

3-Methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-phenyl-[isoxazol].

3.5 g entwässertes Natriumacetat werden mit 2.5 g salzsahrem Hydroxylamin und 200 ccm absolutem Alkohol zehn Minuten lang gekocht. Man filtrirt nun vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, fügt zum Filtrat 5 g Benzoylacetonebenzyl-*o*-carbonsäure und erhitzt zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt das Gemisch über Nacht stehen, wobei sich das Isoxazol in weissen, mikroskopisch kleinen, quadratischen Blättchen abscheidet, die sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen. Das Isoxazol schmilzt bei 189–190°. Es löst sich nicht in kaltem Wasser und Ligroin, dagegen in Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig, dergleichen leicht in verdünnter Sodalaug.

0.1251 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 6.8 ccm N.

C₁₈H₁₅O₃N. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.77.

Gef. » 73.77, » 4.98, » 4.52.

89. Walther Dilthey: Ueber die Einwirkung von Titan-tetrachlorid auf 1.3-Diketone.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Vor kurzem¹⁾ haben Arthur Rosenheim, Willy Loewenstamm und Ludwig Singer Einwirkungsproducte von Titan-tetrachlorid auf Acetylaceton und Acetessigester beschrieben, deren Eigenschaften mich vermuthen liessen, dass sie analog den von mir beschriebenen Acetylacetonaten des Siliciums von der allgemeinen Formel Diket₃²⁾ Si Cl zusammengesetzt seien.

Aus diesem Grunde habe ich die genannten Verbindungen nachgemacht. Ihre Darstellung ist mir nach der Vorschrift ohne Schwierigkeiten gelungen, und ich habe durch Zugeben von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton zu der ätherischen Suspension des Aetheradditionsproductes von 1 Mol.-Gew. Titan-tetrachlorid einen rothgelben, krystallinischen Niederschlag erhalten, der bei etwa zweistündigem Kochen am Rückflusskühler unter Zurücklassen von wenig weissem Product sich löste und nach dem Erkalten und Verdunsten der filtrirten, rothen Lösung in gelbrothen Prismen wieder auskrystallisirte. Diesem Körper geben die erwähnten Autoren ihrer Analyse gemäss die Formel Ac³⁾.TiCl₃

¹⁾ Diese Berichte 36, 1833 [1903].

²⁾ Diket bedeutet einen 1.3-Diketonrest.

³⁾ Ac bedeutet (CH₃CO)₂CH.

+ $(C_2H_5)_2O$, nach welcher derselbe also ein Aetheradditionsproduct vorstellt. Diese Formel beruht jedoch auf einer irrthümlichen Chlorbestimmung, da der Körper ungefähr 8 pCt. Chlor weniger enthält, als die erwähnten Forscher angeben.

Die mit Aether gewaschene, vacuumtrockne Substanz wurde mit Sodalösung zerlegt und das Chlor in der filtrirten, neutralisirten Lösung mit Silbernitrat titirt. Titan wurde durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure als TiO_2 bestimmt.

0.1684 g Sbst.: 0.0425 g TiO_2 . — 0.1698 g Sbst.: 10.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$. — 0.2175 g Sbst.: 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$AcTiCl_3(C_2H_5)_2O = C_9H_{17}O_3Cl_3Ti$. Ber. Ti 14.66, Cl 32.45.

$Ac_2TiCl_2 = C_{10}H_{14}O_4Cl_2Ti$. Ber. » 15.17, » 22.36.

Gef. » 15.15, » 22.55, 22.33.

Hiernach hat die Verbindung die einfache empirische Zusammensetzung Ac_2TiCl_2 , wenn bewiesen werden kann, dass dieselbe ätherfrei ist. Dies gelingt nun thatsächlich leicht dadurch, dass derselbe Körper nach zwei Methoden auch ohne Anwendung von Aether erhalten werden kann.

1. Versetzt man die kalte, concentrirte Eisessiglösung von Titan-tetrachlorid mit $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Acetylaceton, kocht kurz auf und lässt erkalten, so scheiden sich aus der gelbrothen Lösung dicke, warzenförmige, gelbrothe Krystalle aus, die mit dem aus Aether gewonnenen Product vollkommen identisch sind.

0.1916 g Sbst.: 0.0483 g TiO_2 . — 0.1866 g Sbst.: 11.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$. — 0.1147 g Sbst.: 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$C_{10}H_{14}O_4Cl_2Ti$. Ber. Ti 15.17, Cl 22.36.

Gef. » 15.14, » 22.23, 22.56.

2. Die Chloroformlösung von Acetylaceton versetzt man so lange mit Titantetrachlorid, bis die Lösung dunkelroth geworden ist, was nach Zusatz von ca. $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. der Fall ist, und erwärmt auf dem Wasserbade, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Nach dem Abkühlen giebt man Ligroin (30—50°) bis zur Trübung hinzu, filtrirt nach einiger Zeit von etwa ausgeschiedenem Oel ab und lässt die klare Lösung an einem kühlen Orte stehen. Nach einigen Tagen fallen rothe Prismen aus.

0.1667 g Sbst.: 10.7 ccm Silberlösung.

$C_{10}H_{14}O_4Cl_2Ti$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.74.

Alle drei Verbindungen sind identisch. Je grösser die Krystalle ausgebildet sind, desto röther erscheinen sie. Ihr Strich ist rothgelb. Bei gelindem Erwärmen zersetzen sie sich, ebenfalls beim Liegen an feuchter Luft. Sie können aber, entgegen den Angaben von Rosenheim, aus wenig wasserfreiem Eisessig umkrystallisirt werden. Sie

enthalten keinen Aether und haben die empirische Zusammensetzung Ac_2TiCl_2 . Daher kann man bei der Darstellung aus Aether die Ausscheidung des weissen Productes, welches offenbar auf der Anwesenheit von überschüssigem Titanchlorid beruht, vermindern, wenn man auf 1 Mol.-Gew. Chlorid 2 Mol.-Gew. Ketou in Anwendung bringt (ein geringer Ueberschuss des Ersteren ist jedoch günstig).

Es bleibt nun noch zu entscheiden, ob nicht die trimolekulare Formel $[\text{Ac}_3\text{Ti}]_2\text{TiCl}_6$ einen richtigeren Ausdruck für die Verbindung bedeutet. Diese Formel wird durch folgende Beobachtung wahrscheinlich gemacht. Wie schon in den Arbeiten über Siliciumverbindungen¹⁾ gezeigt wurde, reagiren die Metallverbindungen der 1.3-Diketone ebenso leicht wie die freien Ketone mit Siliciumchlorid unter Bildung derselben Producte. Besonders gut eignen sich hierzu die Kupfersalze, weil das sich ausscheidende Kupferchlorid sich an den gebildeten Complex nicht addirt. Titanchlorid verhält sich ebenso.

Giebt man also zu in Chloroform gelöstem Kupferacetylaceton so lange eine verdünnte Chloroformlösung von Titanchlorid, als noch braunes Kupferchlorid sich abscheidet, und filtrirt, so hat die vorher tiefblaue Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen, die erst auf Zusatz von mehr Chlorid in die rothe Farbe des Doppelsalzes übergeht, welches aus dieser Lösung mit Ligroïn erhalten werden kann.

Der exacte Beweis für die Anwesenheit eines Ac_3Ti -Complexes ist jedoch erst dadurch geliefert, dass es gelungen ist, aus dem rohen Product das Eisenchlorid- und aus diesem das Platinchlorid-Doppelsalz zu erhalten.

Giebt man nämlich zu einer Lösung von $[\text{Ac}_3\text{Ti}]_2\text{TiCl}_6$ in möglichst wenig heissem Eisessig so lange eine concentrirte Eisessiglösung von wasserfreiem Eisenchlorid, als die anfangs auftretende violette Farbe noch verschwindet (ein Ueberschuss ist zu vermeiden), so fallen nach dem Erkalten die röthlich-gelben Nadeln des

Eisenchloriddoppelsalzes, $\text{Ac}_3\text{TiFeCl}_4$,

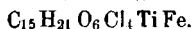
aus. Dieser Körper kann einfacher und in grosser Menge erhalten werden, wenn man das Keton in Eisessig mit Eisenchlorid im Ueberschuss versetzt und nun so lange Titanchlorid hinzufügt, bis die Lösung gelbroth geworden ist. Das ausgefallene Product wird aus Eisessig umkrystallisirt und in schönen, oft über centimeterlangen, rothgelben Speeren erhalten und ist mit dem vorigen identisch. Es löst sich in wenig Chloroform, Eisessig und Essigester unverändert und ist luftbeständig, kann jedoch nicht ohne Zersetzung erhitzt werden. In Wasser löst sich das Doppelsalz spielend; es erfolgt hierbei jedoch

¹⁾ Diese Berichte 36, 923, 1595, 3207 [1903].

somit Abspaltung von Keton, was sich durch die momentan auftretende Färbung mit Eisenchlorid kundgibt.

Die Chlorbestimmung wurde wie oben ausgeführt. Eisen und Titan wurden zunächst durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure als Summe der Oxyde gewogen und in der durch schmelzendes Kaliumpyrosulfat erhaltenen Lösung Eisen und Titan nach Tredwell¹⁾ bestimmt.

0.1973 g Sbst.: 0.0582 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$. — 0.1856 g Sbst.: 0.0547 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$. — 0.296 g Sbst.: 0.046 g TiO_2 . — 0.177 g Sbst.: 3.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 . — 0.1727 g Sbst.: 12.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.1194 g Sbst. 8.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .



Ber. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 29.49, Ti 8.86, Fe 10.32, Cl 26.12.

Gef. » 29.50, 29.47, » 9.33, » 10.12, » 26.07, 26.27.

Löst man das Eisensalz in möglichst wenig trockenem Essigester und giebt eine ebensolche Lösung käuflichen Platinchlorids zu (ein Ueberschuss ist zu vermeiden), so trübt sich die Flüssigkeit zunächst milchig; nach einigem Stehen krystallisiren die braungelben Prismen des

Platinchloriddoppelsalzes, $[\text{Ac}_3\text{Ti}]_2\text{PtCl}_6$,

aus. Da dieses Salz sich ohne Zersetzung nicht löst, wurde es mit Essigester gewaschen und vacuumtrocken analysirt.

0.1314 g Sbst.: 0.0428 g $\text{TiO}_2 + \text{Pt}$. — 0.1731 g Sbst.: 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.1212 g Sbst.: 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

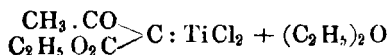
$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_{12}\text{Cl}_6\text{Ti}_2\text{Pt}$. Ber. $\text{TiO}_2 + \text{Pt}$ 32.34, Cl 19.38.

Gef. » 32.57, » 19.46, 19.6.

Das Einwirkungsproduct von Titantetrachlorid auf

Acetessigester,

für welches Rosenheim, Loewenstamm und Singer die Formel



aufgestellt haben, habe ich nach Vorschrift ebenfalls in grossen, besonders schönen, gelbrothen Krystallen erhalten. Die angegebene Formel ist jedoch wohl durch eine unrichtige Titanbestimmung veranlasst worden.

0.1976 g Sbst.: 0.0421 g TiO_2 . — 0.1769 g Sbst.: 0.0372 g TiO_2 . — 0.1246 g Sbst.: 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.186 g Sbst.: 9.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_1\text{Cl}_2\text{Ti}$ (Rosenheim). Ber. Ti 14.98, Cl 22.12.

» » 12.76, » 18.81.

Gef. » 12.79, 12.63, • 19.06, 18.62.

¹⁾ Lehrbuch der analyt. Chem. 2. Aufl. S. 86.

Somit hat die Verbindung eine dem Acetylaceton-Reactionsproduct vollkommen analoge empirische Zusammensetzung. Wenn es nun auch bis jetzt weder gelungen ist, die Substanz auf ätherfreiem Wege zu erhalten¹⁾, noch ein anderes Doppelsalz derselben darzustellen²⁾, so glaube ich doch, da ihre Eigenschaften denen der Acetylacetonverbindung zum Verwechseln ähnlich sind, eine analoge Doppelsalzformel $(\text{Acet}_3\text{Ti})_2\text{TiCl}_6$ ³⁾ für sie annehmen zu dürfen. Damit käme die Verbindung ebenfalls in Analogie mit der von Rosenheim, Loewenstamm und Singer⁴⁾ beschriebenen Acetessigesterverbindung von Siliciumtetrachlorid, Acet_3SiCl , HCl .

Ueberhaupt drängt sich lebhaft ein Vergleich mit den entsprechenden Siliciumverbindungen auf. Auch hier beim Titan finden wir die ausgesprochene Tendenz, Trisubstitutionsproducte zu bilden, und mit dem Eintritt dreier Gruppen eine wesentliche Charakteränderung des vierten Halogenatoms. Die Reactionsproducte von Titanetra-Chlorid oder -Bromid mit Dibenzoylmethan werden sich voraussichtlich noch genauer untersuchen lassen, als es mit den vorliegenden Körpern möglich war.

Sehr wahrscheinlich ist es, dass auch die Acetylacetonverbindungen des Zinns und Antimons, Ac_3SnCl_2 und Ac_3SbCl_4 , als trimolekular aufgefasst werden müssen.

90. Br. Pawlewski: Ueber die Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivate dieser Säure.

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Der amphotere Charakter der Anthranilsäure ermöglicht eine ganze Reihe Condensationsreactionen. Hierbei reagirt entweder die eine oder die andere der charakteristischen Gruppen, NH_2 und COOH , der Anthranilsäure, oder auch beide zugleich. Bei den Condensationen mit derselben haben verschiedene Chemiker öfters sehr hohe, die Zer-

¹⁾ Lässt man die Reaction in Chloroform vor sich gehen, so entsteht zwar eine rothe Lösung, aus derselben wurde jedoch nichts Krystallinisches isolirt.

²⁾ Eisen verdrängt Titan aus der Essigesterverbindung.

³⁾ Acet bedeutet $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$.

⁴⁾ loc. cit.