

6. L. Claisen: Über α -Methyl-isoxazol.

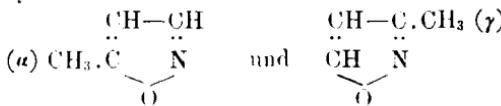
(Eingeg. am 4. Dezember 1908; mitgeteilt in der Sitzung am 14. Dezember von Hrn. K. Bartelt.)

Vor langer Zeit habe ich über die Einwirkung von salzsaurer Hydroxylamin auf Natrium-Oxymethylen-aceton berichtet¹⁾ und mitgeteilt, daß sich dabei je nach den Umständen verschiedene Körper bilden. Unter gewissen Bedingungen wird eine krystallinische Verbindung $C_8H_{13}N_3O_3$ erhalten, die ein nach der Gleichung

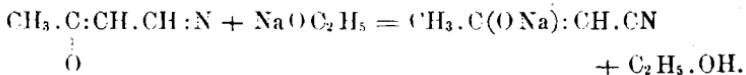
$2C_4H_6O_2$ (Oxymethylenaceton) + 3 $NH_2.OH$ = $C_8H_{13}N_3O_3$ + 4 H_2O) entstandenes Kondensationsprodukt von 2 Mol. Oxymethylenaceton und 3 Mol. Hydroxylamin ist. Da ihre Konstitution noch nicht feststeht, mag sie vorläufig als Oxymethylen-aceton-Sesquioxim bezeichnet werden. Unter anderen Bedingungen schreitet, wie Versuche meines Mitarbeiters Hrn. Lanzendorfer zeigten, die Reaktion bis zur Bildung von Methyl-isoxazol vor:



Das resultierende Methylisoxazol ist aber kein einheitlicher Körper, sondern eine Mischung der beiden Isomeren, die sich unter diesen Verhältnissen bilden können, eine Mischung also von α -Methyl- und γ -Methyl-isoxazol:



Für das α -Derivat gab ich als Siedepunkt 122°, für das γ -Derivat 118° an. Von dem α -Methylisoxazol teilte ich mit, daß es durch alkoholisches Natriumäthylat sehr leicht — schon bei gewöhnlicher Temperatur — und vollkommen glatt in Natrium-cyanaceton umgewandelt wird:

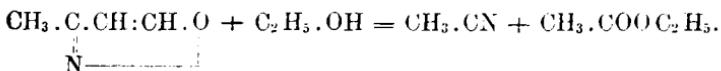


Für das γ -Methylisoxazol hat sich später²⁾ gezeigt, daß es von alkoholischem Natriumäthylat ebenfalls angegriffen wird, aber erst

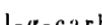
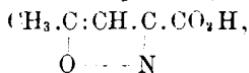
¹⁾ L. Claisen und E. Hori, diese Berichte **24**, 139 [1891]; L. Claisen, diese Berichte **25**, 1787 [1892].

²⁾ L. Claisen, diese Berichte **36**, 3673 [1903]. Zu dieser Mitteilung frage ich nach, daß die Spaltung der γ -substituierten Isoxazole in dem obigen Sinne fast gleichzeitig und unabhängig von mir auch von H. Wieland beobachtet worden ist. Derselbe fand, daß γ -Phenyl- β -nitro-isoxazol durch methylalkoholisches Kali in Benzonitril und das Kaliumsalz des Nitroessigsäuremethyleneesters zerlegt wird. Vergl. Ann. d. Chem. **328**, 200 [1903].

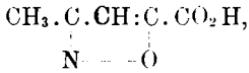
beim Erwärmen, und daß es dabei primär in Essigester und Acetonitril zerfällt:



Wie aus dem Oxymethylenaceton, so können auch aus der Aceton-oxalsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bzw. aus deren Ester die beiden in diesem Falle möglichen Isoxazolderivate, die α -Methyl-isoxazol- γ -carbonsäure (Schmp. 176°),

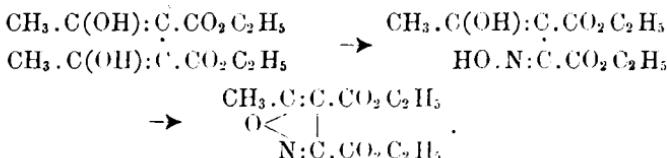


und die γ -Methyl-isoxazol- α -carbonsäure (Schmp. 211°),



erhalten werden¹⁾). Von der ersten Säure habe ich schon früher²⁾ mitgeteilt, daß sie, ohne nennenswerte Mengen von Methylisoxazol zu liefern, sich beim Erhitzen völlig zersetzt. Nicht anders verhält sich die isomere Säure; wenn auch zu Anfang des Erhitzens der widrige Pyridingeruch des Isoxazols deutlich zu bemerken ist, so fällt gleich danach die Säure einer tiefgreifenden, von Schwärzung begleiteten Zersetzung anheim.

Zu den vorerwähnten Arbeiten steht nun in naher Beziehung eine im Maiheft der diesjährigen Berichte erschienene Abhandlung von Julius Schmidt und Karl Th. Widmann³⁾), auf die ich leider jetzt erst aufmerksam geworden bin. Aus Diacetbernsteinsäureester erhalten die Genannten durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5$, welche sie als Äthylester einer α -Methyl-isoxazol- β , γ -dicarbonsäure ansprechen und deren Bildung sie durch das folgende, von der Enolform des Diacetbersteinsäureesters ausgehende Schema erläutern:



¹⁾ Die Versuche hierüber werden bei anderer Gelegenheit mitgeteilt werden.

²⁾ L. Claisen, diese Berichte **24**, 3909 [1891]. Nur aus einigen α , γ -dialkylierten und diarylierten Isoxazol- β -carbonsäuren habe ich durch Erhitzen kleine Mengen der zugehörigen Isoxazole erhalten können. So gab die aus Benzoylacetessigester und Hydroxylamin leicht erhältliche Phenylmethylisoxazol-carbonsäure beim Destillieren etwas Phenylmethylisoxazol.

³⁾ Diese Berichte **41**, 1252 [1908].

Die aus dem Ester dargestellte freie Säure zeigt, wenn sie unter gewöhnlichem Druck erhitzt wird, ähnliche Erscheinungen wie die anderen Isoxazolcarbonsäuren. Bald nach dem Schmelzen beginnt sie sich, wie Schmidt und Widmann schildern, lebhaft unter starker Verkohlung und »gleichzeitigem Auftreten des widerlichen Geruchs der Cyanketone« zu zersetzen¹⁾. Wesentlich anders, wenn man das Erhitzen im Vakuum vornimmt; die Zersetzung ist dann nur gering, und die Säure wird nahezu quantitativ in Kohlensäure und α -Methyl-isoxazol gespalten.

Ich muß gestehen, daß nach den früheren vergeblichen Versuchen, Methylisoxazol aus der α -Methyl-isoxazol- γ -monocarbonsäure zu erhalten, dieses Resultat mich einigermaßen überrascht hat. Ist doch die Schmidt-Widmannsche Dicarbonsäure meiner Monocarbonsäure sehr nahe verwandt, indem sie Methyl und das eine Carboxyl in derselben Stellung enthält wie jene. Indessen, das bessere Resultat könnte ja durch die veränderten Bedingungen — Destillation im Vakuum statt unter gewöhnlichem Druck — verursacht sein. Recht auffallend blieb dann aber die Tatsache, daß sich bei dieser Zersetzung im Vakuum das entstandene Methylisoxazol fast ohne Verlust in der Vorlage verdichten läßt. Für einen Körper, der, falls meine frühere Angabe richtig ist, bei 122° siedet, könnte der Siedepunkt unter 15 mm Druck doch nur wenig oberhalb der Zimmertemperatur liegen. Da außerdem die Dämpfe des Isoxazols sich in einem rapiden Gasstrom (von entweichender Kohlensäure) entwickeln, müßte zu ihrer Verdichtung schon eine äußerst starke Abkühlung erforderlich sein, von der aber Schmidt und Widmann, obgleich sie alles Sonstige der Operation genau beschreiben, nichts erwähnen. Mich hatte eben dieses Bedenken, das Isoxazol würde sich nur zum kleinen Teil in der Vorlage kondensieren, früher abgehalten, den im übrigen ja naheliegenden Versuch der Destillation meiner Säure im Vakuum auszuführen.

¹⁾ Von einem besonders widerlichen Geruch der Cyanketone ist mir, obgleich ich mich ziemlich lange mit diesen Körpern beschäftigt habe, gar nichts bekannt. Wird Natriumcyanaceton mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wobei sich ein Teil des monomolekularen Cyanacetons mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, so ist von einem unangenehmen Geruch nichts zu bemerken. Das aus Kaliumcyanaceton mittels Methyljodid dargestellte Methylcyanacetone riecht sogar angenehm, an Pfefferminz und Campher erinnernd. Cyanacetophenon hat bei gewöhnlicher Temperatur nur schwachen, erwärmt einen angenehm aromatischen Geruch. Sollte der von Schmidt und Widmann beobachtete widerliche Geruch nicht vielleicht der unangenehme Pyridingeruch des in kleiner Menge nebenher entstandenen Methylisoxazols gewesen sein?

Von der erhaltenen Substanz wird gesagt, daß ihre Eigenschaften ganz die eines Isoxazolderivates sind; ferner, daß sie nach ihrer Zusammensetzung C_4H_5NO und ihrem gesamten Verhalten als α -Methylisoxazol angesprochen werden muß. Hinsichtlich des Verhaltens finde ich nun überhaupt nichts in der Abhandlung mitgeteilt, geschweige denn eine Tatsache angeführt, die dafür spräche, daß wirklich ein Isoxazol vorliegt. Beschrieben wird die Substanz als leichtbewegliche, fast farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und dem Sdp. 103—105° bei 20 mm Druck. Hier befremdet zunächst, daß gerade das hervorstechendste Charakteristikum der niederen Isoxazole, der durchdringende Pyridingeruch, nicht erwähnt wird. Am auffallendsten aber ist die Siedepunktsangabe. Für einen Körper, der unter 20 mm Druck bei 103—105° siedet, muß der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck doch auf mindestens 200° geschätzt werden; er läge also um 70—80° höher als der meines Methylisoxazols (122°). Um indessen nicht auf bloße Schätzung angewiesen zu sein, habe ich mein α -Methylisoxazol unter demselben Druck (20 mm) destilliert, unter welchem Schmidt und Widmann ihre Substanz destilliert hatten; es siedete alsdann bei 29—30°. Der Unterschied im Siedepunkt beträgt also tatsächlich 74—75°.

Die Körper sind also in der Tat verschieden, wie das ja auch schon von Schmidt und Widmann vermutet wird: »Die Siedepunkte beider Präparate deuten auf Verschiedenheit hin«. Es sei nun nochmals darauf hingewiesen, daß meine Verbindung nach ihrer Bildung aus Oxymethylenaceton, sowie namentlich nach ihrem Verhalten gegen Natriumäthylat nichts anderes wie α -Methylisoxazol sein kann; denn die mit Natriumäthylat statthabende Umlagerung in Natriumcyanketon hat sich später als eine für alle nur in α -Stellung substituierten Isoxazole charakteristische Reaktion erwiesen. Im Gegensatz hierzu ist über das Verhalten der anderen Substanz nichts Positives bekannt. Sollte also der Sachverhalt richtig und objektiv dargestellt werden, so mußten Schmidt und Widmann sagen: Es liegen zwei Körper von derselben Zusammensetzung C_4H_5NO vor; der eine, von Claisen und Lanzendorfer erhalten, siedet bei 122° und muß nach Bildung und Verhalten unbedingt für α -Methylisoxazol gehalten werden; der andere von uns gewonnene siedet viel höher und kann deshalb nicht α -Methylisoxazol sein; seine Konstitution bleibt noch zu ermitteln. Statt dessen wird die Formel, die ich meiner Verbindung gab, einfach dem anderen Körper überwiesen; der Leser mag sehen, wie er sich mit meinen Angaben abfindet. Entweder, so muß man denken, hat Claisen sich bei der Bestimmung des Siedepunktes aufs gröblichste, um 70—80°, geirrt; oder aber, der Siedepunkt wurde richtig bestimmt, dann kann Claisens Verbindung kein Methylisoxazol ge-

wesen sein und ist also die chemische Natur des Körpers völlig verkannt worden. Weder das eine noch das andere trifft zu. Was zunächst die Konstitution meiner Verbindung betrifft, so ist darüber im vorigen schon das Nötige gesagt worden, und wem das als Beweis noch nicht genügen sollte, der findet weiter unten noch eine Anzahl anderer Umsetzungen mitgeteilt, welche die Natur des Körpers als α -Methylisoxazol auf das strikteste dartun. Was ferner den Siedepunkt angeht, so hat gegenüber den 0.7 g, über welche Schmidt und Widmann verfügten, mein Produkt mir in einer Menge von 300—400 g vorgelegen, manchmal in solcher Reinheit, daß es vom ersten bis zum letzten Tropfen innerhalb 0.2° (von 122.1—122.3°) überging. Also auch über die Richtigkeit dieser Angabe kann nicht der mindeste Zweifel sein.

Der Satz von Schmidt und Widmann, daß ihre Verbindung als α -Methylisoxazol angesprochen werden muß, ist also dahin abzuändern, daß sie, falls der von den Darstellern angegebene Siedepunkt richtig ist, α -Methylisoxazol gar nicht sein kann. Die in der Abhandlung vorgebrachte Klage, daß meine früheren Angaben leider nicht zur Grundlage eines Identitätsbeweises geeignet gewesen seien, erledige ich wohl am besten damit, daß ich die Herren auf einen Weg hinweise, auf dem sie ganz ohne meine Angaben über das α -Methylisoxazol und überhaupt ohne jede Kenntnis der Eigenschaften dieses Körpers sich von der Unzulässigkeit ihrer Annahme hätten überzeugen können. Nämlich durch die einfache Überlegung, daß, wie in jeder homologen Reihe, so auch bei den Isoxazolen der Siedepunkt des Monomethylderivats zwischen den Siedepunkten der beiden angrenzenden Glieder, des Grundkörpers und des Dimethylderivats, liegen muß. Für beide waren die Siedepunkte schon bekannt; für das einfache Isoxazol habe ich ihn zu 95.5°, für das Dimethylisoxazol hat Zedel ihn zu 141°—142° angegeben¹⁾). Dazwischen mußte der Siedepunkt des Monomethylderivats liegen; von einer Substanz, die ca. 60° höher siedet als Dimethylisoxazol, war daher von vornherein ausgeschlossen, daß sie Monomethylisoxazol sein konnte.

Was für ein Produkt Schmidt und Widmann in Händen gehabt haben, vermag ich natürlich nicht zu sagen. Cyanaceton (isomer mit Methylisoxazol) kann es nicht gewesen sein, da dieses sich schon bei 80° unter heftigem Aufsieden in ein festes, nicht destillierbares Polymeres umwandelt.

Anschließend an diese Bemerkungen teile ich im folgenden noch einiges weitere über die Darstellung, die Eigenschaften und die Um-

¹⁾ L. Claisen, diese Berichte **36**, 3665 [1903]. — W. Zedel, diese Berichte **21**, 2178 [1888].

setzungen des α -Methylisoxazols mit. Die betreffenden Resultate sind teils der früheren Untersuchung mit Hrn. Lanzendörfer, teils einigen späteren Arbeiten mit den HHrn. Fussenegger, Thomaschewsky und Mumm entnommen.

Darstellung der beiden Methyl-isoxazole.

Beim Stehenlassen einer Mischung von Natrium-Oxymethylen-aceton und salzaurem Hydroxylamin mit starker Salzsäure sondert sich an der Oberfläche ein Öl ab, das nach dem Abheben und Trocknen ziemlich vollständig bei 117—124° versiedet. Es ist ein Gemenge der beiden Isoxazole, in welchem das α -Derivat zu ca. 70%, das γ -Derivat zu ca. 30% vorhanden ist.

Trotz des großen Gehalts an α -Methylisoxazol kann dieses aus dem Produkt nicht rein erhalten werden, da es kein Mittel gibt, es von gleichzeitig vorhandenem γ -Methylisoxazol zu trennen. Wohl kann umgekehrt das α -Methylisoxazol beseitigt werden, so daß reines γ -Derivat übrig bleibt; dazu braucht ja nur mit Natriumäthylat behandelt zu werden, wodurch alles α -Derivat als Natrium-Cyanaceton weggeschafft wird. Auf diese Weise haben Lanzendörfer und ich zuerst das reine γ -Methylisoxazol erhalten. Indessen ist dieser Weg wenig zu empfehlen, da man ja zur Isolierung des wenigen γ -Derivats das Hauptprodukt, das in viel größerer Menge vorhandene α -Derivat, zerstören und verloren geben muß.

Sehr leicht aber können beide Isoxazole rein nach dem folgenden Verfahren erhalten werden. Aus Natrium - Oxymethylenaceton und salzaurem Hydroxylamin stellt man sich zunächst das früher¹⁾ beschriebene krystallinische »Sesquioxim« $C_8H_{13}N_3O_3$ dar und erwärmt dieses mit Salzsäure, wodurch es nach der Gleichung

$C_8H_{13}N_3O_3 + HCl = 2C_4H_5NO$ (Methylisoxazol) + $NH_2(OH) \cdot HCl$ ¹⁾
in 2 Mol. Methylisoxazol und 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat gespalten wird²⁾. Dabei hängt es nun ganz von der Konzentration der Salzsäure ab, welches der beiden Isoxazole vorwiegend entsteht. Mit starker Salzsäure wird ein Gemenge erhalten, welches gegensätzlich zu dem oben erwähnten hauptsächlich (zu 80%) aus γ - und nur zum kleinen Teil (20%) aus α -Derivat besteht. Letzteres beseitigt man mit Natriumäthylat und gewinnt so mit relativ geringem Materialverlust reines γ -Methylisoxazol. Je mehr man dann mit der Konzentration der Salzsäure herabgeht, um so reicher wird die Mischung an α -Derivat, bis

¹⁾ L. Claisen und E. Hori, diese Berichte **24**, 139 [1891].

²⁾ Diese leichte Zerlegbarkeit des »Sesquioxims« in Methylisoxazol und salzaures Hydroxylamin zeigt, daß die von R. Scholl (diese Berichte **30**, 1292 [1897]) für den Körper aufgestellte Konstitutionsformel nicht wohl richtig sein kann.

endlich bei sehr verdünnter (halbnormaler) Salzsäure ein Produkt resultiert, das aus reinem α -Methylisoxazol besteht und nach dem Trocknen sofort den richtigen Siedepunkt zeigt¹⁾.

Man könnte hier einen umlagernden Einfluß der Säure vermuten, in dem Sinne, daß die Salzsäure — und zwar um so reichlicher, je stärker sie ist — primär entstehendes α -Methylisoxazol in γ -Methylisoxazol umlagert. Versuche mit fertig gebildetem α -Methylisoxazol haben diese Vermutung aber nicht bestätigt.

Eigenschaften der beiden Methyl-isoxazole.

Beide Isoxazole sind farblose, dünnflüssige, in Wasser wenig lösliche Liquida von penetrantem Pyridin-Geruch. Das α -Methylisoxazol siedet bei 122.2—122.3° und hat das spezifische Gewicht 1.029 (15°). Das γ -Methylisoxazol siedet bei 118.5°, sein spezifisches Gewicht beträgt 1.026 (bei 15°).

Chemisches Verhalten des α -Methyl-isoxazols.

Wie bei sämtlichen Isoxazolen sind auch bei diesem die basischen Eigenschaften sehr gering. Salze mit Mineralsäuren sind nicht erhaltbar; verdünnte Mineralsäuren lösen kaum reichlicher als reines Wasser. Zur Not läßt sich noch ein platinchlorwasserstoffsaures Salz, $(C_4H_5NO)_2H_2PtCl_6$, gewinnen, indem man die mit Salzsäuregas gesättigte ätherische Lösung des Isoxazols mit ätheralkoholischem Platinchlorid versetzt; dasselbe ist aber äußerst unbeständig und wird von Wasser sofort in seine Komponenten zerlegt. — Sehr beständig dagegen und für das Isoxazol charakteristisch ist eine Platinchloridverbindung von der Formel $2C_4H_5NO \cdot PtCl_4$, welche sich abscheidet, wenn die wäßrig-alkoholische Lösung des Isoxazols kurze Zeit mit Platinchlorid erwärmt wird. Goldgelbe derbe Krystallchen vom ungefähr²⁾ Schmelzpunkt 210—212°, die selbst gegen siedendes Wasser vollkommen beständig sind. — Beim Schütteln des Isoxazols mit wäßrigem Mercurichlorid und Cadmiumchlorid fallen weiße, krystallinische Niederschläge von C_4H_5NO , $HgCl_2$ und $C_4H_5NO \cdot CdCl_2$ aus. Da

¹⁾ Ganz entsprechend verhält sich das von Claisen und Stock (diese Berichte **24**, 137 [1891]) früher dargestellte »Sesquioxim« des Oxy-methylen-acetophenons, aus welchem beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure ebenfalls vorwiegend das bisher schwer zugängliche γ -Phenylisoxazol entsteht.

²⁾ »Ungefährer« Schmelzpunkt soll bedeuten, daß derselbe einigermaßen von der Art des Erhitzens abhängig ist und bei raschem Erhitzen etwas höher als bei langsamem gefunden wird.

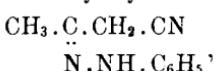
sie beim Kochen mit Wasser das Isoxazol regenerieren, können sie zur Abscheidung und Reinigung desselben benutzt werden, nicht aber zur Trennung von dem Isomeren, da dieses mit $HgCl_2$ und $CdCl_2$ ebensolche Niederschläge liefert.

Von den Umsetzungen des α -Methylisoxazols erwähne ich als besonders charakteristisch die folgenden¹⁾:

1. In verdünnter wäßriger Kalilauge löst sich das Isoxazol beim Erwärmen allmählich auf zu einer klaren und ganz farblosen Lösung von Kalium-cyanaceton.

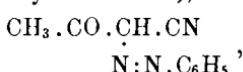
2. Aus einer hinreichend verdünnten ätherischen Lösung des Isoxazols scheidet alkoholisches Natriumäthylat Natrium-cyanaceton in der berechneten Menge als schneeweißen, feinkristallinischen Niederschlag ab. Die Umsetzung kann zur quantitativen Bestimmung des α -Methylisoxazols in einer Mischung von α - und γ -Derivat dienen.

3. Versetzt man die nach 1. bereitete Lösung mit einer solchen von salzaurem Phenylhydrazin, so fällt erst als ölige Trübung, dann aber rasch erstarrend, das Phenylhydrazon des Cyan-acetons²⁾,



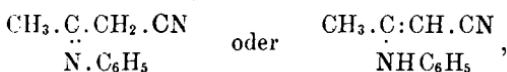
in fast weißen Kräckchen vom ungefähren Schmp. 101—102° aus.

4. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung des nach 2. bereiteten Natrium-cyanacetons wird durch Benzoldiazoniumchlorid gelbes, kristallinisches Benzolazo-cyanaceton³⁾,



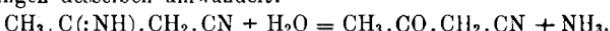
(Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren 168—169°) gefällt.

5. Aus derselben Lösung scheidet Anilinchlorhydrat nach einigem Stehen Cyanaceton-anilid,



in farblosen Nadelchen vom Schmp. 113° ab.

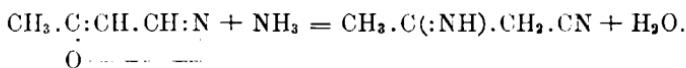
¹⁾ Dadurch, daß das α -Methylisoxazol sehr leicht in Cyanaceton und Derivate desselben übergeht, berührt sich meine Untersuchung in manchen Punkten mit den interessanten Arbeiten E. v. Meyers und seiner Schüler über das Diacetonitril, welches sich ja ebenfalls leicht in Cyanaceton oder Verbindungen desselben umwandelt:



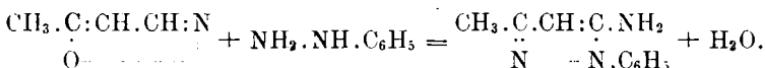
²⁾ Über Darstellung dieses Körpers auf anderem Wege siehe Holtz wart, Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 238 [1889].

³⁾ E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 94 [1895].

6. Durch Erhitzen mit absolut-alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° wird das Isoxazol langsam und anscheinend nur teilweise in Diacetonitril verwandelt:

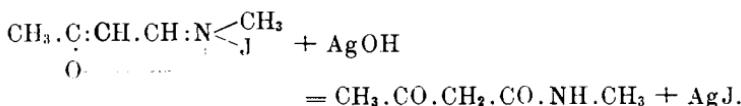


7. Mit Phenylhydrazin tritt α -Methylisoxazol bei längerem Kochen zu weißem, krystallinischem 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol¹) (Schmp. 115—116°) zusammen:



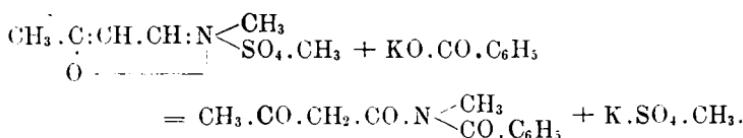
8. Durch längeres Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° wird α -Methylisoxazol in ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Jodmethylat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{J} \end{smallmatrix}$ vom ungefähren Schmp. 125—126° verwandelt.

9. Durch Eintragen von Silberoxyd in die abgekühlte, wäßrige Lösung des Jodmethylats wird dieses zu dem Methylamid der Acetessigsäure aufgespalten:



Die Gegenwart dieses Methylamids in der wäßrigen Lösung kann leicht durch Abfiltrieren von dem Jodsilber und Zufügen von Eisenchlorid erkannt werden; es tritt dann eine dunkelblauviolette Färbung ein.

10. Wird α -Methylisoxazol mit Dimethylsulfat langsam²⁾ auf 70° erwärmt und das flüssige Reaktionsprodukt dann in Wasser gegossen und mit einer Lösung von Kaliumbenzoat versetzt, so scheidet sich ein Öl aus, welches bald zu Krystallen vom Schmp. 107° erstarrt. Dieser Körper ist, wie seine Untersuchung ergeben hat, N -benzoyliertes Acetessigsäure-methylamid; seine Bildung findet also nach der folgenden Gleichung statt:



¹⁾ Walther, Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 143 [1897].

²⁾ Bei raschem Erhitzen tritt Explosion ein.

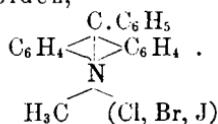
Eingehenderes über diese Umsetzungen, wie auch über das chemische Verhalten des isomeren γ -Methylisoxazols wird später mitgeteilt werden.

7. A. Hantzsch: Polymerie als Ursache der Farbverschiedenheit von Haloidsalzen und Sulfiten.

(Eingeg. am 11. Dezember 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Byk.)

Ebenso bekannt als auffallend ist die Tatsache, daß viele anorganische Haloidsalze im Gegensatz zu der Farblosigkeit der entsprechenden Salze starker Sauerstoffsäuren (also z. B. der Nitrate, Chlorate, Perchlorate, Sulfate usw.), mehr oder minder deutlich farbig sind und alsdann ihre Farbe derartig vertiefen, daß die Chloride fast farblos, die Bromide schwach und die Jodide stark farbig sind.

Eine ganz ähnliche Abstufung der Farbe zeigt sich bei verschiedenen organischen Haloidsalzen, und zwar besonders auffallend bei den Salzen der Acridinbasen, namentlich bei den *N*-Methyl-phenyl-acridoniumhaloiden,



Das wasserfreie Chlorid ist gelb, das Bromid etwas dunkler, das Jodid aber braunschwarz.

Derartige Erscheinungen sind bisher entweder gar nicht oder im Sinne der Auxochromtheorie so »erklärt« worden, daß das Jod in Verbindung mit dem Ammoniumstickstoff als eine »Chromophore Gruppe« fungiere, woraus wieder die »Ionisation von Chromophoren«, d. i. das Verschwinden des Chromophors bei der Ionisation gefolgt wurde¹⁾.

Diese Erklärung kann allerdings schon deshalb kaum richtig sein, weil das Jod als Säurerest oder als Anion bei den meisten und zwar auch bei farbigen Salzen gar nicht als Chromophor erscheint; so besitzen alle farbigen Haloidsalze und speziell auch die Jodide des Azobenzoltrimethylammoniums, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{X}$ und des Diamo-*p*-aminodiphenylamins (Phenylimidochinondiazids) dieselbe rein gelbe Farbe wie die betreffenden Sauerstoffsalze. Ferner kann das als »Ionisation von Chromophoren« bezeichnete Phänomen schon deshalb mit der Ionisation kaum etwas zu tun haben, weil letztere bekanntlich unmeßbar rasch erfolgt, während nach der bemerkenswerten Entdeckung

¹⁾ H. Decker, diese Berichte **37**, 2938 [1904].