

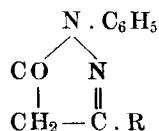
Aus heissem Alkohol umkristallisiert, bildet die Substanz kleine weisse Nadelchen, welche bei 174° schmelzen und in den gebräuchlicheren Lösungsmitteln — Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin — schwer löslich sind; von siedendem Alkohol wird die Verbindung ziemlich reichlich gelöst und beim Erkalten zum Theil wieder abgeschieden. In seinen Eigenschaften erinnert der Körper einigermaassen an das von Glutz¹⁾ zuerst dargestellte und neuerdings wieder von Hantzsch und Obrégia²⁾ untersuchte Polycyanaceton, dessen Schmelzpunkt von letzteren zu 176° angegeben wird; bezüglich der Zusammensetzung dagegen weichen beide Verbindungen weit von einander ab.

22. L. Claisen und W. Zedel: Ueber Phenylisoxazolon.

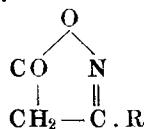
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Knorr³⁾ hat bekanntlich gezeigt, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketonsäureäther vom Typus des Acetessigäthers Pyrazolone von der allgemeinen Formel



gebildet werden, welche sich von den Pyrazolen durch ihre Alkalilöslichkeit und viel grössere Reactionsfähigkeit unterscheiden. Wenn nun die Einwirkung des Hydroxylamins auf Diketone der des Phenylhydrazins analog verläuft, so dürfte man erwarten, dass ersteres sich auch gegen Ketonsäureäther ähnlich wie letzteres verhalten und dass man so zu einer neuen Körperklasse, den Isoxazolonen



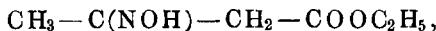
gelangen würde.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 1, 39.

²⁾ loc. cit.

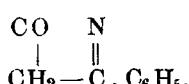
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 137; diese Berichte XX, 2545.

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigäther ist schon von Westenberger¹⁾ untersucht worden, welcher fand, dass beide Körper sich zu β -Nitrosobuttersäureäther



vereinigen. Bei den wenig erfreulichen Eigenschaften dieser Verbindung haben wir es vorgezogen, das Verhalten des Benzoylessigäthers gegen Hydroxylamin zu studiren, und in diesem Falle gelang es denn auch leicht, die Reaction noch einen Schritt weiter bis zur Bildung des entsprechenden Isoxazolons (Phenylisoxazolons) durchzuführen.

Phenylisoxazon,
 O



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in folgender Weise verfahren. Benzoylessigäther (1 Molekül) wurde in der 8—9-fachen Menge Eisessig gelöst, feingepulvertes salzaures Hydroxylamin (1 Molekül) zugefügt und nun so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Hydroxylaminsalz sich gelöst hatte. Hierauf wurde noch circa 30 Minuten gekocht, der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt und der Rest desselben durch Eindunsten auf dem Wasserbade entfernt. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und längeren Stehen zu einer bräunlichen krystallinischen Masse, welche auf Thontellern getrocknet und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug nur circa 25 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzoylessigäthers; die Umsetzung verläuft also viel weniger glatt als die mit Phenylhydrazin. Die Analysen liessen keinen Zweifel, dass in der That das erwartete Oximanhydrid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, entstanden war:

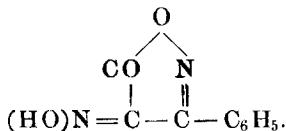
	Gefunden	Berechnet
C	66.90	67.08 pCt.
H	4.68	4.35 »
N	8.81	8.69 »

Der Körper schmilzt (unter Zersetzung) bei 147° . In Aether und kaltem Alkohol ist er nur wenig, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in weissen oder ganz schwach gelb gefärbten Nadelchen ab. Von Wasser wird er selbst in der Siedehitze nur spärlich gelöst.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2996.

In seinem chemischen Verhalten zeigt er grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Pyrazolon¹⁾, nur ist er eine viel stärkere Säure; während das Pyrazolon nach Knorr zur völligen Lösung mehr als 10 Moleküle Aetzkali bedarf, löst sich das Isoxazolon mit grösster Leichtigkeit selbst in sehr verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten und wird aus diesen gelbgefärbten Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure nicht gefällt. Die alkoholische Lösung, mit ammoniaka-lischem Silbernitrat versetzt, scheidet bei gelindem Erwärmen metallisches Silber ab; durch Eisenchlorid wird eine tintenartige braunschwarze Färbung erzeugt. Auch gegen salpetrige Säure und Diazo-benzolchlorid verhält sich der Körper genau wie das Pyrazolon und wird dadurch in eine Isonitroso- und Benzolazoverbindung übergeführt.

Isonitroso - Phenylisoxazolon,

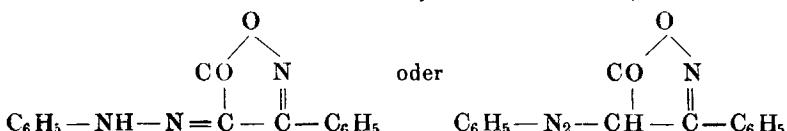


Einige Gramm Phenylisoxazolon wurden in etwas mehr wie der berechneten Menge Normalalkalilauge gelöst, überschüssiges Natrium-nitrit zugegeben und die Flüssigkeit in abgekühlte verdünnte Schwefel-säure eintropfen gelassen. Es schied sich ein voluminöser hellgelber Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert wurde.

Gefunden	Ber. für C ₉ H ₆ N ₂ O ₃
N 15.00	14.74 pCt.

Die Substanz, welche bei 143° unter Zersetzung schmilzt, ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich; auch von siedendem Wasser wird sie ziemlich reichlich aufgenommen und beim Erkalten in feinen Nadeln wieder abgeschieden. Von Alkalien und Alkalicarbonaten wird sie leicht und mit hellrosenrother Farbe gelöst.

Benzolazo - Phenylisoxazolon,



Phenylisoxazolon wurde in der berechneten Menge Normalkali-lauge gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid zufliessen gelassen. Sofort schied sich der Azokörper in orangegelben Flocken ab, welche abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen

¹⁾ Knorr, diese Berichte XX, 2546.

wurden. Die aus heissem Alkohol umkristallisierte Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₂
N 15.93 15.90	15.85 pCt.

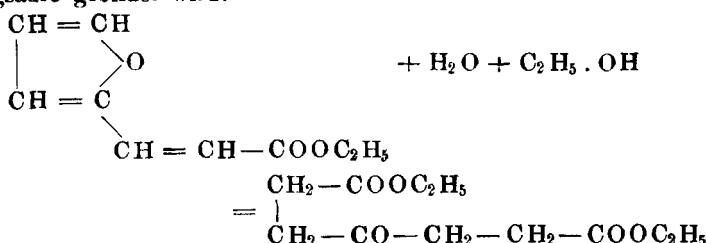
Die Azoverbindung schmilzt bei 166°; sie ist leicht löslich in Aether, Eisessig und heissem Alkohol; aus letzterem scheidet sie sich beim Erkalten in orangegelben feinen Prismen ab. In wässrigeren Alkalien ist sie nicht direct löslich; löst man sie aber zuvor in Alkohol und fügt Natronlauge hinzu, so kann die gelbe Lösung beliebig mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sich der Körper abscheidet; erst durch Znsatz von Essigsäure wird er als feinkristallinischer gelber Niederschlag wieder gefällt.

23. L. Claisen: Notiz über die Darstellung von Furfuracrylsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Der Furfuracrylsäureäther kann nicht oder nur schwierig aus der freien Furfuracrylsäure nach den gewöhnlichen Methoden der Aetherificirung erhalten werden, da nach einer interessanten Beobachtung Marckwald's¹⁾ hierbei der Furfurankern durch Addition von Wasser und Alkohol geöffnet und der Diäthyläther der Aceton-diessigsäure gebildet wird:



¹⁾ Marckwald, diese Berichte XX, 2813 u. XXI, 1398. Vergl. auch Volhard, Ann. Chem. Pharm. 253, 235. Der Aethyläther entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Furfuracrylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure; der Methyläther wurde von Gibson und Kahnweiler (Americ. Chem. Journ. XII, 315) aus furfuracrylsaurem Silber und Jodmethyl dargestellt.