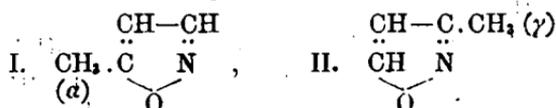


**157. L. Claisen: Darstellung von α -Methyl-isoxazol
aus den Acetalen des Tetrolaldehyds.**

(Eingegangen am 7. April 1911.)

Wie ich früher¹⁾ mitgeteilt habe, werden bei der Behandlung von Natrium-Oxymethylen-aceton mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Salzsäure die beiden Methylisoxazole, die in diesem Fall entstehen können, nämlich α -Methylisoxazol (I) und γ -Methylisoxazol (II), neben einander gebildet:



Um das eine wie das andere Isoxazol rein zu gewinnen, verfährt man am besten so, daß man sich aus Natrium-Oxymethylen-aceton und salzsaurem Hydroxylamin zunächst das krystallinische „Oxymethylen-aceton-sesquioxim“, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$, bereitet und dieses mit Salzsäure erwärmt, wobei es in Hydroxylaminchlorhydrat und Methylisoxazol zerfällt:

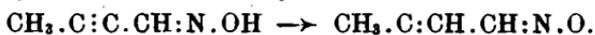
1. $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (Oxymethylen-aceton) + $3\text{NH}_2\text{OH}$
= $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$ (Sesquioxim) + $4\text{H}_2\text{O}$;
2. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$ + HCl = $2\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}$ (Methylisoxazol)
+ $\text{NH}_2(\text{OH}), \text{HCl}$.

Bei dieser Zersetzung des Sesquioxims hängt es nun ganz von der Konzentration der Salzsäure ab, welches der beiden Isoxazole vorwiegend entsteht. Starke Salzsäure erzeugt hauptsächlich (bis zu 80%) γ -Methylisoxazol neben wenig α -Methylisoxazol, das sich mittels Natriumäthylat (es wird dadurch in Natrium-Cyan-aceton verwandelt) ganz leicht entfernen läßt. Je verdünnter man aber die Salzsäure nimmt, um so mehr wird von dem α -Derivat gebildet; bei sehr verdünnter (halbnormaler) Salzsäure resultiert schließlich ein Produkt, das nach seinem äußerst scharfen Siedepunkt und seinem chemischen Verhalten (es gab mit Natriumäthylat über 90% der berechneten Menge von Natrium-Cyan-aceton) für völlig reines α -Methylisoxazol gehalten werden durfte.

Da indessen wegen der sehr nahe liegenden Siedepunkte der beiden Isoxazole (118.5° und 122.2°) immerhin die Möglichkeit bestand, daß dieses α -Isoxazol doch noch eine kleine Beimengung des Isomeren

¹⁾ L. Claisen und E. Hori, B. 24, 139 [1891]; L. Claisen, B. 25, 1787 [1892]; 42, 59 [1909].

Darstellung des Tetrolaldehyd-oxims und Umlagerung desselben mit einer Spur Alkali zu α -Methylisoxazol:



Die gleichzeitige Bildung von γ -Methylisoxazol war in diesem Fall ausgeschlossen.

Leider war damals der Crotonaldehyd noch nicht leicht erhältlich, und so mußten die diesbezüglichen Versuche ruhen bleiben, bis Delépine¹⁾ vor etwa 2 Jahren sein ausgezeichnetes Verfahren zur Bereitung dieses Aldehyds bekannt gab. Als ich daraufhin die Versuche wieder aufnahm und das Tetrol dimethylacetal schon dargestellt hatte, kam mir eine Abhandlung von Viguier²⁾ zu Händen, worin bereits über die in der angegebenen Weise erfolgte Umwandlung des Crotonaldehyds in Tetrol diäthylacetal berichtet wurde. Ich ließ deshalb die Arbeit, soweit sie die Tetrolacetale selbst betraf, fallen; bezüglich des freien Tetrolaldehyds, dessen Darstellung von Viguier ebenfalls in Aussicht genommen war, beschränkte ich mich auf die Feststellung, daß derselbe, ganz entsprechend dem Propionaldehyd, durch Natronlauge schon in der Kälte in Natriumformiat und das zugehörige Alkin (Allylen) gespalten wird. Eingehender wurde nur das Tetrolaldehyd-oxim, $\text{CH}_3.\text{C}:\text{C}.\text{CH}:\text{N}.\text{OH}$, untersucht, das sich in seinem Verhalten als das genaue Analogon des Phenylpropionaldehyd-oxims erwies: durch eine Spur Natronlauge wird es glatt in das isomere α -Methylisoxazol umgelagert, durch überschüssige Natronlauge und alkoholisches Natriumäthylat gleich weiter zu Cyanaceton isomerisiert. Die Eigenschaften des so gewonnenen, absolut reinen α -Methylisoxazols waren ganz dieselben wie die des früher aus dem Sesquioxim mit verdünnter Salzsäure dargestellten Präparats.

Außer über diese letzteren Versuche soll im Folgenden auch kurz über die Darstellung des Tetrolacetals berichtet werden, da diese etwas anders vorgenommen wurde als bei Viguier. Während dieser sich genau an die von mir beim Acrolein angegebene Reaktionsfolge (Darstellung des Dibromids, Acetalisierung desselben und nachfolgende Bromwasserstoff-Abspaltung) hielt, fand ich es zweckmäßiger, den Crotonaldehyd erst in Monobrom-crotonaldehyd zu verwandeln, diesen zu acetalisieren und dann die Bromwasserstoff-Abspaltung vorzunehmen. Ferner habe ich die Acetalisierung mittels Orthoameisensäureester ausgeführt, während Viguier sich des anderen von mir mitgeteilten Verfahrens (Behandlung mit salzsaurem Formimidoäther) bediente.

¹⁾ C. r. 147, 1317 [1908]; C. 1909, I, 437.

²⁾ C. r. 149, 403 [1909]; C. 1909, II, 1420.

Crotonaldehyd-dibromid (α, β -Dibrom-butanal), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CH Br} \cdot \text{CHO}$, wurde in üblicher Weise durch Zutropfen von Brom (mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt) zu einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Lösung von Crotonaldehyd in dem doppelten Gewicht Schwefelkohlenstoff dargestellt. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels blieb es als lichtgelbes, dickliches Öl zurück. Im Gegensatz zu Viguiet fand ich es bei vorsichtigem Erhitzen (Ölbad) im Vakuum destillierbar; unter 14 mm Druck ging es bei 75–82° über; nur beim letzten Rest trat manchmal lebhaftere und plötzliche Zersetzung ein. Übrigens ist auch das undestillierte Produkt für alle Verwendungen genügend rein.

Monobrom-crotonaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2 \text{H Br} \cdot \text{CHO}$ ¹⁾.

100 g unverdünnter Crotonaldehyd werden in einem Kolben, der wegen der nachfolgenden Wasserdampf-Destillation genügend groß sein muß, unter starker Abkühlung mit 74 ccm Brom tropfenweise versetzt. Alsdann nimmt man aus der Kältemischung heraus und trägt 170 g feingepulvertes Kaliumacetat in Portionen von etwa 10 g unter gutem Schütteln ein, indem man ein Erwärmen über 30° durch gelegentliches Einstellen in kaltes Wasser vermeidet. Nach einstündigem Stehen wird der Bromcrotonaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen und das Öl von dem Wasser getrennt. Gelöste Essigsäure beseitigt man durch Schütteln mit Sodalösung, trocknet über Chlorcalcium und kann das Öl dann im Vakuum destillieren, wobei es unter 15 mm Druck bei 63° übergeht. Für die weitere Verarbeitung auf Acetal ist dies aber erlässlich. Aus 100 g Crotonaldehyd erhält man etwa 147 g Monobromaldehyd, rund 70% der Theorie. Es ist unzweckmäßig, die Bromierung in größeren Mengen als angegeben, auszuführen, da dann die Ausbeute viel schlechter wird.

Monobrom-crotonaldehyd-dimethylacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2 \text{H Br} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$.

Wie bei fast allen Aldehyden verläuft auch hier die Acetalisierung mittels des Orthoameisensäureesters äußerst rasch und glatt und gibt genau die berechnete Ausbeute. Eine Mischung von Bromcrotonaldehyd, orthoameisensaurem Methyl und Methylalkohol, bereitet in dem Verhältnis von 1:1.1:3 Mol., wird mit einer Spur rauchender Salzsäure (bei mittleren Mengen genügt ein Tropfen) versetzt. Die Tem-

¹⁾ Wahrscheinlich α -Monobromcrotonaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C Br} \cdot \text{CHO}$, da ja auch Zimtaldehyd bei der Bromierung das Brom in α -Stellung eintreten läßt. Auch Monobromacrolein wird von Piloty und Stock (B. 31, 1387 [1898]) für α -Derivat gehalten.

peratur steigt langsam an. Nachdem sie ihr Maximum erreicht hat, destilliert man den entstandenen Ameisensäuremethylester und den überschüssigen Methylalkohol ab, bis das Thermometer (im Dampf) 65° zeigt. Alsdann fügt man zur Neutralisation der Salzsäure etwas trockne Soda (1 g) hinzu, setzt die Destillation im Vakuum fort und unterbricht sie, wenn bei etwa 12 mm Druck das Thermometer auf 55° angelangt ist. Der Rückstand kann ohne weiteres als rein betrachtet und direkt auf Tetrolacetal verarbeitet werden.

Das Dimethylacetal siedet unter 10 mm Druck bei 59°, unter gewöhnlichem Druck auch fast ohne Zersetzung bei 175°. Es ist ein farbloses Liquidum von kamillenartigem Geruch und dem spez. Gew. 1.357 bei 15°.

Genau so leicht und glatt vollzieht sich die Äthylacetalisierung mittels Äthylalkohol und Orthoameisensäureäthylester.

Tetrolaldehyd-dimethylacetal, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$.

Daß die Bromwasserstoff-Abspaltung aus den Bromcrotonacetalen, wie Viguiet es für das Diäthylacetal angibt, nur schwierig erfolgt, habe ich nicht finden können. Beim Dimethylacetal ist sie bei bloßem Kochen mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade schon nach wenigen Stunden beendet. Im Gegenteil muß man darauf achten, daß nicht zu lange gekocht wird, da dann durch Anlagerung von Alkohol an die dreifache Kohlenstoffbindung höhersiedende Produkte in nicht unbeträchtlicher Menge entstehen. Nicht ganz leicht ist es, aus dem Destillationsvorlauf (Methyl- bzw. Äthylalkohol) die davon in reichlicher Menge mit übergerissenen Acetale abzuscheiden; es bedarf schon sehr gutwirkender Fraktionsaufsätze¹⁾, um hier eine annähernd vollständige Trennung zu erzielen.

100 g Bromcrotondimethylacetal wurden mit einer Lösung von 42 g Kali in 120 g Methylalkohol 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht und dann alles bei Wasserbad-Temperatur Übergehend ohne Aufsatz abdestilliert. Dem Rückstande gab man soviel Wasser zu, daß alles Salz in Lösung ging. Das sich abscheidende Öl wurde abgehoben, die Salzlösung noch einige Male ausgeäthert und das dabei gewonnene (nur wenige ccm) mit der Hauptmenge vereinigt. Eine weitere sehr erhebliche Menge Acetal könnte aus dem abdestillierten Methylalkohol erhalten werden durch langsames Abtreiben desselben mittels des Hahnschen Aufsatzes, Eingießen des Rückstandes in sehr konzentrierte Chlörcalciumlösung (2 Tle. Calciumchlorid, 3 Tle. Wasser),

¹⁾ Den vor einiger Zeit von Hahn (B. 43, 419 [1910]) beschriebenen Aufsatz fand ich für solche feinere Fraktionierungen vorzüglich geeignet.

Aufnehmen mit Äther und Trocknen des Auszuges über Chlorcalcium. Das gesamte Produkt wurde dann noch einige Zeit über Kaliumcarbonat stehen gelassen und schließlich destilliert, wobei es unter Hinterlassung von etwas höhersiedendem Rückstand zur Hauptsache bei 143—148° übergang. Ausbeute 70—80 % der Theorie.

Das reine Dimethylacetal ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, nicht unangenehmem, dem des Propiolacetals ziemlich ähnlichen Geruch. Es siedet bei 144—145°, seine Dichte bei 15° ist 0.954. Mit wäßrigem Mercurichlorid gibt es eine dicke, milchige Trübung, die sich bald zu einem Niederschlag verdichtet.

0.2433 g Sbst.: 0.5582 g CO₂, 0.1994 g H₂O. — 0.1847 g Sbst.: 0.3091 g CO₂, 0.1102 g H₂O.

C₆H₁₀O₂. Ber. C 63.11, H 8.84.
Gef. » 62.57, 62.58, » 9.17, 9.15.

Längeres Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat im Rohr auf 100° verwandelt das Dimethylacetal in ein bei 160—166° siedendes Öl, das zwar noch nicht näher untersucht worden ist, aber auf Grund seines Verhaltens gegen Wasser (es löst sich allmählich darin auf und gibt dann mit Eisenchlorid intensive Rotfärbung) wohl als β -Methoxy-crotonaldehyd-dimethylacetal¹⁾,



angesprochen werden darf.

Tetrolaldehyd, CH₃·C:C·CHO.

Der freie Aldehyd konnte wegen der beträchtlichen Verharzung, die beim Kochen des Dimethylacetals mit Mineralsäuren stattfindet, bis jetzt nur in kleiner Menge erhalten und daher auch sein Siedepunkt nur annähernd, zu 103—110°, bestimmt werden. Jedenfalls liegt derselbe nicht weit von dem des Crotonaldehyds (104°) ab, wie ja auch der Propiolaldehyd nur wenig höher siedet als Acrolein. Der Aldehyd ist ein farbloses, in Wasser nur beschränkt lösliches Liquidum von unerträglich scharfem, acroleinartigem Geruch. Mit wäßriger Natronlauge (8-prozentig) zersetzt er sich schon in der Kälte unter Entbindung eines Gases, das mit rußender Flamme brennt und in ammoniakalischem Kupferchlorür einen grünlichen, in ammoniakalischem Silbernitrat einen weißen Niederschlag hervorruft, also Allylen

¹⁾ Diesen Körper möchte ich wegen seiner Beziehungen zum Oxymethylenacetone gern etwas eingehender untersuchen. Die sonstige Bearbeitung des Tetrolaldehyds und seiner Derivate soll zurückgestellt werden, bis Viguiere seine Arbeit beendet hat. Über Anlagerung von Äthylalkohol in obigem Sinne an Propiolacetal vergl. L. Claisen, B. 36, 3668 [1903].

ist; in der hinterbleibenden wäßrigen Lösung findet sich Ameisensaures Natrium:



Von dem Propionaldehyd und Phenylpropionaldehyd ist schon früher¹⁾ mitgeteilt worden, daß sie durch kalte Natronlauge ganz entsprechend in Acetylen bezw. Phenylacetylen und Natriumformiat gespalten werden.

Tetrolaldehyd-oxim, $\text{CH}_3.\text{C}:\text{C}.\text{CH}:\text{N}.\text{OH}$, und *Isomerisierung desselben zu α -Methyl-isoxazol*.

Wegen der großen Neigung zum Übergang in das isomere Isoxazol muß die Darstellung des Oxims mit einiger Vorsicht unternommen werden. Zu einer Lösung von 15.3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 30 ccm Wasser und 1 ccm 25-prozentiger Salzsäure fügt man 23 g Tetrol-dimethylacetal und schüttelt andauernd durch, indem man eine auftretende schwache Selbsterwärmung durch Kühlen unter der Wasserleitung zurückdrängt. Nach einigen Minuten nimmt die Emulsion eine intensive Orangefärbung an, die jedoch bei weiterem Schütteln in gelb zurückgeht. Nach etwa 5—10 Minuten ist die Emulsion verschwunden und die Flüssigkeit vollkommen klar geworden. Sie riecht alsdann sehr stechend nach freiem Tetrolaldehyd. Man läßt sie noch eine halbe Stunde stehen, muß aber auch jetzt noch auf etwa statthabende Selbsterwärmung achten und diese, wenn sie auftritt, durch Kühlung unterdrücken; in einem Falle, wo dies unterlassen wurde und die Flüssigkeit sich beträchtlich erhitze, wurde nur wenig Oxim und desto mehr von dem Isoxazol erhalten. Schließlich kühlt man stark mit Kältemischung ab, und hierbei (manchmal auch schon vorher beim Stehen) fallen reichlich große Nadeln aus, die man absaugt und, da sie gewöhnlich noch etwas gelblich gefärbt sind, mit etwas Eiswasser bis zum Verschwinden der Färbung nachwäscht.

Das Oxim schmilzt bei 103°. In Wasser, Alkohol, Aceton, Äther und Essigester ist es beträchtlich löslich; gut und ohne erheblichen Verlust umkrystallisierbar ist es aus Benzin vom Sdp. 60—70°.

0.1685 g Sbst.: 0.3588 g CO_2 , 0.0897 g H_2O . — 0.1718 g Sbst.: 24.5 ccm N (16°, 770 mm)²⁾.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}$. Ber. C 57.80, H 6.07, N 16.87.

Gef. » 58.07, » 5.96, » 17.07.

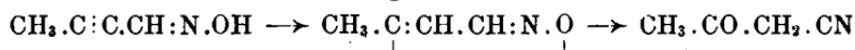
¹⁾ B. 31, 1023 [1898]; 36, 3664 [1903].

²⁾ Verbrennungen mit Bleichromat ausgeführt; vergl. darüber die folgende Fußnote.

Aus 23 g Dimethylacetal werden 8–10 g Oxim erhalten. Der Rest läßt sich als Methylisoxazol gewinnen, indem man die von dem Oxim abgesaugte salzsaure Mutterlauge mit Wasserdampf destilliert, bis etwa 50 ccm übergegangen sind. Dem Destillat wird eine heißgesättigte wäßrige Lösung von 20 g Cadmiumchlorid zugesetzt, worauf sich die Verbindung von Methylisoxazol und Cadmiumchlorid ($C_4H_5NO + CdCl_2$) in hübschen, weißen Krystallen abscheidet. Der abgesaugte Niederschlag (14 g) wird durch Kochen mit Wasser im Kolben zu überdestillierendem Isoxazol (4 g) zersetzt.

Viel weniger eignet sich zur Darstellung des Oxims das Diäthylacetal, weil der abgespaltene Äthylalkohol das meiste von dem Oxim in Lösung hält.

Von überschüssiger, kalter Natronlauge, wie auch von alkoholischem Natriumäthylat wird das Oxim mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. Man erhält dann auch nicht das Methylisoxazol, sondern direkt dessen Umlagerungsprodukt Cyan-aceton (als Natriumsalz), indem die beiden Isomerisierungen:



unmittelbar auf einander folgen. Selbst ein Tropfen Natronlauge wirkt auf das in etwas Wasser suspendierte Oxim noch lebhaft genug ein; in diesem Falle bleibt natürlich das meiste des Isoxazols erhalten. Sogar trockne Schwermetalloxyde lagern um¹⁾; eine mit etwas Kupferoxyd verriebene Probe des Oxims erhitzte sich nach einiger Zeit und kam unter Verbreitung starken Isoxazol-Geruchs in lebhaftes Sieden.

Am besten vollführt man die Umwandlung durch langsames Eintragen des Oxims in etwa 10-prozentige Kaliumcarbonatlösung; das Isoxazol scheidet sich dann binnen kurzem quantitativ als Ölschicht ab. Im ganzen (also einschließlich der oben angegebenen Verarbeitung der salzsauren Mutterlauge) resultierten so aus den angewandten 23 g Dimethylacetal 13 g Methylisoxazol, entsprechend 78 % der theoretischen Menge. Das Isoxazol wird über Kaliumcarbonat (nicht über Chlorcalcium, mit dem es sich bei längerem Stehen verbindet) getrocknet und durch schließliches Destillieren über etwas Phosphorsäureanhydrid von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit.

¹⁾ Was für die Analyse dieser Art von Oximen zu beachten ist. Bei einer Stickstoffbestimmung, bei der die Substanz im Rohr mit pulverigem Kupferoxyd vermischt worden war, wurde nicht eine Spur Stickstoff erhalten. Das Kupferoxyd hatte das Oxim in Isoxazol umgewandelt und dieses war bei dem der Analyse vorausgehenden Evakuieren des Rohres vollständig entwichen. Die Verbrennung mit Bleichromat ergab dagegen gleich ein richtiges Resultat.

Natürlich kann die Umwandlung des Acetals in das Isoxazol auch direkt, d. h. ohne die vorherige Isolierung des Oxims, ausgeführt werden. In diesem Falle läßt man zu einer am Rückflußkühler kochenden Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (berechnete Menge, gelöst in dem gleichen Gewicht Wasser) das Acetal allmählich zutropfen. Nach etwa halbständigem Kochen scheidet man aus der erkalteten Flüssigkeit das Isoxazol mittels konzentrierten, wäßrigen Cadmiumchlorids ab, läßt eine halbe Stunde bei 0° stehen, saugt ab, wäscht zur Entfärbung mit etwas Alkohol und Äther nach, trocknet an der Luft und zerlegt die Verbindung durch Destillation mit Wasser. Im ersten Teil der Reaktion findet starke Braunfärbung statt, auch ist die Ausbeute nicht so gut wie bei dem vorher beschriebenen Verfahren; deshalb dürfte dieses erstere, obgleich weniger einfach, doch vorzuziehen sein.

Der Siedepunkt des absolut reinen α -Methylisoxazols wurde zu 122.1° (760 mm), das spezifische Gewicht zu 1.080 bei 15° gefunden. Dies stimmt mit den Werten, wie sie früher¹⁾ für das aus dem »Sesquioxim« mittels sehr verdünnter Salzsäure dargestellte Methylisoxazol ermittelt wurden (Sdp. 122.2—122.3° bei 760 mm, Dichte 1.029 bei 15°) so gut überein, daß man auch dieses frühere Isoxazol als ein von dem isomeren γ -Methylisoxazol ganz freies Produkt betrachten muß.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. O. Eisleb, der die vorbeschriebenen Versuche mit größtem Geschick und fast ganz selbständig ausführte, sei für seinen Eifer und seine Mühe hiermit bestens gedankt.

**158. Wilhelm Schlenk, Leopold Mair
und O. Bornhardt: Zur Kenntnis des Triphenylmethyls und
des Triphenylcarbinols.**

(6. Mitteilung über »Triarylmethyle«.)

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. April 1911.)

Triphenyl-nitrosomethan, Triphenyl-nitromethan,
Triphenyl-methylnitrit (L. Mair).

Während unter den organischen Verbindungen das Triphenylmethyl das erste Beispiel eines in freiem Zustand existenzfähigen Radikals bildet, kennt man in der anorganischen Chemie längst mehrere freie Radikale, vor allem das Stickoxyd und das Stickstoffdioxid. Es schien uns von Interesse, das Verhalten dieser anorganischen Radikale gegen das Triphenylmethyl zu studieren.

¹⁾ B. 42, 65 [1909].