der Verbindung I:



Die Umsetzung mit Anilin führt zu einem Anil-anilid. Dabei wird man — wenn auch bei α, β -ungesättigten 1,2-Diketonen hierüber noch keine Erfahrungen vorliegen — annehmen müssen, daß sich die Anil-Bildung an der von der Doppelbindung entfernter gelegenen CO-Gruppe abspielt. Man wird daher das Anil-anilid durch die Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ auszudrücken haben.

Aus denselben Erwägungen heraus wird das bei vorsichtiger Behandlung des [Äthoxy-methylen]-diacetyls mit Phenyl-hydrazin entstehende Monophenyl-hydrazon durch die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ wiederzugeben sein. Mit dieser steht im Einklang, daß unter energischen Bedingungen noch ein zweites Molekül Phenyl-hydrazin unter Pyrazol-Bildung in Aktion tritt. Das Endprodukt der Reaktion mit Phenyl-hydrazin entspricht daher der Strukturformel II.

Zu einem interessanten Ergebnis konnte möglicherweise die Ozonisierung des [Äthoxy-methylen]-diacetyls führen. Man durfte erwarten, daß hierbei das Molekül an der Stelle der Doppelbindung gespalten wird und daß als ein Spaltstück der Aldehyd der α, β -Dioxo-buttersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$, auftritt. Im freien Zustande ist seine Isolierung bis jetzt freilich nicht geglückt, doch ist seine Entstehung bei der Ozonisierung durch die Darstellung eines charakteristischen Derivates (III.) mit *o*-Phenylendiamin außer Frage gestellt.

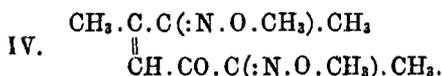


Die Hydrierung des [Äthoxy-methylen]-diacetyls — mit katalytisch übertragenem Wasserstoff — bietet keine Schwierig-

keit und führt zum ϵ -Äthoxy- β, γ -pentandion, $C_2H_5O.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_3$, das sich vor der nicht hydrierten Verbindung durch größere Beständigkeit auszeichnet.

Schließlich wurde noch der Versuch gemacht, statt des kostbaren Diacetyls den viel leichter zugänglichen Methyläther seines Monoxims, $CH_3.CO.C(:N.O.CH_3).CH_3$, — der sich bei früheren Untersuchungen¹⁾ für Kondensationen mit Estern, Aldehyden u. dgl. ausgezeichnet bewährt hatte — zur Herstellung von Oxymethylenverbindungen zu verwenden. Es zeigte sich indessen, daß der beim Diacetyl gangbare Weg — Verwendung von Orthoameisensäure-ester und Essigsäure-anhydrid — bei dem Oximäther versagt.

Die Anwendung des anderen Claisenschen Verfahrens dagegen — Einwirkung von Natriumäthylat und Ameisensäure-ester auf den Oximäther — hatte das Ergebnis, daß dieser in wohldefinierte Verbindungen übergeht, an deren Bildung der Ameisensäure-ester indessen unbeteiligt ist. Das eine der entstehenden Reaktionsprodukte verdankt zweifellos seine Entstehung einer einfachen Kondensation zweier Moleküle Oximäther zum Derivat IV. eines ungesättigten Ketons. Über die Natur des zweiten, das die gleiche analytische Zusammensetzung wie das erste, aber ganz andere Eigenschaften als dieses besitzt kann erst eine nähere Untersuchung Klarheit schaffen.



Beschreibung der Versuche.

[Äthoxy-methylen]-diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH:CH.OC_2H_5$.

60 g Diacetyl werden mit 100 g Orthoameisensäure-äthylester und 200 g frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid 20 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei die zunächst rein gelbe Farbe der Flüssigkeit allmählich in rotbraun übergeht. Man fraktioniert alsdann mit Kolonnenaufsatz bei gewöhnlichem Druck aus einem Ölbad bis zu einer Temperatur von $137-138^\circ$, dem Sdp. des Acetanhydrids. Der erste Anteil des übergehenden Destillats ist gelb gefärbt und riecht stark nach Diacetyl, der letzte, schwächer gefärbte Teil besteht hauptsächlich aus dem Anhydrid. Von 137° ab wird die Destillation im Vakuum fort-

¹⁾ B. 33, 1917 [1905]; 40, 1622 [1907]; 42, 1940 [1909].

gesetzt, wobei man bei 10 mm Druck und bei einer Badtemperatur von 130° eine tiefgelb gefärbte Fraktion beobachtet, deren Dampf eine ausgesprochen olivgrüne Farbe besitzt. Man fängt den unter 10 mm Druck von $80-90^{\circ}$ übergelenden Anteil als Hauptreaktionsprodukt auf. Zur völligen Reinigung muß es noch mehrere Male im luftverdünnten Raume destilliert werden und siedet dann bei $85-86^{\circ}_{10 \text{ mm}}$. Die Ausbeute an der ganz reinen Verbindung ist nur gering; sie beträgt im allgemeinen 7—8 g.

Zur Analyse wurde ein ganz frisch destilliertes Präparat verwendet.

0.1755 g Subst.: 0.3804 g CO_2 , 0.1114 g H_2O .
 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 59.16, H 7.01.
 Gef. » 59.13, » 7.10.

[Äthoxy-methylen]-diacetyl besitzt die Dichte $d_4^{14.3} = 1.0532$.

Die Bestimmung der Molekularrefraktion für die C- und F-Linie führte zu folgenden Werten:

$$\begin{array}{ll} n_{\text{C}}^{14.3} = 1.44950 & n_{\text{F}}^{14.3} = 1.46601 \\ M_{\text{C}} = 36.20 & M_{\text{F}} = 37.34 \\ \text{Ber. } M_{\text{C}} = 36.52 & \text{Ber. } M_{\text{F}} = 36.18. \end{array}$$

[Äthoxy-methylen]-diacetyl stellt eine dunkelgelbe Flüssigkeit von charakteristisch stechendem und gleichzeitig lackartigem Geruch vor, die bei -20° vollkommen zu gelben, bei -10° wieder schmelzenden Krystallen erstarrt. Von den organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung leicht aufgenommen, in Wasser ist sie dagegen nur sehr wenig löslich.

Sie ist wenig haltbar und wird beim Stehen unter deutlicher Veränderung des Geruches immer zähflüssiger und verharzt. Von Alkalien wird sie mit braunroter Farbe gelöst, ebenso löst sie sich unter Erwärmung in Ammoniak und in starken Säuren. Es ist indessen bei der übergroßen Empfindlichkeit der Substanz gegen Reagenzien der verschiedensten Art nicht gelungen, aus den entstandenen Lösungen einheitliche Reaktionsprodukte herauszuholen.

Bei der Gewinnung des [Äthoxy-methylen]-diacetyls wird bei der Vakuum-Destillation noch eine höher siedende Fraktion beobachtet, deren Dampf viel weniger gefärbt und deren Geruch lange nicht so intensiv ist, wie der des [Äthoxy-methylen]-diacetyls. Da sie indessen nur in sehr geringer Menge entsteht, so konnte sie aus dem an und für sich schon sehr kostbaren Ausgangsmaterial in einer für ihre eingehende Untersuchung ausreichenden Quantität leider nicht gewonnen werden.

Überführung von [Äthoxy-methylen]-diacetyl in das Chinoxalin I.

Beim Vermischen von 2 g [Äthoxy-methylen]-diacetyl mit einer Lösung von 3 g *o*-Phenylendiamin in 10 ccm Pyridin beobachtet man eine deutliche Erwärmung, und die Lösung färbt sich

tief rot. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines krystallinischen Produktes, die durch Kühlung vervollständigt wird. Die prächtig glänzenden, zinnberroten Krystalle werden aus möglichst wenig heißem Pyridin umkrystallisiert und mit kaltem Methylalkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 1.1 g.

0.1079 g Subst. (im Vakuum über P_2O_5 getrocknet): 0.2904 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.1002 g Subst.: 18 ccm N (20° , 761 mm).

$C_{17}H_{16}N_4$. Ber. C 73.91, H 5.79, N 20.29.
Gef. » 73.43, » 6.31, » 20.59.

Das Chinoxalin schmilzt bei 183° und löst sich ziemlich leicht in Eisessig und Pyridin, weniger reichlich in Alkohol, so gut wie gar nicht in Wasser.

Monoanil-anilid des [Äthoxy-methylen]-diacetyls.

Beim Vermischen einer Lösung von 2 g des Diketons in 2 ccm Methylalkohol mit 2.6 g Anilin bildet sich unter Erwärmung eine orange gefärbte Flüssigkeit, aus der sich nach ziemlich langem Stehen in einer Kältemischung ein feiner, krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Ausbeute 0.5 g.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus viel siedendem Essigester umkrystallisiert und zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1054 g Subst.: 0.2972 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.1284 g Subst.: 11.6 ccm N (20° , 767.6 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$. Ber. C 77.27, H 6.06, N 10.60.
Gef. » 76.93, » 6.12, » 10.44.

Die Verbindung bildet kleine, weiße Nadeln, die bei $187-188^\circ$ schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sowie in warmem Aceton und Chloroform.

Mono-phenylhydrazon des [Äthoxy-methylen]-diacetyls.

Läßt man eine Lösung von 0.75 g Phenylhydrazin in dem gleichen Volumen 50-proz. Essigsäure und der 3-fachen Menge Wasser unter Eiskühlung langsam zu einer Lösung von 1 g [Äthoxy-methylen]-diacetyl in 1 ccm Methylalkohol tropfen, so scheidet sich unter Rotfärbung der Flüssigkeit ein klebriger, gelbroter Niederschlag ab. Dieser wird sofort auf Ton abgepreßt und aus wenig siedendem Acetonitril umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0.28 g.

0.1205 g Subst.: 0.2966 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1090 g Subst.: 11.9 ccm N (22° , 761.3 mm).

$C_{13}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 67.24, H 6.89, N 12.07.
Gef. » 67.15, » 7.13, » 12.45.

Das Phenyl-hydrizon krystallisiert in häufig zu Bündeln zusammengewachsenen Stäbchen von gelbbrauner Farbe. Sein Schmp. liegt bei 152°.

Reaktion des [Äthoxy-methylen]-diacetyls mit 2 Mol. Phenyl-hydrazin: Bildung des Pyrazols II.

Beim Vermischen einer Lösung von 1.42 g [Äthoxy-methylen]-diacetyl in 2 ccm Acetonitril mit einer solchen von 1.92 g Phenyl-hydrazin in 3 ccm Acetonitril ist zunächst keine Reaktion zu bemerken. Nach kurzer Zeit indessen beobachtet man schwache Erwärmung, und nach etwa 1-tägigem Stehen hat sich aus der rot gefärbten Flüssigkeit ein gelber Niederschlag abgesetzt; der abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus heißem Acetonitril umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 0.31 g.

0.1044 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getrockn.): 0.2816 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 0.1405 g Sbst.: 24.9 ccm N (19°, 764.4 mm).

C₁₇H₁₆N₂. Ber. C 73.91, H 5.79, N 20.29.
Gef. » 73.58, » 5.8, » 20.47.

Das Pyrazolderivat bildet schöne, gelbliche Blättchen und schmilzt bei 182°. Leicht wird es von heißem Acetonitril, Aceton, Eisessig und Benzol, schwer von Alkohol, Wasser und Ligroin, sehr wenig von Äther aufgenommen.

Piperidid des [Äthoxy-methylen]-diacetyls.

Läßt man 0.5 g der Base langsam zu einer Lösung von 1 g des Diketons in 3 ccm Petroläther tropfen, so fällt sofort eine gelbe Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther lange, citronengelbe Nadeln bildet. Die Ausbeute beträgt 0.6 g.

0.1054 g Sbst.: 0.2556 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 763.5 mm).

C₁₀H₁₅O₂N. Ber. C 66.30, H 8.28, N 7.73.
Gef. » 66.16, » 8.5, » 8.01.

Die Verbindung schmilzt bei 81.5° und ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich.

Ozonisierung des [Äthoxy-methylen]-diacetyls:

Chinoxalin III. des α,β-Dioxo-buttersäurealdehyds.

Beim Ozonisieren einer Lösung von 2 g Diketon in 8 ccm scharf getrocknetem Chloroform wird innerhalb von 1½ Std. die Farbe der Flüssigkeit ein wenig dunkler, und man erhält nach dem Verdunsten des Chloroforms ein stechend riechendes Öl. Wird dieses mit 10 ccm Wasser — eventl. unter gelindem Er-

wärmen — durchgeschüttelt, so entsteht eine klare Lösung. Fügt man zu der letzteren unter Kühlung 1.5 g *o*-Phenylendiamin hinzu, so tritt sogleich Rotfärbung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich eine braune Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Acetonitril den Schmp. 166° zeigt. Die Ausbeute an diesem Produkt ist sehr verschieden; sie beträgt im Maximum 0.3 g.

0.1092 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getrockn.) 0.2923 g CO₂. 0.0557 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 19.4 ccm N (23°, 755 mm).

C₁₆H₁₄N₄. Ber. C 73.28, H 5.31, N 21.37.
Gef. » 73.02, » 5.71, » 21.33.

Die Verbindung bildet verwachsene Blättchen und ist in Pyridin, Acetonitril und Benzol in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Hydrierung des [Äthoxy-methylen]-diacetyls zum ϵ -Äthoxy- β , γ -pentandion.

Eine Lösung von 5 g Diketon in 50 ccm Methylalkohol wird mit 0.07 g kolloidalem Palladium unter Zuleitung von Wasserstoff in der Schüttel-Ente geschüttelt. Dabei wird im Durchschnitt innerhalb von 1½—2 Stdn. die für 2 Atome berechnete Menge Wasserstoff absorbiert; z. B. wurden bei 19° und 764 mm Druck 865 ccm und 872 ccm Wasserstoff aufgenommen. Ber. 842 ccm. Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes wird die Hauptmenge des Lösungsmittels abgedampft und das hierbei flockig abgeschiedene Palladium abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft, wobei schließlich eine ziemlich leicht bewegliche, gelbgrüne Flüssigkeit zurückbleibt, die nach mehrmaligem Fraktionieren in der Hauptsache unter 13 mm Druck bei 70—73° übergeht und als annähernd rein zu bezeichnen ist. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt nur 2 g. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute ist wohl in der Hauptsache auf die Zersetzung beim Abdampfen des Lösungsmittels durch die geringe Menge Wasser, die gebraucht wird, um das Palladium kolloidal zu lösen, zurückzuführen.

0.1230 g Sbst. (nochmals im luftverdünnten Raum destilliert) 0.2607 g CO₂, 0.0968 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.32, H 8.33.
Gef. » 57.82, » 8.81.

Das spez. Gew. beträgt $d_4^{15.6} = 1.0690$.

Die Bestimmung der Molekularrefraktion für die C- und F-Linie führte zu folgendem Ergebnis:

$$\begin{array}{rcl} n_C^{15.6} & = & 1.43588 \\ M_C & = & 35.21 \\ \text{Ber. } M_C & = & 36.01 \end{array} \qquad \begin{array}{rcl} n_F^{15.6} & = & 1.44477 \\ M_F & = & 35.81 \\ \text{Ber. } M_F & = & 36.59 \end{array}$$

Die Verbindung ist weit beständiger als das nicht hydrierte [Äthoxy-methylen]-diacetyl. Die Veränderungen, die sie mit Wasser, Ammoniak oder Alkalien erleidet, vollziehen sich weit langsamer als bei der letzteren. Mit einer alkoholischen Lösung von Ferrichlorid gibt sie eine rotbraune Färbung. Fehlingsche Lösung wird von ihr schon in der Kälte reduziert.

Disemicarbazon des ϵ -Äthoxy- β , γ -pentandions.

Werden 2 g der hydrierten Verbindung in 5 ccm Methylalkohol gelöst und mit 2 Mol. Semicarbazid in essigsaurer Lösung vermischt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein feinkörniger, weißer Niederschlag ab, dessen Menge sich nach einlängigem Stehen bedeutend vermehrt. Die Ausbeute beträgt 0.52 g. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert.

0.1172 g Sbst.: 0.1788 g CO_2 , 0.0718 g H_2O . — 0.1148 g Sbst.: 32.9 ccm N (22.2°, 770 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_6$. Ber. C 41.40, H 7.03, N 32.81.

Gef. » 41.62, » 6.85, » 32.94.

Das Semicarbazon schmilzt unter Aufschäumen bei 244°, nachdem es sich einige Grade vorher gebräunt hat. Es ist fast unlöslich in Methylalkohol, Aceton, Benzol, Ligroin und Wasser, leicht löslich in 50-proz. Essigsäure und Eisessig.

Bildung von Kondensationsprodukten aus 2 Mol.
Diacetyl-monoximäther.

Zu einer Suspension von 34 g im Wasserstoffstrom bei 200° von Alkohol völlig befreitem Natriumäthylat in der 10-fachen Menge absol. Äthers wird unter starker Kühlung langsam ein Gemisch von 50 g Diacetyl-monoximmethyläther und 37 g säure-freiem, ganz trockenem Ameisensäure-äthylester hinzugefügt. Die Masse erstarrt alsbald zu einem dicken Brei und nimmt eine bräunliche Färbung an. Nach 1-stündigem Stehen unter starker Kühlung wird ein Teil des Reaktionsproduktes herausgenommen, mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung vorsichtig mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die Ätherschicht wird dann abgehoben, getrocknet und der Äther abdestilliert. Dabei hinterbleibt ein öliges Rückstand, der im Vakuum destilliert wird. Der größte Teil des Produktes geht hierbei unter starker Zersetzung unter 11 mm Druck bei 120—126° über. Das Destillat erstarrt teilweise zu langen, seideglänzenden Nadeln, die zur Reinigung aus 50-proz. Essigsäure und etwas Eisessig umkrystallisiert werden.

0.1105 g Sbst.: 0.2280 g CO_2 , 0.0753 g H_2O . — 0.1350 g Sbst.: 16.1 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{10}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 56,60, H 7,54, N 13,21.
Gef. » 56,29, » 7,62, » 13,47.

Der Schmp. der Verbindung liegt scharf bei 50° . Sie ist — abgesehen von Wasser — in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Mit Phenyl-hydrazin geht sie in methylalkoholisch-essigsaurer Lösung glatt in ein Phenyl-hydrazon über, das schöne gelbe Blättchen bildet und bei 110° schmilzt.

0,0688 g Subst.: 11,35 ccm N (20° , 759 mm).

$C_{16}H_{22}O_3N_4$. Ber. N 18,54. Gef. N 18,85.

Überläßt man den anderen Teil der oben erwähnten, sich bei der Kondensation zunächst bildenden ätherischen Suspension 15 Stdn. unter Kühlung sich selbst und verfährt im übrigen entsprechend bis zum Abdunsten des Äthers, so fällt allmählich ein krystallinischer Körper aus, der sich aus siedendem Alkohol unkrystallisieren läßt und daraus in Form von sechseckigen Blättchen erscheint.

0,1342 g Subst.: 0,2760 g CO_2 , 0,0888 g H_2O . — 0,1196 g Subst.: 14,3 ccm N ($23,5^{\circ}$, 756,5 mm).

$C_{10}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 56,60, H 7,54, N 13,21.
Gef. » 56,11, » 7,4, » 13,44.

Das Molekulargewicht dieser Verbindung wurde in Benzol im Mittel zu 365' und in Eisessig im Mittel zu 370 gefunden, es entspricht also dem für die Formel $C_{10}H_{16}O_3N_2$ berechneten Werte (212) nicht.

Der Schmp. dieser Verbindung liegt bei $138,5^{\circ}$. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkalien; selbst von heißer, konz. Kalilauge wird sie nicht angegriffen. In Äther, Benzol, Eisessig, Ligroin und Acetonitril löst sie sich bereits in der Kälte, ebenso in warmem Alkohol. Beim längeren Kochen mit verd. Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein, und es macht sich ein starker Geruch nach Formaldehyd bemerkbar.