

Nachschrift. Während der Drucklegung dieser Arbeit ist es uns gelungen, einen eindeutigen Beweis für die Constitution der beiden Ketone zu erbringen. Wir erhielten nämlich durch trockne Destillation der Calciumsalze von Hydrozimmtsäure und Propionsäure in reichlicher Menge ein Keton, welches nach seiner Synthese als α -Benzylmethyläthylketon anzusprechen ist



Dieses hat sich als vollkommen identisch mit dem α -Benzylmethyläthylketon erwiesen, welches wir durch Reduction des α -Benzalmethyläthylketons gewonnen haben.

Daher kann man jetzt endgültig dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Aethylmethylketon in alkalischer Lösung die Formel (α -C₆H₅.CH:CH.CO.CH₂.CH₃, demjenigen mit Salzsäure die Formel (γ -C₆H₅.CH:C(CH₃).CO.CH₃ zuweisen. Die Verhältnisse liegen also gerade umgekehrt, wie Levinstein behauptet hat.

148. M. Busch: Ueber die Constitution des Phenylurazols.

(Eingegangen am 26. Februar 1902.)

Das jüngst erschienene Heft 2 dieser Berichte bringt unter dem gleichen Titel eine Abhandlung von S. F. Acree (S. 553), in der u. a. wieder die Constitution der Urazine erörtert wird; Hrn. Acree ist dabei entgangen, dass ich erst vor Jahresfrist¹⁾ nachgewiesen habe, dass die sogen. Urazine in Wirklichkeit Aminourazole sind.

Durch Methylieren des Phenylurazols erhält Acree eine Monomethylverbindung, identisch mit dem Methylphenylurazol, welches Heinrichs und ich²⁾ aus dem Methyl-1-phenyl-4-aminourazol durch Eliminirung der Aminogruppe gewonnen haben, und in welchem wir s. Z. eine Methoxyverbindung (Formel I) vermuteten. Aus der Beobachtung, dass die betr. Substanz beim Eindampfen mit Salzsäure unverändert bleibt, zieht Acree den Schluss, dass eine N-Methylver-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1901, I, 933; diese Berichte 34, 2311 [1901]. — Auch A. Purgotti und G. Vigano scheinen diese Untersuchungen nicht zu kennen, da sie neuerdings (Chem. Centralblatt 1902, I, 480) wieder die Urazin-Formel gebrauchen.

²⁾ Diese Berichte 33, 455 [1900].

bindung vorliege, der er aus diesem und anderen Gründen die Formel II ertheilt.



Das Verhalten gegen Salzsäure konnte für die neue Auffassung aber nicht maassgebend sein, da derartige Sauerstoffäther unter der gen. Bedingung im Allgemeinen durchaus nicht verseift werden; hier führt bekanntlich nur siedende Jodwasserstoffsäure sicher zum Ziel (Zeisel'sche Methode der Methoxylbestimmung). Ein Versuch im Zeisel'schen Apparat hat nun ergeben, dass der fragliche Körper, der nach meinen Beobachtungen in Blättchen bezw. wasserhellen, quadratischen Täfelchen krystallisiert, tatsächlich kein Jodmethyl liefert. Da in einem analogen Fall, beim Methyl-1-phenyl-4-anilidourazol¹⁾ (früher Methylidiphenylurazin genannt), s. Z. eine Abspaltung der Methylgruppe beobachtet wurde, so vermuthe ich, dass unter Umständen auch eine Methylirung am Sauerstoff erfolgt, und habe deshalb Hrn. Dr. Ulmer veranlasst, die früheren Versuche zu wiederholen. Die vorliegende Frage hat insofern allgemeineres Interesse, als sich hier in einem speciellen Falle die Brauchbarkeit der Zeisel'schen Methode in Bezug auf die Entscheidung zwischen *N*- und *O*-Methyl erproben lässt; es sollen deshalb bei dieser Gelegenheit auch verschiedene andere Methylverbindungen der nach meiner Synthese zahlreich zugänglichen Urazole und Aminourazole in ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoff geprüft werden.

Wir behalten uns vor, in nächster Zeit über das Ergebniss dieser Versuche zu berichten.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass das von Acree dargestellte 1-Phenyl-4-methylurazol schon von Heinrichs und mir²⁾ beschrieben worden ist.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2318 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2332 [1901].