

lichtgelbes Öl zurück, das man sogleich durch Kali in das gleichfalls bekannte Monobrom-äthyliden-aceton überführte. Es siedete unter 15 mm Druck bei 65°. (Pauly und v. Berg: Sdp.₁₆ = 68°.)

3.8 g dieser Verbindung gab man mit 4.8 g Phenyl-hydrazin in ätherischer Lösung zusammen. Im Laufe von 24 Stdn. schieden sich 3.9 g bromwasserstoffsäures Phenyl-hydrazin ab, d. h. annähernd 90% der theoretisch zu erwartenden Menge. Das Filtrat hinterließ 2.5 g einer Base, die unter 10 mm Druck konstant bei 140° siedete und das oben beschriebene Pikrat vom Schmp. 100° — 101° lieferte. Das Reaktionsprodukt war also identisch mit dem bekannten 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazol.

Marburg, Chemisches Institut.

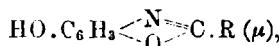
429. F. Henrich: Über einen Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Benzoxazol-Derivaten (II.)^{1).}

(Unter Mitwirkung von H. Suntheimer und C. Steinmann.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. November 1922.)

Bei meinen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Oxy-benzoxazol-Derivaten:

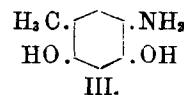
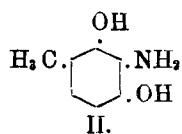
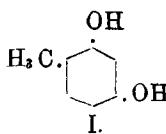


hat sich Folgendes ergeben: Damit diese Verbindungen in alkalischer Lösung fluorescieren, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. 1. Das R in μ -Stellung muß ein aromatischer Kern sein, der mit einem Benzol-Kohlenstoffatom direkt am μ -C-Atom hängt. 2. Die OH-Gruppe muß in *para*-Stellung zum Stickstoff stehen. Um die Richtigkeit dieser Gesetzmäßigkeit durch weitere Beispiele zu prüfen, stellten wir uns Oxy-benzoxazol-Derivate aus dem Kresorcin dar, zumal wir damit auch einen weiteren Beitrag zur Bildung von Orcein- und Lackmus-Farbstoffen liefern konnten.

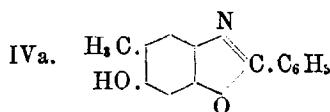
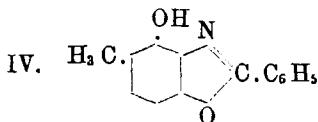
Kresorcin (I.) gibt bei vorsichtiger Nitrierung zwei Mononitroderivate, von denen eines mit Wasserdämpfen flüchtig ist, das andere nicht. Sie gehen bei der Reduktion in Amine

¹⁾ I. Mitteilung: B. 55, 2492 [1922].

über, denen die Konstitution II. und III. zukommt. Wenn man

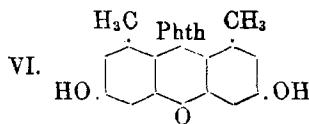
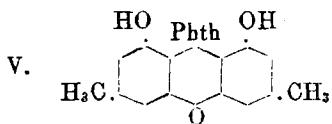


diese Amino-phenole erst mit Benzoylchlorid kocht, dann die Masse destilliert und den hochsiedenden Teil des Reaktionsproduktes verseift, so erhält man zwei Oxy- μ -phenyl-toluoxazole, denen die Formeln IV. und IVa. zukommen müssen.



Von diesen beiden befindet sich nur beim letzteren die Hydroxylgruppe in *para*-Stellung zum Stickstoff, und so dürfte nur bei ihm Fluorescenz in alkalischer Lösung zu erwarten sein, beim ersten nicht. Das ist, wie die Versuche zeigten, auch tatsächlich der Fall. Bei analoger Behandlung des Amins III. mit Essigsäure-anhydrid müßte ein (IVa.) analoges Oxy-benzoxazol-Derivat entstehen, das in μ -Stellung eine Methylgruppe trägt. Dies dürfte keine Fluorescenz zeigen, und tatsächlich löst es sich auch ohne jede Spur sichtbarer Fluorescenz in Alkali auf. Die oben mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten über den Zusammenhang von Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Benzoxazol-Derivaten haben sich also auch in einem weiteren Falle bestätigt.

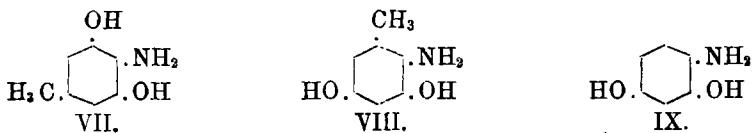
Bei den Orcin-phthaleinen hat Richard Meyer bei seinen grundlegenden Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution¹⁾ ähnliche Erfahrungen gemacht. Von den isomeren Orcin-phthaleinen (V. und VI.) fluoresciert nur das zweite in alkalischer Lösung, das erste nicht.



Das Amino-kresorcin der Formel III. war aber noch in anderer Hinsicht von Bedeutung. Früher habe ich gezeigt, daß von den

¹⁾ Ph. Ch. 24, 468 [1907] und Henrich, Theorien der organischen Chemie, 4. Aufl., S. 458 [1921].

beiden Amino-*orcinen* (VII. und VIII.) nur das zweite bei der Autoxydation seiner schwach alkalischen Lösung *orcin*- und *lackmus*-ähnliche Farbstoffe gibt. Auch das β -Amino-*resorcin* (IX.) gibt bei der Autoxydation in alkalischer Lösung keine Farb-



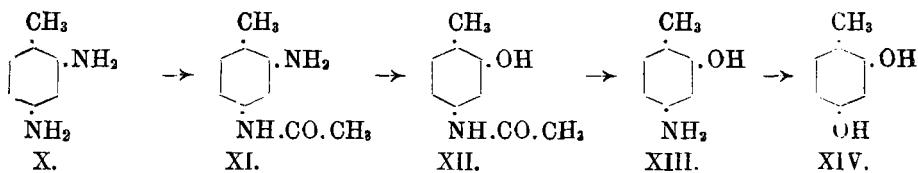
stoffe von ähnlicher Nuance wie *Orcein* und *Lackmus*. Außer dieser Stellung der Amino- und beiden Hydroxylgruppen scheint also auch die Anwesenheit einer Methylgruppe zur Bildung von Farbstoffen obiger Nuance nötig zu sein. Eine solche Methylgruppe befindet sich nun im Amino-phenol III., und es war interessant zu sehen, ob und wie die Stellung derselben den Verlauf der Autoxydation in schwach alkalischer Lösung beeinflußt.

Dies Amino-*kresorcin* entsteht wie gesagt durch Reduktion des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Mononitro-*kresorcins*. In besserer Ausbeute wird es durch Reduktion des Mononitroso-*kresorcins* erhalten, das durch Einwirkung von Amylnitrit auf eine alkoholische Lösung von *Kresorcin* und 1 Mol. Ätzkali als Kaliumsalz ausfällt. Dies Mononitroso-*kresorcin*-kalium gab beim Ansäuern nicht zwei ähnliche Modifikationen von Mononitroso-*kresorcin*, wie das Mononitroso-*orcin*-kalium, sondern nur ein hellgelbes Produkt. Das daraus durch Reduktion erhaltene Amino-*kresorcin* der Formel III. gab zwar anfangs bei der Oxydation in ganz schwach alkalischer Lösung eine *lackmus*-ähnliche blaue Färbung, bald aber verließ die Oxydation weiter unter Bildung eines Zwischenprodukts, wie es beim entsprechenden Amino-*orcin* nicht beobachtet wurde, und auch das Endprodukt zeigte nicht den analogen Farbenumschlag wie die *lackmus*- und *orcin*-artigen Farbstoffe. Die Oxydationsprodukte selbst konnten noch nicht aufgeklärt werden, weil sie bisher nur in sehr kleiner Menge zur Verfügung standen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des *Kresorcins* (mit H. Suntheimer).

Es wurde schon früher aus 2,4-Diamino-*toluol* (X.) durch die Reaktionsfolge:



gewonnen¹⁾. Die Ausbeuten waren dabei indessen relativ gering. Wir konnten sie durch kleine Modifikationen erheblich verbessern und darum sei die Darstellung kurz mitgeteilt.

Zur Herstellung des Monoacetyl-derivates (XI.) fanden wir statt der älteren Vorschrift²⁾ die folgende für besser: 30 g *m*-Toluylendiamin (X.) wurden mit einer Mischung von 25 g Eisessig und 20 g Wasser 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemenge größtenteils. Man saugt ab und kocht das Filtrat weitere 8 Stdn., wobei sich nach dem Erkalten wieder reichlich Krystalle abscheiden. Das Rohprodukt, aus Wasser umkristallisiert, zeigte den Schmp. 159° bei einer Ausbeute von 20 g. Aus dem Filtrat konnte noch unverändertes Toluylendiamin und Diacetyl-derivat desselben isoliert werden. Letzteres wird, wenn man genügende Mengen angesammelt hat, am besten völlig verseift und von neuem nach obiger Vorschrift in das Monoacetyl-derivat verwandelt.

Diazoverkochung des Monoacetyl-Derivates (XI.) zum Phenol (XII.). Hr. Suntheimer fand folgende Reaktionsbedingungen für die besten: 10 g Monoacetyl-toluylendiamin (XI.) wurden auf dem Wasserbad in 200 ccm Wasser gelöst, mit 12 g konz. Salzsäure (entspr. 2 1/2 Mol.) in 50 ccm Wasser versetzt und mit Eis abgekühlt. Diese Lösung wurde nun mit einer wäßrigen Lösung von 4.4 g Natriumnitrit (1 Mol.) diazotiert, die diazotierte Lösung mit 300 ccm Wasser verdünnt und dann allmählich auf dem Wasserbade unter Umschütteln erwärmt, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen soll (event. vom Wasserbad abstellen). Sobald die Stickstoff-Entwicklung nachläßt, scheidet sich beim Erkalten das Acetylaminokresol (XII.) ab. Aus 10 g Ausgangsmaterial entstanden 10 g Rohprodukt.

Die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Acetylaminokresol (XII.) geschah durch Kochen mit 10 Tln. 25-proz. Salzsäure am aufsteigenden Kühler. Wenn man 1/4 Stde. erhitzt hat, läßt man erkalten, wobei das salzaure Salz des Aminokresols (XIII.) in schönen Krystallen ausfällt. Nach dem Absaugen kann man aus der Mutterlauge durch Einengen noch Chlorhydrat gewinnen.

¹⁾ A. 293, 371; B. 15, 2831 ff. [1882].

²⁾ A. 293, 371

Die Diazoverkochung des Amino-kresols (XIII.) zum Kresorcin (XIV.) geschah nach folgender Vorschrift: 10 g salzsaurer Amino-kresol wurden mit 9 g rauchender Salzsäure in 300 ccm Wasser gelöst, die Lösung nach Abkühlung in Kältemischung mit 4.4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser langsam diazotiert. Die klare Diazolösung wurde dann mit der 1½-fachen Menge Wasser verdünnt und langsam unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen soll. Sobald der charakteristische Phenolgeruch auftritt, wird die Erwärmung unterbrochen. Die Reaktion geht dann von selbst weiter, wobei sich auch etwas Harz und Farbstoffe abscheiden. Von ihnen wird abfiltriert und die erkaltete klare Lösung 2- bis 3-mal ausgeäthert. Dann sättigt man die Lösung mit Kochsalz und äthert von neuem aus, solange noch etwas in den Äther geht.

Die ätherische Lösung wird getrocknet, verdampft und das zurückbleibende rote Öl destilliert. Bei 260—270° geht das Kresorcin über, das bald zu kugeligen Aggregaten erstarrt. Nach dem Aufstreichen auf Ton ist es zur Weiterverarbeitung meist rein genug, sonst kann man es auch noch aus Toluol umkristallisieren, wobei es den Schmp. 105—107° zeigt.

Versuche, das Kresorin aus dem Nitro-toluidin $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^4$ durch Diazoverkochung, Reduktion und erneute Diazoverkochung darzustellen, gelangen unschwer, doch sind die Ausbeuten an Kresorcin nicht so gut wie die bei dem oben mitgeteilten Verfahren.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Kresorcin.

6 g Kresorcin wurden in einem Becherglase in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und die Lösung mit Eis gekühlt. Dazu kamen eine gut gekühlte Lösung von 3.6 g gepulvertem Ätzkali in möglichst wenig Alkohol und gleich darauf 6 g frisch destilliertes Amylnitrit (etwas mehr als 1 Mol.). Nach tüchtigem Umrühren begann nach 5—10 Min. in der Reaktionsflüssigkeit die Abscheidung feurigroter Krystalle, die sich rasch vermehrten und nach mehrstündigem Stehen die Masse zum Erstarren brachten. Nun wurde abgesaugt und mit wenig eisgekühltem Alkohol und Alkohol-Äther (zu gleichen Teilen) gewaschen. Aus 6 g Kresorcin entstanden so 7 g Nitroso-kresorcin-kalium.

Freies Nitroso-kresorcin. Das Kaliumsalz wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit verd. Salzsäure in mäßigem Überschuß versetzt. Dabei scheidet sich das freie Nitroso-kresorcin als hellgelbes Pulver ab, das nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen aus einem verd. Alkohol kry-

stallisiert werden konnte, der auf 1 Tl. Alkohol 10 Tle. Wasser enthielt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren war die Schmelz-erscheinung konstant: Bei 146° Dunkelfärbung und Sinterung, zwischen 175° und 180° starke Dunkelfärbung und Zersetzung je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens.

0.1081 g Sbst.: 8.85 ccm N (17°, 730 mm).

$C_7H_7O_3N$. Ber. N 9.2 Gef. N 9.2.

Das Mononitroso-kresorcin ist in Aceton und Alkohol bereits in der Kälte leicht löslich, wenig in Wasser (kryst.), sehr wenig in kaltem Benzol und Chloroform, kaum in Gasolin und Äther. Es gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Da es bei der Reduktion das gleiche Amino-kresorcin liefert wie das nicht flüchtige Nitro-kresorcin, so kommt ihm die Konstitution $C_6H_5(CH_3)^1, (OH)^2, (OH)^4, (NO)^5$ zu.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitroso-kresorcin (nach Schotten-Baumann): 2 g Nitroso-kresorcin wurden in 25 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und allmählich unter Schütteln 4 g Benzoylchlorid in kleinen Anteilen dazugegeben. Die Heftigkeit der Reaktion wurde durch Einstellen in Wasser gemildert. Allmählich schieden sich gelbbraune Flocken ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Zur Entfernung geringer Verunreinigungen wurde die Masse nach dem Trocknen mit wenig absol. Alkohol ausgekocht, wobei eine citronengelbe Masse hinterblieb, die aus einem Gemisch von 1 Tl. Benzol und 5 Tln. Ligroin umkristallisiert wurde. Sie zeigte nach wiederholter Behandlung ein Schmelzen von 146—153°.

0.1062 g Sbst.: 0.2714 g CO_2 , 0.0412 g H_2O .

Dibenzoylderivat, $C_{21}H_{15}O_5N$. Ber. C 69.8, H 4.15.

Gef. » 69.72, » 4.35.

Das O, O' -Dibenzoyl-nitroso-kresorcin ist in kaltem Benzol und Eisessig mäßig, in heißem leicht löslich. Gasolin löst kalt schwer, heiß leichter und ist das beste Krystallisationsmittel. Chloroform nimmt es schon in der Kälte sehr leicht auf. Mit alkohol. Kalilauge wird der Körper verseift.

Einwirkung von Salpetersäure auf Kresorcin.

6 g Kresorcin wurden in 250 ccm reinem Äther gelöst, die Lösung mit Eis gut gekühlt und in sie 3.4 g rote, rauchende Salpetersäure, die vorher noch mit nitrosen Dämpfen gesättigt war, langsam, tropfenweise, unter stetem Umschütteln einfließen gelassen. Dann wurde das Reaktionsgemisch erwärmt und noch 40 Min. lang auf dem Wasserbad im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Äther-Lösung mit wenig Wasser geschüttelt, abgehoben und dann der Äther völlig abdestilliert. Nun kamen etwa 150 ccm Wasser hinzu, worauf Wasserdämpfe durch die Masse geleitet wurden. Im vorgelegten Kühler konden-

sierten sich hochrote Krystalle, deren Menge nach dem Absaugen rund 53 g betrug. Zurück blieb die Hauptmenge als nicht flüchtiges Nitro-kresorcin, das teils halb ölig-krümelig am Boden lag, teils in schönen, großen, orangegelben Nadeln aus der wäßrigen Flüssigkeit sich ausschied.

Das hochrote, flüchtige Nitro-kresorcin war schon so gut wie rein. Aus verd. Alkohol kam es in schönen Nadeln vom Schmp. 111°.

0.0746 g Sbst.: 5.7 ccm N (24°, 742 mm).

$C_7H_7O_4N$. Ber. N 8.3. Gef. N 8.4.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Mononitro-kresorcin, $C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2(NO_2)^3(OH)^4$, ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Petroläther leicht löslich. Auch Soda nimmt es in der Kälte leicht auf.

Das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Mononitro-kresorcin ließ sich aus Gasolin in orangegelben Nadeln gewinnen, die rein bei 118—119° schmolzen.

0.1038 g Sbst.: 0.1895 g CO_2 , 0.0401 g H_2O . — 0.0859 g Sbst.: 6.6 ccm N (27°, 744 mm).

$C_7H_7O_4N$. Ber. C 49.7, H 4.1, N 8.34.

Gef. » 49.8, » 4.3, » 8.3.

Das nicht flüchtige Mononitro-kresorcin, $C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2(OH)^4(NO_2)^5$, ist in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich. Aus Benzol, Ligroin und Gasolin kommt es in büschelförmigen Nadeln, die auch in Soda leicht löslich sind.

Reduktion des Nitroso-kresocins: 10 g Nitroso-kresocin wurden allmählich in eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Die Lösung färbte sich erst dunkel, dann hell, schied aber beim Erkalten im Gegensatz zum Amino-orcin kein Chlorhydrat und auch kein Zinndoppelsalz aus. Es wurde dann der größte Teil der Salzsäure durch Eindampfen entfernt, mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und geschwind abfiltriert. Da sich diese Lösung rasch an der Luft oxydiert, wurde sie im Vakuum im Wasserstoff-Strom eingedampft. Die so eingetrocknete Masse wurde nun noch aus konz. Salzsäure umkristallisiert, wobei sich grau-weiße Krystalle abschieden, die abgesaugt und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurden. Das Chlorhydrat erwies sich als äußerst leicht auch in konz. Salzsäure löslich, so daß die Reinigung durch Krystallisation nicht möglich war.

0.192 g Sbst.: 0.3385 g CO_2 , 0.1024 g H_2O . — 0.1494 g Sbst.: 10.9 ccm N (27°, 738 mm).

$C_7H_9O_2N, HCl$. Ber. C 47.9, H 5.7, N 8.0.
Gef. » 48.1, » 5.9, » 7.9.

Das gleiche Chlorhydrat wurde auch durch Reduktion des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Mononitro-kresorins vom Schmp. 118—119° (s. oben) erhalten: 0.7 g Nitro-kresorin wurde fein gepulvert in eine Lösung von 7 g Zinnchlorür in 20 g konz. Salzsäure eingetragen. Bei ca. 50° setzte die Reduktion unter Erwärmung ein und war bald vollendet. Man kochte noch kurze Zeit unter Rückfluß, bis völlige Lösung eingetreten war, verdampfte darauf die meiste Salzsäure auf dem Wasserbade, verdünnte mit heißem Wasser und fällte das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat vom Schwefelzinn wurde im Vakuum im Wasserstoff-Strom sehr stark eingeengt, dann in etwas konz. Salzsäure eingegossen und das Ganze mit Eis gekühlt. Es schieden sich allmählich weiße Nadeln ab, die das gleiche Aussehen hatten und die gleichen Reaktionen zeigten wie das salzaure Amino-kresorin aus Nitroso-kresorin.

0.1434 g Sbst.: 0.2508 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . — 0.1023 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 737 mm).

$C_7H_9O_2N, HCl$. Ber. C 47.9, H 5.74, N 8.0.
Gef. » 47.6, » 6.0, » 8.0.

Das salzaure Amino-kresorin, $C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2(OH)^4(NH_2, HCl)^5$, bildet lange, weiße Nadelchen, deren verd. wäßrige Lösung mit Eisenchlorid eine tief rotbraune Färbung gibt, die bald zu gelbbraun verblaßt. Ähnlich verhält sich Bichromat-Lösung der mit Schwefelsäure versetzten Base gegenüber.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats vorsichtig mit verd. Natronlauge, so scheidet sich anfangs die freie Base ab, die bald mit überschüssiger Lauge mit tiefblauer Farbe in Lösung geht. Diese Lösung absorbiert Sauerstoff und färbt sich allmählich tief rot. Dabei scheidet sich erst ein gelbliches Zwischenprodukt ab, das allmählich wieder in Lösung geht. Nach völliger Oxydation ist die Lösung rot und scheidet beim Ansäuern einen braunroten Niederschlag ab, der wegen seiner geringen Menge noch nicht näher untersucht werden konnte. Dem canthariden-glänzenden, analog erhaltenen Oxydationsprodukt des Amino-orcins gleicht er nicht und gibt auch nicht den charakteristischen Farbumschlag der Lackmus-Farbstoffe.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf salzaures Amino-kresorin, $C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2(OH)^4(NH_2, HCl)^5$. 2 g Chlorhydrat wurden mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid erst einige Zeit unter Rückfluß gekocht, dann das meiste Essigsäure-anhydrid abdestilliert und die so erhaltene Masse in einem Kolben mit niedrigem Ansatzrohr langsam der trocknen Destillation unterworfen. Bei 270—310° ging eine hellgelbe Fraktion über, die bald erstarnte. Sie wurde nach einiger Zeit auf Ton gestrichen und

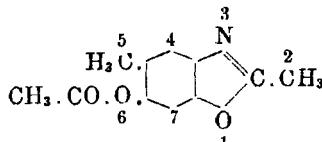
dann aus verd. Alkohol umkristallisiert. So entstanden nach 2-maliger Krystallisation weiße, schön ausgebildete Nadeln, die bei 94° schmolzen. Die Analyse stimmte auf das zu erwartende Acetyl-derivat eines Oxy-toluoxazols.

0.1832 g Sbst.: 11.7 ccm N (26°, 739 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. N 6.8. Gef. N 6.9.

Das

2(μ)-Methyl-6-[acetyl-oxy]-5-toluoxazol,



ist in Benzol, Eisessig und Chloroform momentan; in Gasolin, ja auch in Petroläther schon in der Kälte ziemlich leicht löslich. Als dieser Körper in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali verseift wurde, entstand nach dem Abdestillieren des Alkohols, Aufnehmen mit Wasser keine irgendwie fluorescierende Lösung. Beim Einleiten von Kohlensäure fiel ein grauweisser Niederschlag aus, der aus stark verd. Alkohol oder Gasolin umkristallisiert werden konnte. Es entstanden so weiße Krystalle vom Schmp. 221°.

0.1234 g Sbst.: 9.9 ccm N (30°, 736 mm).

$C_9H_9O_2N$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.5.

Das 2(μ)-Methyl-6-oxy-5-toluoxazol ist in Alkohol und Eisessig schon in der Kälte sehr leicht löslich. Gasolin und Chloroform lösen in der Kälte sehr schwer, beim Erhitzen etwas leichter. Am besten lässt sich der Körper aus Benzol umkristallisieren.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amino-kresocin (aus nicht flüchtigem Mononitro-kresocin).

Je 1.7 g salzaures Amino-kresocin wurden fein gepulvert in 17 g heißes Benzoylchlorid eingetragen und das Ganze unter Rückfluß erhitzt, solange sich noch Salzsäure entwickelte. Nach etwa 1 Stde. wurde dann zunächst das Benzoylchlorid abdestilliert und der Rückstand im Kölbchen mit niedrigem, weitem Ansatzrohr der Destillation unterworfen. Von 280° an ging eine schwach gelb gefärbte Fraktion über, die bald erstarnte. Sie ließ sich aus Alkohol krystallisieren und kam daraus in weißen Krystallen, die bei 163° anfingen zu sintern und bei 164—165° schmolzen.

0.13 g Sbst.: 0.366 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.173 g Sbst.: 6.4 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N$. Ber. C 76.6, H 4.6, N 4.2.
Gef. » 76.7, » 4.5, » 4.4.

Das 2(μ)-Phenyl-6-[benzoyl-oxy]-5-toluoxazol ist in Chloroform leicht löslich. Benzol, Alkohol, Gasolin und Eisessig nehmen in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und scheiden den Körper beim Erkalten in weißen Nadeln wieder ab. Äther nimmt ihn auch in der Wärme schwer auf. In wässriger Salzsäure und Kalilauge ist er in der Kälte unlöslich. Alkoholische Kalilauge löst ihn beim Erhitzen allmählich mit gelbgrüner Farbe und grüner Fluorescenz auf und verseift ihn unter Abspaltung einer Benzoylgruppe. Um das Verseifungsprodukt zu isolieren, wurde der Alkohol abdestilliert, mit Wasser aufgenommen, filtriert und Kohlensäure eingeleitet. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals aus verd. Alkohol umkristallisiert. Der anfängliche Schmp. von 237° stieg dabei auf 242° (Sintern bei 236°).

0.1323 g Sbst.: 0.3609 g CO_2 , 0.0589 g H_2O . — 0.0333 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. C 74.7, H 4.9, N 6.2.
Gef. » 74.4, » 5.0, » 6.2.

Das 2(μ)-Phenyl-6-oxy-5-toluoxazol löst sich in der Kälte in Äther sehr leicht, in Alkohol und Eisessig leicht. Durch Wasserzusatz wird es aus den beiden letzteren Lösungen wieder ausgefällt. Benzol und Gasolin lösen in der Kälte schwer, in der Hitze leichter auf und scheiden den Körper beim Erkalten in kleinen, körnigen Krystallen wieder aus. Natronlauge löst auch nach öfterem Umkristallisieren mit grüner Fluorescenz auf; die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert ebenfalls.

Reduktion des mit Wasserdämpfen flüchtigen Mononitro-kresorcins: $C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2(NO_2)^3(OH)^4$. Je 1.5 g der roten Nadeln vom Schmp. 111° wurden fein gepulvert und allmählich unter gutem Umschütteln in eine Lösung von 8 g Zinnchlorür in 20 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Es findet langsamer Angriff des Nitrokörpers durch das Reduktionsmittel statt. Zur Vollendung der Reduktion wurde noch einige Zeit im schwachen Sieden erhalten, wobei die Farbe zu grünlich verblaßte. Nun wurde die meiste Salzsäure auf dem Wasserbad verdampft, dann mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat davon im Vakuum eingedampft. Zuletzt schieden sich weiße Nadeln ab, die sich feucht an der Luft bald verfärbten. Sie wurden gut im Vakuum-Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet und dann feingepulvert in die 10-fache Menge

Benzoylchlorid unter gutem Umschütteln eingetragen und das Ganze unter Rückfluß etwa 1 Stde. gekocht. Darauf wurde das meiste Benzoylchlorid abdestilliert und der Rückstand in einem Kölbchen mit niedrigem, weitem Ansatzrohr destilliert. Die über 360° übergehende Fraktion wurde, nachdem sie erstarrt und auf Ton gestrichen war, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Dabei trat im Gegensatz zum oben beschriebenen Isomeren keine Spur von Fluorescenz auf. Der Alkohol wurde nun abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und in die erkalte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Der ausgefallene Körper ist das dem obigen isomere 2(μ)-Phenyl-4-oxy-5-toluoxazol.

0.1018 g Shst.: 0.2778 g CO₂, 0.0153 g H₂O.
 $C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. C 74.7, H 4.9.
 Gef. » 74.1, » 5.0

Der Körper bildet schneeweisse Krystalle, die bei der Auflösung in Alkali keine Spur von Fluorescenz zeigen.

480. Helmut Scheibler, Heinrich Ziegner und Emil Peffer: Über die Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Einwirkung von Kalium auf Essigester.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Vorgetr. in d. Sitzung am 16. Januar 1922; eingegangen am 6. Oktober 1922.)

Läßt man Kalium auf eine ätherische Lösung von Essigester einwirken, so erhält man die von der Enolform sich ableitende Metallverbindung: den »Kalium-Essigester«, CH₂:C(O C₂H₅).OK. Seine Anwesenheit im Reaktionsgemisch konnte durch Umsetzung mit Halogenacylverbindungen¹⁾ sowie durch Bildung von Keten-acetal bei der Einwirkung von Estern²⁾ nachgewiesen werden.

Beim Studium dieser Umsetzungen fanden wir, daß den erwarteten Reaktionsprodukten stets noch saure Substanzen beigemischt waren, die nur durch Selbstkondensation des Kalium-Essigesters entstanden sein konnten. Sie gingen bei der Aufarbeitung des in Äther suspendierten Reaktionsgemisches durch Eingießen in Wasser als Kaliumsalze mit dunkelbrauner Farbe in die wäßrige Lösung über. Doch auch die abgetrennte ätherische

¹⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 396 [1920].

²⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 792 [1922].