

**222. O. Kym: Zur Kenntniss einiger amidirter  $\alpha$ -Phenyl-Benzoxazolderivate.**

(Eingegangen am 12. Mai.)

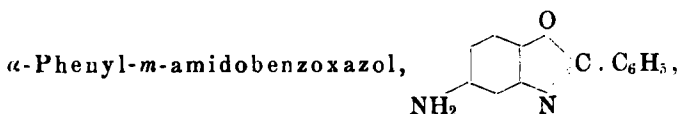
Veranlasst durch eine kürzlich erschienene Publication von Pinnow und Wiscott<sup>1)</sup> möchte ich schon jetzt einige Mittheilungen über eine noch nicht ganz abgeschlossene Arbeit machen, die zum Theil dasselbe Thema behandelt.

Wie Pinnow erwähnt, haben Lellmann und Hailer<sup>2)</sup> den Beweis erbracht, dass Azofarbstoffe, welche an Stelle von Schwefel im Dehydrothiitoluidin die Imidogruppe oder Sauerstoff enthalten, ähnliche Affinität zur Baumwollfaser zeigen wie diese Benzthiazol-derivate selbst. In den von Lellmann und Hailer dargestellten Benzoxazol- und Benzimidazol-Derivaten befindet sich die in Frage kommende Amidogruppe wie im Dehydrothiitoluidin im  $\alpha$ -Phenylkern.

Seitdem sind von verschiedener Seite<sup>3)</sup> amidirte Benzimidazol-derivate dargestellt worden, deren Amidogruppe am Benzimidazolkern haftet und deren Azoderivate ebenfalls substantive Eigenschaften besitzen.

In der Hoffnung, Bestimmteres über den Einfluss der Stellung der Amidogruppe auf die Affinität ihrer Kuppelungsproducte zur Baumwollfaser zu erhalten, habe ich verschiedene, theils im  $\alpha$ -Phenylkern, theils im Benzazolkern amidirte Oxazol-, Imidazol- und Thiazol-derivate dargestellt. Zunächst möchte ich einige Benzoxazol-derivate und deren Darstellung beschreiben.

Benzoëssäure-Dinitrophenylester,  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , ist seinerzeit von Laurent und Gerhardt<sup>4)</sup> dargestellt worden. Man erhält ihn in quantitativer Ausbeute durch zweistündiges Erhitzen gleicher Theile Dinitrophenol (1 : 2 : 4) und Benzoylchlorid im Oelbad auf 180–200°. Beim Erkalten resultirt eine hellgelbe, krystallinische Masse, die am besten aus Benzol reinkrystallisirt wird. Blassgelbe, fast weisse, glasig durchsichtige Tafeln oder Prismen. Schmp. 132–133°.



erhält man durch vorsichtige Reduction des vorerwähnten Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure. Man erhält zunächst ein in kaltem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 898.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2759; 28, 1127.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1055; 30, 1909; 31, 1175; Bull. soc. chim. (3) 19, 519–521.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 75, 77.

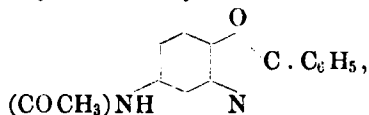
Wasser so gut wie unlösliches Zinndoppelsalz. Dieses wird mit Aether überschichtet und mit Natronlauge übersättigt. Der Aether nimmt beim Ausschütteln schön grüne Fluorescenz an. Beim Verdunsten bleibt in reichlicher Menge eine blassgelbe, krystallinische Substanz zurück. Diese bildet mit verdünnter Salzsäure ein weisses, sehr schwer lösliches Salz. Aus der heissen, wässrigen, farblosen Lösung des salzsauren Salzes fällt Natronlauge die Base in gelben, krystallinischen Flocken aus. Diese werden aus verdünntem Alkohol als hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 151—152° erhalten. Ausbeute 60 pCt. vom angewandten Ester.

Zur Analyse bei 130° getrocknet.

$C_{13}N_2H_{10}O$ . Ber. C 74.28, H 4.76.

Gef. » 74.15, » 4.76.

α-Phenyl-m-Acetylamidobenzoxazol,

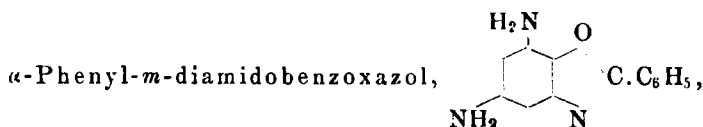


bildet sich sogleich beim Ueberschichten der eben beschriebenen Anhydrobase mit Essigsäureanhydrid. Die gelbe Base löst sich darin unter starker Selbsterwärmung auf und scheidet sich im nächsten Augenblick weiss-krystallisirt wieder ab. Nach dem Verdunsten des Anhydrids auf dem Wasserbade wird die zurückbleibende Krystallmasse aus verdünntem Aceton reinkrystallisirt und so in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 181—182° erhalten.

$C_{15}N_2H_{12}O_2$ . Ber. C 71.43, H 4.76.

Gef. » 71.52, » 5.20.

Benzoësäure-Trinitrophenylester,  $C_6H_2(NO_2)_3.O.CO.C_6H_5$ <sup>1)</sup> wird ganz ebenso dargestellt wie der schon beschriebene Dinitrophenylester, nur dass statt Dinitrophenol Pikrinsäure verwendet wird. Zur Entfernung unveränderter Pikrinsäure wird der nach dem Erkalten erhaltene gelbe Krystallkuchen mit etwas heissem Alkohol ausgezogen, worin der Ester sehr wenig löslich ist. Aus Benzol fast weisse, gelbstichige, glashelle Nadeln oder Prismen vom Schmp. 163—164°.

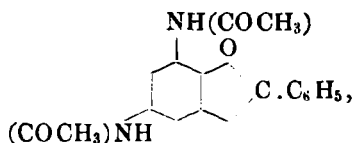


ist nach den üblichen Reductionsmethoden mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure nicht erhältlich; vielmehr spaltet sich

<sup>1)</sup> Laurent und Gerhardt, Ann. d. Chem. 75, 77.

der Ester gänzlich zu Triamidophenol und Benzoëssäure auf. (Beide nachgewiesen.) Bei ganz vorsichtiger Reduction nach der Methode von Nietzki<sup>1)</sup> erhält man beim Uebersättigen des Zinndoppelsalzes mit Natronlauge grünlich-gelbe Flocken in geringer Menge, die von Aether mit derselben Farbe aufgenommen werden. Beim Verdunsten hinterlässt der Aether gelbliche Kryställchen. Diese wurden mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt und nochmals mit Natronlauge übersättigt. Gelblich-grüne, flockig-krystallinische Fällung. Aus verdünntem Alkohol ebenso gefärbte Nadelchen vom Schmp. 203–204°. Ausbeute minimal, nicht einmal zur Analyse ausreichend.

$\alpha$ -Phenyl-*m*-diacetyldiamido-Benzoxazol,



wird erhalten, wenn man die Diamidoanhydrobase mit Essigsäureanhydrid übergiesst. Die Base löst sich darin leicht unter Erwärmung auf und scheidet sich gleich darauf rein weiss krystallisirt wieder ab. Aus verdünntem Aceton schneeweiße Kryställchen vom Schmelzpunkt 277–278°.

Da die Ausbeute an  $\alpha$ -Phenyldiamidobenzoxazol bei der Reduction des Benzoëssäure-Trinitrophenylesters äusserst gering war, so wurde versucht, durch den Umweg über die Pikraminsäure grössere Mengen des Körpers zu gewinnen. Es wurde deshalb zunächst die Benzoylpikraminsäure dargestellt. Dieser Körper ist schon von Hübner<sup>2)</sup> durch Nitrirung von Benzoylamidophenol (1 : 2) mit stärkster Salpetersäure erhalten worden.

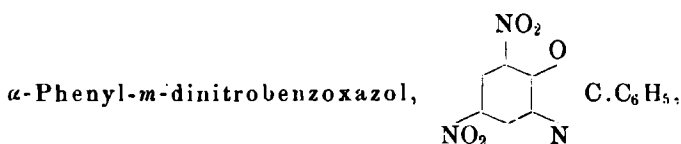
Ich erhielt dieselbe Substanz durch Erhitzen berechneter Mengen Pikraminsäure und Benzoylchlorid (1 Mol.) im Oelbad auf 160–180°. Das Gemisch färbt sich, ohne zu schmelzen, gelblich-grün und entwickelt reichlich Salzsäure. Nach dem Erkalten wird die harte, krystallinische Masse zerrieben, mit warmem Alkohol gewaschen und aus kochendem Eisessig, worin sie nur schwer löslich ist, umkrystallisirt. Gelblich-grüne, glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 229–230°. Ebenso aus Xylol. (Hübner giebt den Schmelzpunkt zu 220° an.)

$\text{C}_{13}\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_9$ . Ber. C 51.48, H 2.97.

Gef. » 51.46, » 3.05.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 539.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 210, 389.



wird am einfachsten erhalten durch halbstündiges, rückfliessendes Kochen von Benzoylpikraminsäure mit Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung reichlich blassgelbe, glänzende Blättchen aus; deren Mutterlauge liefert nach dem Wegkochen des Essigsäureanhydrids, mit Wasser eine weitere Menge derselben Blättchen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig oder noch besser Benzol werden schliesslich grosse, silberweisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 224–225° erhalten. Hübner<sup>1)</sup>, der denselben Körper mit Phosphoroxychlorid darstellte, giebt seinen Schmelzpunkt zu 218° an.

C<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>H<sub>7</sub>. Ber. C 54.74, H 2.46.

Gef. » 54.33, » 2.75.

Einige weitere Versuche haben gezeigt, dass die Anhydrobase bei höherer Temperatur und Anwendung geeigneter Lösungsmittel auch direct aus Pikraminsäure und Benzoylchlorid erhältlich ist. Giebt man z. B. zu einer Lösung von Pikraminsäure in Nitrobenzol Benzoylchlorid und kocht einige Zeit unter Rückfluss, so erhält man der Hauptsache nach die in Blättchen krystallisirende Dinitroanhydrobase. Wendet man dagegen als Lösungsmittel Xylol an, so erhält man lediglich die in gelben Nadeln krystallisirende Benzoylpikraminsäure.

Versucht man das  $\alpha$ -Phenyl-*m*-dinitrobenzoxazol nach den üblichen Methoden mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure zu reduciren, so spaltet sich der Oxazolring auf und man erhält schliesslich Benzoëssäure (const. durch Schmelzpunkt und Sublimation) und Triamidophenol (const. durch die Blaufärbung mit Eisenchlorid). Uebersättigt man das bei der Reduction entstandene Chlorzinndoppelsalz mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus, so nimmt derselbe nichts auf, während sich die alkalische Lösung in Folge von gelöstem Triamidophenol rasch dunkel färbt. Es ist somit der Benzoxazolring durch die Gegenwart der beiden Nitrogruppen sehr leicht aufspaltbar geworden.

Dagegen gelingt es, das  $\alpha$ -Phenyl-*m*-Diamido-Benzoxazol, wenn auch in schlechter Ausbeute, nach der bereits früher erwähnten Reducionsmethode von Nietzki zu erhalten. Es muss dabei sehr vorsichtig verfahren werden. Das Gemisch von Dinitroanhydrobase, Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure wird über Nacht stehen gelassen,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 210, 235.

dann stark verdünnt, auf dem Wasserbade erwärmt und die saure Lösung von dem theilweise nicht angegriffenen Dinitroanhydrokörper abfiltrirt. Das farblose Filtrat wird eiskalt mit Natronlauge übersättigt; es scheidet gelblich-grüne, hellgelbe Nadeln aus. Diese werden aus verdünntem Aceton oder aus Chloroform-Ligroin reinkrystallisirt. Lange, gelblich-grüne, büschelige Nadeln, Schmp. 203 — 204°, übereinstimmend mit dem durch Reduction von Benzoësäure-Trinitrophenylester erhaltenen Körper.

$C_{13}N_3O_4H_{11}$ . Ber. C 69.33, H 4.89.

Gef. » 69.07, » 4.84.

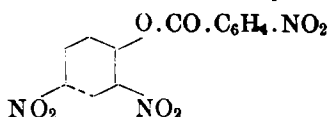
Das Reinkrystallisiren des Körpers verursacht einige Schwierigkeit, da er Neigung zum Verschmieren zeigt.

Durch Behandeln dieser Base mit Essigsäureanhydrid wird auch hier das bereits erwähnte, bei 277—278° schmelzende, in weissen Nadeln krystallisirende Diacetylderivat erhalten.

$C_{17}N_3O_3H_{15}$ . Ber. C 66.02, H 4.85.

Gef. » 65.45, » 5.43.

*p*-Nitrobenzoësäure-Dinitrophenylester,

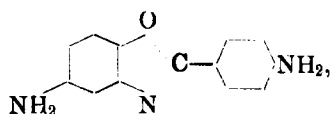


Je 5 g Dinitrophenol (1 : 2 : 4) und *p*-Nitrobenzoylchlorid werden im Oelbad auf 180—200° erwärmt. Die Masse schmilzt und beginnt bei etwa 160° reichlich Chlorwasserstoff zu entwickeln. Nach einer Stunde ist die Reaction beendigt. Die Schmelze wird noch flüssig in einen Porzellanmörser gegossen; sie erstarrt zu einer grauweissen, spröden Krystallmasse. Dann wird sie gepulvert, mit etwas kaltem Alkohol verrieben, auf Thon getrocknet und in Benzol gelöst. Die filtrirte Benzollösung wird in der Wärme mit so viel Alkohol versetzt, dass eben einige Krystalle ausgefällt werden. Weisse, derbe Nadeln oder Prismen, Schmp. 139—140°. Ausbeute quantitativ.

$C_{13}N_3O_8H_7$ . Ber. C 46.85, H 2.10.

Gef. » 46.85, » 2.37.

*p*-Amido- $\alpha$ -Phenyl-*m*-amido-Benzoxazol,



lässt sich glatt durch Reduction des oben beschriebenen Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die Reduction verläuft leicht

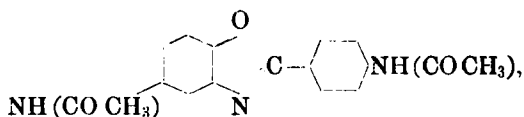
etwas zu heftig. Noch in der Wärme scheidet sich ein dicker Brei strohgelber Nadeln aus. Diese werden abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit kalter Natronlauge übersättigt. Es scheidet sich in reichlicher Menge eine grau-weiße flockig-krystallinische Substanz ab; diese wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. (Das alkalische Filtrat färbt sich rasch tiefbraun, offenbar von abgespaltenem Diamidophenol.)

Die ausgefällte Base löst sich in kochendem Alkohol. Die Lösungen fluoresciren prachtvoll licht-blaugrün. Durch Zugabe von Wasser zur heißen alkoholischen Lösung scheiden sich glänzende, farblose Kryställchen ab, die sich beim Abfiltriren leicht bräunlich färben. Reinkrystallisirt glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 229—230°. Ausbeute gut.

$C_{13}N_3OH_{11}$ . Ber. C 69.33, H 4.89.  
Gef. » 69.18, » 5.03.

Die Substanz hält Krystallflüssigkeit. Wurde zur Verbrennung bei 130° getrocknet.

*p*-Acetylamido- $\alpha$ -Phenyl-*m*-Acetylamido-Benzoxazol,



bildet sich, analog dem Verhalten aller übrigen amidirten Benzoxazole, schon beim blossen Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid. Löst sich, erwärmt sich stark, scheidet sich gleich darauf weiss krystallisirt ab. Aus verdünntem Alkohol reinkrystallisirt feine, weisse Nadelchen mit einem Stich in Rosa. Schmp. 278—279°, bei raschem Erhitzen. Die alkoholischen Lösungen des Diacetylkörpers zeigen violette Fluorescenz.

$C_{17}N_3O_3H_{15}$ . Ber. C 66.02, H 4.85.  
Gef. » 66.23, » 5.06.

Zürich, Universitätslaboratorium.