

Wie eingangs erwähnt, ist es auch gelungen, das niedrig schmelzende Bromdiphenacyl in das vom Schmp. 161° umzulagern. Die Umlagerung wurde durch 6—7 stündiges Kochen in conc. alkoholischer Lösung bewerkstelligt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher mit wenig kaltem Benzol behandelt wurde. Auf diese Weise bekamen wir ungefähr $\frac{1}{3}$ der angewandten Substanz in Gestalt des reinen, bei 161° schmelzenden Bromdiphenacyls. Die übrigen $\frac{2}{3}$ erwiesen sich als unverändert. Nebenproducte waren nicht entstanden.

Auffallend ist, dass bei Einwirkung von Bromacetophenon auf Natracetessigester, wobei nur ganz kurze Zeit erwärmt wird, doch beide Isomere neben einander in ungefähr gleicher Menge entstehen. Der Betrag der Umlagerung des einen Isomeren in das andere scheint also nicht bloss von der Dauer des Erhitzens, sondern auch von anderen, bis jetzt unbekannten Factoren abhängig zu sein.

Das bei 161° schmelzende Bromdiphenacyl wird von Phenylhydrazin in der Kälte nicht angegriffen. Erhitzt man es mit diesem Reagens in essigsaurer Lösung, so wird das Brom theilweise eliminiert. Anilin bewirkt gleichfalls partielle Bromabspaltung; ausserdem wurde ein in gelben Täfelchen krystallisirender, bromhaltiger Körper vom Schmp. 164° erhalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

392. Stephan S. Minovici:

Ueber einige aromatische Oxazole und Imidazole.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Nach der Beobachtung von E. Fischer¹⁾ vereinigen sich Benzaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin bei Einwirkung von Salzsäure zu β, μ -Diphenyloxazol.

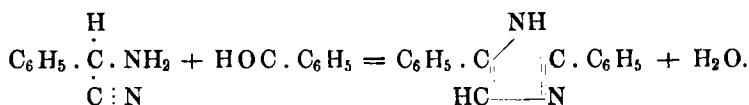
Auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Fischer habe ich diese Reaction benutzt für die Bereitung von neuen Oxazolen durch Combination von Benzaldehydcyanhydrin mit Anisaldehyd, Cuminol und Zimmtaldehyd, ferner von Anisaldehydcyanhydrin mit Bittermandelöl, Anisaldehyd, Cuminol und Zimmtaldehyd. In allen 7 Fällen verläuft die Reaction in gleichem Sinne, erfordert aber verschieden lange Zeit und giebt sehr verschiedene Ausbeute. In zwei Fällen (Combination von Anisaldehyd mit Benzaldehydcyanhydrin und Anisaldehydcyanhydrin mit Bittermandelöl) wurden als Nebenproduct die Verbin-

¹⁾ Diese Berichte 29, 205.

dungen der Aldehyde mit den aus den Nitrilen entstandenen Amiden isolirt.

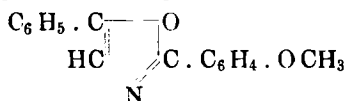
Der Entstehung der Oxazole aus Cyanhydrinen habe ich ferner eine neue Synthese der Imidazole nachgebildet, indem ich die Aminonitrile unter den gleichen Bedingungen mit den aromatischen Aldehyden combinirte.

So erhielt ich aus Phenylaminoacetonitril und Bittermandelöl das bisher unbekannte β, μ -Diphenylimidazol nach folgender Gleichung:



Dass der Vorgang in der That der Bildung des Oxazols ganz analog ist, beweist die weitere Beobachtung, dass das gleiche Diphenylimidazol aus β, μ -Diphenyloxazol durch Erhitzen mit Ammoniak analog der von M. Lewy¹⁾ und später von Japp und Murray²⁾ ausgeführten Synthese des α, μ -Diphenylimidazols und des α, β, μ -Diphenylmethylimidazols entsteht.

β -Phenyl- μ -methoxyphenyloxazol,



Ein Gemisch von 15 g käuflichem Anisaldehyd, 15 g Benzaldehydcyanhydrin (äquimolekulare Mengen) und 100 g reinem trockenem Aether wurde in Eis gekühlt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt; gegen Schluss der Operation schied die Lösung einen Krystallbrei ab. Nach weiterem 24stündigen Stehen wurde filtrirt und mit Aether gewaschen.

Die Menge der Krystalle, welche das Hydrochlorat des Oxazols sind, betrug 18 g. Sie wurden in der 4fachen Menge absolutem Alkohol heiss gelöst. Beim Erkalten schied sich das reine Salz in farblosen Nadeln oder Prismen ab.

Um die Krystallisation möglichst vollständig zu machen, ist es vorthailhaft, in die alkoholische Lösung etwas gasförmige Salzsäure einzuleiten, weil das Salz schon durch Alkohol eine partielle Dissoziation erleidet. Die Ausbeute betrug 10 g. Im Exsiccator getrocknet, hat es die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl}$.

Procente: C 66.78, H 4.86, N 4.86, Cl 12.17.

Gef. » 66.52, » 5.09, » 4.76, » 12.12.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 2194.

²⁾ Japp und Murray, diese Berichte **26**, Ref. 496.

bereits beschriebenen, bei 160° schmelzenden Methoxymandelsäureamids, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Um die beiden Verbindungen zu trennen, versetzt man das Gemenge mit Wasser, setzt verdünnte Natronlauge zu und erwärmt etwas auf dem Wasserbade. Dadurch wird ein Oel gefällt, das beim Erkalten erstarrt. Beim Schütteln mit Aether geht nur das Oxazol in Lösung. Es wird nach Verdampfen des Aethers aus Lignoïn umkrystallisirt. Es bildet feine Nadeln, die bei $84-85^{\circ}$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: C 76.45, H 5.17, N 5.57.

Gef. » » 76.48, » 5.31, » 5.61.

Das Hydrochlorat fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base krystallinisch aus. Es schmilzt bei 195° unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure. Es kann auch aus Alkohol umkrystallisirt werden, wird aber von Wasser zerlegt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$.

Procente: Cl 12.34.

Gef. » » 12.10.

Auch dieses Oxazol ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwer löslich in Lignoïn und unlöslich in Wasser.

Benzylidenmethoxymandelsäureamid,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

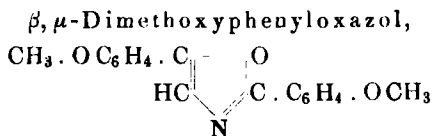
Die Verbindung, welche mit dem oben beschriebenen Methoxybenzylidenmandelsäureamid isomer ist, entsteht wie jenes als Nebenproduct bei der vorher beschriebenen Reaction, nur in etwas geringerer Ausbeute. Die ätherische Mutterlauge wird in derselben Weise darauf verarbeitet. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in warmem Alkohol und schmilzt bei 183° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$.

Procente: C 71.37, H 5.57, N 5.20.

Gef. » » 71.18, » 5.91, » 5.27.

Durch verdünnten Alkohol wird sie bei 180° gespalten in Ammoniak, Benzaldehyd und eine Säure, welche gegen 230° sublimirt ohne zu schmelzen und welche nicht näher untersucht wurde.



3 g Anisaldehydecyanhydrin und 2.4 g Anisaldehyd wurden in 50 ccm absolutem Aether gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Nach einer Stunde begann in der weinrothen Flüssigkeit die Abscheidung von Krystallen, welche nach 2 Tagen filtrirt wurden. Die Ausbeute

betrug 1 g. Wie bei dem vorübergehenden Oxazol erhält man auch hier, aber in geringerer Menge, das Methoxymandelsäureamid. Die Trennung geschah wie zuvor.

Durch Umkrystallisiren aus Ligoïn wurde das Oxazol in hübschen Prismen erhalten, welche bei 145° schmelzen und in Ligoïn etwas schwerer löslich sind als das letztbeschriebene Oxazol.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N$.

Procente: C 72.59, H 5.70.

Gef. » » 72.91, » 5.69.

Das Hydrochlorat schmilzt bei 195° unter Zersetzung.

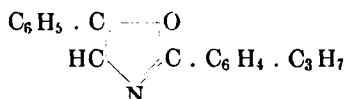
Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}O_3NCl$.

Procente: Cl 11.17, N 4.40.

Gef. » » 11.12, » 4.57

Bemerkenswerth ist, dass in der ätherischen Mutterlauge dieses Oxazols keine Spur eines Analogon des Benzylidenmandelsäureamids zu finden war, sondern nur unverändertes Ausgangsmaterial. Dasselbe ist auch bei der Bildung der folgenden Oxazole der Fall.

β -Phenyl- μ -propylphenyloxazol,



Käufliches Cuminol und Mandelsäurenitril in molekularen Mengen (2 g) wurden in der beschriebenen Weise behandelt. Nach zwei Tagen begann die Abscheidung der Krystalle und nach einer Woche betrug ihre Menge 0.5 g. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich; es schmilzt bei 152° unter Zersetzung und krystallisirt in Prismen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}ONCl$.

Procente: Cl 11.81.

Gef. » » 11.85.

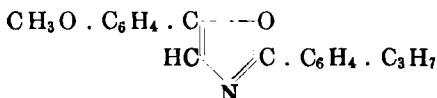
Die freie Base erhält man aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorats durch verdünnte Natronlauge, als Oel, welches nach einiger Zeit erstarrt. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist 50°. Der Siedepunkt liegt über 360°. Die Base wurde als Oel analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{17}ON$.

Procente: C 82.12, H 6.46, N 5.32.

Gef. » » 81.82, » 6.63, » 5.54.

β -Methoxyphenyl- μ -propylphenyloxazol,



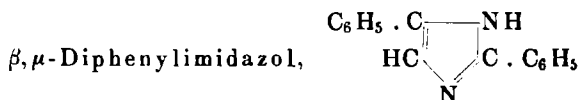
Man erhält es aus Cuminol und Anisaldehydcyanhydrin. Das Hydrochlorat ist leicht löslich in Alkohol. Es krystallisirt in kleinen Nadeln und schmilzt gegen 160° unter Zersetzung.

Die freie Base schmilzt bei 99 — 100°. Das reine Hydrochlorat schmilzt gegen 175° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_2NCl$.

Procente: Cl 11.32.

Gef. » » 11.43.



1. Darstellung aus β, μ -Diphenyloxazol. 2 g Diphenyloxazol wurden mit 10 ccm möglichst gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung 6 — 7 Stunden auf 300° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis Alkohol und Ammoniak verjagt waren. Dabei hinterblieb ein gelbes, nur langsam erstarrendes Oel. Dasselbe wurde in warmer sehr verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, und die beim Erkalten ausfallenden kleinen Nadeln aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die so entstehenden asbestartigen Krystalle sind das Hydrochlorat. Die Ausbeute betrug 1.5 g. Das Salz schmilzt gegen 273° unter Zersetzung. Es ist in warmem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in verdünnter Salzsäure aber viel schwerer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Cl$.

Procente: Cl 13.84.

Gef. » » 13.92.

Die freie Base krystallisirt aus Benzol in hübschen, kleinen glänzenden Prismen, die bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_2$.

Procente: C 81.81, H 5.45, N 12.72.

Gef. » » 81.97, » 6.03, » 12.59.

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol etc. Mit Platinchlorid giebt sie kein schwer lösliches Salz.

2. Bildung aus Phenylaminoacetonitril. — Zur Darstellung des krystallisirten Phenylaminoacetonitrils¹⁾, welches bis jetzt nur als langsam erstarrendes Oel beschrieben worden ist, habe ich in folgender Weise operirt: 10 g käufliches Mandelsäurenitril, gelöst in 20 g stark gesättigtem alkoholischen Ammoniak, wurden 2 Tage lang in verschlossener Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt, und dann die Flüssigkeit im evacuirten Exsiccator verdunstet, wobei sich in grosser Menge Krystalle abschieden und schliesslich eine fast feste blättrige Masse zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin wurden farblose Blättchen vom Schmp. 55° erhalten, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.03.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1967 und 13, 2120.

Die Ausbeute ist sehr gut. Mit Natronlauge gekocht, spaltet das Nitril sich sofort in Bittermandelöl und Ammoniak.

Das Hydrochlorat erhält man durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Nitrils als feine Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Schmp. 173° unter Zersetzung.

Zur Darstellung des Diphenylimidazols kann das Rohproduct dienen. 10 g desselben wurden mit 8 g Bittermandelöl in 200 ccm absolutem Aether gelöst, und in die gut gekühlte Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei schieden sich sofort Krystalle in reichlicher Menge ab. Nach 24 Stunden wurden sie abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Das Rohproduct, welches 5 g wog, bestand ungefähr zu gleichen Hälften aus Salmiak und salzsaurem Diphenylimidazol, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser leicht zu trennen sind.

Durch Verdunsten der ätherischen Mutterlauge und durch Behandeln des dabei bleibenden Rückstandes in der oben beschriebenen Weise gelang es, noch weitere 4 g salzsaures Diphenylimidazol zu erhalten, sodass die gesammte Ausbeute 65 pCt. des angewandten Nitrils entspricht.

Zur völligen Reinigung wurde die Base in ätherischer Lösung in das Hydrochlorat verwandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Salz schmolz bei 273° und die daraus regenerirte Base, die aus Benzol umkrystallisirt wurde, zeigte nicht nur den Schmp. 162° , sondern auch alle übrigen Eigenschaften des oben beschriebenen β , μ -Diphenylimidazols.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Cl$.

Procente: N 11.07.

Gef. » » 10.91.

Dieses Synthese scheint auch für die andern aromatischen Aldehyde allgemein anwendbar zu sein. Sie versagt aber für die Fettaldehyde, wie Form-, Acet- und Valeraldehyd.

Zum Schluss bemerke ich, dass das von mir erhaltene β , μ -Diphenylimidazol total verschieden ist von dem Product, welches kürzlich E. v. Meyer¹⁾ aus demselben Phenylaminoacetonitril dargestellt hat, denn dasselbe schmilzt, wie ich bei Wiederholung des Meyer'schen Versuchs festgestellt habe, bei 195° und besitzt keinen basischen Charakter.

Im Anschluss an die obigen Versuche wurden noch einige Derivate der Oxazole dargestellt. Lässt man Chlor auf die alkoholische Lösung der Oxazole einwirken, so wird der Oxazolring ähnlich wie bei der Wirkung der Chromsäure²⁾ gesprengt, aber gleichzeitig participirt der

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 6, 7 (1896). ²⁾ Diese Berichte 29, 209.

Alkohol an der Reaction und giebt ein Alkylderivat, welchem wahrscheinlich folgende Formel zukommt: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CHC_6H_5$.

OR

Die Methylverbindung bezeichne ich deshalb vorläufig als: Phenylglyoxylmethoxybenzylamin. In eine durch Eis gekühlte Lösung von 2 g β, μ -Diphenyloxazol in 25 ccm Methylalkohol leitet man circa 5 Minuten lang einen ziemlich raschen Chlorstrom (etwa 5 Blasen in der Secunde) ein. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit. Beim Eingiessen in Wasser fällt ein Oel, welches bald erstarrt. Das Rohproduct betrug 1.8 g.

Aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt wurde es in Form kleiner Nadeln erhalten, die bei 105^0 schmelzen; sie lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform etc., aber nicht in Wasser und Ligroin. Durch Kalilauge wird kein Ammoniak abgespalten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$.

Procente: C 71.37, H 5.57.

Gef. „ „ 71.13, „ 5.98.

Phenylglyoxyläthoxybenzylamin. Dasselbe wird genau so wie die vorige Verbindung mit Aethylalkohol dargestellt. Es bildet feine Nadeln, die bei 116^0 schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol, beinahe unlöslich in Petroläther und unlöslich in Wasser sind.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}O_3N$.

Procente: C 72.09, H 6.00, N 4.94.

Gef. „ „ 71.81, „ 6.31, „ 4.91.

Phenylglyoxylbenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Dasselbe ist von E. Fischer¹⁾ durch Oxydation des Diphenyloxazols mit Chromsäure erhalten.

Es entsteht aber auch, wenn man die Base in der 15fachen Menge Aceton mit Chlor sättigt und dann in Wasser eingiesst. Beim Abkühlen mit Eis scheidet sich dann das Phenylglyoxylbenzamid in krystallinischem Zustande ab, und kann aus Benzol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. Schmp. 143^0 .

Statt der Lösung in Aceton kann man ferner eine Lösung in Alkohol verwenden. Das Einleiten des Chlors ist dann aber bis zur Sättigung fortzusetzen, wobei die erst als Zwischenproducte erhaltenen Alkylverbindungen zerstört werden.

Phenylglyoxylmethoxybenzamid,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$.

Die Verbindung wurde durch Einleiten von Chlor in die Acetonlösung des β -Phenyl- μ -methoxyphenyloxazols auf die zuvor beschriebene

¹⁾ Diese Berichte 29, 209.

Weise dargestellt. Die Ausbeute betrug 65 pCt. Der Körper bildet feine Prismen vom Schmp. 150° .

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}O_4N$.

Procente: C 67.83, H 4.59.

Gef. » » 67.58, » 5.11.

Mononitrodiphenyloxazol.

5 g des β, μ -Diphenyloxazols werden unter sorgfältiger Kühlung allmählich in 20 ccm rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei rasch Lösung erfolgt. Man lässt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen und giesst die Lösung dann in viel Wasser, worauf sich der Nitrokörper als hellgelbe, amorphe Masse abscheidet. Man filtrirt diese ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie auf einem Thonteller. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man hübsche gelbe Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, Benzol, Alkohol, aus denen sie in Form von Warzen wieder auskrystallisiren, aber gar nicht löslich in Aether. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_3N_2$.

Procente: C 67.66, H 3.75, N 10.52.

Gef. » » 67.46, » 4.25, » 10.54.

Kalilauge, Barytwasser bewirken keine Veränderung; auch Chlor veranlasst selbst nach längerer Einwirkung keine Spaltung.

Oxydirt man mit Chromsäure, so erhält man neben Paranitrobenzoësäure einen Körper, der wahrscheinlich als Nitroderivat des Phenylglyoxybenzamid's aufzufassen ist. Es ist jedoch nicht gelungen, ihn so rein zu erhalten, dass die Analysenzahlen völlig mit den berechneten Werthen übereinstimmen.

398. H. Ritthausen: Reactionen des Alloxantins aus Convicin der Saubohnen und Wicken.

(Eingegangen am 13. August.)

Es schien wünschenswerth, die Zahl der in meiner früheren Mittheilung (diese Berichte 29, 894—896) bereits angegebenen Reactionen des Alloxantins aus Convicin, um dessen Identität mit dem Alloxantin aus Harnsäure unzweifelhaft darzuthun, noch durch einige andere entscheidende Reactionen zu ergänzen.

1. Ca. 20 mg des Alloxantins wurden in kochendem, ammoniakhaltigem Wasser gelöst; die anfänglich röthliche Lösung, längere Zeit unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen wässrigen Ammoniaks gekocht, entfärbte sich und schied farblose Krystalle des Uramils ab; bei fortgesetztem Kochen nach weiterem Zusatz von Ammoniak wurde