

0.4385 g Subst.: 0.1280 g CuO.

$C_9H_{13}O_4Cu$. Ber. Cu 25.1. Gef. Cu 23.3.

Demnach liegt das Derivat $CH_3.C(OCuC_2H_5):CH.COOC_2H_5$ im nicht reinen Zustand vor; die Ausbeute war noch geringer als beim Versuche mit Aethylacetessigester. Er wurde, wie bei dem Aethylderivat beschrieben ist, mit Salzsäure zersetzt und lieferte nur 2 g reinen Methylacetessigester.

Die Reinigung von Dialkylacetessigestern gelingt am besten durch Ausschütteln bzw. Auskochen der durch Fractionirung gewonnenen Präparate mit Kalilauge.

Im Gegensatz zu allen anderen Dialkylacetessigestern wird das Dimethylderivat verhältnissmässig ziemlich leicht von wässrigem Kali zersetzt¹⁾. Die Reinigung des Esters gelang am besten durch einstündiges Ausschütteln des Gemisches mit einer 25-proc. Kalilösung, wodurch das Monomethylderivat völlig entfernt wurde. Bei dem Diäthylester wurde eine 50-proc. Lösung angewandt, und der Dipropylacetessigester ist so beständig gegen Alkalien²⁾, dass die Befreiung vom Monoderivat durch Auskochen mit einer solchen alkalischen Lösung vollzogen werden kann.

Tufts College, Mass., U. S. A.

363. Arthur Michael:

Ueber Formyl-essigester und α -Formyl-propionsäureester.

(Eingegangen am 16. Mai 1905.)

Schon im Jahre 1888³⁾ wurde die erste Phase des Verhaltens von Acetessigester und verwandter Körper gegen Reagentien, die auf sie nicht unter Salzbildung einwirken, als eine Additionerscheinung angesehen, an der sich die Keto- resp. die Aldehyd Carbonylgruppe beteiligt. Ausführlich wurde entwickelt, dass das ungleichartige Verhalten von Verbindungen, die solche Gruppen enthalten, gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Vermehrung der Additions-

¹⁾ Vergl. J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 190, 270 [1878]; Dieckmann, ebenda, 317, 35 [1901].

²⁾ Vergl. Burton, Amer. chem. Journ. 3, 388 [1881].

³⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 480. Etwas später (ebenda 44, 113) wurde die Richtigkeit dieser Auffassungsweise bei der Lävulinsäure resp. deren Ester experimentell nachgewiesen (vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch 1, 974). Die Addition von Ammoniak und Aminbasen wurde ausführlicher im folgenden Jahre (ebenda 46, 198; Amer. chem. Journ. 14, 532) besprochen. Soweit mir bekannt ist, liegt in diesen Arbeiten die Begründung

fähigkeit des Carbonyls durch den unmittelbaren sowie mittelbaren Einfluss von sauerstoffhaltigen Radicalen zurückgeführt werden konnte, und dass die Gegenwart von Hydroxyl in solchen Verbindungen durch die Bildung von *O*-Acetylderivaten auf diese Weise nicht bewiesen wird ¹⁾. Da die Enol-Constitution von Formylderivaten auf ein solches Verhalten gegründet wurde, so schien es von Interesse, β -Keto- und α -Formyl-Säureester einem vergleichenden Studium gegen andere Reagentien zu unterwerfen ²⁾.

Ueberlässt man eine alkoholische Lösung von Natriacetessigester und Resorcin sich selbst, so bildet sich Methylumbelliferon ³⁾; da v. Pechmann ⁴⁾ das Umbelliferon in analoger Weise aus Natrium-Formylessigester synthetisirte, war eine Kohlenstoffsynthese aus einem Natrium-Formylderivat schon bekannt. Ein zweiter Fall ⁵⁾ ist neulich durch die glatte Bildung eines Kohlenstoff-Derivates bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Natrium-Formylessigester bewiesen worden. Als der homologe Natrium-Formylpropionsäureester ⁶⁾ angewandt wurde, fand lediglich Polymerisation des Isocyanats statt, da die Entstehung eines Additionsproductes mit so guter Neutralisirung des Metalls wie im angewandten Körper constitutiv ausgeschlossen ist.

der jetzt vielfach angenommenen Erklärungsweise. Gelegentlich einer Untersuchung über Tautomerie ist das Verhalten von Keto- und Enol-Derivaten gegen Ammoniak und Mono-, Di- und Tri-Alkylamine eingehend untersucht worden. Nach meinen Resultaten ist die Leichtigkeit der Addition von Ammoniak an Keto-Derivate eine von mittelbarem atomarem Einfluss stark abhängige Eigenschaft, und, da keine Grenze zwischen der Schnelligkeit des Vorganges bei gewissen Ketoderivaten und bei Enolverbindungen existirt, halte ich die Hantzsch'sche Ammoniakprobe zur Unterscheidung dieser Gruppen für unbrauchbar; dagegen scheinen dafür gewisse substituirte Ammoniaske anwendbar.

¹⁾ Als heutiges Commentar zu der alten Anschauungsweise weise ich auf die Beobachtungen von Lees (Journ. chem. Soc. 83, 145) hin, dass gewisse Dialkylketone, durch Erhitzen mit Acylchloriden *O*-Acylderivate liefern, und, als Gegenstück, dass nach neueren Versuchen von mir viele in Keto- überführbare Enol-Derivate, mit Acetylchlorid behandelt, nur diese Umwandlung erfahren, während es stabile Enol-Körper giebt, die, wie z. B. Enolacetyl-Acetylbenzoylmetban, überhaupt nicht acetylrbar sind.

²⁾ Die im Folgenden erwähnten Versuche sind schon vor zehn Jahren angestellt; die Untersuchung ist unvollendet geblieben, da es mir schien, als ob über die Richtigkeit der Additionstheorie kein Zweifel obwalten konnte.

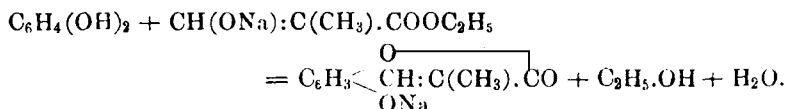
³⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. 35, 454 [1886].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 264, 284 [1891].

⁵⁾ Michael, diese Berichte 29, 1794 [1896]; 38, 35 [1905].

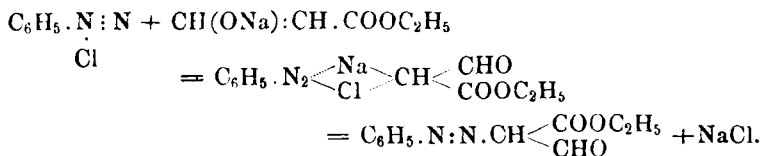
⁶⁾ Ebenda 38, 38.

Ein derartiges Hinderniss steht der Bildung von einem Methylumbelliferon aus Natrium-Formylpropionsäureester und Resorcin nicht entgegen, denn ein solches Additionsproduct besitzt stärker saure Eigenschaften als Formylpropionsäureester. Diese vom theoretischen Standpunkt sehr interessante Kohlenstoff Synthese geht in der That leicht vor sich:

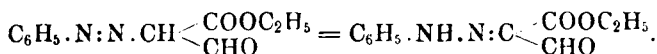


Die glatte Bildung von Kohlenstoff-Homologen, welche beim Natracetessigester so charakteristisch ist, kommt weder beim Natrium-Formylessigester, noch beim Natrium-Propionsäureester vor. Bei Anwendung von Methyljodid ist es nicht gelungen, reine Methylderivate zu isoliren. Trotzdem weisen die Versuche darauf hin, dass in beiden Fällen die Entstehung von Kohlenstoff-Derivaten vor sich geht.

Bekanntlich tritt bei der Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Natracetessigester nicht die Phenylazogruppe an die Stelle des Metalls, sondern sie wird an Kohlenstoff gebunden. Analog verhält sich Natrium-Formylessigester, da bewiesen wurde, dass der dabei entstehenden Verbindung die Eigenschaften eines Formylderivats zukommen. Auch bei dieser Reaction handelt es sich um eine Additionserscheinung, die auf folgende Weise dargestellt werden kann:



Wegen der durch Ansammlung von negativen Radicalen bedingten Lockerung des Methinwasserstoffs und der Verwandtschaft des reichlich mit freier, negativer Energie beladenen Stickstoffatoms ist die zunächst entstehende Azoverbindung unbeständig, indem durch Wanderung von einem Wasserstoffatom das Molekül einerseits in einen positiveren $[\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}]$, anderseits in einen negativeren $[\text{N:C}(\text{CHO})\text{.COOC}_2\text{H}_5]$ Antheil übergeht, wird ein Zustand vollständigerer atomarer Neutralisirung hergestellt ¹⁾:



Diese Reaction stellt das erste Product der Einwirkung dar, denn bei andauernder Wirkung von Diazobenzolchlorid bildet sich, unter

¹⁾ Diese Erklärungsweise ist bei den Tautomerieerscheinungen allgemein durchführbar, wie in nächster Zeit ausgeführt werden soll.

Abspaltung der Formylgruppe, Formylazylcarbonsäureester. In analoger Weise verhält sich Natrium-Formylpropionsäureester, indem, durch Austritt von Formyl Phenylhydrazonbrenztraubensäureester gebildet wird.

Gegen Hydroxylamin verhalten sich Formylessigester und Formylpropionsäureester wie Acetessigester; in beiden Fällen geht Oxim-bildung leicht vor sich.

Bekanntlich werden Acetessigester und dessen monoalkylirte Derivate durch Phenylhydrazin in Gegenwart eines Ueberschusses von Salzsäure in Pyrazolone übergeführt¹⁾; das gleiche Verhalten tritt beim α -Formylpropionsäureester auf, wobei Phenyl 2-methylpyrazolon entsteht. Abweichend von den Acetessigesterderivaten zeigt sich letzterer Ester in seinem Verhalten gegen freies Phenylhydrazin; auch in diesem Falle findet eine Alkoholcondensation aus dem zunächst gebildeten Hydrazon statt, aber es bildet sich nicht das eben erwähnte Pyrazolon, sondern eine isomere Verbindung.

Experimenteller Theil.

Natrium-Formylpropionsäureester und Resorcin.

0.9 g Natrium wurden in 15 g absolutem Alkohol gelöst, 4.2 g α -Formylpropionsäureester und dann 5 g Resorcin zugefügt. Nach mehreren Stunden nahm die Lösung eine bläuliche Fluorescenz an; da aber das Natriumderivat nicht völlig in Lösung ging, wurden dem Gemisch 4 ccm Wasser zugesetzt. Nach dreitägigem Stehen wurde schwach angesäuert, der Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade im Vacuum verjagt und der nach Zusatz von Wasser etwas gummiartige Niederschlag zwei Mal aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0.1480 g Sbst.: 0.3707 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₁₀H₈O₃. Ber. C 68.2, H 4.5.

Gef. » 68.3, » 4.7.

Das α -Methyl-Umbelliferon stellt weisse prismatische Nadeln dar, die in heissem Wasser schwer, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich sind und unter vorheriger Erweichung bei 217–219° schmelzen. In Alkalien sind sie mit blauer Fluorescenz löslich, die besonders in verdünnter Lösung hervortritt. Aus der alkalischen Lösung wird die Substanz durch Zusatz von Säure unverändert gefällt.

Natrium-Formylessigester und Methyljodid.

Zwei Portionen von je 30 g des Natriumderivats wurden mit 100 g absolutem Alkohol geschüttelt und 36 g Methyljodid zugefügt. Einwirkung fand nach kurzer Zeit statt, und die Temperatur stieg allmählich von 20° auf

¹⁾ Michael, Amer. chem. Journ. 14, 517 [1892].

35^o. Nach fünftägigem Stehen wurden die noch alkalisch reagirenden Gemische in flachen Schalen so lange in einen Vacuumexsiccator gestellt, bis sich der Alkohol zum grösseren Theil verflüchtigt hatte. Die Rückstände wurden mit kaltem Wasser geschüttelt, von dem in geringer Menge vorhandenen Trimesinsäureester abfiltrirt und vereinigt. Die wässrig-alkalische Lösung wurde vier Mal mit Aether ausgezogen, angesäuert und die Operation wiederholt. Der saure Antheil wurde im Vacuum fractionirt, wobei 0.7 g zwischen 55—60^o (20 mm) siedendes Oel gewonnen wurden. Diese Flüssigkeit zeigte die Eigenschaften des α -Formylpropionsäureesters und bestand, wohl zum grössten Theil, aus dieser Verbindung. Im Fractionirkolben blieb eine hochsiedende Flüssigkeit, die beim Stehen erstarrte und aus Trimesinsäureester bestand. Der neutrale Antheil (9 g) wurde im Vacuum (mit kurzer Hempel'scher Säule) fractionirt, wobei 4.8 g zwischen 68—72^o (22 mm) siedendes Oel erhalten wurden. Durch dreimalige Fractionirung wurde eine bei 69.5—70.5^o (22 mm) siedende Flüssigkeit (2.5 g) gewonnen.

0.1703 g Sbst.: 0.3521 g CO₂, 0.1320 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.1379 g H₂O.

C₆H₁₀O₃. Ber. C 55.4, H 7.7.

C₇H₁₂O₃. » » 58.3, » 8.3.

Gef. » 56.3, 56.4, » 8.6, 8.6.

Diese Flüssigkeit wurde abermals fractionirt und der bei 69^o (21 mm) siedende Antheil, welcher etwa die Hälfte des Destillats war, analysirt.

0.1835 g Sbst.: 0.3771 g CO₂, 0.1446 g H₂O.

Gef. C 56.0, H 8.7.

Offenbar verhält sich Natrium-Formylessigester bei der Methylierung wesentlich verschieden von Natracetessigester, indem die Bildung des Mono-Kohlenstoffderivats nur in untergeordneten Verhältnissen stattfindet. Auch vom neutralen Product ist relativ wenig entstanden, und, da das zur Anwendung kommende Natriumderivat nicht eine reine Substanz darstellt¹⁾, so ist es auch möglich, dass es nicht aus dem Natrium-Formylessigester herstammte.

Natrium-Formylpropionsäureester und Methyljodid.

W. Wislicenus²⁾ und v. Pechmann³⁾ stellten Formylpropionsäureester durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Ameisensäure- und Propionsäure Ester dar. Nach meiner Erfahrung ist es vortheilhafter, metallisches Natrium anstatt Natriumäthylat zu verwenden.

Ein Gemisch von 140 g Propionsäureester und 140 g Ameisensäureester wurde portionenweise zu 36 g Natrium (Theorie 1 Atom, 32 g), welches mit 300 g trockenem Aether übergossen war, gesetzt, wobei das Gemisch mit Eis-

¹⁾ W. Wislicenus und Bindemann, Ann. d. Chem. 316, 27 [1901].

²⁾ Diese Berichte 20, 2934 [1887]. ³⁾ Diese Berichte 25, 1051 [1892].

wasser abgekühlt wurde. Die Reaction fand langsam statt, ging aber rascher vor sich, als das Gemisch Zimmertemperatur annahm. Nach vier Tagen wurden Eisstücke zugesetzt und, nachdem die feste Masse gelöst war, dreimal mit Aether ausgezogen. Aus der wässrigen Lösung wurden durch Ansäuern, Extrahiren mit Aether und mehrmaliges Fractioniren der ätherischen Lösung im Vacuum 25 g zwischen 58 – 60° (22 mm) siedender Formylpropionsäureester erhalten. Aus den höheren Fractionen wurden etwa 5 g Propionsäureester gewonnen, während wenig einer krystallinischen Verbindung als Rückstand im Kolben zurückblieb. Dieser wurde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht: nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete es seidenglänzende, bei 96–97° schmelzende Blätter.

0.1613 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

Gef. C 58.7, H 5.8.

Aus diesen Zahlen konnte keine empirische Zusammensetzung, die mit den Ausgangsproducten in Beziehung steht, berechnet werden.

1.8 g Natrium wurden in 20 g absolutem Alkohol gelöst, das Gemisch abgekühlt und mit 10 g Formylpropionsäureester, dann mit 11 g Methyljodid versetzt. Erwärmung fand bald statt, und da nach zweitägigem Stehen das Gemisch noch schwach alkalisch reagirte, wurde es kurze Zeit erwärmt und der Alkohol darauf im Vacuum vertrieben. Der Rückstand wurde mit Eiswasser behandelt, die Lösung ausgeäthert und der Auszug mit Alkali ausgezogen. Beim Fractioniren der neutralen Flüssigkeit wurden 4.5 g zwischen 73 – 78° (25 mm) siedendes Oel erhalten, und beim weiteren Fractioniren dieses Antheiles gingen 2.8 g zwischen 68–70° (20 mm) über.

0.1952 g Sbst.: 0.4125 g CO₂, 0.1570 g H₂O. — 0.1483 g Sbst.: 0.3137 g CO₂, 0.1204 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.3, H 8.3.

Gef. • 57.6, 57.7, » 8.9, 9.0.

Die kleine Quantität der Substanz gestattete keine weitere Reinigung, da sie die Phenylhydrazinprobe auf Aldehyde gab, so handelt es sich wahrscheinlich um nicht reinen α -Formyl-isobuttersäureäthylester. Jedenfalls geht die Methylierung beim Formylpropionsäureester schwieriger und mit bedeutend weniger günstiger Ausbeute als in der Acetessigestergruppe vor sich.

Natrium-Formylessigester und Diazobenzolchlorid.

10 g des Natriumderivats wurden in anderthalb Liter Wasser gelöst, die Lösung auf 6° abgekühlt und eine kalte, verdünnte Lösung von Diazobenzolchlorid (aus 6 g Anilin bereitet) nach und nach zugesetzt, wobei das Gemisch durch Zusatz von Eis auf 0° gehalten wurde. Es setzte sich schon beim ersten Zusatz des Chlorids ein braunes Oel ab. Nach einstündigem Stehen im Eisschrank wurde vom Oel getrennt und dieses in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich rothe Krystalle ab, die zweimal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt wurden.

0.1898 g Sbst.: 0.4540 g CO₂, 0.0959 g H₂O. — 0.2784 g Sbst.: 47 ccm N (22°, 760.5 mm).

C₁₆H₁₆O₃N₄. Ber. C 64.9, H 5.4, N 19.0

Gef. » 65.2, » 5.6, » 19.1.

Der Körper bildet granatrothe Prismen, die bei 114–115° schmelzen (bei raschen Erhitzen bis 117°). Er besitzt auch die anderen Eigenschaften des auf verschiedene Weise dargestellten Formazylocarbonsäureäthylesters¹⁾.

Man kann sich vorstellen, dass die erste Phase dieser Reaction in der Bildung vom Formyl-Glyoxylsäureester-hydrason besteht, aus dem durch Umsetzung mit Natrium-Formylessigester das entsprechende Natriumderivat entsteht. Der Verwandlung desselben durch Diazobenzolchlorid in das Formazylderivat stellt die Bildung dieses Körpers aus Natrium-Aethylmesoxalsäurehydrason¹⁾ und aus Benzolazobacetessigester²⁾ zur Seite. Es wurde versucht, auf experimentellem Wege diese Auffassung zu beweisen.

7 g des Natrium-Formylessigesters wurden in einem Liter eiskaltes Wasser gelöst, die Lösung ziemlich schnell mit der entsprechenden Menge Diazobenzolchlorid versetzt und das Gemisch sofort mit Aether ausgezogen. Der Auszug wurde kurze Zeit über Calciumchlorid getrocknet, stark eingengt und das beim Stehen ausgeschiedene Formazylderivat abfiltrirt. Beim Verdunsten des Aethers schied sich allmählich noch etwas vom obigen Körper ab, nach dessen Entfernung ein sehr dickes, röthliches Oel zurückblieb. Auch nach monatelangem Stehen im Vacuum und im Eisschrank wurde es nicht fest. Da eine weitere Reinigung nicht gelang, wurde es analysirt.

0.1511 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0827 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃N₂. Ber. C 60.0, H 5.4.

Gef. » 60.6, » 6.0.

Derselbe Körper konnte auch auf folgende Weise erhalten werden. Natrium-Formylessigester wurde mit der 8-fachen Menge absolutem Alkohol übergossen, das Gemisch auf 0° abgekühlt, unter guter Abkühlung mit kaltem, wässrigem Diazobenzolchlorid versetzt und das Gemisch dann in Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene Oel wurde in Aether gelöst und das Product wie in der ersten Darstellung verarbeitet. Auch in diesem Falle bildet sich neben dem halbflüssigen, nicht im festen Zustande zu erhaltenden Körper das Formazylderivat.

0.2785 g Sbst.: 28.4 ccm N (22°, 769 mm).

C₁₁H₁₂O₃N₂. Ber. N 12.7. Gef. N 11.7.

Die Anwesenheit der Formylgruppe in der Substanz geht aus ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazinacetat hervor.

1.2 g des Oeles wurden in 5 g Eisessig gelöst und eine Lösung von 0.65 g Phenylhydrazin in 4 g Eisessig zugefügt. Unter schwacher Erwärmung schie-

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 25, 3183 [1892].

²⁾ Bamberger und Wheelwright, diese Berichte 25, 3202 [1892].

den sich röthlich-gelbe Krystalle ab, die nach eintägigem Stehen abfiltrirt und mit Eisessig abgewaschen wurden. Der Körper wurde zwei Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

$C_{17}H_{18}O_2N_4$. Ber. C 65.7, H 5.8.

Gef. » 65.2, » 6.4.

Hellgelbe Prismen, die bei 215—217° schmelzen (vorherige Erweichung) und wenig in kaltem, mässig in heissem Alkohol löslich, unlöslich in heissem Wasser sind.

Natrium-Formylpropionsäureester und Diazobenzolchlorid.

Die wässrige Lösung vom Diazobenzolchlorid wurde unter guter Kühlung und Umschütteln allmählich zu einer Lösung des Esters in stark verdünntem Kali gesetzt. Das Gemisch wurde zunächst durch Oeltropfen getrübt, und beim weiteren Zusatze des Chlorids setzte sich ein gelbliches Oel ab, welches beim Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Zur Reinigung wurde das Product (Schmp. 107—112°) zwei Mal aus 80-proc. Weingeist umkrystallisirt.

0.2523 g Sbst.: 29.2 ccm N (10°, 760.5 mm).

$C_{11}H_{14}N_2O_2$. Ber. N 13.6. Gef. N 13.8.

Die Körper stellt gelbe Prismen dar, die bei 117° schmelzen und in ihren anderen Eigenschaften mit dem zuerst von Fischer und Jourdan¹⁾ erhaltenen Phenylhydrazon-brenztraubensäure-äthylester übereinstimmt. Die Synthese reiht sich der von Japp und Klingemann²⁾ an, welche dieselbe Verbindung aus Natrium-Methylacetessigester und Diazobenzolchlorid gewannen.

Formylessigester und Hydroxylamin.

Bekanntlich polymerisirt sich Formylessigester sehr leicht zu Trimessinsäureester, weshalb er sich zur Herstellung von Derivaten wenig eignet. Bei gewissen Umsetzungen kann man aber die Isolirung des Esters umgehen, indem man dessen Natriumderivat mit dem salzsaurigen Salz des Reagens zusammenbringt³⁾.

5 g Natrium-Formylessigester wurden in 10 g kaltem Wasser gelöst und eine Lösung von 2.3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 4 g Wasser zugesetzt; das Gemisch wurde durch Eiswasser abgekühlt. Nach kurzem Stehen fing sich ein Oel auszuscheiden, welches bald erstarrte, und in einer halben Stunde

¹⁾ Diese Berichte 16, 2243 [1883].

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 208 [1888]. Auch in dieser Arbeit wird der Körper als gelb beschrieben. Da derselbe farblos ist (Bamberger und de Gruyter, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 64, 243), so muss bei der Anwendung von Diazobenzolchlorid nebenbei ein hartnäckig anhaftender gelber Farbstoff entstehen.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 25, 1051 [1892].

war die Flüssigkeit von langen, weissen Nadeln durchsetzt. Das Rohproduct (Schmp. 45–55°) wurde nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther (Sdp. 50–65°), zu dem ein wenig Benzol zugefügt wurde, gereinigt.

0.1679 g Sbst: 0.2835 g CO₂, 0.1064 g H₂O. — 0.1970 g Sbst.: 18.5 ccm N (14.5°, 758 mm).

C₅H₉O₃N. Ber. C 45.8, H 6.9, N 10.7.

Gef. » 46.0, » 7.1, » 10.9.

Das Oxim stellt lange, weisse Prismen dar, die bei 57–59° schmelzen. Sie sind in kaltem Alkohol und Benzol leicht, weniger in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Wasser und wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Petroläther löslich.

α-Formyl-propionsäureester und Hydroxylamin.

Eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin und Ester blieb vier Tage bei Zimmertemperatur stehen, und wurde dann bis zum Verdunsten des Alkohols in das Vacuum gestellt. Das Product wurde mit Aether ausgeschüttelt und das aus der Extraktion gewonnene Oel im Vacuumexsiccator in den Eisschrank gestellt. Es konnte weiter nicht gereinigt werden, da es nach monatlänglichem Stehen noch flüssig blieb. Das Oxim ist mässig in kaltem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und Aether löslich.

0.3282 g Sbst.: 30.0 ccm N (25°, 753 mm).

C₆H₁₁O₃N. Ber. N 9.6. Gef. N 10.1.

α-Formyl-propionsäureester und Phenylhydrazin-chlorhydrat.

Zu einer Lösung von 2.4 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 50 g Wasser wurden 2 g Ester und dann 10 Tropfen concentrirte Salzsäure gesetzt. Beim Schütteln wurde die Lösung milchig, und der Ester ging langsam zum Theil in Lösung. Nach mehrtägigem Stehen wurde vom dicken, gelblichen, neutralen Oel abfiltrirt und das Filtrat sorgfältig mit Ammoniak neutralisirt. Der Niederschlag wurde durch dreimaliges Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Ein geringer Theil der Substanz blieb im Filtrat und wurde durch Einengen und Versetzen mit Ammoniak im Ueberschuss, Abfiltriren und Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure gewonnen.

0.1617 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₁₀H₁₀N₂O. Ber. C 68.9, H 5.7.

Gef. » 69.2, » 5.9.

Die Verbindung ist aus dem zunächst entstehenden Hydrazon¹⁾ durch Abspaltung von Alkohol entstanden und stellt N-Phenyl-2-methyl-pyrazolon dar.

¹⁾ Die Hydrazone gehen durch Einwirkung von Mineralsäuren, sowie starken Basen bei Zimmertemperatur in Pyrazolone über (Michael, Amer. chem. Journ. 14, 516 [1892]).

Sie bildet kleine, meistens concentrisch gruppirte Prismen, die bei 147—148° schmelzen. In heissem Wasser sind sie mässig und in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Der Körper zeigt Eigenschaften eines Pyrazolons, indem er als schwache Säure, sowie als schwache Base auftritt.

«-Formyl-propionsäureester und Phenylhydrazin.

2 g Ester und 1.7 g der Base (gleiche Moleküle) wurden in 6 ccm trockenem Aether gelöst, wobei schwache Erwärmung stattfand. Das Gemisch blieb zwei Wochen im verschlossenen Gefäss¹⁾; die ausgeschiedenen, grossen Krystalle schmolzen bei 147—148° und erwiesen sich als mit dem schon beschriebenen *N*-Phenyl-2-methyl-pyrazolon identisch. Das ätherische Filtrat wurde durch Stehen im Exsiccator langsam eingengt und lieferte beim längeren Stehen eine krystallinische Verbindung, die zunächst mit wenig Aether gewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.3038 g Sbst.: 42 ccm N (18°, 767 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. N 16.1. Gef. N 16.1.

Die Verbindung besitzt demnach ebenfalls die Zusammensetzung eines Phenyl-methyl-pyrazolons. Sie bildet schlecht ausgebildete Platten und Prismen, die in kaltem schwer, bedeutend leichter in heissem Wasser und in kaltem Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 124—126°; es scheint aber etwas von dem höher schmelzenden Isomeren zu enthalten, da ein geringer Antheil erst bei 130° flüssig wurde.

Tufts College, Mass., U. S. A.

364. A. Gutbier: Ueber Doppelsalze des Pallado-Chlorides und -Bromides.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1905.)

Während bekanntlich das Platinchlorid in ausgedehntem Maasse zur Bildung charakteristischer Doppelsalze verwendet wird, sind Doppelverbindungen des Pallado-Chlorides resp. -Bromides mit den Halogenverbindungen organischer Basen bisher kaum dargestellt worden.

Ich habe das Studium derartiger Doppelsalze aufgenommen und möchte in dieser Mittheilung zunächst über die mit Anilin-, *o*- und *p*-Toluidin-Chlor- resp. -Bromhydrat darstellbaren Doppelsalze berichten.

¹⁾ Nach eintägigem Stehen hinterliess eine Probe beim Abdunsten des Lösungsmittels ein Oel, welches wahrscheinlich das Hydrazon war.