

b) Bei der Darstellung eines neuen Präparates des Esters kochte man das Gemisch nur $\frac{3}{4}$ Std. Der Siedepunkt war wiederum unscharf: 124° bis $132^{\circ}/14$ mm. Als man nach dem Abbau die ätherische Lösung der Base vorsichtig mit Pikrinsäure versetzte, schied sich erst ein Salz aus, das ohne weitere Reinigung unter vorhergehendem Erweichen bei 152° schmolz, also annähernd reines 3-Methyl-Derivat war. Bei weiterem Zusatz von Pikrinsäure fiel ein Niederschlag aus, der sofort bei 126° schmolz, jedoch auch zuvor etwas erweichte. Er war das 5-Methyl-Derivat. Seine Menge war bedeutend größer als die des 3-Isomeren.

Nitroso-methyl-pyrazolin: Zu einer durch Eis-Kochsalz gekühlten Lösung von 3 g 5-Methyl-pyrazolin in Salzsäure 1:1 gab man 2.8 g Natriumnitrit. Es schied sich ein dunkelrotes Öl aus, das sofort in Äther aufgenommen wurde, da es sich schon in der schwach sauren Flüssigkeit zu zersetzen begann. Man saugte darauf unter Durchleiten von Stickstoff den Äther im Vakuum ab. Rückstand: 2.3 g rotes Öl.

23.56 mg Subst.: 7.60 ccm N (17° , 739 mm).

$C_4H_7ON_3$. Ber. N 37.2. Gef. N 36.9.

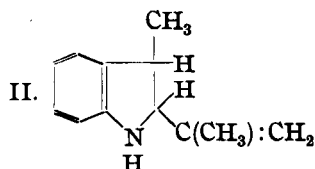
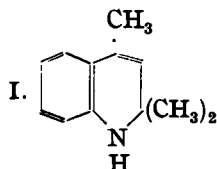
Zur Spaltung erwärmte man das Nitroso-Derivat ungefähr 1 Stde. mit verd. Salzsäure, machte dann alkalisch und zog mit Äther aus. Pikrinsäure erzeugte in dieser Lösung nur amorphe Niederschläge, die nach kurzem Stehen ölig wurden.

427. K. v. Auwers: Zur Konstitution des Knoevenagelschen „Aceton-anils“.

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

(Eingegangen am 19. September 1936.)

Für die in der Überschrift genannte Verbindung schlägt Kalnin¹⁾ an Stelle der von Reddelien²⁾ aufgestellten und begründeten Formel I das Symbol II vor.



Ohne auf die chemische Seite der Kalninschen Untersuchung einzugehen, was von anderer Seite geschehen wird, weise ich nur darauf hin, daß die neue Formel mit dem spektrochemischen Verhalten der Substanz unvereinbar ist. Nach Analogien sind bei Indolinen ohne Konjugation im Molekül spezif. Exaltationen etwa in Höhe der beim Anilin beobachteten zu erwarten. Daß dies zutrifft — zum mindesten für die Refraktion, — zeigt der

¹⁾ A. 523, 118 [1936].

²⁾ Reddelien u. Thurm, B. 65, 1511 [1932]

Wert für $E\Sigma_D$, der sich aus Bestimmungen von Leithe³⁾ am 2-Methylindolin ergibt. Der fragliche Körper besitzt dagegen weit höhere Exaltationen.

| | $E\Sigma_\alpha$ | $E\Sigma_D$ | $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$ |
|------------------------|------------------|-------------|-----------------------------------|
| Anilin | +0.87 | +0.92 | +35 % ⁴⁾ |
| 2-Methyl-indolin | — | +0.91 | — |
| „Aceton-anil“ | +1.52 | +1.65 | +77 % ⁵⁾ |

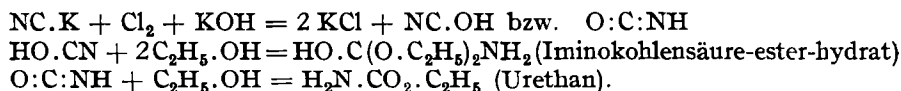
Zur Reddelienschen Formel mit ihrem konjugierten System stimmen diese starken Exaltationen vortrefflich.

Beiläufig sei berichtet, daß bei Anilin nicht, wie Kalnin irrtümlich meint, die Enamin-Form einseitig vorherrscht, sondern im Gegenteil bei diesen Substanzen, wie bei den Schiffschen Basen überhaupt, die Ketimid-Form durchaus begünstigt ist⁶⁾.

428. J. Houben und R. Zivadinovitsch: Über Imino-kohlensäure-ester, Imino-thiol-, Oximino-thiol- und Dithio-ameisen-säure-ester.

[Aus d. früheren Chem. Laborat. d. Biolog. Reichs-Anstalt Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 19. September 1936.)

Auf der Suche nach dem Monoxim des Kohlendioxyds, der Oxoknallsäure, $HO.N:CO$, haben Houben und Schmidt¹⁾ deren Acetale, die Oximido-kohlensäure-ester, $HO.N:C(O.R)_2$, aufbauen können und zwar von den Acetalen der Isocyan-säure, den Imino-kohlensäure-estern, $HN:C(O.R)_2$, aus, die sie ebenfalls zuerst rein darstellten. Denn die von Sandmeyer²⁾ als Imino-kohlensäure-ester beschriebene Flüssigkeit erwies sich als bestenfalls ein Gemisch dieses Esters mit Urethan, wie von vornherein zu erwarten, wenn man die Umsetzung von CNK und KOH mit wäßrigem Alkohol und Chlor nicht nach Sandmeyer oder Nef³⁾, sondern in folgendem Sinne deutet:



Hiernach würde das erste Umsetzungsprodukt in beiden Formen Alkohol anlagern, als Cyansäure kraft der dreifachen Bindung 2 Mol. unter Bildung der — experimentell nachgewiesenen — Hydrat-Form des Iminoesters, als Isocyan-säure nur 1 Mol. unter Erzeugung des außer dem Imino-ester erhältlichen Urethans⁴⁾.

¹⁾ Monatsh. Chem. **52**, 161 [1929].

⁴⁾ A. **422**, 188 [1921].

²⁾ v. Auwers, B. **66**, 59 [1933].

³⁾ v. Auwers u. Wunderling, B. **65**, 70, 76 [1932].

⁵⁾ B. **46**, 2447 [1913].

⁶⁾ B. **19**, 862 [1886].

⁷⁾ A. **287**, 295 [1895].

⁴⁾ J. Houben u. E. Schmidt, a. a. O. — Die Isocyan-säure verliert hiernach ihren Säurecharakter durch einfache Acetalisierung viel ausgesprochener als selbst durch Salzbildung. Denn ihr Acetal, der Imino-kohlensäure-diäthylester, ist eine richtige Base, die mit Säuren, auch mit Isocyan- und Cyansäure, Salze zu bilden vermag.

Houben.