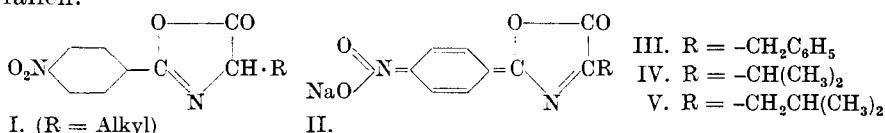


### 73. Einige weitere 2-[p-Nitrophenyl]-4-alkyl-oxazolone-5

von P. Karrer und C. Christoffel.

(20. III. 44.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> war gezeigt worden, dass die blauen bis violetten Farbreaktionen, die bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren in Pyridinlösung oder in schwach alkalischen, wässerigen Lösungen beobachtet werden, auf die Bildung von 2-[p-Nitrophenyl]-4-alkyl-oxazolonen-5 (Formel I) zurückzuführen sind. Diese Oxazolone bilden blaue bis violette Alkalosalze, für welche verschiedene mesomere Formeln<sup>2)</sup>, u. a. Formel II, in Betracht fallen.



Diese Oxazolone sind unter den Bedingungen ihrer Entstehung wenig stabil und die Ausbeuten fallen daher bei ihrer Isolierung klein aus. Früher hatten wir aus Leucin das 2-[p-Nitrophenyl]-4-isobutyl-oxazolon-5 (Formel V) gewonnen; jetzt wurden noch das 2-[p-Nitrophenyl]-4-benzyl-oxazolon-5 (Formel III) und das 2-[p-Nitrophenyl]-4-isopropyl-oxazolon-5 (Formel IV) rein dargestellt. Aus einigen anderen  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren gelang die Herstellung der entsprechenden Oxazolone noch nicht oder nur in nicht ganz reinem Zustand.

Die Absorptionsspektren der 3 Verbindungen III, IV und V sind sehr ähnlich. Die Absorptionsmaxima der einzigen Absorptionsbande, die bei den drei Verbindungen auftritt, liegen in äthyl-alkoholischer Lösung bei  $275 - 277 \text{ m}\mu$  ( $\log K$  für Verbindung IV = 4,08; für Verbindung III = 4,02;  $K = \log \epsilon \cdot M/10 \cdot c \cdot d$ ).

Die Bestimmung des Umschlaggebietes, bei dem sich die violetten Alkalosalze der drei Oxazolonverbindungen bilden, geschah durch Zufügung von NaOH-Citrat-Pufferlösungen. Je 10 mg des Oxazolons wurden in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und von dieser Lösung je 5 Tropfen zu 2 cm<sup>3</sup> der Pufferlösungen zugesetzt. Die violette Farbe des Alkalosalzes wurde dann bei folgenden Aciditäten wahrnehmbar:

|  |    |     |
|--|----|-----|
| 4-Benzyl-2-(p-nitrophenyl)-oxazolon-5    | pH | 6,4 |
| 4-Isopropyl-2-(p-nitrophenyl)-oxazolon-5 | „  | 5,2 |
| 4-Isobutyl-2-(p-nitrophenyl)-oxazolon-5  | „  | 5,1 |

Die Farbe der Alkalosalze der genannten Oxazolone in verschiedenen Lösungsmitteln weist grosse Verschiedenheiten auf; ein Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

<sup>1)</sup> *P. Karrer und R. Keller, Helv.* **26**, 50 (1943).

<sup>2)</sup> Vgl. hiezu die Ausführungen Helv. 26, 50 (1943).

lässt sich hierbei nicht feststellen. Wenn man je 1 mg eines 2-[p-Nitrophenyl]-4-alkyl-oxazolons-5 in 5 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel aufnimmt und hierauf tropfenweise 0.1-n. Natronlauge bis zum Farbauftritt zusetzt, so beobachtet man die folgenden Farbnuancen.

|                |            |                       |      |
|----------------|------------|-----------------------|------|
| Wasser         | rotviolett | Dielektrizitätskonst. | 81   |
| Äthylalkohol   | rotviolett | "                     | 27,8 |
| Aceton         | blau       | "                     | 21,5 |
| Acetessigester | blau       | "                     | 15,7 |
| Pyridin        | blau       | "                     | 12,4 |
| Dioxan         | rotviolett | "                     | 2,23 |

### Experimenteller Teil.

#### 2-[p-Nitrophenyl]-4-benzyl-oxazolon-5.

Zu einer Lösung von 5 g *d,l*-Phenylalanin in 15,1 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge (1 Äquivalent) wurde eine Lösung von 5,6 g p-Nitrobenzoylchlorid in 75 cm<sup>3</sup>. Äther unter ständigem Schütteln in Anteilen im Laufe von 30 Minuten zugegeben. Hernach schüttelte man die Mischung 2 Stunden auf der Maschine und liess sie über Nacht stehen. Es war eine reichliche Menge eines farblosen Niederschlags entstanden. Nach der Abtrennung der Ätherschicht wurde dieser Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und dreimal mit Äther ausgekocht. Er erwies sich als nicht umgesetztes *d,l*-Phenylalanin.

Die vereinigten ätherischen Lösungen haben wir im Vakuum zur Trockene eingedampft und den Rückstand mehrmals mit Benzol ausgekocht, wobei nur ein geringer Anteil des Rückstandes in Lösung ging. Die in Benzol schwer lösliche Fraktion war N-p-Nitrobenzoyl-alanin, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. Smp. 168,5°.

Ber. C 61,14 H 4,45 N 8,91%  
Gef. „ 61,10 „ 4,34 „ 8,73%

Den Benzolextrakt haben wir zur Entfernung von Spuren saurer Anteile kurz mit Natriumbicarbonat durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, filtriert und eingedampft. Hierauf nahm man den ölichen Rückstand in sehr wenig Benzol auf und setzte allmählich Petroläther hinzu. Die erste Petrolätherfällung hatte schwach bräunliche Farbe und wurde verworfen. Bei weiterer Petrolätherzugabe krystallisierte das 2-[p-Nitrophenyl]-4-benzyl-oxazolon-5 in farblosen Krystallen aus. Nach nochmaliger Umkristallisation aus Benzol-Petroläther schmolz die Verbindung bei 162°.

Ber. C 64,40 H 4,06 N 9,45%  
Gef. „ 64,37 „ 4,03 „ 9,34%

Dieses Oxazolonderivat gibt bei Zusatz von alkoholischer Natronlauge eine tief violette Farbreaktion, die bei Zugabe von Pyridin blau wird.

#### 2-[p-Nitrophenyl]-4-isopropyl-oxazolon-5.

Wir lösten 5 g *d,l*-Valin in 21,4 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge und setzten unter Schütteln in kleinen Anteilen im Laufe von 30 Minuten eine Lösung von 7,9 g p-Nitrobenzoylchlorid in 80 cm<sup>3</sup> Äther hinzu. Hierauf wurde die Reaktionsmischung 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt und in gleicher Weise, wie es im vorigen Beispiel beschrieben ist, aufgearbeitet. Dabei erhielten wir 0,8 g unverändertes Valin zurück, ferner aus der ätherischen Lösung 1,2 g in Benzol schwer lösliches N-p-Nitrobenzoyl-valin vom Smp. 163° und 1,9 g in Benzol leicht lösliches 2-[p-Nitrophenyl]-4-isopropyl-oxazolon-5. Die letztere Verbindung haben wir aus Benzol-Petroläther-Mischung umkristallisiert und in farblosen Krystallblättchen vom Smp. 92° erhalten.

Ber. C 58,06 H 4,84 N 11,39%  
Gef. „ 58,20 „ 5,15 „ 11,44%

Auch dieses Oxazolonderivat zeigt mit Alkalien intensive Violettfärbung und in Pyridinlösung durch Zusatz von Lauge eine rein blaue Farbreaktion.