

359. L. Bouveault und A. Wahl: Ueber Oximidomethyl-oxazolon. Erwiderung an Hrn. A. Hantzsch.

(Eingegangen am 12. Mai 1905.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1431) veröffentlicht Hr. Hantzsch einige »Bemerkungen über die Producte aus Hydroxylamin und Isonitroso-acetessigester«, welche sich auf unsere neulich erschienene Arbeit¹⁾ »Ueber die Nichtexistenz der zwei stereoisomeren Dioximidobuttersäureester Nussberger's« beziehen.

Damals haben wir bewiesen, dass das Dioxim durch trockne Salzsäure eine partielle Anhydrisirung in Oximidomethylloxazolon unter Abspaltung von Alkohol erleidet und nicht wie Nussberger angiebt, von der *syn*- in die stereoisomere *amphi*-Form übergeht. Dieser eigentlich einzig wichtige Punkt unserer Arbeit wird von Hrn. Hantzsch nicht bestritten; seine Bemerkungen beziehen sich nur auf Oximidomethylisoxazolon. »Oximidomethylisoxazolon«, sagten wir, »bildet weisse Blättchen vom Schmp. 158—159⁰ und besitzt die Zusammensetzung C₄H₄N₂O₃; Nussberger giebt an C₄H₄N₂O₃ + 1/2 H₂O und den Schmp. 130⁰.« Von der Constitution dieser Verbindung ist keine Rede; wir haben es nie als unser Verdienst angesehen, dieselbe richtig ermittelt zu haben. Was aber die richtige Zusammensetzung anbelangt, steht die Sachlage etwas anders. Hr. Hantzsch meint, »dass das Hydrat (C₄H₄N₂O₃ + 1/2 H₂O) durch Umkrystallisiren aus Eisessig-Benzol von Bouveault und Wahl wasserfrei erhalten worden ist, scheint selbstverständlich«. Nun liegt schon eine Arbeit von Jowitschitsch vor²⁾, der ebenfalls das Oximidooxazolon aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin darstellte. Er fand das aus Aether-Petroleum krystallisirte Product wasserfrei (Schmp. 141—142⁰). Ferner weist er darauf hin, dass Oximidooxazolon mit Ferrichlorid eine intensive Rothfärbung, mit Mercuri- und Mercuronitrat eine gelbe resp. rothe Fällung giebt, während es nach Nussberger mit diesen Salzen nicht reagirt. Die Behauptung Jowitschitsch's können wir vollkommen bestätigen.

Um nun Klarheit über die Existenz dieses räthselhaften Hydrats, zu gewinnen, haben wir das aus Eisessig-Benzol krystallisirte Oxazolon aus Wasser umkrystallisirt; dabei war keine Schmelzpunktänderung zu bemerken. Schliesslich haben wir rohes, festes Oxazolon, welches durch Ausschütteln seiner wässrigen Lösung mittels Aether erhalten wurde, aus Wasser umkrystallisirt. Die weissen Blättchen, an freier

¹⁾ Diese Berichte 38, 926 [1905].

²⁾ Diese Berichte 28, 2675 [1895].

Luft getrocknet, schmolzen abermals bei 159° und gaben folgende analytischen Daten:

0.2577 g Sbst.: 0.3565 g CO₂, 0.0802 g H₂O.

C₄H₄O₃N₂. Ber. C 37.50, H 3.12.

Gef. » 37.73, » 3.45.

Das Hydrat verlangt: C 35.41, H 3.72.

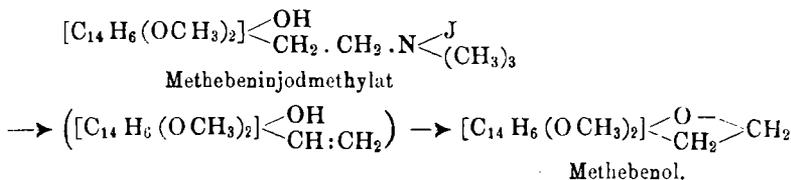
Es geht also unzweifelhaft hervor, dass Nussberger's Product nicht vollkommen gereinigt war. Analysen, auch wenn sie »zahlreich« sind, können selbstverständlich nur dann einen Werth haben, wenn sie mit einem reinen Product durchgeführt werden.

360. R. Pschorr und H. Einbeck: Ueber das 1²-Aminoäthyl-2-oxybenzol und dessen Methyläther.

[Aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Mai 1905.)

In seiner eingehenden Arbeit über das Thebain beobachtete Freund¹⁾ beim Erhitzen des Methebeninjodmethylates mit Alkalien die Abspaltung von Trimethylamin und die Bildung eines stickstofffreien, in Alkalien unlöslichen Productes, des Methebenols. Diesen Vorgang erklärten Pschorr und Massaciu²⁾ gelegentlich ihrer Untersuchung des Methebeninmethyläthers dahin, dass bei der Umwandlung des Methebeninjodmethylates, eines Phenanthrolderivates, in das neutrale Methebenol ein Ringschluss stattfindet, indem sich zunächst ein ungesättigtes Zwischenproduct bildet, an dessen Vinylrest das Phenolhydroxyl sich addirt.



Für diese Annahme sprach besonders der Umstand, dass aus dem Jodmethylat des Methebeninmethyläthers (I) unter gleichen Bedingungen das Zwischenproduct, ein Vinylderivat (II), isolirt werden konnte. Dieses liess sich ebenfalls leicht in Methebenol (III) über-

¹⁾ Diese Berichte 32, 168 [1899].

²⁾ Ebenda 37, 2780 [1904].