

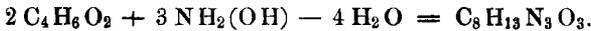
21. L. Claisen und E. Hori: Ueber die **Einwirkung des Hydroxylamins auf den Acetessigaldehyd** $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COH}$.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Nach den in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Resultaten würde man bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Acetessigaldehyd die Entstehung folgender Verbindungen zu erwarten haben: 1) des Oxims $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH=NOH}$, 2) des Cyanacetons $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CN}$, 3) des Methylisoxazols

$\text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{=CH—CH=N,} \end{array}$ 4) der complicirteren Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$, welche aus 2 Molekülen Acetessigaldehyd und 3 Molekülen Hydroxylamin nach folgender Gleichung gebildet wird:



Bei den wenigen Versuchen, die bisher über diesen Gegenstand angestellt wurden, haben wir nur die letztere Verbindung isoliren können; doch soll die Untersuchung fortgesetzt und namentlich auf das Cyanaceton gefahndet werden, dessen Darstellung neuerdings wieder von mehreren Chemikern angestrebt worden ist¹⁾.

Die erwähnte Verbindung konnte ziemlich leicht auf folgende Weise erhalten werden: 40 g rohes Acetessigaldehydnatrium wurden in 60 ccm Wasser von 0° gelöst und eine Lösung von 26 g salzsaurem Hydroxylamin in 20 ccm Wasser zugegeben, wobei einiges Aufbrausen zu bemerken war. Die schwach gelblich gefärbte klare Flüssigkeit wurde nun einige Tage in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, wobei sich eine krystallinische Substanz abschied, welche abgesaugt und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse²⁾ der exsiccatorgetrockneten Verbindung ergab Zahlen, welche ziemlich nahe mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ übereinstimmen.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$
C	47.73	47.82	48.24 pCt.
H	6.62	6.75	6.53 >
N	21.13	21.10	21.11 >

¹⁾ Vergl. namentlich E. v. Meyer und Holtzwardt, Journ. für prakt. Chem. 39, 239 und Hantzsch, diese Berichte XXIII, 1472 und 1816.

²⁾ Diese Substanz ist ebenso schwer verbrennlich wie die entsprechende Verbindung aus Benzoylaldehyd und muss innig mit dem Bleichromat vermischt werden.

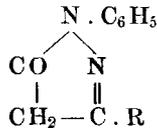
Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz kleine weisse Nadelchen, welche bei 174° schmelzen und in den gebräuchlicheren Lösungsmitteln — Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn — schwer löslich sind; von siedendem Alkohol wird die Verbindung ziemlich reichlich gelöst und beim Erkalten zum Theil wieder abgeschieden. In seinen Eigenschaften erinnert der Körper einigermaassen an das von Glutz¹⁾ zuerst dargestellte und neuerdings wieder von Hantzsch und Obrégia²⁾ untersuchte Polycyanaceton, dessen Schmelzpunkt von letzteren zu 176° angegeben wird; bezüglich der Zusammensetzung dagegen weichen beide Verbindungen weit von einander ab.

22. L. Claisen und W. Zedel: Ueber Phenylisoxazolon.

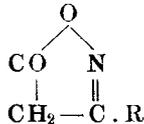
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Knorr³⁾ hat bekanntlich gezeigt, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Keton säureäther vom Typus des Acetessigäthers Pyrazolone von der allgemeinen Formel



gebildet werden, welche sich von den Pyrazolen durch ihre Alkalilöslichkeit und viel grössere Reactionsfähigkeit unterscheiden. Wenn nun die Einwirkung des Hydroxylamins auf Diketone der des Phenylhydrazins analog verläuft, so dürfte man erwarten, dass ersteres sich auch gegen Keton säureäther ähnlich wie letzteres verhalten und dass man so zu einer neuen Körperklasse, den Isoxazolonen



gelangen würde.

1) Journ. für prakt. Chem. 1, 39.

2) loc. cit.

3) Ann. Chem. Pharm. 238, 137; diese Berichte XX, 2545.