

farblose Salz eines Dibromids, $C_{13}H_{23}Br_2NO_2 \cdot HBr$ (Schmp. ca. 182°), indem sich offenbar zwei Atome Brom an die Doppelbindung der in β -Stellung befindlichen Vinylgruppe addiren. Kocht man dieses Salz 15 Stunden mit sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure, so kry-~~stallisiert~~ fällt aus der stark eingeeengten wässrigen Lösung ein Salz:



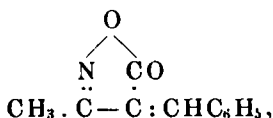
in farblosen Nadeln vom Schmp. $218-220^{\circ}$.

Auch bei den vorstehend skizzirten Versuchen hatte ich mich wiederum der trefflichen Hülfe des Hrn. Karl Bernhart zu erfreuen.

241. Robert Schiff und M. Betti: Condensationsproducte des Methylisoxazolons mit Aldehyden und Aceton.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung ¹⁾ zeigte der Eine von uns, dass sich das Oxim des Acetessigesters durch concentrirte Salzsäure leicht mit Benzaldehyd condensiren lässt, wobei gelbliche, bei 141° unter Zersetzung schmelzende Krystalle des Benzylidenmethylisoxazolons,



entstehen.

Zur Darstellung dieser und ähnlicher, von aromatischen Aldehyden sich ableitender Verbindungen ist es unnöthig, erst in der s. Z. beschriebenen Weise das Oxim des Acetessigesters zu isoliren. Nach folgendem einfachen Verfahren erhält man geradezu quantitative Ausbeuten der gewünschten Condensationsproducte.

Man vermischt molekulare Mengen von concentrirter wässriger Hydroxylaminchlorhydratlösung, Acetessigester und Anilin; dem unter Selbsterwärmung alsbald homogen und klar gewordenen Gemenge setzt man ein Molekulargewicht eines aromatischen Aldehyds und hierauf ein dem Gesamtvolum gleiches Volum verdünnter Salzsäure von ca. 20 pCt. zu. Erwärmt man nun kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse, welche das gesuchte Aldehydomethylisoxazon darstellt. Das Benzylidenmethylisoxazon hat scharf ausgeprägte Säureeigenschaften, ist aber gegen alkalische Lösungen sehr unbeständig. In der angeführten vorläufigen Mittheilung schrieb der Eine von uns: »Schon beim Aufkochen der

¹⁾ Diese Berichte 28, 2733.

ammoniakalischen Lösung nimmt man den Geruch von Benzaldehyd wahr, fährt man mit dem Kocheu fort, so geht in wenigen Minuten die ganze Menge des in die Substanz eingetretenen Benzaldehyds mit den Wasserdämpfen über.

Kurz darauf beschrieben E. Knoevenagel und W. Renner¹⁾ ebenfalls das auf etwas anderem Wege erhaltene Benzylidenmethylisoxazon, von welchem sie bemerken:

»Alkalien lösen den Körper und zersetzen ihn beim Erwärmen vollständig.

Nun sind aber unsere beiderseitigen Bemerkungen ungenau. Die Zersetzung unter Aldehydabspaltung hat eine Grenze, welche erreicht ist, wenn etwa die Hälfte der Totalmenge des Benzaldehyds eliminiert ist.

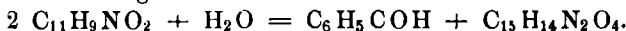
Man löst das Benzylidenmethylisoxazon in ca. 3 Aequivalenten verdünnter, etwa 4-procentiger, titrirter Natronlauge und kocht lange auf freiem Feuer. Die Flüssigkeit trübt sich, wird gelb, giebt viel Benzaldehyd ab und wird hierauf wieder klar. Ist der Aldehydgeruch verschwunden, so kühlt man ab und setzt eine der angewandten Natronlauge genau entsprechende Menge titrirter Salzsäure zu.

Nach einiger Zeit bildet sich ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag, welcher aus kaltem Weingeist durch Ausspritzen mit kleinen Wassermengen umkrystallisiert wird. Die Substanz behält stets einen Stich in's Gelbliche bei, sie ist in heissem Wasser ziemlich löslich, fast unlöslich in Aether und in Benzol. Sie schmilzt bei 145° und entspricht der Formel $C_{15}H_{14}N_2O_4$.

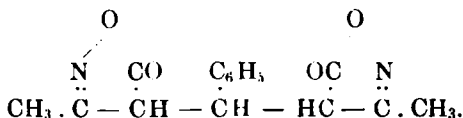
Analyse: Ber. Procente: C 62.93, H 4.89.

Gef. » » 62.92, 62.97, » 5.16, 5.24.

Sie ist ohne Zweifel aus der ursprünglichen Verbindung nach folgender Gleichung entstanden:



Aus zwei Molekeln ist eine Molekel Benzaldehyd ausgetreten, sodass die Structur des neuen Körpers wahrscheinlich folgende sein wird:

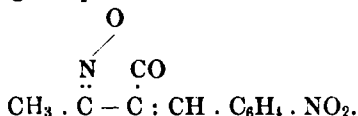


Metanitrobenzylidenmethylisoxazon.

Condensirt man Metanitrobenzaldehyd nach oben beschriebener Methode mit Acetessigesteroxim, so bildet sich eine gelbliche, in Wasser unlösliche, bei 148—149° schmelzende Substanz, welche aus Methylalkohol am besten umzukrystallisiren ist.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2994.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel



Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$.

Procente: C 56.90, H 3.44.

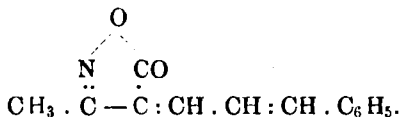
Gef. » » 57.55, » 3.72.

Zimmtaldehyd-Methylisoxazon.

Dieses Condensationsproduct ist von intensiv gelber Farbe, es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich, unlöslich in Aether.

Aus sehr viel kochendem Weingeist umkrystallisirt, bildet es goldglänzende Nadeln, welche bei $175-176^\circ$ schmelzen.

Die Verbindung ist in kalten Laugen kaum löslich, beim Kochen damit liefert sie eine farblose Flüssigkeit, während starker Aldehydgeruch auftritt. Giebt man Salzsäure im Ueberschusse zu, so kehrt augenblicklich die intensive gelbe Farbe zurück, während sich das hydrolysirt gewesene Product unverändert abscheidet.



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

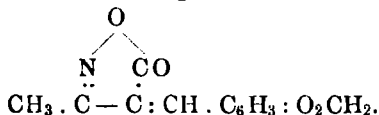
Procente: C 73.23, H 5.16.

Gef. » » 73.47, » 5.57.

Piperonal-Methylisoxazon.

Diese schöne goldgelbe Substanz ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur aus viel kochendem Amylalkohol konnten wir eine für die Analyse genügende kleine Menge erhalten.

Mit dieser Verbindung lässt sich die hydrolytische Spaltung, welche die Körper dieser Gruppe in alkalischer Lösung erleiden, sehr schön beobachten. Löst man das tiefgelbe Piperonal-Methylisoxazon in warmer verdünnter Natronlauge, so erhält man eine farblose, stark nach Piperonal riechende Lösung, welche beim Abkühlen zu einem Magma von farblosen Krystallen freien Piperonals erstarrt. Fügt man dem Gemisch Salzsäure zu, so tritt die intensiv gelbe Farbe wieder auf, die Aldehydkrystalle verschwinden und verwandeln sich in eine krystallinische Masse des ursprünglichen Condensationsproducts, welches bei 220° schmilzt und folgende Zusammensetzung zeigt.



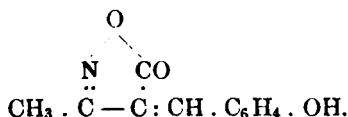
Analyse: Ber. für $C_{12}H_9NO_4$.

Procente: C 62.33, H 3.90.

Gef. » » 62.50, » 4.38.

Salicyliden-Methylisoxazon.

Dieser Körper stellt sich den schon erwähnten analogen Verbindungen durchaus an die Seite. Er ist von orangegelber Farbe, färbt sich, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, roth. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei $171-175^\circ$.



Analyse: Ber. für $C_{11}H_9NO_3$.

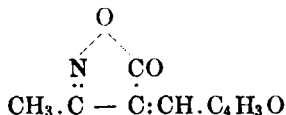
Procente: C 65.02, H 4.43.

Gef. » » 65.03, » 4.54.

Furfural-Methylisoxazon.

Da Furfurol durch Salzsäure verändert wird, so haben wir in diesem Falle mit ziemlich gutem Erfolge Eisessig als Condensationsmittel angewandt. Eine theilweise Zersetzung und Grünfärbung ist freilich während des Erhitzens des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade nicht zu vermeiden.

Die grünlich-gelbe durch Wasser gefällte Substanz ist nicht leicht zu reinigen und behält fast stets einen grünlichen Anflug bei. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln leicht und zwar unter geringer Zersetzung löslich. Die Lösung in warmem Wasser ist gelb, in Alkohol roth mit grünen Reflexen, in Aether fluorescirt sie roth und grün. Schmelzpunkt $112-113^\circ$.



Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_3$.

Procente: C 61.00, H 3.95.

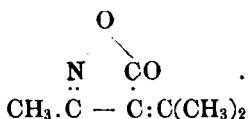
Gef. » » 60.67, » 4.61.

Mit Aceton erzielten wir bessere Resultate.

i-Propylidenmethylisoxazon.

Ein Gemisch von Acetessigesteroxim, Aceton und concentrirter Salzsäure erstarrt innerhalb 24 Stunden zu einer weissen Krystallmasse. Das Product krystallisirt aus heissem Spiritus in langen seidenartigen Nadeln, welche bei $120-121^\circ$ ohne Zersetzung schmelzen und

dem Lichte ausgesetzt langsam roth werden. Die Substanz entspricht der Formel



Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$.

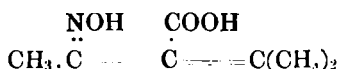
Procente: C 60.42, H 6.47.

Gef. » » 60.72, « 6.65.

Das *i*-Propylidenmethylisoxazon giebt mit siedendem Wasser eine gelbe Lösung. Fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin wird es von Alkoholen und Aceton leicht aufgenommen. Es hat Säureeigenschaften, aus der kalt bereiteten Lösung in Alkalilaugen wird es durch Säuren unverändert ausgefällt. In warmer alkalischer Lösung tritt Hydrolyse ein und wird Aceton abgespalten.

Das Studium des Natriumsalzes hat uns Gelegenheit zur Beobachtung gegeben, dass diese farblose Säure ein intensiv gelb gefärbtes Ion zu besitzen scheint.

Im festen Zustande ist der Isoazonkern geschlossen, aber die freie Säure



existirt sicher, natürlich in theilweise dissociirtem Zustande, in der wässrigen Lösung, welche gelb gefärbt ist und stark saure Reaction zeigt.

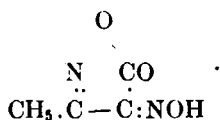
Lässt man langsam normal-Natronlauge zu einer gewogenen Menge rein weissen krystallisirten *i*-Propylidenmethylisoxazolons tropfen, so erhält man eine langsam stets gelber werdende Flüssigkeit. Nach Zusatz von genau einem Aequivalent Natron löst sich beim Umschütteln die Substanz vollkommen auf, während die intensive orange-gelbe Färbung ein Maximum erreicht hat. Fährt man mit Zugabe der Lauge fort, so wird die Färbung immer blasser und wird zuletzt ganz farblos. Tropft man nun Normalsalzsäure zu, so beobachtet man genau dieselben Farbenwandlungen, indem man den umgekehrten Weg zurücklegt. In der verdünnten neutralen Lösung des Natriumsalzes ist Färbung und Dissociation im Maximum, auf Zusatz neuer Natrium- und Hydroxyl-Ionen wird letztere zurückgedrängt, bis sie fast Null und die Flüssigkeit farblos wird.

Die Salze dieser Verbindung oder vielmehr der ihr entsprechenden hydratisirten Säure werden erhalten durch Zusatz von Salzlösungen zur neutralen gelben Lösung des Natriumsalzes:

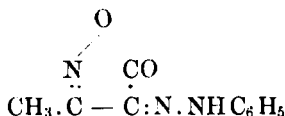
Chlorbaryum: weisser Niederschlag,
 Kupferacetat: braune Färbung mit geringem Niederschlag,
 Silbernitrat: gelbliche Fällung,
 Sublimat: voluminöser weisser Niederschlag,
 Bleiacetat: weisse Fällung,
 Eisenchlorid: braune Färbung und Fällung.

Alle diese Salze sind unbeständig und schwer zu reinigen.

Lässt man salpetrige Säure (aus Nitrit und Salzsäure) auf die verdünnte Lösung des Natriumsalzes einwirken, so erhält man eine wohl krystallisirte, gelbe, bei 174° schmelzende Verbindung mit Säureeigenschaften. Dieselbe zersetzt sich so plötzlich beim Schmelzen, dass es nicht gelang, sie zu analysiren, nach Analogie des gleich zu erwähnenden Hydrazons ist es jedoch wahrscheinlich, dass es sich um ein unter Acetonaustritt entstandenes Methylisonitrosoisoxazon handeln wird,



Einwirkung von Diazobenzol. Bei der Einwirkung von neutraler Diazobenzolchloridlösung auf das in viel Wasser gelöste neutrale Natriumsalz des *i*-Propylidenmethylisoxazolons tritt deutlicher Geruch nach Aceton auf, während sich ein rother krystallinischer Niederschlag langsam abscheidet. Die mehrmals aus Alkohol, Benzol oder Amylalkohol umkrystallisirte Verbindung bildet breite rothe Blätter, welche bei 192° sich zersetzen. Dieselbe wurde leicht als das Phenylhydrazon des Methylisoxazolons erkannt, welches zuerst von Knorr und Reuter¹⁾ und dann von dem Einen²⁾ von uns beschrieben wurde.



Analyse: Ber. für C₁₀H₉N₃O₂.

Procente: C 59.11, H 4.43.

Gef. » » 59.50, » 4.64.

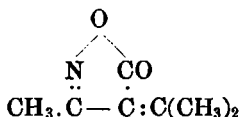
Das Aceton ist also ausgeschieden und durch die Phenylhydrazongruppe ersetzt worden.

Acetessigesteroxim und Acetessigester.

Um die Einwirkung einer Ketonsäure auf die Isoxazon-Gruppe zu erproben, liessen wir in Gegenwart von Salzsäure Acetessigester

¹⁾ Diese Berichte 27, 1174. ²⁾ Diese Berichte 28, 2732.

auf Acetessigesteroxim einwirken. Die Reaction vollzieht sich langsam unter stetiger, schwacher Gasentwicklung. Das gereinigte Reactionsproduct schmolz zuerst bei 102° , aber seine Aehnlichkeit mit der soeben beschriebenen Acetylverbindung und seine Zusammensetzung (C 59.3 pCt., H 6.32 pCt.) waren verdächtig und wirklich gelang es uns, durch eine lange Reihe von Umlösungen den Schmelzpunkt bis auf 120° in die Höhe zu treiben. Auch die Analyse bestätigte alsdann, dass es sich um das beschriebene *i*-Propylidenmethylisoxazonon handelte, gebildet durch das aus dem Acetessigester unter Alkohol- und Kohlensäure-Abspaltung hervorgegangene Aceton.



Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$.

Procente: C 60.42, H 6.47.

Gef. » » 60.10, » 6.31.

Pisa, Mai 1897.

242. E. Szarvasy und C. Messinger: Ueber die Molekulargrösse der Arsenamphid-Verbindungen.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

(Eingegangen am 2. Juni.)

Gelegentlich der Untersuchung der Eigenschaften der Arsenamphid-Verbindungen wurden gewisse Regelmässigkeiten beobachtet, welche zu weiterer Verfolgung anregten. Die Untersuchung betraf in erster Reihe das Verhalten dieser Verbindungen bei hoher Temperatur und ihre durch Dampfdichtebestimmungen erhaltenen Molekulargrössen. Die Dampfdichtebestimmungen wurden nach der Methode von V. Meyer¹⁾ ausgeführt, wobei dieselbe Methode befolgt wurde, welche der Eine von uns bereits mittheilte²⁾. Die Temperatur wurde mittels Luftthermometer bestimmt, als Pyrometer diente die zur Dampfdichtebestimmung benutzte Porzellanbirne, welche mit einem Compensator versehen war. Bei einigen früheren Bestimmungen, bei welchen die Temperatur calorimetrisch bestimmt wurde, sind nur annähernde Temperaturen angegeben.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1112.

²⁾ Magy. Chem. F. II, 36.