

In heissem Wasser ist die Säure nicht sehr leicht löslich und krystallisirt beim Abkühlen in gelben, verfilzten, mikroskopisch kleinen Nadelchen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt, jedoch nicht in sehr intensiver Weise. In Soda und Natronlauge löst sich die Säure mit rothgelber Farbe schon in der Kälte, durch Schwefelsäure wird sie gefällt, im Ueberschuss derselben Säure ist sie jedoch wieder löslich. Beim Kochen der alkalischen Lösung tritt theilweise Spaltung in Chinaldin und Oxalsäure ein.

Schliesslich sei erwähnt, dass auch E. Erlenmeyer jun. ¹⁾ die Reactionsfähigkeit des Chinaldins mit Oxalester beobachtet hat, ohne jedoch nähere Angaben zu machen.

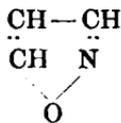
262. L. Claisen: Beitrag zur Kenntniss der Isoxazolone.

[Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

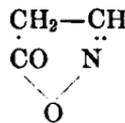
(Eingegangen am 5. Juni.)

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Am Beispiel des Benzoylessigesters wies ich nach ²⁾, dass die 1,3-Ketonsäureester mit Hydroxylamin zu Körpern zusammentreten, welche zu den Isoxazolen in derselben Beziehung stehen, wie die Pyrazolone zu den Pyrazolen. Um an diese Analogie zu erinnern, habe ich sie Isoxazolone genannt.



Isoxazolkern.

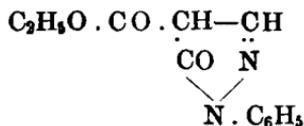


Isoxazolonekern.

Da nun nach einer früheren Mittheilung ³⁾ Aethoxymethylenmalonsäureester



mit Phenylhydrazin ein Pyrazolonderivat, den (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon-(4)-carbonsäureester



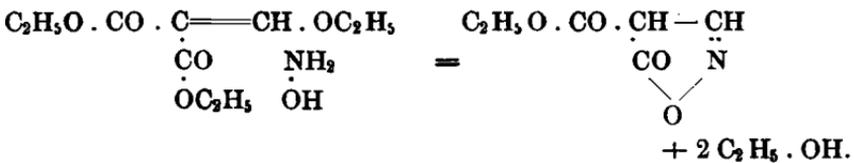
giebt, so war zu erwarten, dass man bei der Behandlung desselben

¹⁾ Diese Berichte **22**, 1484.

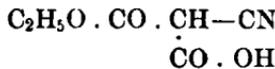
²⁾ Diese Berichte **24**, 40 und 3912.

³⁾ Diese Berichte **28**, 35.

Esters mit Hydroxylamin zu einem Isoxazolonderivat, dem Isoxazol-(β)-carbonsäureester, kommen würde:

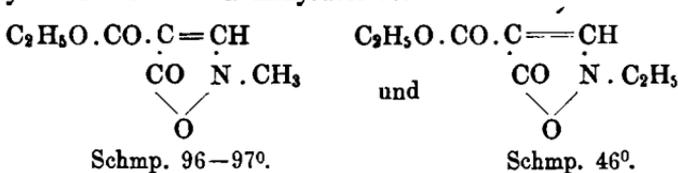


Nach Versuchen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Haase unternahm, erfolgte die Umsetzung auch in diesem Sinne. Es entsteht eine schön krystallisirende Substanz $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$, welche langsam erhitzt schon zwischen 160 und 165° , rasch erhitzt bedeutend höher (bei ca. 183 — 185°) unter Zersetzung schmilzt. Sie verhält sich wie eine starke Säure, indem sie selbst von verdünnten Alkaliacetaten mit Leichtigkeit gelöst wird; Mineralsäuren scheiden sie aus dieser Lösung unverändert wieder ab. Aus diesem Grunde glaubte ich anfangs die isomere Cyanmalonäthylestersäure



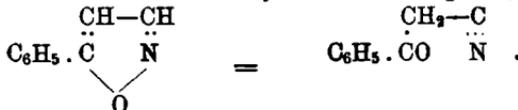
vor mir zu haben¹⁾, was aber die weitere Untersuchung nicht bestätigte. Mit Eisenchlorid giebt der Körper tiefrothe Färbung; Kupferacetat fällt ein voluminöses grünes Kupfersalz, ammoniakalisches Silbernitrat ein weisses, ziemlich luftbeständiges, krystallinisches Silbersalz (Nädelchen und Blättchen).

Aus dem Silbersalz erhält man durch Erhitzen mit Methyl- und Aethyl-Jodid die beiden Alkylderivate



Dieselben sind unlöslich in verdünnten Alkalien und werden von Eisenchlorid nicht gefärbt. Mit Alkalien gekocht zerfallen sie in malonsaures und kohlen-saures Salz unter Entbindung von Methyl- bezw. Aethyl-Amin. Daraus geht hervor, dass diese Körper den Alkylrest am Stickstoff enthalten. Gleiches wurde kürzlich von

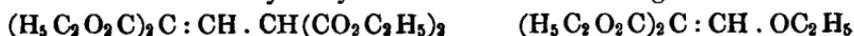
¹⁾ Von den Isoxazolen mit unbesetzter γ -Stellung habe ich früher gezeigt, dass sie leicht in die isomeren Cyanderivate übergehen, z. B.:



Uhlenhuth¹⁾ für die mittels der Silbersalze erzeugten Alkylderivate des Phenyl- und Methyl-Isoxazolons nachgewiesen. Dieser von einer Verschiebung der Doppelbindung begleitete Verlauf der Reaction kann nicht überraschen, da auch das Silbersalz des den Isoxazolonen in so vieler Hinsicht ähnlichen Methylphenylpyrazolons bei der Behandlung mit Methyljodid in ein Derivat des Isopyrazolons, in Antipyrin, übergeht²⁾:



Ausführlicheres über die erwähnten Körper ist in einer mit den Aethoxymethylen- und Oxymethylen-Derivaten des Acetessigesters und Malonsäureesters sich beschäftigenden grösseren Abhandlung mitgetheilt, welche ich vor einiger Zeit an die Redaction der Liebig'schen Annalen eingesandt habe. Zu dieser vorläufigen Mittheilung sehe ich mich nur veranlasst durch eine im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Veröffentlichung von Ruhemann³⁾, worin die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dicarboxylglutaconsäureester besprochen ist. Vermöge der Leichtigkeit, mit welcher er Malonsäureester abspaltet, verhält sich der Dicarboxylglutaconsäureester in vielen Punkten dem Aethoxymethylenmalonsäureester analog:



Zum Beispiel wird aus beiden bei der Behandlung mit Phenylhydrazin derselbe (1)-Phenyl-(5)-pyrazolon-(4)-carbonsäureester erhalten, wie dies durch die aufeinanderfolgenden Untersuchungen einerseits von Ruhemann und Morrell⁴⁾ und andererseits von Haase und mir⁵⁾ dargethan wurde. Die irrige Ansicht, welche die erstgenannten Forscher anfangs hinsichtlich der Constitution dieses Pyrazolonderivats hegten, ist von ihnen später, unter Billigung der von uns vorgetragenen Gegen Gründe, zurückgezogen worden⁶⁾.

Der Zufall hat es gewollt, dass auch diesmal, während Haase und ich mit den Hydroxylaminderivaten des Aethoxymethylenmalonsäureesters beschäftigt waren, Ruhemann die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Dicarboxylglutaconsäureester studirt hat. Experimentell decken sich unsere Resultate völlig, wie dies auch früher der Fall war; die von Ruhemann beschriebenen Verbindungen — der Körper $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$ und dessen Methylderivat $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_4(\text{CH}_3)$ — sind mit den von uns aus dem Aethoxymethylenmalonsäureester gewonnenen

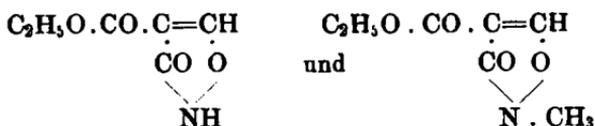
¹⁾ Ann. d. Chem. 296, 37, 44, 55. ²⁾ Ann. d. Chem. 266, 125 u. 133.

³⁾ Diese Berichte 30, 1083.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 61 793, diese Berichte 27, 1090 u. 1658.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 35. ⁶⁾ Diese Berichte 28, 987.

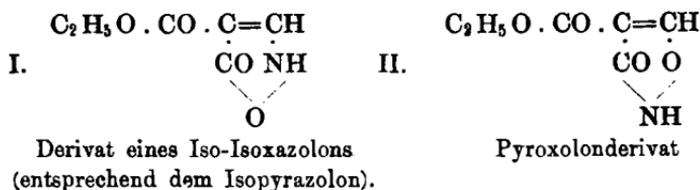
identisch. Aber in der Auffassung weicht der englische Forscher von uns ab, indem er den Körpern die Formeln



gibt, sie also auf einen Kern (»Pyroxolon«) zurückführt, in welchem sich — verglichen mit dem Isoxazolon — Sauerstoff und Stickstoff in vertauschter Stellung befinden:



Ruhemann's Beweis hierfür ist der folgende: das aus dem Silbersalz $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_4\text{Ag}$ entstehende Methylderivat, $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_4(\text{CH}_3)$, entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Methylamin; die hierdurch nachgewiesene Gegenwart von $>\text{N} \cdot \text{CH}_3$ in dem Derivat nöthigt dazu, in der ursprünglichen (methylfreien) Verbindung eine Imidogruppe anzunehmen; für diese können daher nur die beiden folgenden Formeln in Betracht kommen:

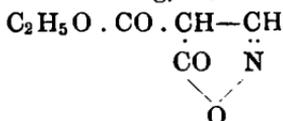


Formel I scheint nun Ruhemann keine Erklärung zu bieten für die stark sauren Eigenschaften der Substanz und für die Rothfärbung, die sie mit Eisenchlorid giebt; von Formel II dagegen meint er, »dass sie mit den Eigenschaften des Körpers in bestem Einklang steht«.

Haftet nun dem Rückschluss von der Constitution eines Derivats auf diejenige der Grundverbindung immer eine gewisse Unsicherheit an¹⁾, so ist dies besonders der Fall, wenn das betreffende Derivat vermittelt eines Silbersalzes erzeugt wurde. So häufig — man denke an Blausäure, Formanilid, Benzamid, an die Pyrazolone, die 1.3-Diketone, von unorganischen Verbindungen an die salpetrige Säure — hat man bei solchen Silbersalzzumsetzungen Abkömmlinge erhalten,

¹⁾ Wenigstens wenn es sich um labile Körper handelt, welche zweierlei Klassen von Derivaten zu bilden vermögen.

welche in ihrer Constitution von der Muttersubstanz abweichen¹⁾, dass der Rückschluss von der Constitution des Derivats auf die der Ausgangsverbindung in allen derartigen Fällen nur geringe Beweiskraft besitzen kann. Speciell von den Isoxazolonen, welche keine Imidogruppe enthalten, hat Uhlenhuth nachgewiesen, dass sie bei der Umsetzung ihrer Silbersalze mit Alkyljodiden N-alkylirte Abkömmlinge geben; auch hier also ist die Umsetzung von einer Umlagerung begleitet. Gerade mit Rücksicht auf diesen Fall wird Ruhemann es kaum aufrecht erhalten können, für die Verbindung, $C_6H_7NO_4$, die Isoxazolonformel



auszuschliessen, die doch ungleich besser, als seine Pyroxolonformel das Gesamtverhalten der Substanz erklärt. Die Eisenchloridreaction

¹⁾ Den betreffenden Silbersalzen wird deshalb häufig eine andere Constitution als den übrigen Salzen beigelegt. Ich halte das nicht für wahrscheinlich, glaube vielmehr, dass es sich hier um jene »abnormen Umsetzungen« handelt, bei denen der in das Molekül neu eintretende Rest sich an eine andere Stelle begiebt als an die, welche vorher das Metall einnahm. Denn einerseits kommen solche abnormen Umsetzungen auch bei Alkalisalzen vor und andererseits sind Fälle bekannt, wo dasselbe Salz mit dem einen organischen Haloïd normale und mit dem anderen abnorme Umsetzung zeigt. Natriumphenolat reagirt mit Aethyljodid in normaler, mit Diazobenzolchlorid in abnormer Weise. Natracetessigester giebt mit Benzoylchlorid ausschliesslich C-Benzoylacetessigester, mit Chlorkohlensäureester fast ausschliesslich O-Carboxäthylacetessigester; welche Formel man also auch dem Salz giebt, in einem von den beiden Fällen muss nothwendig ein abnormer Verlauf der Reaction angenommen werden. Ist demnach die Annahme abnormer Umsetzungen überhaupt nicht zu umgehen, so ist es doch einfacher, sich das abweichende Verhalten mancher Silbersalze auf diese Weise zu erklären statt anzunehmen, dass sie anders als die übrigen Salze constituirt wird.

Ueber den Mechanismus dieser abnormen Umsetzungen ist zur Zeit nichts Sicheres bekannt. Michael (Journ. f. prakt. Chem. 37, 473) hat darüber eine beachtenswerthe Hypothese aufgestellt, die aber noch des Beweises er mangelt. Leider fehlt es an einem sicheren Kriterium, die abnormen von den normalen Reactionen zu unterscheiden; die Auffindung eines solchen würde für die Pseudomerielehre von grosser Bedeutung sein. Denn die ganze Verworrenheit auf diesem Gebiet rührt doch nur davon her, dass die betreffenden Grundkörper im Stande sind, zwei Reihen von Derivaten zu bilden, von denen natürlich nur eine in ihrer Constitution dem Grundkörper entsprechen kann. Die Constitution der Derivate ist nun stets leicht und sicher zu bestimmen; hätte man also ein Kennzeichen dafür, welche von diesen Derivaten auf normale Weise (durch einfachen Austausch) und welche auf abnorme Weise entstanden sind, so würde auch die Constitution des Grundkörpers mit Sicherheit gegeben sein.

ist bedingt durch die vorhandene Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$. (aus Rubemann's Formel kann ich keinen Grund für das Eintreten der Eisenchloridfärbung entnehmen). Auch die starke Acidität kann nicht befremden, da schon die einfachen Isoxazolone starke Säuren sind (einzelne von ihnen lassen sich nur mit Mineralsäuren aus der alkalischen Lösung abscheiden); durch den Zutritt der Carboxäthylgruppe in β -Stellung muss — nach bekannten Gesetzmässigkeiten — der saure Charakter natürlich noch beträchtlich gesteigert werden.

263. Emil Fischer: Apparat zum gleichzeitigen Erhitzen und Bewegen von geschlossenen Glasröhren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium].

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Der Vortheil mechanischer Bewegung bei vielen chemischen Operationen ist so allgemein anerkannt, dass Rührvorrichtungen und Schüttelmaschinen heutzutage zu den unentbehrlichen Hilfsmitteln der Laboratorien zählen. Bei den käuflichen Schüttelapparaten vermisst man indessen die Heizvorrichtung. Man kann zwar bei denselben leicht einen Blechkasten anbringen, welcher durch strömenden Wasserdampf erhitzt wird, so dass die darin befindlichen Gefässe bei 100° bewegt werden. Aber zum Erhitzen und gleichzeitigen Bewegen von geschlossenen Gefässen auf beliebige höhere Temperaturen fehlt bisher ein für Laboratorien geeigneter Apparat.

Diesen Mangel habe ich selbst sehr lebhaft bei synthetischen Versuchen in der Harnsäuregruppe empfunden, wo schwerlösliche Körper mit Flüssigkeiten bei höherer Temperatur nur durch andauerndes Schütteln zur Reaction gebracht werden konnten. Ich wurde dadurch veranlasst, ein Heizbad zu construiren, in welchem diese Bewegung stattfinden kann. Dasselbe hat sich bei längerem Gebrauch so gut bewährt, dass ich dasselbe für gleiche Zwecke empfehlen kann.

In der beistehenden Figur I ist a ein rechteckiges Kupfergefäss 60 cm lang, 27 cm breit und 43 cm hoch, versehen mit einem Deckel b , welcher 2 Tuben zur Aufnahme eines Thermometers und eines Gasregulators trägt. Dasselbe wird zu ungefähr $\frac{3}{4}$ mit Oel oder einer anderen passenden Flüssigkeit gefüllt. Es steht auf einem starken eisernen vierfüssigen Gestell c und wird von unten geheizt. Bei der Grösse des Apparates ist es leicht, die Temperatur tagelang auf $1-2^{\circ}$ constant zu halten. An dem Kupferbade sind aussen beiderseitig 2 Lager d angebracht, auf welchen die Bewegungsvorrichtung ruht. Der Verschluss an diesen Lagern ist, wie aus Figur II ersichtlich, so