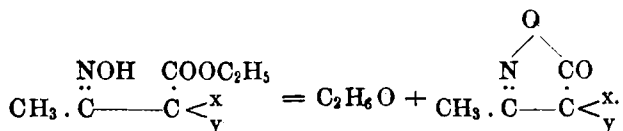


210. Robert Schiff und G. Viciani: Beobachtungen über Isoxazolone.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Der Eine von uns hat gezeigt¹⁾, dass bei der gegenseitigen Einwirkung von Acetessigester, Anilin und Hydroxylaminchlorhydrat sich das Acetessigesteroxim bildet, von welchem Körper einige Abkömmlinge kurz beschrieben wurden.

Die angewandte Methode schien geeignet, die ganze Reihe der Homologen des Methylisoxazolons durch Alkoholabspaltung aus den Oximen der verschiedenen substituirten Acetessigester darzustellen:



Wir berichten hier über einige in dieser Richtung angestellte Versuche.

Bei Einführung von Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Dimethyl- und Diäthyl-Acetessigester in die allgemeine Reaction bilden sich zwar, wenn auch mit ungleicher Leichtigkeit, die entsprechenden Oxime und sonstigen Derivate, dieselben sind aber bis jetzt fast alle als Oele erhalten worden, und haben wir sie daher nur wenig untersucht.

Günstigere Resultate haben wir mit dem α -Chloracetessigester erzielt.

Methylchloroisoxazolone.

Salzsaures Hydroxylamin wird mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Wassermenge benetzt, die entsprechenden Mengen Anilin und α -Chloracetessigester zugegeben und unter Abkühlung so lange geschüttelt, bis sich Alles zu einer homogenen Flüssigkeit vermischt hat. Das hier entstandene Oxim ist ölig und schwer zu reinigen, weshalb es besser ist, direct sein Anilid darzustellen, indem man bei der Bereitung gleich zwei Molekulargewichte Anilin zusetzt.

Nach kurzer Zeit erstarrt die braungelbe Flüssigkeit zu einer fast farblosen Krystallmasse, welche mit 50-procentigem Spiritus gewaschen wird. Zur Reinigung löst man in wenig kaltem Methylalkohol und spritzt mit kaltem Wasser aus. Man erhält so das Anilid



in farblosen, bei 112° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen.

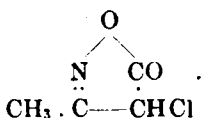
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$.

Procente: C 53.09, H 4.86, N 15.66.

Gef. " " 53.03, " 5.23, " 15.37.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2731.

Der Körper ist in Alkoholen und Aceton sehr leicht löslich, schwer löslich in Wasser, fast garnicht in Aether und kaltem Benzol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung, die beim Erwärmen verschwindet. Mit Wasser und besonders mit Laugen erwärmt, tritt heftiger Carbylamingeruch auf. In kalter concentrirter Natronlauge löst er sich auf unter Abspaltung von Anilin und Bildung von Methylchlorisoxazonon:



Zur Darstellung dieses Körpers behandelt man das Oximanilid mit ca. 15-procentiger, titrirter, kalter Natronlauge, trennt das gebildete Anilin mit dem Scheidetrichter, setzt die der angewandten Lauge genau entsprechende Menge titrirter verdünnter Salzsäure zu und schüttelt wiederholt mit Aether aus.

Durch Verdunsten des Aethers erhält man das gesuchte Methylchlorisoxazonon in langen, farblosen Krystallen. Dieselben werden aus heissem Benzol umkrystallisirt. Sie sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Lignoöls löslich, schmelzen bei 86—87° und entsprechen obiger Formel.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$.

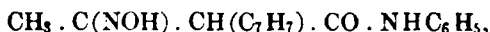
Procente: C 35.95, H 2.99.

Gef. » » 36.50, » 3.25.

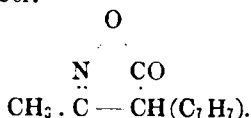
Die wässrige Lösung der Substanz hat stark saure Reaction. Salze wurden nicht untersucht, denn es ist schwer, grössere Mengen dieses Isoxazonons zu erzielen. Die Darstellung gelingt nur, wenn man sorgfältig und mit kleinen Mengen arbeitet.

Methylbenzylisoxazonon.

Das Oxim des Benzylacetessigesters bildet sich leicht, da es aber ein schwer zu reinigendes Oel darstellt, haben wir versucht, durch Zusatz von zwei Molekülen Anilin zur ursprünglichen Mischung direct das Anilid,



darzustellen. Dieses Anilid scheint sich auch wirklich zu bilden, es geht aber augenblicklich unter Anilinabspaltung in das gesuchte Methylbenzylisoxazonon über.



Dieser Körper kann rasch und in beliebiger Menge in theoretischer Ausbeute auf folgende Weise dargestellt werden.

Ein Molekül Hydroxylaminchlorhydrat wird mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge benetzt, ein Molekül Benzylacetessigester und zwei Moleküle Anilin zugegeben und ohne Kühlung bis zur eingetretenen klaren Mischung geschüttelt. Man überlässt das Gemisch einige Stunden sich selbst und setzt hierauf ein Molekül Salzsäure in verdünnter titrierter Lösung hinzu. Nach wenigen Augenblicken erstarrt die Masse zu grossen, fast farblosen Krystallen des gesuchten Körpers. Man wäscht mit 50-procentigem Weingeist, löst in wenig kaltem Methylalkohol, setzt ein gleiches Volum kalten Wassers zu und lässt ankrystallisiren.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$.

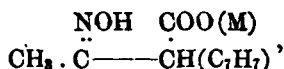
Procente: C 69.84, H 5.82.

Gef. • » 70.00, 70.15, » 6.19, 6.05.

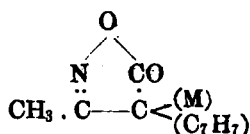
Das Methylbenzylisoxazolon schmilzt unzersetzt bei 106° . Es ist in fast allen Lösungsmitteln löslich, auch aus heissem Wasser lässt es sich umkrystallisiren, und zwar schießt es daraus in derben, glasglänzenden Prismen an.

Der Körper ist eine Säure und bildet zwei verschiedene Arten von Salzen.

Die Salze der Alkalien und Erden entsprechen dem hydrolytisch aufgespaltenen Typus



während die Salze mit den Schwermetallen den geschlossenen Kern intact zu enthalten scheinen. Von dem ersten Typus haben wir das Natrium- und Baryum-Salz, von dem zweiten



das Silber-, Kupfer- und Blei-Salz untersucht.

Natriumsalz. Zu der absolut alkoholischen Lösung des Benzylmethylisoxazolons wird eine ebensolche Natriumlösung in geringem Ueberschuss zugegeben, der Natriumüberschuss durch einen trocknen Kohlensäurestrom niedergeschlagen, filtrirt und über Schwefelsäure in der Luftleere verdunstet. Weisses, nicht hygroskopisches Pulver.



Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}NaNO_3$.

Procente: Na 10.04.

Gef. • » 9.83.

Baryumsalz. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes bereitet. Krystallinisch.

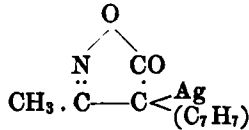


Analyse: Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2)_2 \text{Ba}$.

Procente: Ba 24.95.

Gef. » » 25.15.

Silbersalz. Unlösliches, weisses, ziemlich lichtbeständiges Salz, das aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes niedergeschlagen wurde.

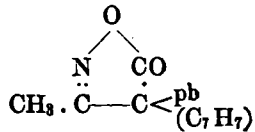


Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_2 \text{Ag}$.

Procente: Ag 36.48.

Gef. » » 36.33.

Bleisalz. Darstellung analog der des Silbersalzes. Weisses, unlösliches, kaum krystallinisches Pulver.

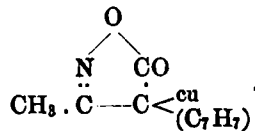


Analyse: Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \text{Pb}$.

Procente: Pb 35.15.

Gef. » » 35.88.

Kupfersalz. Voluminöser, olivengrüner Niederschlag. Beim Pulvern wird er so elektrisch, dass er völlig zerstäubt, deshalb wurde er in feuchtem Zustande in einen gewogenen Tiegel gebracht, bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet und dann verbrannt.



Analyse: Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2 \text{Cu}$.

Procente: Cu 14.41.

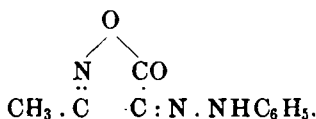
Gef. » » 14.52.

Hydrazone des Methylisoxazolons.

Phenylhydrazon. Die Darstellung dieses Körpers wurde von dem Einen¹⁾ von uns kurz angeführt. Der ganz reine Körper schmilzt

¹⁾ Diese Berichte 28, 2732.

unter Zersetzung bei 192°. Aus Benzol fällt er in gelben, aus Amylalkohol in rothen, wohlausgebildeten Krystallen aus.



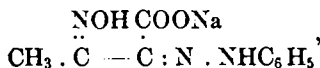
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 59.11, H 4.43.

Gef. » » 59.29, » 4.58.

Seine Hydrazon- und nicht Azo-Natur wird durch die Thatsache bestätigt, dass man aus den Oximen der α -substituirten Acetessigester keine Spur einer analogen Verbindung erhalten kann.

Dieses Phenylhydrazon ist eine Säure; aus der Lösung in heisser Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz in gelbrothen Krystallen aus, welche in reinem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Das Salz kann aus heissem Benzol unter geringem Alkoholzusatz leicht umkrystallisirt werden. Es entspricht der hydrolytisch aufgespaltenen Form



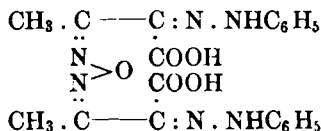
ist also das Natriumsalz des Oxims der Phenylhydrazonacetessigsäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}$.

Procente: Na 9.46.

Gef. » » 9.53.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf dieses Salz erhält man eine der ursprünglichen zwar ähnliche Verbindung, deren Schmelzpunkt jedoch nicht über 185° in die Höhe getrieben werden konnte. Anfangs dachten wir an Stereoisomerie, überzeugten uns aber bald, dass die neue Verbindung eine halbe, auch bei 130° nicht entweichende Molekel Wasser, mehr als die ursprüngliche enthält. Aus zwei Molekülen der hydrolytisch aufgespaltenen Säure hat sich also, unter Austritt eines Wassermoleküls, ein anhydritisches Gebilde etwa folgender Art



zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 56.60, H 4.71.

Gef. » » 56.46, 56.39 » 4.94, 5.11.

Kocht man diese Verbindung mit Acetanhydrid, so wird ihr die halbe Wassermolekel entzogen und man erhält wieder das ursprüngliche, bei 192° schmelzende Phenylhydrazon.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3O_2$.

Procente: C 59.11, H 4.43.

Gef. » » 59.19, » 4.76.

Das hier beschriebene Phenylhydrazon wurde erhalten durch Einwirkung von Diazosalzen auf Acetessigesteroxim. Es schien uns nicht unnütz, zu untersuchen, ob man zu derselben oder einer isomeren Verbindung gelangt, wenn man auf die alkalische Lösung des Acetessigesterphenylhydrazons Hydroxylamin einwirken lässt. Der Versuch lieferte dieselbe bei 185° schmelzende, eben beschriebene halbhydrirte Verbindung, welche durch Säuren aus den alkalischen Lösungen des Methylisoxazolonyphenylhydrazons ausgeschieden wird.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_9N_3O_2)_2H_2O$.

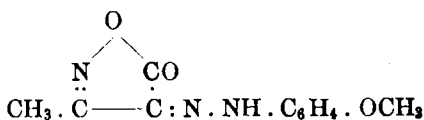
Procente: C 56.60, H 4.71.

Gef. » » 56.48, » 5.09.

Diese Bildung halb hydrirter Hydrazone durch Fällen der alkalischen Lösungen dieser Verbindungen mittels Mineralsäuren ist keine allgemeine Reaction; in einigen Fällen jedoch haben wir ein analoges Verhalten beobachten können.

o-Anisyl-Hydrazon.

Ersetzt man in der allgemeinen Darstellungsweise¹⁾ das Anilin durch 1.2-Anisidin, so erhält man eine orangegefärbte, aus Alkohol schön ausfallende, bei 172—173° sich zersetzende Verbindung: das Methylisoxazolonyanisylhydrazon,



Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_3$.

Procente: C 56.65, H 4.71.

Gef. » » 56.65, » 4.82.

Dieser Körper verhält sich dem oben beschriebenen Phenylhydrazon durchaus analog. Säuren schlagen aus der Lösung seines Alkalisalzes eine der ursprünglichen täuschend ähnliche Verbindung nieder (Zersetzungspunkt 170°), aber die Analyse zeigt, dass auch hier an zwei Moleküle des ursprünglichen Hydrazons sich ein Wassermolekel angelagert hat.

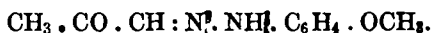
¹⁾ Diese Berichte 28, 2731.

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_{11}N_3O_3)_2H_2O$.

Procente: C 54.54, H 4.95.

Gef. » » 54.73, » 5.37.

Wie für das Phenylhydrazon, wollten wir auch hier das Anisylhydrazon auf umgekehrtem Wege durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetessigesteranisylhydrazon darstellen. Es gelang uns das jedoch nicht, denn als wir das leicht darstellbare Acetessigesteranisylhydrazon in verdünnter Natronlauge lösen wollten, konnten wir auch durch anhaltendes Erwärmen eine Lösung nicht erzielen. Aber die Substanz hatte hierbei ihr Aussehen ganz verändert und hatte sich in ein Magma dicker violetter Nadeln verwandelt. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 150° und wurden leicht als das Orthoanisylhydrazon des Brenztraubenaldehyds erkannt. ■



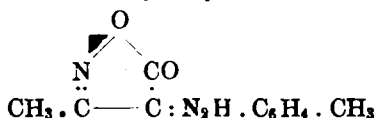
Dasselbe hatte sich durch Kohlensäureabspaltung aus dem Hydrazon der Acetessigsäure gebildet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 62.50, H 6.25.

Gef. » » 62.65, » 6.65.

o-Tolyl-Hydrazon,



Schmelzpunkt $154-155^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

Procente: C 60.82, H 5.06.

Gef. » » 60.86, » 5.09.

p-Tolyl-Hydrazon.

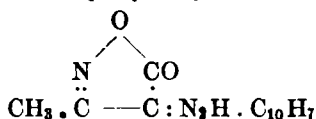
Schmelzpunkt 202° .

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O_2$.

Procente: C 60.82, H 5.06.

Gef. » » 60.79, » 5.12.

α -Naphtyl-Hydrazon,



Ziegelrothe, bei $168-170^{\circ}$ schmelzende Verbindung.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$.

Procente: C 66.40, H 4.34.

Gef. » » 66.74, 66.77, » 4.56, 4.57.

β -Naphthyl-Hydrazon,

Rothe, bei 200^o schmelzende Verbindung.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₁N₃O₂.

Procente: C 66.40, H 4.34.

Gef. • » 66.46, » 4.52.

p-Oxyphenyl-Hydrazon.

Diese aus *p*-Amidophenol erhaltene, hochrothe, bei 219—220^o sich zersetzende Verbindung konnte nicht analysirt werden, da sie sich im Rohre zu heftig und zu plötzlich zersetzt.

Pisa, Mai, 1897.