

à 0.1 g pro die und zwei Dosen à 0.2 g pro die (also in Summa 0.8 g) um den Tod eines Hundes von 8800 g herbeizuführen.

Es ist nun ein theoretisch und praktisch gleich wichtiges Factum, dass eine Sulfosäure des Martiusgelb, das Naphtolgelb S, durchaus unschädlich sich erwies, trotzdem Hunden die vierfache Menge der Dosis gereicht worden war, welche sich beim Martiusgelb als tödtlich erwiesen hatte.

Zu den giftigen Nitrofarbstoffen gehört ferner die Pikrinsäure, wie seit langem bekannt. Individuell giftig wirkt offenbar Aurantia, wenn nicht etwa zwei isomere¹⁾ Hexanitrodiphenylamine in den Handel kommen, von denen dasjenige, welches die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin herstellt, nach den Versuchen von E. Salkowski und Ziurek für Kaninchen ungiftig ist, während das Basler Präparat auf Menschen äusserst schädlich wirkt.

Ueber die Azofarbstoffe berichte ich in einer zweiten Mittheilung. Bisher habe ich einen giftigen Azofarbstoff nicht aufgefunden.

Anhangsweise gestatte ich mir zu erwähnen, dass drei Safraninpräparate des Handels (Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin, L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M., Geigy in Basel) sich ausnahmslos als giftig erwiesen haben. Hunde von 5 bis 6 kg starben nach dreimaliger subcutaner Injection von je 0.5 g Safraninchlorhydrat.

Chemisches Laboratorium des pathologischen Institutes zu Berlin.

410. Max Lewy: Ueber Oxazole und Derivate.

(Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor einiger Zeit²⁾ hatte ich erwähnt, dass Chloraceton auf Säureamide einwirke. Da nun die zuerst von Blümlein beschriebenen Säureamidbasen als furfuranartige Körper³⁾ erkannt und nach der von Hantzsch⁴⁾ für derartige Substanzen gegebenen Nomenclatur als Oxazole bezeichnet wurden, so war zu erwarten, dass die

¹⁾ Hierauf deuten vielleicht die einander widersprechenden Angaben über die Schmelzpunkte der beiden Präparate hin.

²⁾ Diese Berichte XX, 2580.

³⁾ Lewy, diese Berichte XXI, 924; Hantzsch ibid. 942.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 3118.

mit Chloraceton event. entstehenden Körper eine jenen analoge Constitution besitzen würden.

Ich habe deshalb einige Versuche ausgeführt, die ich, da ich an der weiteren Fortsetzung dieser Untersuchung verhindert bin, mir hier mitzutheilen erlaube.

Chloraceton und Acetamid.

Erhitzt man 1 Theil Chloraceton mit 2 Theilen Acetamid unter Rückfluss, so tritt bald Ausscheidung von Chlorammonium unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden wurde das noch dünnflüssige Product vom Salmiak getrennt und fractionirt. Es siedete, ohne dass sich ein constanter Kochpunkt zeigte, von 90 bis 180° . Auch wiederholte fractionirte Destillation führte nicht zum Ziel.

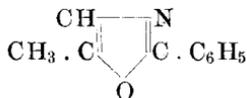
In der ersten Fraction bis 130° fand sich noch freies Chloraceton vor. Die höher siedenden Destillate, zuerst farblose, dann röthliche Oele, wurden mehrfach analysirt. Ich erhielt jedoch immer viel weniger Kohlenstoff, als die Theorie für den erwarteten Körper von der Formel C_5H_7NO verlangt, während der Wasserstoff erträglich stimmte. Auch habe ich einzelne Fractionen noch in anderer Weise zu reinigen versucht, so durch Destillation im Dampfstrom, doch resultatlos.

Ebensowenig ist es mir gelungen verwendbare Salze darzustellen.

Chloraceton und Formamid.

Chloraceton und Formamid, im Gewichtsverhältniss von 1 : 2 ca. 2 Stunden auf 170° erhitzt, treten unter Ausscheidung von viel Salmiak in Reaction. Es entsteht eine schwarze harzige Masse, deren Reinigung nicht gelang.

meso-Phenylmethyloxazol,



Dargestellt aus 1 Molekül Chloraceton mit 2 Molekülen Benzamid. Die beiden Substanzen wurden über freier Flamme zum gelinden Sieden erhitzt; nach etwa 2 Stunden ist die Reaction beendigt und hat sich reichlich Chlorammonium ausgeschieden. Die schwarze und nach dem Erkalten dicke Masse wird mit Wasserdampf behandelt; es geht ziemlich rasch, doch in nicht gerade grosser Menge ein schweres gelbes Oel über, welchem etwas Benzamid anhängt. Im Destillationskolben bleibt ein dunkler zäher Rückstand. Das Oel wird mittelst Aether gesondert und hernach fractionirt destillirt. Man erhält durch

2—3 malige Fractionirung eine in der Hauptsache von 238—241° siedende Flüssigkeit, das gewünschte Phenylmethyloxazol.

	Ber. für C ₁₀ H ₉ NO	Gefunden
Kohlenstoff	75.47	74.95 pCt.
Wasserstoff	5.67	6.17 »

Phenylmethyloxazol bildet ein farbloses, am Licht gelb werdendes Oel von schwachem Geruche, welches bei —16° noch nicht erstarrt. Reagirt schwach alkalisch. Durch Säuren wird das Oxazol klar gelöst, fällt jedoch mit vielem Wasser unverbunden wieder aus.

Platindoppelsalz, (C₁₀H₉NO . HCl)₂ PtCl₄ + 2H₂O.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung des Oxazols erscheinen sofort hellgelbe feine Nadelchen, welche aus warmem säurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 170°.

	Ber. für C ₁₀ H ₉ NO . HCl) ₂ PtCl ₄ + 2H ₂ O	Gefunden
Platin	25.43	25.44 pCt.

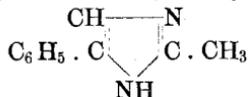
Das Doppelsalz enthält, wie die Platinbestimmung wahrscheinlich macht und die Gewichtsabnahme bei 120° bestätigte, 2 Moleküle Wasser.

	Ber. für (C ₁₀ H ₉ NO . HCl) PtCl ₄ + 2H ₂ O	Gefunden
Wasser	4.75	5.05 pCt.

Da die Elementaranalyse der Base selbst keine scharfen Zahlen geliefert hatte, so wurde das entwässerte Platinsalz gleichfalls verbrannt.

	Ber. für (C ₁₀ H ₉ NO . HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Kohlenstoff	33.01	33.12 pCt.
Wasserstoff	2.74	2.58 »

meso-Methylphenylimidazol (Phenylglyoxaläthylin),



Bekanntlich ist es wiederholt gelungen, den Sauerstoff in einem 6 gliederigen Atomenringe gegen die Imidgruppe auszutauschen, ich erinnere beispielsweise an die Umwandlung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mit Ammoniak in Lutidondicarbonsäureester¹⁾.

Obschon nun eine derartige Substitution in Ringen zu 5 Gliedern, wie es scheint, noch nie gelungen ist²⁾, so bemühte ich mich doch

¹⁾ Conrad und Guthzeit, diese Berichte XX, 154.

²⁾ Siehe Hantzsch, diese Berichte XIX, 2400: Einwirkung von Phosphor-pentasulfid und Ammoniak auf complicirtere Furfuranderivate.

Methylphenyloxazol gemäss folgender Gleichung in Imidazol überzuführen:



Das Oxazol und stark überschüssiges wässriges Ammoniak wirken bei 210—220° und im Verlauf einiger Stunden nur ganz unerheblich auf einander ein. Bessere Dienste leistet in grossem Ueberschuss angewendetes, concentrirtes alkoholisches Ammoniak, vermuthlich um des Lösungsvermögens willen. Doch auch so fand um 180° und in 16 Stunden noch keine erkleckliche Metamorphose statt. Bei 220 bis 230° mit derselben Operationsdauer war die Reaction vollständig geworden.

Die gelbe alkoholische Lösung aus den Versuchsröhren hinterlässt auf dem Wasserbad einen rothgelben Syrup. Dieser scheidet, mit kaltem Aether stark zerrührt, bald reichlich weisse Flocken ab, wogegen schmierige Theile gelöst bleiben. Man extrahirt die Flocken mit nur wenigem kochenden Aether und wäscht sie damit. Der zurückgebliebene basische Körper wird in sein salzsaures Salz übergeführt und dieses nach 1—2 maligem Umkrystallisiren mit Sodalösung zersetzt. Die ölig ausgeschiedene, jedoch gleich erstarrte Base wird in sehr wenig Alkohol aufgenommen, worauf man Wasser bis zur bleibenden Trübung zusetzt und dann bis zur wieder klaren Lösung erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt die schon nahezu reine Verbindung aus, welche behufs der Analyse nochmals umkrystallisirt wird.

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75.95	75.65	—	— pCt.
Wasserstoff	6.33	6.52	—	— »
Stickstoff	17.72	—	17.71	17.92 »

Methylphenyloxazol bildet lange, ganz weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 158—159°, löst sich sehr leicht in starkem Alkohol und in Benzol und scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten harzig bis krystallinisch beschaffen ab. Von Aether und kaltem Wasser wird es schwer, von heissem Wasser etwas leichter gelöst. Mit Wasserdampf ist es langsam flüchtig, dagegen für sich allein nicht unzersetzt destillirbar, insofern etwas Kohle zurückbleibt. Das Imidazol ist eine relativ starke Base; seine Salze lassen sich aus Wasser unverändert krystallisiren.

Salzsaures Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$.

Dargestellt aus der Base und Säure. Das Salz krystallisirt aus wenigem warmem Wasser in langen, feinen weissen Nadeln, die nach schon früher eingetretener Zersetzung bei ca. 242° schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Chlor	18.25	18.48 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$.

Die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von Platinchlorid massenhaft kleine Krystalle aus. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, gelben flachen Prismen, welche unter Zersetzung bei 210—212° schmelzen.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$		
Platin	25,53	25,52 pCt.

Das Glyoxalin und seine Abkömmlinge scheinen nach den Untersuchungen wie von Wyss¹⁾ so von Wallach und von Radziszewsky keine Acetyl- und keine Benzoylderivate bilden zu können. Auch mir ist es nicht gelungen gut charakterisirte entsprechende Verbindungen des Methylphenyloxazols darzustellen, da Essigsäureanhydrid auf diesen Körper, soweit ersichtlich, gar nicht einwirkte, während Benzoësäureanhydrid ein zähes, anfangs gelbes Product lieferte, welches nicht krystallisirte und also auch nicht rein werden konnte.

Die Alkylierung des Methylphenyloxazols zu versuchen, sowie die Einwirkung substituirtter Ammoniakte auf das Methylphenyloxazol²⁾ zu studiren, war mir in Folge Zeitmangels leider nicht möglich.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. O. Merz.

411. W. Staedel: Ueber Phenacylverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung].

(Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren³⁾ habe ich im Vereine mit O. Siepermann eine Base beschrieben, welche aus Dimethylanilin und Phenacylbromid entstehend, als Methylphenacylanilid bezeichnet werden konnte. Seitdem sind in meinem Laboratorium noch mehrere analoge Verbindungen aus anderen tertiären Basen dargestellt worden. Bei allen diesen Verbindungen konnte ich beobachten, dass sie sich nach

¹⁾ Diese Berichte X, 1367.

²⁾ Abgesehen von der Ueberführung noch anderer Oxazole in Imidazole, dürfte es jetzt Interesse haben, zu ermitteln: Ob sich solche Imidokörper nicht auch, namentlich bei Zuhülfenahme geeigneter Metallverbindungen, aus Thiazolen darstellen lassen.

³⁾ Diese Berichte XIV; ausführl.: O. Siepermann, Inauguraldissert., Tübingen 1881.