

Durch gleiche Entwicklung der Flächen von $\{001\}$ und von $\{110\}$ sehen die Krystalle gewöhnlich rhomboëderähnlich aus; selten sind sie tafelartig nach $\{001\}$ ausgebildet.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{001\}$.

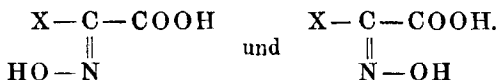
Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene; die erste Mittellinie liegt im stumpfen Winkel β .

Doppelbrechung sehr stark und +. $e > 0$. Auf $\{001\}$ tritt eine optische Axe aus.

86. A. Hantzsch: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf β -Ketonsäuren und β -Diketone.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxime der α -Ketonsäuren bestehen, wie ich in meiner Mittheilung »Ueber Oxime von Aldehyden und α -Ketonsäuren¹⁾ bewiesen habe, nur ausnahmsweise in den beiden bekannten stereoisomeren Configurationen:



Die erstere, den α -Aldoximen entsprechende Atomgruppierung ist bereits bei dem Oxim der Phenylglyoxylsäure labil, und bei den Oximen der Thiënyl- und Methylglyoxylsäure (Brenztraubensäure) überhaupt nicht mehr aufzufinden. Die Oxime dieser beiden Säuren existiren ausschliesslich in der letzteren, den β -Aldoximen entsprechenden Form; eine Thatsache, die nur darauf zurückgeführt werden kann, dass hier wie in zahlreichen anderen Fällen²⁾ durch das Thiënyl und besonders durch das Methyl in Folge gewisser intramolekularer Lagerungsverhältnisse das Oximhydroxyl abgestossen wird.

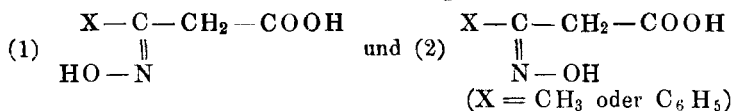
Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Oximen aus β -Ketonsäuren.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 36.

²⁾ Vergl. Berichte XXIV, 26 und 59.

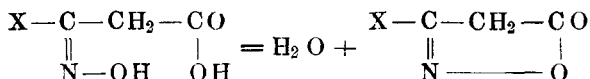
Die Oxime der β -Ketonsäuren

oder genauer die Oxime einbasischer β -Ketonsäuren sind nirgends in den zwei denkbaren stereoisomeren Configurationen:



ja überhaupt nicht einmal in freiem Zustande beobachtet worden.

Die Oxime der β -Ketonsäuren verhalten sich vielmehr ganz wie die γ -Oxysäuren; wie diese letzteren innere Ester, d. i. Laktone liefern, so erzeugen die β -Ketoximsäuren spontan unter Austritt von Wasser zwischen dem Hydroxyl des Oxims und dem des Carbonyls innere »Ketoximsäureanhydride«, indem hier wie dort ein fünfgliedriger Ring entsteht. Diese Anhydrisirung ist natürlich nur dann möglich, wenn sich die mit einander reagirenden Hydroxyle auf derselben Seite der Verbindungsaxe zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom gelegen sind:



Die so entstandenen Anhydride, welche besser mit Claisen als »Isoxazolone« bezeichnet werden können, beweisen also durch ihre leichte Bildung, dass sich die freien β -Ketoximsäuren von der Raumformel (2) ableiten, und dass diese Neigung zur Anhydrisirung die räumliche Atomgruppierung so sehr beeinflusst, dass die Configuration (1), welche schon bei den α -Ketoximsäuren nur unter gewissen günstigen Bedingungen als sehr labile Form auftritt, hier überhaupt verschwindet.

a) Producte aus Hydroxylamin und Acetessigaether.

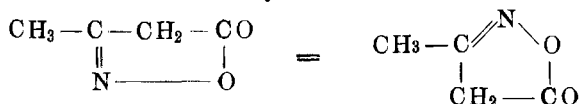
Die Reaction zwischen Hydroxylamin und Acetessigaether ist bereits von Westenberger¹⁾ untersucht worden; danach soll aus dem Acetessigaether zuerst öliges β -Oximidobuttersäureäther CH₃.CNOH.CH₂.COOC₂H₅ und aus diesem durch Behandlung mit Kali feste Oximidobuttersäure CH₃.CNOH.CH₂.COOH vom Schmelzpunkt 140° entstehen. Allein diese Angaben konnten bei Wiederholung dieser Versuche nur theilweise bestätigt werden. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetessigaether entstehen, je nachdem sie in alkalischer, ammoniakalischer, neutraler oder saurer Lösung vor sich geht, sehr verschiedene Produkte; aber auch nach dem von Westenberger angegebenen Verfahren konnte das normale Oxim des Aethers nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, während das

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2996.

von ihm als die freie Oximsäure bezeichnete Product eine sehr complicirte Substanz ist, aus welcher erst unter Umständen nicht die Oximidosäure selbst, wohl aber deren Anhydrid hervorgeht.

Die einfachste, und daher zuerst zu behandelnde Verbindung entsteht durch Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigäther in alkalischer Lösung.

Inneres Anhydrid der β -Oximidobuttersäure
oder Methylisoxazonon,



Diese dem Producte aus Phenylhydrazin und Acetessigäther, dem Methylphenylpyrazolon analoge Substanz wird am besten und sichersten, obwohl keineswegs glatt, nach folgender Vorschrift erhalten, nach welcher der Ester vor der bekannten spaltenden Wirkung des nothwendiger Weise im Ueberschusse vorhandenen Alkalis möglichst bewahrt wird:

Etwa $1\frac{1}{3}$ Mol. salzsaures Hydroxylamin wird durch ein bestimmtes Volum Natronlauge neutralisirt, hierauf mit demselben Volum der Lauge versetzt, auf $40-50^\circ$ erwärmt und dann mit 1 Molekül Acetessigaether portionenweise ohne Kühlung zusammengeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei merklich, wird erst hellgelb, schliesslich meistens dunkelbraun, und giebt nach mehrstündigem Stehen durch vorsichtigen Zusatz von concentrirter Salzsäure in nur geringem Ueberschuss in der Regel freiwillig, bisweilen auch erst nach kräftigem Reiben, eine reichliche Fällung gelblicher Nadeln, welche am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser blendend weiss erhalten werden. Die Ausbeute an roher Substanz beträgt etwa 40 pCt. vom Gewichte des ursprünglichen Esters; auf andere Weise, z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, wird sie zwar bisweilen in noch grösserer Menge, aber doch weniger sicher erhalten, da dann die ganze Operation häufig missglückt. Auch die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz ist meist, wie die Analysen ergaben, durch eine stickstoffreichere Verbindung (Methylglyoxim?) etwas verunreinigt; kocht man die Fällung mit Baryumcarbonat, und zersetzt das ins Filtrat gehende Baryumsalz mit Salzsäure, so fällt das reine Methylisoxazonon aus.

	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$		Gefunden		
C	48.5	49.0	—	—	pCt.
H	5.1	4.9	—	—	»
N	14.2	—	14.3	14.7	»

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach Raoult in Phenollösung ausgeführt, ergab zwar kein besonders gutes Resultat, erwies indess wenigstens, dass die Substanz kein Polymeres der einfachen Formel darstellt:

Ber. für $C_4H_5NO_2$	Gefunden
Moleculargewicht 99	118.

Dass dieses Product nicht mit Westenberger's angeblicher Oximidobuttersäure identisch ist, ergab sich nicht nur durch die Analyse (welche für die Säure ca. 7.5 pCt. C und 3.0 pCt. N weniger hätte ergeben müssen), sondern auch durch die Eigenschaften, welche ganz andere sind, als sie Westenberger für seine bei 140° sich zersetzende Säure angiebt: Methylisoxazon schmilzt bei $169-170^\circ$ unter Zersetzung, ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in feinen langen seidglänzenden Nadeln.

Gegen starke Säuren verhält es sich wie eine schwache Base; es ist in Salzsäure erheblich leichter löslich als in Wasser, und kann sogar durch concentrirte Salzsäure als festes Chlorhydrat gefällt werden, welches freilich durch Wasser augenblicklich zersetzt wird. Daher wird auch die concentrirte saure Lösung durch Wasser gefällt. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird es selbst bei 200° noch nicht verändert, und ebenso kann es mit concentrirter Schwefelsäure ungestraft gekocht werden — eine Beständigkeit, die gegen das später zu besprechende Verhalten des analog gebildeten Phenylisoxazolons sehr absticht und bei diesem erörtert werden wird. — Durch concentrirte Salpetersäure wird das Methylisoxazon zu einer rothbraunen, schmierigen Masse oxydirt; gegen andere Oxydationsmittel und auch gegen reducirende Substanzen ist es sehr beständig.

Obleich es in festem Zustande und wohl auch in sauren Lösungen nur als inneres Anhydrid existirt und alle Versuche zur Isolirung der freien Oximidosäure fehl schlugen, so spricht doch alles dafür,

dass die freie Oximidobuttersäure
$$CH_3 - C - CH_2 - CO$$

$$\quad \quad \quad \parallel \quad \quad \quad |$$

$$\quad \quad \quad N - OH \quad \quad \quad OH$$
in der

wässrigen und alkalischen Lösung ihres Anhydrids vorhanden ist; denn die wässrige Lösung des Methylisoxazolons reagirt stark sauer, und die Lösung in Alkali oder Ammoniak wird nicht durch Essigsäure, sondern nur durch Mineralsäuren gefällt.

Auch durch Verhalten und Zusammensetzung der Salze wird dies bestätigt. Das Methylisoxazon zersetzt, als Oximidobuttersäure reagirend, die Carbonate der alkalischen Erden bei gelindem Erwärmen, und bildet mit denselben neutral reagirende, selbst beim Kochen beständige Salze.

Das Baryumsalz $(C_4H_6O_3N)_2Ba + 2H_2O$ scheidet sich beim Eindampfen in mikroskopisch kleinen Nadeln ab, ist sehr leicht löslich und zersetzt sich bei raschem Erhitzen explosionsartig.

Berechnet		Gefunden	
für $(C_4H_6O_3N)_2Ba + 2H_2O$			
Ba	33.9		33.9 pCt.

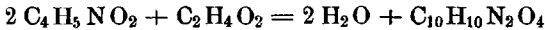
Das Ammonsalz ist noch charakteristischer; es krystallisiert nicht nur aus ammoniakalischer, sondern auch aus essigsaurer Lösung leicht in seidglänzenden verfilzten Nadeln, verliert weder über Schwefelsäure, noch beim Eindampfen auf dem Wasserbade Ammoniak und reagiert neutral; Eigenschaften, die nicht der Ammonverbindung des Oxazolons, sondern nur dem Salze einer echten Carbonsäure zukommen können. Es schmilzt erst bei $206 - 207^0$ unter Zersetzung.

Das Silbersalz ist gelatinös, das Kupfersalz zeigt ein auffallendes Verhalten; aus neutraler Lösung wird durch Kupfersulfat zuerst ein brauner, dem Ferrocyanokupfer ähnlicher Niederschlag gefällt; derselbe verwandelt sich aber nach einigen Secunden plötzlich in ein dichtes, grünes, mikrokristallinisches Pulver.

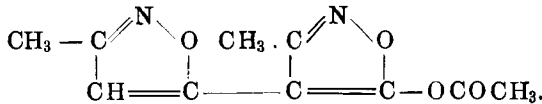
Kocht man Methylisoxazonon mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid, so wird durch Wasser ein in kleinen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmp. $135 - 136^0$ gefällt. Derselbe ist ein Acetylderivat, denn nach dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt er beim Kochen mit Wasser Essigsäure und regenerirt das ursprüngliche Oxazonon; er besitzt indess zufolge der Analyse die complicirtere Formel $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$		Gefunden	
C	54.1	53.9	— — pCt.
H	4.5	4.6	— — »
N	12.6	—	12.5 12.5 »

Vielleicht ist diese im Sinne der empirischen Gleichung



gebildete Substanz aus der Pseudoform, dem echten Oxyoxazol ähnlich, wie Alloxantin aus Alloxan entstanden, also folgendermaassen constituirt:



Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigäther in saurer oder neutraler Lösung.

Bei genauer Wiederholung der Versuche von Westenberger¹⁾ wurde aus dem Ester durch neutrale Hydroxylaminlösung beim Aus-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2996.

äthern zwar auch ein Oel erhalten; dasselbe könnte allerdings vielleicht den Oximidobuttersäureäther enthalten, ist aber keine auch nur annähernd reine Substanz, und wurde daher nicht näher untersucht. Jedenfalls sind aber die aus dem Oele durch Verseifen mit der berechneten Menge Alkali und nachheriges Ansäuern sich langsam ausscheidenden stäbchenförmigen Krystalle nicht Oximidobuttersäure. Dieselben entstehen übrigens schon, obgleich ebenfalls nur allmählich, bereits durch blosses Stehenlassen des ursprünglichen Oeles, besonders wenn man etwas Wasser hinzugefügt hat, und scheiden sich bisweilen auch direct aus der Lösung des Acetessigäthers in wässrig-alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur aus. Sie sind in allen indifferenten Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich, und werden zur Reinigung am besten nur mit Alkohol und Aether ausgewaschen; auch können sie in concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unverändert gelöst und durch sofortigen Zusatz von Wasser wieder gefällt werden.

Die Analysen des sehr gut gereinigten Körpers stimmen nur auf eine ziemlich complicirte Formel $C_{20}H_{26}N_4O_7$, nicht aber auf die der Oximidobuttersäure $C_4H_7NO_3$, auf welche Westenberger wohl dadurch geführt wurde, dass er nur den Stickstoff (gef. 12.3 pCt.) bestimmte.

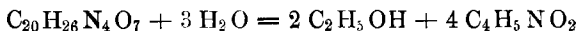
	Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_7$		Gefunden			Ber. für $C_4H_7NO_3$
C	55.3	55.3	55.5	—	—	40.0 pCt.
H	6.0	6.0	6.0	—	—	5.9 »
N	12.9	—	—	12.9	12.5	11.9 »

Danach ist die Substanz aus dem in dem ursprünglichen Oele enthaltenen Oximidobuttersäureäther $C_6H_{11}NO_3$ durch partielle Verseifung und gleichzeitige Anhydrisirung nach folgender empirischen Gleichung entstanden:



Diese Substanz unterscheidet sich, abgesehen von ihrer Schwerlöslichkeit, ihrer Beständigkeit gegen concentrirte Salpetersäure und ihrem gegen 140° liegenden Zersetzungspunkte auch dadurch vom Methylisoxazolone, dass ihre frisch bereitete Lösung in kaltem Ammoniak bereits durch Essigsäure gefällt wird, und neutralisirt nicht das charakteristische Kupfersalz der Oximidobuttersäure, sondern überhaupt keinen Niederschlag erzeugt.

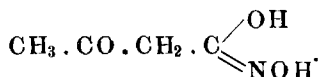
Dass sie aber, trotzdem ihre rationelle Formel nicht festgestellt wurde, in sehr naher Beziehung zu dem inneren Anhydrid der Oximidobuttersäure steht, zeigt sich dadurch, dass sie entsprechend der Gleichung:



sehr leicht und ohne Abspaltung von Kohlensäure oder Essigsäure zu

Methylisoxazolon verseift wird. Der schwerlösliche Körper wird von allen alkalischen Flüssigkeiten, selbst von Natriumcarbonat, leicht aufgenommen, indess nur beim sofortigen Ansäuern unverändert wieder gefällt. Schon nach einigen Minuten besitzt aber der durch Salzsäure entstandene Niederschlag das Aussehen und den Schmelzpunkt des Methylisoxazolons. Auch durch kochendes Wasser gehen die dicken kurzen Prismen der schwerlöslichen Substanz allmählich in Lösung, aber nur, um beim Erkalten in Gestalt der dünnen Nadeln des Isoxazolons wieder auszukristallisiren, und das Gleiche erfolgt, wenn man die in der Kälte ganz beständige Lösung des ersteren Körpers in Salzsäure erhitzt.

Die Einwirkung ammoniakalischer Hydroxylaminlösung auf Acetessigäther führt zu einem von den bisher beschriebenen ganz abweichenden, freilich sehr schwierig zu fassenden Producte. Während sich Acetessigäther bekanntlich durch wässriges Ammoniak in unlöslichen β -Imidobuttersäureäther ohne merkliche Wärmeentwicklung verwandelt, wird dieser ölige Ester sofort unter starker Erwärmung gelöst, wenn man eine ammoniakalische Hydroxylaminlösung hinzufügt. Aus dieser so erhaltenen Flüssigkeit lässt sich, auch wenn sie möglichst concentrirt und bei 0° hergestellt worden war, durch Säuren unter keinen Umständen eine Fällung und durch Ausäthern nur ein dickes, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbares Oel erhalten. Dieses Oel giebt mit Kupferacetat einen grünlichen, und besonders leicht und reichlich, mit Quecksilberchlorid einen weissen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag. Dieselben Fällungen werden auch mit der ursprünglichen Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure erhalten. Allein auch beim Zerlegen derselben durch Schwefelwasserstoff erhielt man im Filtrate der Schwefelmetalle nur dasselbe Oel in verhältnissmässig geringer Menge, da es unter Abspaltung von Ammoniak und Hydroxylamin sehr leicht zersetzt wird. Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkel blauviolette Färbung. Diese Farbenreaction, die leichte Zersetzlichkeit durch Säuren sowie die Existenz einer grünen, schleimigen Kupferverbindung deuten darauf hin, dass das betreffende, in reinem Zustande nicht erhaltene Oel eine Hydroxamsäure darstellt, also wahrscheinlich die Hydroxamsäure der Acetessigsäure

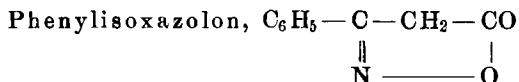


Auch aus Methylacetessigäther und Hydroxylamin werden in alkalischer Lösung ähnliche Producte erhalten, wie aus Acetessigäther. Doch wurden dieselben vorläufig zurückgestellt, weil sie nicht so leicht gereinigt werden konnten, als jene.

b) Product aus Hydroxylamin und Benzoylessigäther.

Dieses Reactionsproduct des Benzoylessigäthers, welches ich gleich denen des Acetessigäthers schon vor Jahresfrist untersucht und nur deshalb bisher noch nicht beschrieben habe, weil ich vorher die Arbeiten über die stereoisomeren Aldoxime und Ketoxime veröffentlichen wollte, ist nach dem vorletzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ auch von Claisen und Zedel studirt worden. Obgleich ich die daselbst gemachten Angaben über seine Eigenschaften nur vollkommen bestätigen kann, so habe ich es doch nahezu quantitativ erhalten und in gewisser Hinsicht noch etwas eingehender untersucht, so dass ich meine Versuche, nur mit Uebergang der Eigenschaften des Productes, dennoch mittheilen möchte.

In gewissem Gegensatze zum Acetessigäther erzeugt der Benzoylessigäther (und auch die Benzoylessigsäure) mit Hydroxylamin stets nur ein einziges Product, gleichviel ob in saurer, neutraler, ammoniakalischer oder alkalischer Lösung gearbeitet wird.



Claisen und Zedel gewannen es durch Kochen der Eisessiglösung des Esters mit salzsaurem Hydroxylamin als bräunliche Masse und nach dem Reinigen in einer Ausbeute von etwa 25 pCt. Besser löst man den Ester in überschüssigem verdünnten Alkali, fügt sofort Hydroxylamin hinzu, lässt die sich stark erwärmende Flüssigkeit einige Zeit stehen, und fällt alsdann das Oxazon durch Ansäuern als blendend weisse Krystallmasse, die zu weiterer Verwendung bereits rein genug ist. Noch bequemer erhält man es, wenn man gleichmoleculare Mengen des Esters und des Hydroxylaminsalzes mit Wasser übergiesst, erwärmt und Alkohol bis zur Lösung hinzufügt. Hierbei erhitzt sich die Flüssigkeit alsbald freiwillig bis zum Sieden, und erstarrt beim Erkalten zu gut ausgebildeten Krystallen, die bereits völlig rein sind:

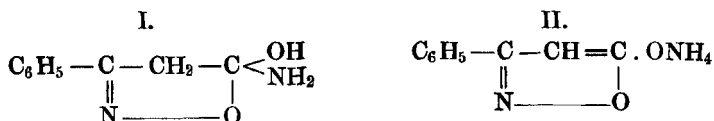
Ber. für C ₉ H ₇ NO ₂		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	67.1	67.0	—	
H	4.4	4.4	—	»
N	8.7	—	8.9	»

Die Moleculargewichtsbestimmung, in Phenollösung ausgeführt, ergab:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
161	156	173 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 140.

Das Phenylisoxazolon ist in alkalischer und besonders in ammoniakalischer Lösung beständiger als das Methylisoxazolon. Während das letztere hierbei das durch Essigsäure nicht zerlegbare Ammonsalz der β -Oximidobuttersäure erzeugt, entsteht aus dem ersteren ohne Sprengung des Oxazolonringes eine sehr charakteristische, aber ziemlich unbeständige Ammoniakverbindung $C_9H_7NO_2, H_3N$. Dieselbe ist entweder ein dem Aldehydammoniak ähnliches Additionsproduct (Formel I) oder das Ammoniumsals des echten Phenylisoxazolins (Formel II)



Diese Verbindung krystallisirt beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung des Phenylisoxazolons oder beim Versetzen der alkoholischen Lösung desselben mit alkoholischem Ammoniak und Aether, oder noch bequemer, beim längeren Stehen von Benzoylessigäther mit wässerig-ammoniakalischem Hydroxylamin in grossen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt $167-168^\circ$; sie ist an trockener Luft beständig, verliert aber an feuchter Luft und über Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen der wässerigen Lösung langsam Ammoniak; auch wird schon durch Essigsäure das Phenylisoxazolon wieder gefällt.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.6	60.2	60.7	— pCt.
H	5.6	5.8	5.7	— „
N	15.7	—	—	15.9 „

Während hiernach das Phenylisoxazolon in alkalischer Lösung beständiger ist, als das Methylisoxazolon, ist das Umgekehrte in saurer Lösung der Fall. Zwar wird auch das Phenylderivat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure nicht verändert, wodurch übrigens auch der Einwurf widerlegt wird, dass man es hier mit Hydroxamsäure-Derivaten zu thun haben könnte — aber trotzdem wird es unter Bedingungen gespalten, unter welchen die Methylverbindung unverändert bleibt.

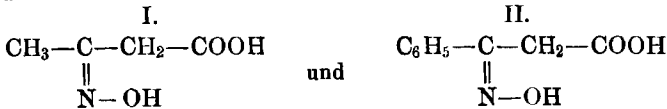
Erhitzt man Phenylisoxazolon mit etwa 3 Vol. concentrirter Salzsäure einige Stunden lang auf 120° , so entweicht beim Oeffnen des Rohres viel Kohlensäure, und der mit Soda neutralisirte Inhalt giebt beim Destilliren mit Wasserdämpfen ein leicht zu spießförmigen Krystallen erstarrendes Oel. Diese Substanz schmilzt bei 59° , siedet unzersetzt und ist Acetophenonoxim $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CH_3$.

Ber. für C_9H_9NO		Gefunden
N	10.4	10.7 pCt.

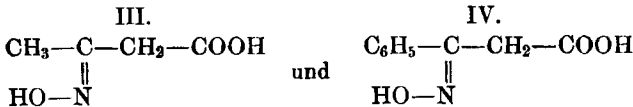
Das Phenylisoxazolon ist also zuerst in das Oxim der Benzoylessigsäure und dieses sodann in Kohlensäure und das Oxim des Acetophenons gespalten worden. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure geht noch zwei Phasen weiter. Da das Acetophenonoxim durch diese Säure bekanntlich nach Beckmann in Acetanilid umgelagert, dieses aber hierbei leicht in Essigsäure und Anilin gespalten und letzteres wiederum in der Hitze sulfurirt wird, so erhält man durch Erhitzen von Phenylisoxazolon mit concentrirter Schwefelsäure (bei gelindem Erwärmen findet keine Einwirkung statt) unter plötzlichem lebhaften Aufschäumen nicht nur Kohlensäure, sondern auch Essigsäure, und beim Versetzen des farblosen Rückstandes mit wenig Wasser Sulfanilsäure:

Ber. für $C_8H_4SO_2OH \cdot NH_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C	41.6	41.6	—	pCt.
H	4.0	4.3	—	»
S	18.5	—	18.3	»

Die Ursache, weshalb das Oximanhydrid der Benzoylessigsäure unter denselben Bedingungen gespalten wird, unter welchen das Oximanhydrid der Acetessigsäure nicht angegriffen wird, kann wohl nur in dem von mir wiederholt beobachteten specifischen Einflusse der der Oximgruppe benachbarten Radicale auf die Stabilitätsverhältnisse der beiden Configurationen gefunden werden. In Folge der Neigung zur intramolecularen Anhydrisirung würden die freien Ketoximsäuren den Configurationen



entsprechen; die stereoisomeren Formen



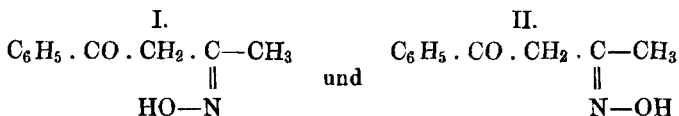
sind so unbegünstigt, dass sie nicht aufgefunden werden konnten. Trotzdem wird die Bildung des Stereoisomeren (4) aus dem Oxim der Benzoylessigsäure (2) leichter möglich sein, als die Bildung der Form (3) aus dem Oxim der Acetessigsäure (1); denn, wie eingangs erwähnt, ist nach meinen bisherigen Untersuchungen die bei (4) vorhandene Configuration mit Nachbarstellung von Phenyl und Hydroxyl ziemlich häufig, die Configuration mit Nachbarstellung von Methyl und Hydroxyl, welche in (3) bestehen müsste, überhaupt noch nie aufgefunden worden. Dem entsprechend ist der Anhydridring des Methylisoxazolons gar nicht, bezw. nur sehr schwierig, derjenige des

Phenylisoxazolons aber verhältnissmässig leicht zu öffnen; d. i. nur das Phenylderivat wird durch concentrirte Salzsäure angegriffen; das zuerst entstandene offene Oxim der Form (2) wird als Stereoisomeres der Form (4) Kohlensäure verlieren und Acetophenonoxim liefern, für

welch' letzteres ich die Raumformel
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \end{array}$$
 nachgewiesen

habe.

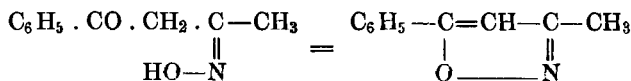
Bei dieser Gelegenheit werde auch noch auf einen verwandten Fall bei Oximen von β -Diketonen hingewiesen, welcher den interessanten Untersuchungen Claisen's über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylacetone und auf Benzoylaldehyd¹⁾ mit freundlicher Zustimmung des Autors entnommen werden kann, und welcher das Verhalten der betreffenden Oxime im Sinne der eben erwähnten stereochemischen Anschauungen vollständig erklärt. Wie Claisen gezeigt hat, ist das Monoxim des Benzoylacetons $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_3$ nicht existenzfähig, sondern erzeugt spontan unter Austritt von Wasser das innere Anhydrid, das Methylphenylisoxazol; auch meine Versuche, welche vor allem die Auffindung isomerer Oxime des Benzoylacetons bezweckten, sind an dieser Neigung zur Ringbildung gescheitert. Anders das analoge Monoxim des Benzoylaldehyds $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNOH}$; dasselbe existirt nicht nur in freiem Zustande, sondern lässt sich auch nur verhältnissmässig schwierig, d. i. durch Kochen mit Acetylchlorid in das innere Anhydrid, das Phenylisoxazol, verwandeln; viel leichter, so z. B. durch Essiganhydrid, geht es, ebenfalls unter Wasserverlust, in Cyanacetophenon über. Diese Erscheinungen erklären sich folgendermassen: Von den beiden denkbaren stereoisomeren Oximen des Benzoylacetons



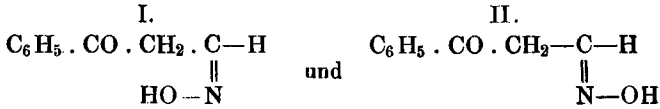
würde das letztere die Configuration mit Nachbarschaft zwischen Methyl und Hydroxyl besitzen, welche bisher noch nie hat nachgewiesen werden können. Dieses Oxim ist also eben so wenig beständig, als z. B. das β -Oxim des Acetophenons

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} - \text{OH} \end{array}$$
 Die

einzig begünstigte Configuration (1) führt aber, ganz wie bei den β -Ketoximsäuren, augenblicklich zur Ringbildung; es tritt also statt des Oxims sofort das Isoxazol auf:



Dagegen wird von den beiden denkbaren Configurationen des Benzoylaldoxims

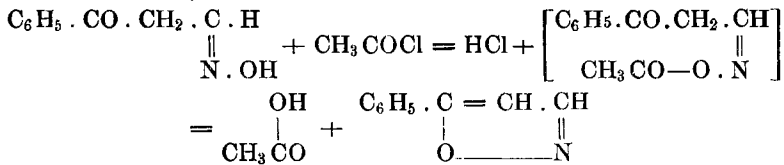


entsprechend dem Umstande, dass die Aldoxime der Fettreihe »Nitril-

oxime« $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}-\text{H}$ \parallel sind, umgekehrt die zweite Form stabil $\text{N}-\text{OH}$

sein. Und in der That ist dieses Oxim existenzfähig und verhält sich nach Claisen im Sinne dieser Formel; genau wie das β -Benzaldoxim $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H}$

\parallel gibt es mit Essigänhydrid das Nitril, nämlich Cyan- $\text{N}-\text{OH}$
acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Erst durch Acetylchlorid wird, ebenfalls wie beim β -Benzaldoxim, in Folge der umlagernden Wirkung der Salzsäure auf das Acetat des β -Oxims, das α -Oxim (wohl auch zunächst als Acetat) erzeugt, welches sich aber in dieser Configuration gleich dem Oxim des Benzoylacetons spontan unter Austritt von Wasser zu Phenylisoxazol condensirt:



Bei Ausführung der Versuche über die Producte aus Hydroxylamin und β -Ketonsäureäther bin ich zuerst von Hrn. Dr. E. Hagenbach, sodann von Hrn. M. Wohmann unterstützt worden, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle danke.

Zürich, im Februar 1891.

87. Aug. Bischler: Ueber Pheniazin.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Sinne der Nomenclatur von Widman bezeichnet man als Pheniazinverbindungen die Körperreihe, welche von anderen Chemikern mit dem Namen »Chinazolinderivate« belegt wurde. Es sind Darstellungsmethoden für Oxy- und phenylirte Dihydrochinazoline bekannt; neulich beschrieben Gabriel und Jansen einige Homologe des dihydrirten Pheniazins.