

# Über einige neue Kondensationen von *o*-Aldehydocarbonsäuren mit Ketonen

von

stud. phil. **Alfred Luksch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

Vor längerer Zeit hat Goldschmiedt<sup>1</sup> die Kondensationsprodukte, welche Opiansäure mit Aceton und Acetophenon unter dem Einflusse verdünnter Alkalien bildet, beschrieben. Die eingehendere Untersuchung dieser und ähnlicher Körper ist später von seinen Schülern durchgeführt worden. Unter andern wurden vor kurzem von Zink<sup>2</sup> auch Verbindungen studiert, die bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf die Kondensationsprodukte der Naphtaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon entstehen und denen — dem einen die Konstitution eines Phenacylnaphtalimidins, dem andern die eines Acetonylnaphtalimidins mit einiger Wahrscheinlichkeit — zugeschrieben wurden. Das farblose Phenacylnaphtalimidin lagert sich beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder Salzsäure in ein gelbes Isomeres um, dessen Konstitution noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Beim Acetonylnaphtalimidin gelang die Isolierung des gelben Umwandlungsproduktes in reinem Zustande nicht. Über Aufforderung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich es nun unternommen, Ammoniak auf die anderen, früher im hiesigen Laboratorium

---

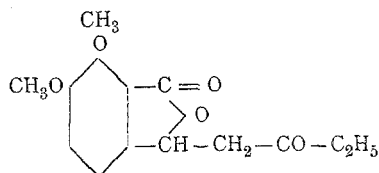
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 12, 474 (1891).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 813 (1901).

dargestellten Kondensationsprodukte der Opiansäure und Phtalaldehydsäure einwirken zu lassen und die etwa entstehenden Verbindungen näher zu untersuchen. Da hiebei abweichende Beobachtungen gemacht worden sind, wurden, um die Zahl der in Bezug auf das Verhalten zu Ammoniak zu prüfenden Verbindungen zu vermehren, noch eine Reihe von Kondensationen der Opiansäure mit anderen Ketonen ausgeführt. Ich möchte gleich an dieser Stelle erwähnen, daß nur das Mekoninmethylisopropylketon bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak einen analysenfähigen Körper geliefert hat; dieser besitzt aber nicht analog den von Zink dargestellten Verbindungen die Konstitution eines Imidins, sondern die eines Oxysäureamids, weshalb die eigentliche mir gestellte Aufgabe im Verlaufe dieser Arbeit nicht erfüllt erscheint.

### Neue Kondensationen von Opiansäure mit Ketonen.

#### Mekoninmethyläthylketon.



10 g Opiansäure wurden mit 800 g Wasser und 40 cm<sup>3</sup> zehnpromzentiger Natronlauge in Lösung gebracht und mit 3·5 g Methyläthylketon versetzt. Diese Lösung wurde durch 24 Stunden einer Temperatur von etwa 35° C ausgesetzt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure setzte sich ein gelbes Öl ab, das rasch erstarrte; die gelb gefärbte, kristallinische Masse wurde mit verdünnter, kalter Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen, wodurch etwas anhaftende Schmiere, sowie unveränderte Opiansäure entfernt werden. Dann wird mit kaltem Wasser gut nachgewaschen und aus Alkohol öfter umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise schöne, weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt 128 bis 132°.

Was die Ausbeute anlangt, so ist sie bei der erwähnten Temperatur am besten; denn ein Überschreiten dieser Temperatur hat Zunahme von gelben Schmierern zur Folge und bei

Zimmertemperatur findet die Einwirkung nur in geringem Maße statt.

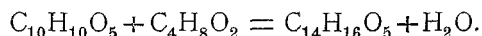
Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem jedoch sehr merklich löslich; Alkohol nimmt in der Kälte sehr wenig, beim Erwärmen viel von ihm auf; in Äther ist er sehr wenig löslich, hingegen in Chloroform und Eisessig leicht. Kalte Kalilauge löst ihn nur bei längerem Stehen, beim Erwärmen jedoch leicht mit gelber Farbe, wobei Zersetzung in die Komponenten erfolgt. In Karbonaten löst sich der Körper erst in der Siedehitze auf. Eine Lösung der Substanz in Eisessig, der etwas Brom zugesetzt wird, wird nicht entfärbt, auch nicht beim Erwärmen.

Bei der Verbrennung lieferten 0·1136 g Substanz 0·2635 g Kohlendioxyd und 0·0625 g Wasser.

In 100 Teilen:

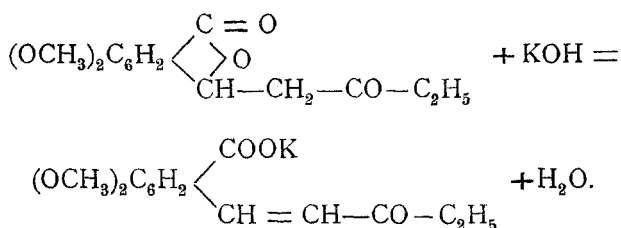
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$
C .....	63·26	63·63
H .....	6·11	6·06

Es hat also ein Molekül Säure mit einem Molekül Keton unter Wasseraustritt reagiert:



Die Substanz ist als Mekoninmethyläthylketon zu bezeichnen. Die gleichzeitige Bildung eines Produktes aus 2 Molekülen Opiansäure mit einem Molekül Methyläthylketon konnte selbst bei Anwendung der doppelten Säuremenge nicht beobachtet werden.

Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so ist nicht daran zu zweifeln, daß sie eine analoge ist, wie jene der früher von Goldschmiedt und seinen Schülern dargestellten Kondensationsprodukte von *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen; es sind demnach »Pseudosäuren«, welche bei der Neutralisation mit Alkali ihre Konstitution, wie nachstehende Gleichung zum Ausdruck bringt, verändern:



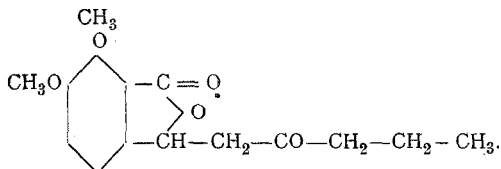
Die Substanz zeigt, wie zu erwarten war, bei der Titration »zeitliche Neutralisationsphänomene«. 0·1195 g Substanz wurden in wässriger, alkoholischer Lösung titriert. Die Verzögerung des Farbumschlages währte sowohl in der Kälte als auch in der Siedehitze wenige Minuten.

Endreaktion nach Zusatz von 4·8 cm<sup>3</sup> 1/10 Normalkali

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub>
Molekulargewicht . . . . .	249	264

### Mekoninmethylpropylketon:



Zur Darstellung dieser Substanz wurde genau so verfahren wie in dem vorher beschriebenen Falle; statt der dort angegebenen Menge Methyläthylketon kam selbstverständlich die äquivalente Menge Methylpropylketon zur Anwendung. Das wie dort behandelte Rohprodukt lieferte, mehrmals umkristallisiert, kleine Nadeln, die bei 91 bis 95° schmolzen.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol in der Wärme löslich; auch Chloroform und Eisessig sind in der Wärme treffliche Lösungsmittel.

Die Analyse lieferte nachstehendes Resultat: 0·1379 g Substanz gaben 0·3266 g Kohlendioxyd und 0·0767 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
C .....	64·59	64·74
H .....	6·18	6·47

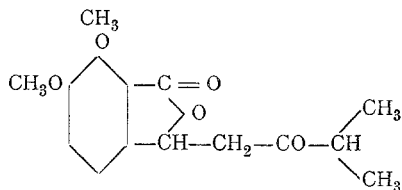
Das Verhalten dieses Körpers gegen Reagentien, insbesondere gegen Brom, Kalilauge und Natriumbicarbonat ist völlig entsprechend dem des Mekoninmethyläthylketons. Bei der Titration von 0·1198 g der Pseudosäure in wässrig alkoholischer Lösung mit  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge und Phenolphthalein war auf Zusatz der ersten Tropfen Alkali keine Verzögerung der Neutralisation zu konstatieren; später währte dieselbe einige Minuten.

Bleibende Endreaktion nach Zusatz von  $4\cdot5\text{ cm}^3 \frac{1}{10} n$  KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
Molekulargewicht .....	266	278

### Mekoninmethylisopropylketon:



Dieses Kondensationsprodukt erhält man wie die früheren aus Opiansäure und Methylisopropylketon. Der reine Körper schmilzt bei  $88^\circ$  bis  $91^\circ$ . Er ist in kaltem Wasser und Alkohol kaum, in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich. Äther und Benzol sind bereits in der Kälte gute Lösungsmittel. In dem Verhalten gegen Alkalien und Alkalicarbonate unterscheidet er sich nicht von den übrigen analogen Verbindungen.

Bei der Verbrennung gaben 0·1486 g Substanz 0·3520 g Kohlendioxyd und 0·0820 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_5$
C.....	64·60	64·74
H.....	6·13	6·47

Bei der Titration dieses Körpers ist die Neutralisationsverzögerung sehr abhängig von den Bedingungen des Versuches: so ist sie z. B., wenn die Titration in der Kälte ausgeführt wird, eine starke, wenn man aber bei Siedehitze titriert, eine nur wenige Minuten währende.

## Einwirkung von Hydroxylamin.

### Mekoninmethyläthylketoxim.

4 g Keton wurden in 200 g Alkohol unter Erwärmung gelöst und der Lösung 4 g salzsaures Hydroxylamin, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt; in der Kälte findet keine Einwirkung statt. Nachdem aber die Lösung acht Stunden am Rückflußkühler gekocht worden war, kristallisierte das Oxim beim Erkalten aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol konnten kleine, glitzernde Kriställchen vom Schmelzpunkt 109° bis 112° erhalten werden.

0·3275 g Substanz gaben bei 743 mm und 19° C 15·1 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{17}O_5N$
N.....	5·17	5·02

Bei Anwendung einer alkalischen Hydroxylaminlösung ist es mir nicht gelungen, ein Oxim zu gewinnen.

Versuche, ein isomeres Oxim, wie dies beim Mekoninmethylisopropylketoxim gelingt, zu erhalten, schlugen fehl.

### Mekoninmethylpropylketoxim.

Auch bei diesem Kondensationsprodukte führte nur Oximieren in der Wärme zum Ziele: Die alkoholische Lösung

von 4 g Substanz wurde mit der vierfachen berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins (4 g), das in etwas Wasser gelöst worden war, versetzt und durch acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Alkohols erhielt ich einen weißen Körper, der nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol weiße Kristalle ergab, die bei 153 bis 157° schmolzen.

0·3201 g Substanz lieferten bei 744 mm und 19° C 15·1 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> N
N . . . . .	5·02	4·77

Auch bei diesem Oxim wurde die Bildung eines zweiten, mit ihm isomeren, nicht beobachtet.

### Die zwei Mekoninmethylisopropylketoxime.

4 g Kondensationsprodukt wurden in 80 g Alkohol gelöst, die Lösung mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich verfilzte, weiße Nadeln ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 110° schmolzen.

Die Substanz wird von Wasser, Alkohol und Benzol in der Wärme, von Aceton, Chloroform und Eisessig bereits in der Kälte gelöst. Äther nimmt den Körper auch in der Wärme nicht auf. Bei der Analyse gaben:

- I. 0·1210 g Substanz 0·2717 g Kohlendioxyd und 0·0662 g Wasser.
- II. 0·1800 g Substanz lieferten bei 751 mm und 20° C 8 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> N
	I.	II.	
C . . . . .	61·24	—	61·43
H . . . . .	6·08	—	6·48
N . . . . .	—	5·01	4·77

Dasselbe Oxim erhält man auch aus alkalischer Hydroxylaminlösung:

4 g Mekoninmethylisopropylketon wurden in Alkohol und 35  $cm^3$  Natronhydratlösung von 10% gelöst und dazu die Lösung von 2·5 g salzsaurem Hydroxylamin in wenig Wasser gegeben. Nach dreitägigem Stehen wurde angesäuert und ich erhielt weiße Nadeln, die sich, wie schon erwähnt, mit dem aus saurer Lösung gewonnenen Oxim vom Schmelzpunkt 110° als identisch erwiesen.

Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde die Beobachtung gemacht, daß, nachdem das Oxim bei 110° geschmolzen war, es später mit gelber Farbe wieder erstarrt und dann konstant bei 223° schmilzt. Wie nun die nähere Untersuchung zeigte, vollzieht sich die Umwandlung des niedriger schmelzenden Körpers in den höher schmelzenden, intensiv grün gefärbten auch bei längerem Erhitzen im Trockenschranke auf 100° C, und zwar ohne Gewichtsverlust. Diese grün gefärbten Nadeln konnten, aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, leicht rein und schön farblos, seidenartig glänzend erhalten werden, ohne daß der Schmelzpunkt eine Veränderung erfahren hätte. Dieser Körper ist in heißem Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als das tiefer schmelzende Oxim; Aceton, Chloroform und Eisessig lösen in der Wärme, Benzol jedoch nicht.

Die Verbrennung lieferte folgendes Resultat:

- I. 0·1310 g Substanz gaben 0·2940 g Kohlendioxyd und 0·0779 g Wasser.
- II. 0·1300 g Substanz lieferten bei 737  $mm$  und 21° C 6  $cm^3$  feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{19}O_5N$
	I.	II.	
C . . . . .	61·20	—	61·43
H . . . . .	6·70	—	6·48
N . . . . .	—	5·0	4·77



Wird die Oximierung mit freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei 100° C unter Druck ausgeführt, so erhält man, wie zu erwarten war, das bei 223° schmelzende Oxim, das auf diese Weise in sehr guter Ausbeute gewonnen werden kann.

Das Mekoninmethyläthylketoxim, das Mekoninmethylpropylketoxim und das bei 110° schmelzende Mekoninmethylisopropylketoxim mußten, da die Oximierung in saurer Lösung vorgenommen worden war, in der Pseudof orm reagieren, womit auch im Einklange steht, daß sich ihre alkoholischen Lösungen gegen Lackmus neutral verhalten, daß die Oxime ferner in Alkalien, Alkalikarbonaten und Bikarbonaten erst beim Erwärmen in Lösung gehen. Als ich die alkoholische Lösung des tiefer schmelzenden Mekoninmethylisopropylketoxims mit wässrigem Alkali titrierte, zeigte es sich, daß die Neutralisation nur mit großer Verzögerung vor sich ging.

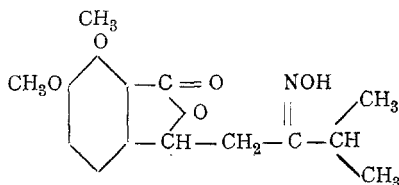
0·1320 g Mekoninmethylisopropylketoxim (110°) wurden in wässrig alkoholischer Lösung titriert. Beim Zusatz von ungefähr zwei Dritteln der zur Neutralisation nötigen Menge Alkali zeigte sich eine starke, mehrere Stunden andauernde Verzögerung.

Bleibende Endreaktion nach Zusatz von  $4\cdot6\text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{ n. KOH}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$
Molekulargewicht . . . . .	287	293

Die Substanz ist daher als Oxim der »Pseudosäure« anzusehen und es kommt ihr nachstehende Strukturformel zu:



Für das Mekoninmethyläthylketoxim und das Mekoninmethylpropylketoxim gelten selbstverständlich die analogen Formeln.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt das bei 223° schmelzende Mekoninmethylisopropylketoxim, das mit dem tiefer schmelzenden Oxim, der Analyse zufolge, isomer ist. Es ist in kalten Alkalien glatt, in kalten Karbonaten beim längeren Schütteln löslich. Die Substanz ist auch glatt titrierbar, was auf das Vorhandensein einer Karboxylgruppe hinweist. Da dieses Ketoxim ferner die leichte Spaltbarkeit der früher erwähnten Oxime in Keton und Hydroxylamin durch konzentrierte Salzsäure auch zeigt, ist seine Struktur als Isoxazolinderivat ausgeschlossen. Es besteht also zwischen dem niedriger und dem höher schmelzenden Oxim die Beziehung von »Pseudosäure« zu »Säure«, wie dies Fulda<sup>1</sup> auch für die beiden Oxime, die Hamburger<sup>2</sup> durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phthaliddimethylketon erhalten hat, nachgewiesen hat.

#### **Einwirkung von Ammoniak auf die Kondensationsprodukte.**

Bei der Einwirkung von wässrigem, alkoholischem oder ätherischem Ammoniak auf die Kondensationsprodukte der Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon wurde die Beobachtung gemacht, daß die Ketone in braunrote, nicht kristallisationsfähige Schmierer verwandelt wurden, aus denen nur etwas unverändertes Ausgangsmaterial gewonnen werden konnte. Arbeiten unter Druck im Rohre führte zu partieller Zersetzung der Kondensationsprodukte. Auch Versuche, den Anilinrest, Phenylimid, in diese Substanzen einzuführen, mißlingen. Auf die von mir neu dargestellten und in Vorstehendem beschriebenen Kondensationsprodukte ließ ich ebenfalls konzentriertes, wässriges Ammoniak einwirken; doch konnte nur bei dem Mekoninmethylisopropylketon ein stickstoffhaltiger, kristallisierter Körper isoliert werden, während die beiden andern Ketone in gelbe, durchsichtige Harze umgewandelt wurden.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XX, 714 (1899).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XX, 714 (1899).

3 g Mekoninmethylisopropylketon wurden in nicht zuviel wässrigen Ammoniak suspendiert und unter Kühlung Ammoniakgas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Die Substanz ging unter Salzbildung mit gelber Farbe in Lösung. Nach längerem Stehen in verschlossener Flasche fielen strahlenförmig angeordnete, weiße Kriställchen aus, welche, nachdem sie gut gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert worden waren, bei 141 bis 143° schmolzen.

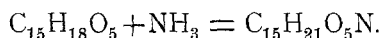
Bei der Analyse lieferten:

- I. 0·1250 g Substanz 0·2792 g Kohlendioxyd und 0·0775 g Wasser.  
 II. 0·1425 g Substanz bei 730 mm und 18° C 6·5 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

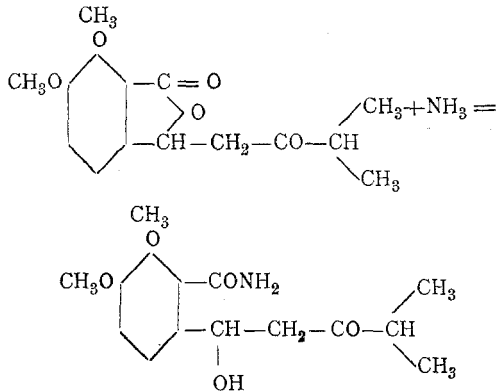
	Gefunden		Berechnet für <u>C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N</u>
	I.	II.	
C . . . . .	60·93	—	61·01
H . . . . .	6·88	—	7·12
N . . . . .	—	5·05	4·74

Es hat demnach 1 Molekül Ammoniak auf 1 Molekül Keton ohne Wasseraustritt reagiert:



Der Körper ist in heißem Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform schwer, in Äther und Benzol unlöslich. Von Eisessig wird er schon in der Kälte leicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz schön karminrot; beim Erhitzen findet ein Farbenschlag in braunrot, grün und schließlich violett statt. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser entsteht ein brauner, flockiger Niederschlag. In Kali löst sich der Körper sehr leicht auf. Seine wässrige oder alkoholische Lösung wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien verseift; in letzterem Falle ist es leicht, die Abspaltung von Ammoniak zu konstatieren. Auf Grund seiner Zusammensetzung muß man diesem Reaktionsprodukt die Formel eines

Oxysäureamids zusprechen. Dessen Entstehung ist in vollständiger Übereinstimmung mit den Regeln, welche H. Meyer<sup>1</sup> für den Verlauf der Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks auf Laktone aus den bekannten Tatsachen abgeleitet hat. In vorliegendem Falle dürfte der Vorgang durch nachstehende Gleichung zum Ausdrucke gebracht werden:



Bei vorsichtigem Erhitzen der Substanz im Wasserstoffstrome wurde sie nicht verändert, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verschmiert. Es wurde nun auch jener Weg eingeschlagen, der F. Bethmann<sup>2</sup> bei dem aus Orthoxylphthalid, Thiele<sup>3</sup> bei jenem aus Cinnamylidendimethylkrotonlaktone erhaltenen Oxysäureamid zur Gewinnung von Imidin geführt hatte. Das von mir dargestellte Oxyamid wurde kurze Zeit mit Eisessig gekocht; darauf wurde der größte Teil der Säure mit Soda abgesättigt und mit Wasser verdünnt; der größte Teil der Ausgangssubstanz war verschmiert und nur eine sehr kleine Menge konnte durch öfteres Umkristallisieren rein erhalten werden. So bekam ich glitzernde, weiße Blättchen, die bei 187° schmolzen.

Bei der Analyse lieferten:

- I. 0·1345 g Substanz 0·2944 g Kohlendioxyd und 0·0813 g Wasser.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XX, 717 (1899).

<sup>2</sup> Ber. 32, 1104 (1899).

<sup>3</sup> Annalen der Chemie, 306, 245 (1899).

II. 0·1799 g Substanz bei 752 mm und 20° 7 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> N
	I.	II.	
C.....	59·79	—	60·53
H.....	6·71	—	6·82
N.....	—	4·40	4·15

Diese Zusammensetzung stimmt annähernd mit jenem eines Acetylproduktes des Oxysäureamids. Die Acetylbestimmung, die nach Wenzel<sup>1</sup> ausgeführt wurde, lieferte ein, dieselbe Schlußfolgerung gestattendes Resultat:

0·3301 g Substanz erforderten 10·4 cm<sup>3</sup> KOH = 0·0447 g Acetyl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>6</sub> N
CH <sub>3</sub> CO .....	13·53	12·76

Dieses Verhalten meines Oxyamids ist vollständig in Übereinstimmung mit den von H. Meyer<sup>2</sup> aus einzelnen Literaturangaben abgeleiteten Sätzen, wonach die Bildung eines Imidins abhängig ist von dem Charakter der Hydroxylgruppe des betreffenden Oxysäureamids. Gehört nämlich das Hydroxyl einem tertiären oder aber sekundären, ungesättigten Alkohol an, wobei die doppelte Bindung dem Hydroxyl benachbart ist, so entsteht das Imid. Befindet sich jedoch diese Gruppe in einem primären Alkoholrest oder in einem sekundären gesättigten Alkohol — und das letztere ist bei meiner Substanz der Fall — so wird keine Imidbildung beobachtet.

Um ferner die Entscheidung zu treffen, ob bei der Einwirkung von siedendem Eisessig die Acetylgruppe ins alkoholische Hydroxyl oder in die Amidgruppe getreten ist,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XX, 659 (1899).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XX, 731 (1899).

wurde das Acetylderivat in Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Nach kurzem Stehen fiel aus der gelb gefärbten Lösung ein weißer Körper aus, der die Eigenschaften einer Pseudosäure und, nachdem er mehrmals aus Alkohol umkristallisiert worden war, den Schmelzpunkt des Mekoninmethylisopropylketons zeigte. Damit ist die Strukturformel des Acetylproduktes gegeben. Denn läßt man salpetrige Säure auf ein acetyliertes Oxysäureamid einwirken, so entsteht, wenn Amidwasserstoff ersetzt ist, ein Nitrosamin, wenn dagegen Hydroxylwasserstoff ersetzt ist, entweicht der Stickstoff und man erhält einen stickstofffreien Körper.

---

Es möge mir zum Schlusse gestattet sein, der angenehmen Pflicht nachzukommen, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Guido Goldschmidt, für die gütigen Ratschläge, mit denen er meine Arbeit unterstützte, sowie der löblichen »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« für die mir zur Ausführung der vorliegenden Arbeit verliehene Subvention meinen besten Dank auszusprechen.

---