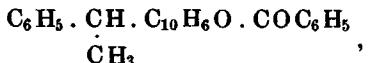


0.1840 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.5720 g Kohlensäure und 0.0947 g Wasser.

Gefunden	Ber. für C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
C      84.8	85.2 pCt.
H      5.7	5.7   »

Die Benzoylverbindung des  $\beta$ -Naphtolbenzoläthans,



schmilzt bei 138°; es gelang uns nicht, durch Verseifen derselben mit Alkalien oder mit verdünnten Säuren das Phenol rein und kry stallisiert zu erhalten; es entstanden dunkle lackartige Harze.

Beiläufig wollen wir den Benzoësäureäther des  $\beta$ -Naphtols C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> · OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> erwähnen, welcher, wie es scheint, noch nicht bekannt ist. Wir stellten denselben ebenso dar, wie die soeben beschriebene Benzoylverbindung. Das  $\beta$ -Naphtolbenzoat krystallisiert aus heissem Alkohol in farblosen seideglänzenden Prismen, aus heissem Ligroin in kugeligen Aggregaten; es schmilzt bei 106°.

### 621. L. Claisen: Ueber die Isoxazole.

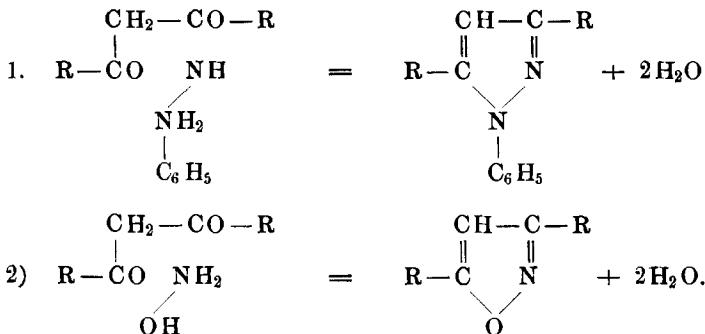
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. November.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die  $\beta$ -Diketone R · CO · CH<sub>2</sub> · CO · R sich gegen Hydroxylamin anders verhalten, als man nach der V. Meyer'schen Regel erwarten sollte. Während letztere die unter Austritt eines Moleküls Wasser erfolgende Bildung eines Monoxims R · C(NOH) · CH<sub>2</sub> · CO · R oder die unter Eliminirung zweier Moleküle Wasser sich vollziehende Bildung eines Dioxims R · C(NOH) · CH<sub>2</sub> · C(NOH) · R voraussehen lässt, findet in obenerwähntem Falle ein Zusammentritt von je einem Molekül Diketon mit einem Molekül Hydroxylamin unter Eliminirung zweier Wassermoleküle statt. Es lag nahe, diesen Vorgang mit der nach einer ähnlichen Gleichung erfolgenden Bildung der Phenylpyrazole aus den  $\beta$ -Diketonen in Zusammenhang zu bringen, sich die Ein-

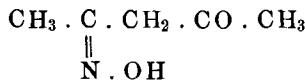
<sup>1)</sup> Claisen und Lowmann, diese Berichte XXI, 1149; vergl. ferner Zedel, ibidem XXI, 2178 und Claisen u. Stock, XXIV, 130.

wirkung des Hydroxylamins also in gleicher Weise vorzustellen, wie nach E. Fischer und Knorr diejenige des Phenylhydrazins verläuft:



Diese Ansicht, die schon in der ersten Mittheilung auf Grund der Eigenschaften der neuen Verbindungen als die weitaus wahrscheinlichste bezeichnet wurde, hat sich durch die seitdem ausgeführten Untersuchungen völlig bestätigt. Der Nachweis, dass die Oximanhydride thatsächlich in obiger Weise constituit sind, ergiebt sich aus den folgenden Thatsachen, welche ich, einer späteren ausführlichen Abhandlung voreiligend, schon jetzt in Kürze mittheile, weil von anderer Seite<sup>1)</sup> mit einem Nachdruck und, wie ich selbst gern zu geben, nicht ganz mit Unrecht auf das ziemlich Hypothetische jener ersten Darlegungen hingewiesen worden ist.

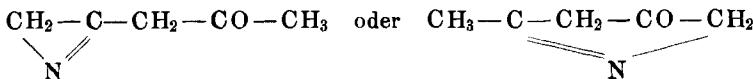
Die erste Einwirkung des Hydroxylamins auf die  $\beta$ -Diketone, beispielsweise auf das Acetylaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , kann, wie wohl allseitig zugestanden werden wird, nur in der Bildung des (an sich nicht isolirbaren) Monoxims:



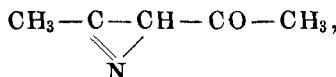
bestehen; es fragt sich also nur, in welcher Weise der Austritt des zweiten Wassermoleküls erfolgt. Das Oximanhydrid besitzt keine sauren Eigenschaften, ist im Gegentheil eine schwache Base; die Oximidogruppe und, wie sich durch die Indifferenz gegen Essigsäure-anhydrid, Acetylchlorid, Phosphor-pentachlorid und Natrium leicht nachweisen lässt, überhaupt eine Hydroxylgruppe kann demnach nicht mehr in ihm enthalten sein. Da die Hydroxylgruppe des Oximiderestes verschwunden ist, muss sie mit irgend einem der vorhandenen Wasserstoffatome in Form von Wasser ausgetreten sein, was nun

<sup>1)</sup> Dunstan und Dymond, Journ. Chem. Society 1891, 426.

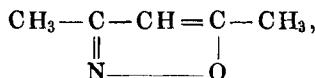
allerdings in dreifacher Weise stattfinden kann. Denkbar wäre zunächst ein Eingreifen des Stickstoffs in eine der beiden Endmethylgruppen, was die Bildung der Körper



zur Folge haben würde. Beide Möglichkeiten widerlegen sich durch die Thatssache, dass Dibenzoylmethan,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches an Stelle der beiden Methylgruppen zwei Phenylreste enthält, mit Hydroxylamin ebenso leicht reagiert wie das Acetylaceton, unter Bildung eines Körpers, der in seinem Verhalten dem Oximanhydrid des Acetylacetons vollkommen analog ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem Eingriff des Stickstoffs in die Methylgruppe, also in der Bildung des Körpers,



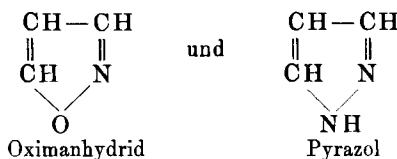
welcher das Verhalten eines Ketons zeigen müsste. Alle Versuche, das Vorhandensein eines Ketoncarbonyls durch die hierfür gebräuchlichen Reagentien nachzuweisen, ergaben negative Resultate; auch Phosphorpentachlorid, das doch sonst die Ketone leicht angreift, vermochte in diesem Falle den Sauerstoff nicht durch Chlor zu ersetzen. Es verbleibt also für die Verbindung nur die Formel:



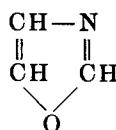
welche auch mit den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten dieser Körperklasse aufs Beste übereinstimmt. Für die ringförmige Bindung spricht der intensive Pyridingeruch, den die unteren Glieder dieser Kategorie, namentlich das Oximanhydrid des Acetylacetons, besitzen. Mit Brom verbindet sich letzteres leicht zu einem kristallinischen rothgelben Dibromid, woraus das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung folgt; durch Erhitzen des Dibromids erhält man ein im Kern substituirtes Mono bromderivat, in welchem das Brom ähnlich fest gebunden ist wie in den aromatischen Verbindungen. Jodmethyl und Jodäthyl erzeugen keine Alkylderivate (Abwesenheit einer Amido- oder Imidogruppe), sondern verbinden sich additionell zu krystallinischen, in Wasser löslichen, chininartig bitterschmeckenden Jodalkylaten, aus welchen man durch Umsetzung mit anorganischen Silbersalzen andere Ammoniumverbindungen darstellen kann.

Versuche, einen Zusammenhang zwischen diesen Oximanhydriden und den Pyrazolen dadurch herzustellen, dass man durch Behandlung mit Ammoniak oder Anilin den Sauerstoff durch die Imido- oder Phenylimidogruppe ersetze, sind bislang ohne Erfolg geblieben; die Einwirkung der genannten Agentien erfolgt schwierig und Pyrazole scheinen dabei nicht gebildet zu werden. Als Gegenbeweis gegen die obige Formel kann dies indess nicht betrachtet werden, da es ja auch nicht gelingt, Furfuranderivate direct durch Behandlung mit Ammoniak in Pyrrolabkömmlinge überzuführen.

Die durch die Formeln:



ausgedrückte Beziehung zwischen dem Stammkern der Oximanhydride und demjenigen der Pyrazole war es, die mich veranlasste, für die neuen Verbindungen den Namen Monazole vorzuschlagen, um dadurch anzudeuten, dass sie im Gegensatz zu den Pyrazolen (Diazolen) nur ein Stickstoffatom innerhalb des Ringes enthalten. Fast gleichzeitig indess lehrte Lewy<sup>1)</sup> Verbindungen kennen, welche sich von dem isomeren Complex



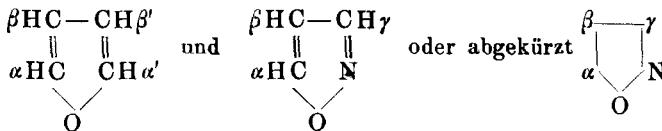
ableiten. Für letztere schlug Hantzsch<sup>2)</sup> dann den Namen Oxazole und für die von mir erhaltenen Körper die Bezeichnung Isooxazole vor, welche ich gerne statt der früheren acceptire, da sie sich bereits eingebürgert hat und in der That die Constitution der Oximanhydride in correcterer Weise ausdrückt als der von mir gewählte Name. Wenn indess Hantzsch, in Motivirung seines Vorschlages, meint, dass die Körper der »Isoreihe« weniger gut bekannt und schwerer zugänglich seien als die isomeren Verbindungen, so muss dem entgegengehalten werden, dass auch die zahlreiche Klasse der Pyrazole in diese Isoreihe gehört, während andererseits die Isooxazole, in Folge

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2192. Zu den Abkömmlingen dieses isomeren Complexes gehören auch die schon seit längerer Zeit bekannten Anhydrobasen aus Orthoamidophenolen.

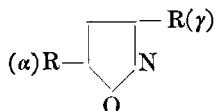
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 249, 1.

der von mir aufgefundenen Synthesen der Diketone und Ketoaldehyde, so leicht bereitbar sind wie nur irgend eine andere Kategorie complicirter organischer Verbindungen<sup>1)</sup>.

Die Bezeichnung der Plätze innerhalb des Isoxazolrings wird sich zweckmässig an die des bekannten Furfuranschemas anzuschliessen haben, indem die dem Sauerstoff benachbarte Methingruppe den Index  $\alpha$  und die beiden folgenden die Indices  $\beta$  und  $\gamma$  erhalten:



Die Bezeichnung des dem Stickstoff benachbarten Platzes mit  $\gamma$  (statt mit  $\beta'$ ) rechtfertigt sich dadurch, dass dem hier sitzenden Wasserstoffatom Eigenthümlichkeiten zukommen, welche die anderen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) Wasserstoffatome nicht besitzen. In den aus den Diketonen entstehenden Isoxazolen

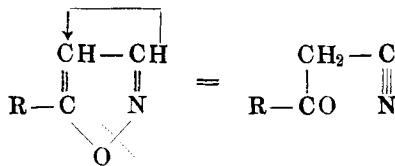


ist die Stelle dieses Wasserstoffatoms durch ein Alkyl besetzt; die ausserordentliche Beständigkeit dieser  $\alpha\gamma$ -Isoxazole verschwindet sofort, wenn an Stelle des  $\gamma$ -Wasserstoffatoms kein Alkylrest mehr vorhanden ist. Isoxazole der letzteren Art ( $\alpha$ -alkylierte Isoxazole) können aus den Ketoaldehyden erhalten werden<sup>2)</sup> und sie sind so unbeständiger Natur, dass man kaum glauben sollte, Repräsentanten derselben Körperklasse vor sich zu haben. Aeußerst leicht verschiebt sich hier das  $\gamma$ -Wasserstoffatom an das benachbarte  $\beta$ -Kohlenstoffatom und, indem gleichzeitig die Bindung zwischen dem Sauerstoff und Stickstoff gelöst wird, geht das  $\alpha$ -Isoxazol in das isomere Cyanketon über<sup>3)</sup>:

<sup>1)</sup> Nach der Widman'schen Nomenklatur, gegen deren Durchführbarkeit ich übrigens ähnliche Bedenken hege, wie sie von Knorr vor einiger Zeit geäussert wurden, würden die Isoxazole als Oazoxole zu bezeichnen sein (vergl. Knorr, diese Berichte XXII, 2083).

<sup>2)</sup> Vergl. Claisen u. Stock, diese Berichte XXIV, 130.

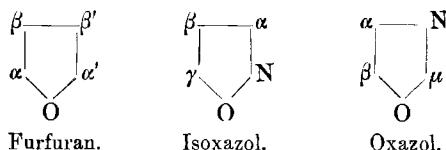
<sup>3)</sup> Vielleicht mag sich ein ähnlicher Unterschied hinsichtlich der Beständigkeit auch zwischen den  $\alpha$ - und  $\gamma$ -alkylierten Phenylpyrazolen constatiren lassen. Das Material zur Prüfung dieser Frage ist gegeben in den beiden kürzlich von mir und Roosen beschriebenen Phenylmethylpyrazolen, in deren einem die  $\gamma$ -Stellung gleichfalls unbesetzt ist (vergl. diese Berichte XXIV, 1888).



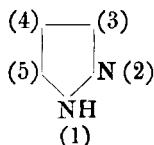
Hantzsch hat in der bereits erwähnten Abhandlung für die Oxazole, Isoxazole und die entsprechenden Thio- und Imidoverbindungen (Thiazole, Imidazole) folgende Schemata (mit der entgegengesetzten Reihenfolge der Buchstaben) vorgeschlagen:



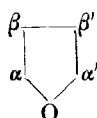
Zweckmässig ist in diesem Vorschlage die Bezeichnung des zwischen den anorganischen Bestandtheilen des Rings belegenen Platzes durch  $\mu$  (meso); wenig empfehlenswerth dagegen scheint mir, dass Hantzsch bei der Buchstabenbezeichnung von dem Stickstoffatom und nicht von dem zweiwerthigen Bestandtheil des Ringes (O, S, NH) ausgeht. Bei dem sechsgliedrigen Pyridin ist ja diese Bezeichnungsweise ganz am Platze; bei allen fünfgliedrigen Ringen dagegen (Furfuran, Thiophen, Pyrrol, Indol, Cumaron) hat man bisher umgekehrt verfahren und es sollte, um Verwirrung zu vermeiden, dieses Prinzip denn auch beibehalten und consequent durchgeführt werden. Die Zusammenstellung der Hantzsch'schen Schemata mit dem Furfuran zeigt, dass in allen 3 Fällen die Buchstabenbezeichnung eine andere ist, im letzten Fall sogar gerade umgekehrt wie im ersten:



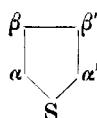
Vermieden wird diese Verwirrung, wenn man das für das Furfuran, Thiophen und Pyrrol einmal eingebürgerte Schema für alle Fünfringe consequent durchführt; der Wasserstoff der Imidogruppe mag, wie gebräuchlich, mit  $n$  und der Platz zwischen dem tertiären Stickstoffatom und dem zweiwerthigen Bestandtheil nach Hantzsch's Vorschlag mit  $\mu$  (meso) bezeichnet werden. Dies sollte auch auf die Pyrazole ausgedehnt werden, für welche Knorr bekanntlich wieder ein anderes Nomenklaturprinzip, ein drittes, eine Bezeichnung nach Zahlen, eingeführt hat:



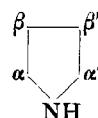
Auch dieses könnte wohl zu Gunsten einer einheitlichen Nomenklatur fallen gelassen werden; die Bezeichnung *n*-Phenylpyrazole für die vermittelst Phenylhydrazin erhaltenen Körper ist eine verständlichere als (1) Phenylpyrazole, weil sie den Connex der Phenylgruppe mit dem Stickstoff sofort ersehen lässt. Man hätte demnach für die erwähnten Körperklassen die folgenden, untereinander übereinstimmenden Schemata:



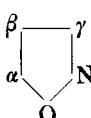
Furfuran.



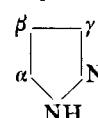
Thiophen.



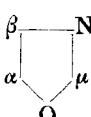
Pyrrol.



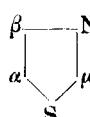
Isoxazole.



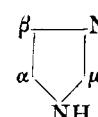
Pyrazole.



Oxazole.

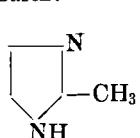


Thiazole.



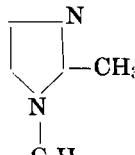
Glyoxaline 1).

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit mag auch auf die so sehr verworrene und wenig übersichtliche Benennung der Homologen des Glyoxalins hingewiesen werden. Die bisher üblichen und auch in Beilstein's Lehrbuch beibehaltenen Namen sind den Synthesen dieser Körper entnommen, ihren Bildungsweisen aus Glyoxal, Aldehyden und Ammoniak (Radziszewski) und aus dialkylierten Oxamiden (Wallach). Diese Namen, die doch nur ein Nothbehelf waren zu einer Zeit, wo man die Constitution der betreffenden Verbindungen noch nicht kannte, könnten jetzt wohl zu Gunsten einer rationellen Nomenklatur gemäss der obigen Formel fallen gelassen werden. So wird beispielsweise von den beiden Basen:



(μ-Methylglyoxalin),

und

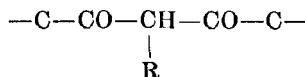


(μ-Methyl = n-Aethylglyoxalin),

Im Folgenden sollen, ohne in die Einzelbeschreibung der Körper einzutreten, die verschiedenen Klassen von Isoxazolen aufgeführt werden, welche bis jetzt von mir und meinen Mitarbeitern dargestellt worden sind. Isoxazole bilden sich mit Leichtigkeit aus allen Verbindungen, welche die Atomgruppierungen



und



enthalten; die Isoxazolbildung kann also ebenso wie die Pyrazolbildung als Erkennungsmittel für das Vorhandensein einer solchen Gruppe benutzt werden. Die Einwirkung des Hydroxylamins erfolgt sehr leicht; letzteres braucht nicht in freiem Zustande (in alkalischer Lösung), sondern kann als salzaures Salz angewandt werden. In der Regel wurde so verfahren, dass das betreffende Diketon in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat so lange auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis eine mit Alkohol verdünnte Probe mit Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr gab, was meist nach 1—2 Stunden der Fall war. Die Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Isoxazol durch ein- oder zweimaliges Rectificiren gereinigt. Die Ausbeute wechselte von 50 bis zu 80 pCt. vom Gewicht des angewandten Diketons. Das Auftreten von Oximen als Zwischenproducten wurde in keinem Falle beobachtet.

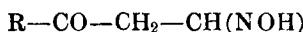
---

die erste in Beilstein's Buch als Glyoxaläthylin aufgeführt, weil aus Glyoxal, Acetaldehyd und Ammoniak entstehend, oder als Paraoxalmethylin, weil aus dem Oxalmethylin (*n*-Methylglyoxalin) durch Umlagerung gebildet; die zweite wird als Aethylglyoxaläthylin, Oxaläthylin oder Oxaläthyläthylin bezeichnet. Diese Namen sind gewiss nicht sehr verständlich; man braucht immer einige Zeit, um sich klar zu machen, weshalb das Glyoxaläthylin kein Aethyl-, sondern ein Methyl-derivat ist, oder weshalb das Oxaläthyläthylin nicht zwei Aethylgruppen, sondern eine Methyl- und eine Aethylgruppe enthält (weil nämlich von dem betreffenden Aldehyd resp. von einer der Alkylgruppen in den substituirten Oxamiden ein Kohlenstoffatom mit zur Bildung des Ringes verwandt wird). Ueber die Constitution dieser Verbindungen kann ja doch kein Zweifel mehr sein, da die beiden Bildungsweisen, die Radziszewski'sche und die Wallach'sche, sich gegenseitig controlliren und zu übereinstimmenden Resultaten führen. Manche andere Körper verdienen gewiss eher als die Glyoxaline die Fragezeichen, welche Beilstein den Formeln der letzteren befügt.

Die so resultirenden Verbindungen sind, je nachdem man von einem einfachen oder monoalkylierten<sup>1)</sup> Diketon ausgeht,  $\alpha\gamma$ - oder  $\alpha\beta\gamma$ -Alkylisoxazole:

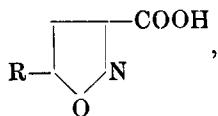


$\alpha$ -Alkylirte Isoxazole können, obwohl schwieriger und nicht nach dem vorhin beschriebenen einfachen Verfahren, aus den Ketoaldehyden<sup>2)</sup>,  $R-CO-CH_2-COH$ , gewonnen werden. Auf die geringere Beständigkeit dieser Verbindungen ist schon hingewiesen worden und ebenso auf den Umstand, dass sich in diesem Falle Monoxime der Ketoaldehyde

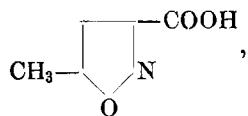


als Zwischenproducte isoliren lassen.

Isoxazolcarbonsäuren und Aether derselben sind von den Herren Dr. Tingle und Dr. Brömmle aus den Ketonoxalsäuren  $R.CO.CO.CH_2.CO.COOH$  und den Ketonoxaläthern dargestellt worden. Dieselben entsprechen der Formel



sind also  $\alpha$ -Alkyl- $\gamma$ -carbonsäuren. Ich hatte gehofft, in diesen Säuren einen weiteren Ausgangspunkt für die durch ihre Beziehungen zu den Cyanketonen interessanten  $\alpha$ -Alkylisoxazole zu gewinnen; speciell erwartete ich aus der  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -carbonsäure,



<sup>1)</sup> Das Verhalten der dialkylierten Diketone gegen Hydroxylamin soll noch untersucht werden. Der Theorie nach sollten dabei keine Isoxazole, sondern Mono- oder Dioxime entstehen.

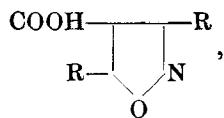
<sup>2)</sup> Neuere Untersuchungen haben zu dem Resultat geführt, dass nicht bloss der Campheraldehyd, sondern auch die anderen Ketoaldehyde (aus Ketonen und Ameisenäther) keine Formylketone sind, wie dies der Einfachheit wegen in obiger Formel angenommen ist, sondern Oxymethylenverbindungen. Der Benzoylacetaldehyd ist also nicht Formylacetophenon,  $C_6H_5.CO.CH_2.CO$ , sondern Oxymethylenacetophenon,  $C_6H_5.CO.CH:CH(OH)$ ; er entspricht demnach dem Isonitrosoacetophenon,  $C_6H_5.CO.CH:N(OH)$ . Die Diketone scheinen dagegen der bisher gebrauchten Formel  $R.CO.CH_2.CO.R$  zu entsprechen.

welche aus dem Acetonoxaläther fast quantitativ durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin bereitet werden kann, das  $\alpha$ -Methylisoxazol<sup>1)</sup> und daraus durch Umlagerung (mittelst Natriumäthylat) das bisher nicht oder nur wenig bekannte Cyanaceton zu erhalten:

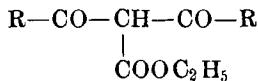


Leider zeigte sich, dass beim Erhitzen dieser Methylcarbonsäure sowohl wie der entsprechenden Phenylcarbonsäure (aus Acetophenonoxalsäure) fast völlige Zerstörung der Substanz eintrat; nur aus der letzteren Säure wurde eine kleine Menge von krystallinischem Destillat erhalten, das aber nicht aus dem Phenylisoxazol, sondern aus dem isomeren Cyanacetophenon bestand. Offenbar werden die gegen saure und alkalische Agentien so empfindlichen  $\alpha$ -Alkylisoxazole durch die noch vorhandene Säure im Entstehungsmomente zersetzt und wohl in nicht destillirbare Polymere der Cyanketone verwandelt.

Eine andere Klasse von Isoxazolcarbonsäuren,  $\alpha\gamma$ -Alkyl- $\beta$ -carbonsäuren



kann, nach Versuchen der Herren Dr. Zedel und Dr. Hori, aus den  $\beta$ -Diketonmesocarbonsäureäthern<sup>2)</sup>

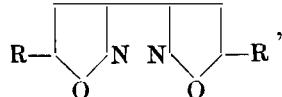


<sup>1)</sup> Versuche zur Gewinnung dieses Isoxazols aus dem Acetessigaldehyd,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COH}$ , haben bisher keine befriedigenden Resultate ergeben. Allerdings tritt, wenn man die Lösungen von Natrium-Acetessigaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin zusammenmischt und etwas Salzsäure zufügt, sehr deutlich der pyridinartige Isoxazolgeruch auf; in grösserer und zur Untersuchung genügender Menge habe ich indess die Verbindung auf diese Weise nicht erhalten können.

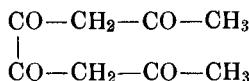
<sup>2)</sup> Als Meso- oder  $\mu$ -Substitutionsprodukte der  $\beta$ -Diketone bezeichne ich hier diejenigen, welche den Substituenten in der zwischen den beiden Carboxylen befindlichen Methylengruppe enthalten. So könnte man auch beim Acetessigäther in prägnanter Weise die Substitution im Methylen von der im Methyl unterscheiden; für letztere würde sich die Vorsilbe Eso ( $\varepsilon$ ) empfehlen, welche von v. Baeyer in ähnlichem Sinne bei den Benzolderivaten angewandt wird. Für die beiden Bromacetessigäther,  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  und  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , ergäbe sich danach die Benennung Mesobrom- ( $\mu$ -Brom)- und Esobrom ( $\varepsilon$ -Brom)-Acetessigäther.

gewonnen werden. Körper der letzteren Art (Diacetessigäther, Propionylacetessigäther u. s. w.) sind bekanntlich aus Natriumacetessigäther durch Einwirkung von Säurechloriden erhältlich; mit salzaurem Hydroxylamin behandelt gehen sie in Isoxazolcarbonsäureäther über, welche sich durch Verseifung leicht in die schön krystallisirenden, freien Isoxazolcarbonsäuren von der obigen Formel überführen lassen. Auch bei diesen Carbonsäuren konnte eine glatte Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen nicht erzielt werden.

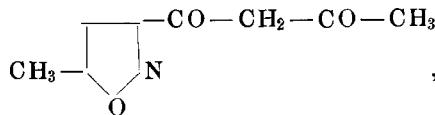
Eine weitere Klasse von Isoxazolen stellen die Di-Isoxazole



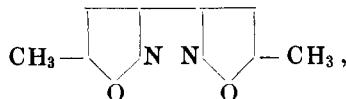
dar, welche, wie Hr. Dr. Hori<sup>1)</sup> feststellte, aus den Oxalyldiketonen  $\text{C}_2\text{O}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R})_2$  entstehen, wenn letztere in eisessigsaurer Lösung mit salzaurem Hydroxylamin erwärmt werden. Die Einwirkung erfolgt hier schrittweise; beispielsweise erhält man aus dem Oxalyldiaceton



zunächst das Monisoxazol,



welches noch alle Eigenschaften der  $\beta$ -Diketone zeigt und in Alkalien löslich ist; als Endproduct entsteht das alkaliunlösliche  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl-Diisoxazol,

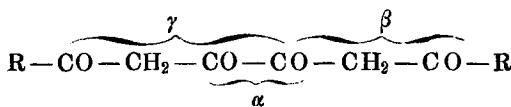


ein krystallinischer Körper, welcher sich durch seine Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen auszeichnet.

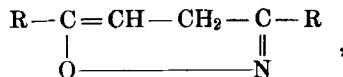
Die Oxalyldiketone sind insofern interessante Verbindungen, als sie vermöge der eigenthümlichen Stellung der Carbonylgruppen zu

<sup>1)</sup> Die meisten der Arbeiten, auf welche hier Bezug genommen ist, sind noch während meines Münchener Aufenthaltes im dortigen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften ausgeführt worden.

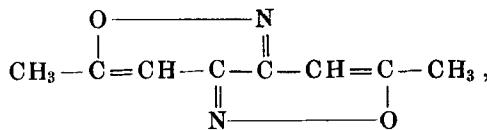
einander nicht nur  $\beta$ -Diketone, sondern zugleich auch  $\alpha$ -Diketone und  $\gamma$ -Diketone darstellen:



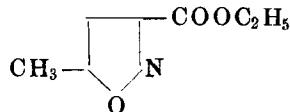
Da nun, nach einer Notiz von Knorr<sup>1)</sup>, Hydroxylamin auf die  $\gamma$ -Diketone in ähnlicher Weise einzuwirken scheint wie auf die  $\beta$ -Diketone, unter Bildung eines sechsgliedrigeren Ringes



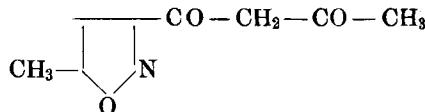
so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die vermeintlichen Di-Isoxazole aus den Oxalylketonen, beispielsweise aus Oxalylacetin, anders und in folgender Weise constituiert seien:



Das Unzutreffende dieser Ansicht ergiebt sich indess aus folgender, gleichfalls von Herrn Hori ausgeführter Synthese dieses Diisoxazols. Derselbe stellte sich aus Acetonoxaläther und Hydroxylamin zunächst den  $\alpha$ -Methylisoxazol- $\gamma$ -carbonsäureäther dar:



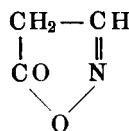
Auf diesen liess er bei Gegenwart von Natrium Aceton einwirken und erhielt so dasselbe Monisoxazol, welches auch als Zwischenproduct bei der Behandlung des Oxalylacetins mit Hydroxylamin beobachtet wurde. Letzteres kann demnach nur folgende Constitution besitzen:



und ebenso muss das aus ihm durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin entstehende Product ein wahres Diisoxazol von der oben angegebenen Structur sein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1569.

An die Isoxazole schliessen sich endlich die Isoxazolone an, welche den Complex



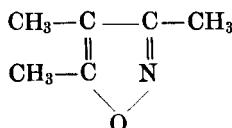
enthalten und zu den Isoxazolen in demselben Verhältniss stehen wie die Pyrazolone zu den Pyrazolen. Den ersten Vertreter dieser Klasse, das Phenylisoxazolon, habe ich vor etwa 3 Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Zedel aus Benzoylessigäther und Hydroxylamin dargestellt und im diesjährigen Januarhefte darüber berichtet <sup>1)</sup>. Die entsprechende Verbindung aus Acetessigäther ist etwas später von Hantsch <sup>2)</sup> beschrieben worden.

Von den Umsetzungen der Isoxazole soll hier nur das Verhalten derselben gegen nascirenden Wasserstoff besprochen werden, da dieses wie ich aus dem diesjährigen Juniheft des Journals of the Chemic. Society ersehe, auch von den Herren Dunstan und Dymond untersucht, aber unrichtig interpretirt worden ist <sup>3)</sup>.

Die genannten Chemiker haben die interessante Beobachtung gemacht, dass Nitroäthan durch Behandlung mit Alkalien oder Alkalicarbonaten in eine bei 171° siedende Flüssigkeit verwandelt wird, welche die Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO und die Eigenschaften einer schwachen Base besitzt. Aus dem eingehend untersuchten Verhalten dieser Substanz ziehen sie den Schluss, dass dieselbe nur ein Oxazol oder Isoxazol sein könne und beweisen dann durch die Synthese des Körpers aus Hydroxylamin und methylirtem Acetylaceton CH<sub>3</sub>-CO-CH-CH-CO-CH<sub>3</sub>, dass derselbe in der That ein trimethyl-

|  
CH<sub>3</sub>

**lirtes Isoxazol**



ist. Wenn nun Dunstan und Dymond, im Hinweis auf das Hypothetische meiner Isoxazolformel, den letzteren Theil des Beweises

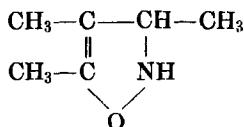
<sup>1)</sup> Zedel, Dissertation, München 1889; diese Berichte XXIV, 140.

<sup>2)</sup> Hantzsch, diese Berichte XXIV, 495.

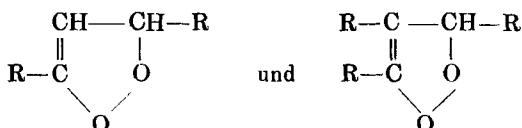
<sup>3)</sup> Dunstan und Dymond; the Action of Alkalies on the Nitro-compounds of the Paraffin Series, Seite 410.

als eine argumentatio ex hypothesi bezeichnen, so kann ich dagegen nichts einwenden, weil sie nur die vorläufigen Mittheilungen kannten, in denen allerdings eine strenge Begründung meiner Ansicht nicht enthalten ist. Weise würde es indess gewesen sein, wenn die Autoren diese kritische Vorsicht, die sie den Behauptungen Anderer entgegenbringen, auch auf die eigene Untersuchung angewandt und namentlich die Constitution des aus ihrem Isoxazol durch Reduction erhaltenen Dihydrüs etwas sicherer begründet hätten. Das wäre um so angebrachter gewesen, als sie sich anschicken, aus der unrichtig aufgefassten Constitution dieses Dihydrüs Schlüsse abzuleiten, welche die bisher allgemein geltende Auffassung einer grossen Körperklasse, der  $\beta$ -Diketone, in Frage stellen.

Durch Reduction des Trimethylisoxazols mittelst metallischen Natriums gelangen Dunstan und Dymond zu einem zwei Wasserstoffatome mehr enthaltenden Product  $C_6H_{11}NO$ , in welchem sie wie in dem Ausgangsproduct noch eine ringförmige Gruppierung der Atome annehmen:



Die Spaltung dieses Körpers wird es wohl sein, die seinen Entdeckern die sonderbare Vermuthung aufdrängt, »that the  $\beta$ -diketones are ring-compounds, the ring containing oxygen as well as carbon, or at all events that these compounds on some occasions act as if they were thus constitutued«. Vermuthlich werden sie beobachtet haben, dass dieses Dihydrür in Ammoniak und methylirtes Acetylaceton (unsymmetrisches Diacetyläthan) gespalten werden kann — eine solche Zersetzung erfolgt, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, schon bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren — und mögen daraus schliessen, dass dem genannten  $\beta$ -Diketon und vielleicht auch allen Körpern dieser Gattung die folgende Constitution zukommt, die sich ergiebt, wenn man sich in obigem Dihydrür die Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt denkt:



Diese Formeln widersprechen indess dem gesammten Verhalten der  $\beta$ -Diketone. Ihr zu Folge müssten diese Körper etwa das Verhalten von Superoxyden oder Chinonen zeigen; sie müssten oxydirende

Eigenschaften besitzen, äusserst leicht reducirbar und gelb gefärbt sein, während sie thatsächlich (mit Ausnahme der Oxalyldiketone, welche zugleich  $\alpha$ -Diketone darstellen) farblos sind. Die sauren Eigenschaften dieser Körperklasse könnten, bei Zugrundelegung obiger Formel, doch wohl nur der den beiden Sauerstoffatomen benachbarten Methingruppe zugeschrieben werden; der Säurecharakter müsste verschwinden, sobald das dort befindliche Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt ist, während in Wirklichkeit die monoalkylierten Diketone noch recht starke Säuren sind, Alkalosalze bilden und leicht in dialkylierte Diketone übergeführt werden können. Dies Alles lässt sich mit Dunstan's und Dymond's Ansicht nicht vereinigen und in der That ist die Grundlage dieser ganzen Speculation, die von ihnen angenommene, ringförmige Constitution des Isoxazoldihydriums, eine unrichtige. Dies würden die genannten Chemiker auch schon selbst erkannt haben, wenn sie sich etwas eingehender mit den physikalischen Eigenschaften ihres Dihydriums bekannt gemacht hätten. Dasselbe, von mir auf anderem Wege dargestellt (siehe unten), siedet bei  $225^{\circ}$ , also über  $50^{\circ}$  höher als der wasserstoffärmere Körper, was ganz ausschliesst, dass in ihm noch die ringförmige Anordnung erhalten geblieben ist; denn ziemlich ausnahmslos hat sich gezeigt, dass bei der Anlagerung von Wasserstoff an ringförmig geschlossene Moleküle (sofern damit keine Sprengung des Rings verbunden ist) der Siedepunkt nicht erhöht, sondern erniedrigt wird, wie die folgenden Beispiele zeigen:

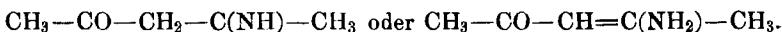
Pyrrol	Sdp. $131^{\circ}$	Pyridin	Sdp. $115^{\circ}$	Benzol	Sdp. $81^{\circ}$
Pyrrolin	» $91^{\circ}$	Piperidin	» $106^{\circ}$	Hexahydrobenzol	» $69^{\circ}$
Pyrrolidin	» $87^{\circ}$				

Meine Versuche, bei denen ich mich der geschickten Beihilfe meines Privatassistenten Hrn. Dr. A. Bodewig zu erfreuen hatte, beziehen sich auf die gleichfalls durch metallisches Natrium bewirkte Reduction des am leichtesten zugänglichen von den Isoxazolen, des  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylisoxazols aus Acetylaceton. Die Fractionirung des entstandenen Productes ergab außer etwas unverändertem Isoxazol ein bei  $208-212^{\circ}$  siedendes Oel, dessen Menge gegen 50—60 pCt. vom Gewichte des angewandten Dimethylisoxazols ausmachte; der Siedepunktsunterschied (ca.  $70^{\circ}$ ) zwischen letzterem und dem Reductionsproduct ist hier also noch grösser als in dem von Dunstan und Dymond studirten Falle. Durch nochmaliges Rectificiren im Vacuum wurde das vordem schwachgelbliche Oel farblos und erstarrte dann zu prächtigen, grossen, dicktafelförmigen Krystallen, welche (nicht ganz scharf) bei  $37-39^{\circ}$  schmolzen; dem Geruche nach schien eine kleine Menge Acetamid beigelegt zu sein. Die Analyse der sorgfältig gereinigten und dann fast geruchlosen Krystalle führte zu

der Formel  $C_5H_9NO$  und zeigte, dass ebenso wie bei der Reduction des Trimethylisoxazols eine Addition von 2 Wasserstoffatomen stattgefunden hatte. In Wasser war die Verbindung leicht, anscheinend in jedem Verhältniss löslich und konnte dieser Lösung nur schwierig durch Aether entzogen werden. Weniger löslich erwies sie sich in Alkalien; durch starke Natronlauge wurde sie aus der wässerigen Lösung zum Theil ölförmig abgeschieden, und der Rest war dann ziemlich leicht mit Aether extrahirbar. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine tiefdunkelrothe Färbung; ammoniakalisches Kupfervitriol (nicht Kupferacetat) fällte aus der wässerigen Lösung einen aus feinen Nadelchen bestehenden, schiefergrauen (graublauen) Niederschlag, welcher durch die Analyse als ein Kupfersalz<sup>1)</sup> ( $C_5H_8NO_2Cu$ ) erkannt wurde. Gegen stärkere Säuren war die Verbindung nur wenig beständig; durch gelindes Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure wurde sie glatt in Salmiak und Acetylaceton zerlegt:



Das sind nun die Eigenschaften eines Körpers, welchen ich vor 3 Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Zedel<sup>2)</sup> aus Acetylaceton durch Behandlung mit Ammoniak dargestellt habe und welcher nach dieser Bildungsweise und seinem gesammten Verhalten nur ein Imid oder Amin jenes Diketons sein kann:



Combes<sup>3)</sup> hatte bereits gefunden, dass Ammoniak, in eine ätherische Lösung von Acetylaceton eingeleitet, sich mit letzterem zu dem Ammoniaksalz  $C_5H_8O_2 + NH_3$  vereinigt, welches vielleicht folgende Constitution



besitzt; wird dieses Salz in geschlossenen Gefäßen kurze Zeit auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so geht es glatt in das obige Amin oder Imid über, das sich durch ein- oder zweimalige Destillation leicht in reinem Zustande gewinnen lässt.

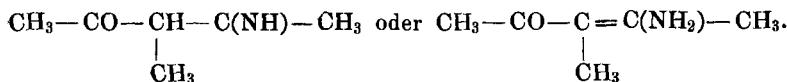
Danach war fast mit Sicherheit anzunehmen, dass das Dunstan-Dymond'sche Dihydrür aus Trimethylisoxazol nichts Anderes sei

<sup>1)</sup> Dieses Kupfersalz schmilzt bei  $188-190^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Zedel, Dissertation, S. 24. Vergleiche auch C. Beyer, diese Berichte XXIV, 1669. Letzterer stellte aus dem Acetylacetonamin durch Condensation mit Aldehyd und Acetessigäther Pyridinverbindungen dar, was gleichfalls beweist, dass der Körper keine ringförmig geschlossene Verbindung sein kann.

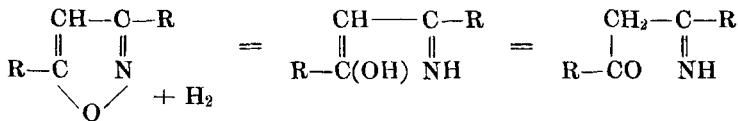
<sup>3)</sup> Ann. Chim Phys., 6. Serie, Bd. XII, 243.

als die entsprechende Amido- oder Imidoverbindung des Mesomethyl-Acetylacetons:



$\mu$ -Methylacetylacetone wurde daher mit dem 6—7fachen Volumen konzentrierten, wässrigen Ammoniaks geschüttelt, wobei unter gelinder Erwärmung ziemlich klare Lösung eintrat<sup>1)</sup>. Bald begann eine reichliche Krystallauscheidung, welche nach 12 Stunden abgesangt wurde und sich durch ihren Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem Trimethylisoxazoldihydrür erwies. Der durchaus zutreffenden Beschreibung, welche Dunstan und Dymond in ihrer bezüglich alles Thatsächlichen so gründlichen und gediegenen Arbeit von dem Körper entwerfen, sei noch beigefügt, dass derselbe bei 225° siedet und in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt wird<sup>2)</sup>. Ammoniakalisches Kupfervitriol fällt aus der wässrigen Lösung ein feinnadeliges, graues Kupfersalz.

Die vorerwähnten Versuche zeigen, dass bei der Reduction der Isoxazole  $\beta$ -Diketonamine entstehen, indem durch den sich anlagern den Wasserstoff eine Sprengung des Rings zwischen dem Sauerstoff- und Stickstoffatom bewirkt wird:



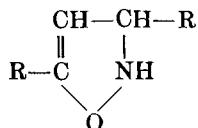
Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die so ähnlich constituirten Pyrazole sich anders verhalten und unter Anlagerung des Wasserstoffs an eine Doppelbindung des Kerns Pyrazoline bilden, in denen nach Knorr's Untersuchungen die ringförmige Bindung noch erhalten ist. Merkwürdig ist andererseits, dass die äusseren Erscheinungen bei der Reduction beider Körpergruppen insofern gleichartige sind,

<sup>1)</sup> Auch dieses  $\beta$ -Diketon giebt in ätherischer Lösung, mit Ammoniakgas behandelt, ein Ammoniaksalz, welches beim Liegen an der Luft rasch wieder in seine Bestandtheile dissociirt.

<sup>2)</sup> Sämtliche  $\beta$ -Diketonamine geben in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensive (rote, violette und blaue) Färbungen; die scheinbar entgegengestehende Angabe von E. Fischer und Bülow bezüglich des Benzoylacetonamins bezieht sich auf die wässrige oder salzaure Lösung, in welcher in der That keine Färbung hervorgerufen wird; in alkoholischer Lösung wird dieses Diketonamin durch Eisenchlorid tiefdunkelblau gefärbt (vergl. diese Berichte XVIII, 2134).

als beide Arten von Verbindungen nach der Behandlung mit metallischem Natrium und Alkohol<sup>1)</sup> auf Ansäuern mit Salzsäure und Zusatz von Eisenchlorid charakteristische Färbungen geben: die Pyrazole eine purpurviolette Färbung (die bekannte Pyrazolinreaction), die Isoxazole rothe, violette oder blaue Färbungen; so dass man sich fast versucht fühlen möchte, im letzteren Falle von einer Isoxazolin-reaction zu sprechen, wenn nicht eben die Ursache der Färbungen eine ganz verschiedene wäre. Bei den Reductionsproducten der Isoxazole, den  $\beta$ -Diketonaminen, beruht sie zweifellos auf der Bildung von Eisensalzen, bei den Pyrazolinen dagegen auf der Entstehung gefärbter Oxydationsproducte, da in diesem Falle die Färbung nicht bloss durch Eisenchlorid, sondern auch durch andere Oxydationsmittel (Chromsäure und salpetrige Säure) hervorgerufen wird.

Statt der obigen Auffassung des Reductionsprocesses kann noch die folgende und, wie mir scheint, wahrscheinlichere geltend gemacht werden. Man könnte sich denken, dass zunächst, ohne dass der Ring gesprengt wird, eine Addition des Wasserstoffs an die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff stattfindet, dass also primär ein wirkliches Isoxazolin:

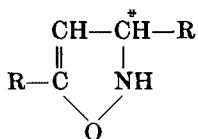


gebildet wird, welches sich erst secundär und vielleicht unter dem Einfluss der concentrirten Natronlauge in das isomere  $\beta$ -Diketonamin umlagert. Zur Begründung dieser Ansicht muss nochmals an die grosse Unbeständigkeit jener Isoxazole erinnert werden, bei welchen das  $\gamma$ -Wasserstoffatom nicht durch einen Alkylrest ersetzt ist; mit grösster Leichtigkeit können dieselben, unter einfacher Verschiebung dieses Wasserstoffatoms an die benachbarte Methingruppe, in die isomeren Cyanketone verwandelt werden:

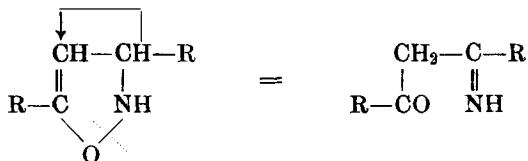


In den  $\alpha$ - $\gamma$ -dialkylirten Isoxazolen ist nun dieses labile Wasserstoffatom nicht vorhanden, wohl aber würde es in den durch Reduction dieser Isoxazole gebildeten Isoxazolinen

<sup>1)</sup> Bei den Isoxazolen gelingt die Reduction besser mit siedendem Amylalkohol oder, nach Dunstan's und Dymond's Vorgang, in wässrig-ätherischer Lösung.



enthalten sein. Es ist daher sehr wohl möglich, dass diese letzteren sich, namentlich in Berührung mit der concentrirten Natronlauge, sofort in die isomeren  $\beta$ -Diketonamine umlagern:



## 622. H. Wichelhaus: Ueber die Methylnapthaline.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 2. December.)

Mehrere Versuche, die Methylnapthaline aus Steinkohlentheer vollkommen zu trennen und rein darzustellen — Versuche, die besonders von Dr. R. Schneider im technologischen Institute mit grösster Sorgfalt ausgeführt wurden — legten die Vermuthung nahe, dass die bekannten Verfahren der Trennung durch Destilliren und Ausfrieren unzureichend seien, weil fremde Beimengungen dadurch nicht entfernt werden.

In der That ist dies der Grund der vorhandenen Schwierigkeiten. Die den Methylnapthalinen hartnäckig anhaftende Beimengung ist aber nicht, wie ich anfangs glaubte, eine stickstoff- oder schwefelhaltige Verbindung, sondern ein dritter Kohlenwasserstoff, nämlich Diphenyl.

Bei einer Nitrirung des durch Destilliren oder Ausfrieren gereinigten  $\alpha$ -Methylnapthalins blieb Diphenyl unverändert in solcher Menge zurück, dass es aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 71°, die mit unzweideutigem Ergebniss analysirt wurden, erhalten werden konnte.

Das zuerst benutzte Steinkohlentheeröl (Sdp. 238—242°) war mir von Julius Rütgers in Berlin zur Verfügung gestellt worden. Der