

539. Robert Schiff: Darstellung des Oxims des Acetessigesters und davon sich ableitender Verbindungen.

(Eingegangen am 31. October.)

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigester wurde zuerst von Westenberger ¹⁾ beschrieben, dessen Resultate jedoch Hantzsch ²⁾ in seiner eingehenden Untersuchung des Gegenstandes nur theilweise bestätigen konnte. Es war somit bisher nicht gelungen, das einfache Oxim des Acetessigesters darzustellen, während sich dasselbe nach dem hier zu beschreibenden Verfahren leicht in beliebiger Menge und in kurzer Zeit erhalten lässt.

Ein äquimolekulares Gemisch von Acetessigester und Anilin löst sich unter mässiger Selbsterwärmung augenblicklich in einer concentrirten wässrigen Lösung von einem Molekulargewicht salzsauren Hydroxylamins auf. Lässt man diese Lösung sich abkühlen und schüttelt sie hierauf mit Aether aus, so erhält man, nach Verjagung des Lösungsmittels, fast genau die berechnete Menge eines röthlichen Oels, das bei längerem Aufbewahren unter innerer Condensation theilweise fest wird, während in der wässrigen Flüssigkeit salzsaures Anilin enthalten ist. Dieses Oel ist das Acetessigesteroxim:

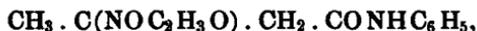


Wird die ursprüngliche Lösung, anstatt mit Aether auszuschütteln, mit Natriumcarbonat übersättigt, so scheidet sich ein dickes, langsam erstarrendes Oel aus. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 124.5 bis 125° C., hat Säureeigenschaften und stellt das aus der Wechselwirkung des Anilins und des Oxims gebildete Oxim des Acetessiganilids dar:



Diese Verbindung wurde vor Kurzem von L. Knorr und B. Reuter ³⁾ aus Acetessiganilid und salzsaurem Hydroxylamin dargestellt.

Dieser Körper löst sich unter spontaner Erwärmung in Essigsäureanhydrid und geht dabei in das Acetylderivat,



Schmelzpunkt 96—97°, über. Die Verbindung kann entweder durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist oder durch Lösen in 50 procentiger Essigsäure und Ausfällen mit Wasser gereinigt werden.

Löst man das ölige Acetessigesteroxim in überschüssiger 30 procentiger Schwefelsäure und fügt unter Abkühlung langsam einen Ueber-

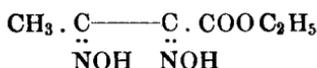
¹⁾ Westenberger, diese Berichte 16, 2996.

²⁾ Hantzsch, diese Berichte 24, 497.

³⁾ Knorr und Reuter, diese Berichte 27, 1169.

schuss von Natriumnitritlösung hinzu, so scheidet sich ein dickes gelbes Oel ab. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und hierauf das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt. Der ölige röthliche Rückstand erstarrt bald. Um das Product von einem anhaftenden Oele zu befreien, wird es mit Benzol zerrieben, worin es in der Kälte unlöslich ist, filtrirt und mit Benzol nachgewaschen. Farblose harte Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Benzol und Ligroin, können sie aus siedendem Benzol umkrystallisirt werden. Die Verbindung ist eine Säure, sie schmilzt bei 129.5 bis 130° C.

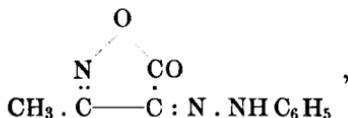
Es ist dies das schon von Nussberger¹⁾ dargestellte Dioxim des Acetessigesters, und zwar ist es das Amphi-Stereoisomere:



Nussberger giebt den Schmelzpunkt 132° C an. Mein Körper löst sich farblos in Alkalien wie auch Nussberger's Product, jedoch giebt dieser Forscher an, mit Kupferacetat weder Fällung noch Färbung beobachtet zu haben, während meine Verbindung hiermit erst bräunliche Färbung, dann eine braungrüne Fällung giebt.

Durch Lösen in Acetanhydrid erhielt ich ein schön krystallisirtes Diacetat des Dioxims vom Schmelzpunkt 119—120°. Auch Nussberger giebt für das Diacetylderivat des Amphidioxims den Schmelzpunkt 119—120° an. Die Dioxime des Acetessigesters waren bisher durch Einwirkung von Hydroxylamin auf den nicht leicht und bequem darstellbaren Nitrosoacetessigester erhalten worden.

Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen lässt sich das Oxim des Acetessigesters glatt und quantitativ in das Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons,



überführen. Diese Verbindung wurde vor einigen Monaten auf ziemlich umständlichen Wegen von Knorr und Reuter²⁾ erhalten. Man kann dieselbe in beliebiger Menge auf folgende einfache Weise darstellen:

Ein Gemisch von Acetessigester (1 Mol.) und Anilin (1 Mol.) werden in einer concentrirten wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat aufgelöst, abgekühlt, Salzsäure (1 Mol. in titrirter Lösung)

¹⁾ Nussberger, diese Berichte 25, 2142.

²⁾ Knorr und Reuter, diese Berichte 27, 1174.

zugesezt und hierzu eine titrirte Auflösung von Natriumnitrit (1 Mol.) zufließen gelassen. Es beginnt sogleich eine rothe, krystallinische Abscheidung. Man lässt unter zeitweiligem Umschütteln etwa 2 Tage stehen. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Flüssigkeit zu einem Magma gelbrother blättriger Krystalle des Ketomethylisoxazonphenylhydrazons erstarrt. Zersetzungspunkt 189—190° (Knorr 189°). Die Bildung des Körpers ist leicht zu verstehen: Aus Acetessigester, Anilin und salzsaurem Hydroxylamin bildet sich salzsaures Anilin und Acetessigesteroxim, salzsaures Anilin und salpetrige Säure bilden Diazobenzolchlorid, dieses mit dem Oxim intermediär das Phenylhydrazon des Acetessigesteroxims,



welches sogleich Alkohol abspaltet und sich zu dem Phenylhydrazon des Ketomethylisoxazolons condensirt.

Aldehyde und besonders Benzaldehyd wirken leicht auf Acetessigesteroxim ein. Letzterer bildet dabei das



Vorübergehend wird sich das Benzylidenderivat des Acetessigesteroxims bilden, welches unter Alkoholabspaltung in obige Verbindung übergeht.

Man kann das Benzylidenoxazon auf verschiedene Weisen darstellen.

1. Einfaches Vermischen des Oxims und des Benzaldehyds, doch bleibt hierbei bisweilen die Reaction aus.

2. Sättigen der ätherischen Lösung des Oxims und des Aldehyds mit gasförmiger Salzsäure.

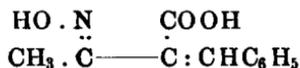
3. Uebergiessen des Gemisches von Oxim und Aldehyd mit concentrirter wässriger Salzsäure.

4. Uebergiessen des Gemisches von Aldehyd und dem oben genannten Anilid des Acetessigesteroxims mit rauchender Salzsäure. In diesem letzteren Falle tritt die Ringschliessung unter Anilinabspaltung ein.

Gewöhnlich habe ich No. 3 benutzt.

Das nach einer dieser Methoden dargestellte Benzylidenketomethylisoxazon bildet schwach gelbliche glänzende Krystalle, es beginnt bei 139° feucht zu werden und ist bei 141° unter geringer Zersetzung vollkommen geschmolzen. Gegen Säuren ist dasselbe sehr beständig, es löst sich sogar in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. In Wasser und in Aether ist es fast unlöslich, hingegen wird es von Alkohol reichlich aufge-

nommen; zur Reinigung wird es am besten aus ca. 70procentigem Weingeist umkrystallisirt. Die Verbindung ist eine Säure, sie löst sich in kohlenurem Natron, Kalilauge und Ammoniak und wird, wenn man die Lösung nicht zu viel erwärmt hat, auf Säurezusatz wieder abgeschieden. Die oben angeführte, als wahrscheinlich zu betrachtende Formel lässt die Säureeigenschaften nicht voraussehen, aber es ist nicht undenkbar, dass die Verbindung bei Einwirkung der Alkalien unter Wasseraufnahme und Salzbildung in:



übergeht, woraus sich beim Ansäuern der ursprüngliche Kern, unter Wasserabspaltung, zurückbildet.

Das Benzylidenketomethylisoxazon ist nämlich gegen alkalische Lösungen ausserordentlich unbeständig. Schon beim einfachen Aufkochen der ammoniakalischen Lösung nimmt man deutlich den Geruch von Benzaldehyd wahr, fährt man mit dem Kochen fort, so geht in wenigen Minuten die ganze Menge des in die Substanz eingetretenen Benzaldehyds mit den Wasserdämpfen über.

Die zur Darstellung des Acetessigesteroxims angewandte Methode der combinirten Wirkung von Anilin und salzsaurem Hydroxylamin auf Acetessigester wird bei Ersatz des letzteren durch Methyl, Dimethyl-, Aethyl-, Diäthyl- u. s. w. -Acetessigester gestatten, die ganze Reihe der Homologen des Ketomethylisoxazolons darzustellen. Hierüber werde ich später Näheres berichten.

Pisa, October 1895.

540. A. Fock: Zur Bestimmung der Grösse des Krystallmoleküls.

(Eingegangen am 29. Oktober.)

Wenn man die isomorphen Mischungen als feste Lösungen betrachtet, wie dies zuerst von van't Hoff geschehen ist, so ist damit¹⁾ bekauntlich Mittel und Weg gegeben, um zu einer Bestimmung der Molekulargrösse im krystallisirten Zustande zu gelangen. Bezeichnen c_1 und c_2 die Concentrationen zweier isomorpher Salze in der gemeinsamen flüssigen Lösung — oder mit anderen Worten die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit; und bezeichnen ferner x_1 und x_2 die entsprechenden Concentrationen der beiden Salze in den ausgeschiedenen Mischkrystallen als der festen Lösung — oder mit anderen

¹⁾ vergl. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 504; vergl. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 138.