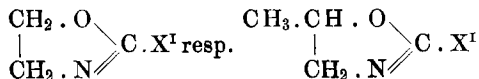


522. S. Gabriel und P. Efeldt: Ueber  $\mu$ -Phenylpentoxazolin.

[Aus dem I. Berl. Univ. Laborat. DCCCL; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.]

Die beiden folgenden Mittheilungen, welche die bei der Einwirkung von Säurechloriden auf einige bromirte Amine der Fettreihe entstehenden Verbindungen und deren Umsetzungen behandelt, bilden eine Fortsetzung der kürzlich<sup>1)</sup> veröffentlichten Arbeiten über die Darstellung von Oxazolinen.

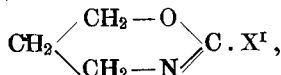
Damals ist mitgetheilt worden, dass acetylirtes und benzoylirtes  $\beta$ -Bromäthylamin und  $\beta$ -Brompropylbenzamid durch Austritt von Bromwasserstoff in  $\mu$ -substituirte Oxazoline



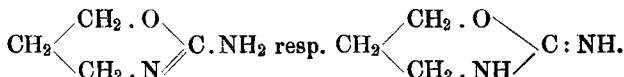
übergehen.

Nunmehr sollte ermittelt werden, ob Säurederivate des  $\gamma$ -Brompropylamins ein ähnliches Verhalten zeigen.

Dies ist in der That der Fall: man gewinnt aus letzteren  $\mu$ -substituirte Pentoxazoline<sup>2)</sup>



in welchen also die nämliche ringförmige Atomgruppierung anzunehmen ist, wie in dem vor einiger Zeit<sup>3)</sup> beschriebenen Trimethylen- $\psi$ -Harnstoff



Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf die Benzoylverbindung des  $\gamma$ -Brompropylamins.

Eine grössere Anzahl von Säurederivaten bromirter Amine hat alsdann Hr. P. Efeldt (vergl. die nächstfolgende Mittheilung) dargestellt und ebenfalls in die zugehörigen Oxazoline resp. Pentoxazoline übergeführt.

$\gamma$ -Brompropylaminbromhydrat wurde nach den Angaben von Gabriel und Weiner<sup>4)</sup> durch Zerlegung des rohen  $\gamma$ -Brompropyl-

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XXII, 2220; Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 2493.

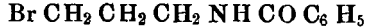
<sup>2)</sup> Vergleiche über Nomenclatur: Traumann, Lieb. Ann. 249, 34 und Kreckler, diese Berichte XIX, 3266.

<sup>3)</sup> Gabriel und Lauer ebenda XXIII, 95.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 2669.

phtalimids mit Bromwasserstoffsäure bereitet, von dem beigemischtem Trimethyldiaminbromhydrat durch Lösen in absolutem Alkohol befreit, nach dem Verdunsten desselben als bräunliche, krümelige Masse gewonnen und ohne weitere Reinigung für die folgenden Versuche in Anwendung gebracht.

### $\gamma$ -Brompropylbenzamid

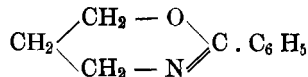


entsteht, wenn man 1 Mol. Brompropylaminbromhydrat in kalter, wässriger Lösung mit etwas mehr als 2 Mol. Natron (normal) und mit 1 Mol. Benzoylchlorid zusammenbringt.

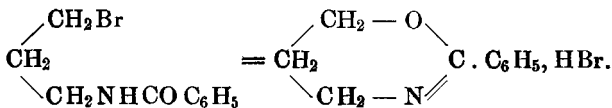
Schon nach kurzem Umschütteln scheidet sich ein weisses, krystallinisches Product ab, welches man mit etwas verdünnter Natronlauge sorgfältig verreibt, bis jeder Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, dann trocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Beim Abkühlen der Lösung schießt die Verbindung in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt  $62^\circ$  an. Die Analysen ergaben:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOBr}$	Gefunden	
		I.	II.
N	5.78	5.91	— pCt.
Br	33.06	—	32.78 »

Der Körper ist nicht sehr beständig; die Krystalle zerflossen im Verlaufe einiger Wochen, lösten sich jetzt zum grössten Theile in kaltem Wasser und waren in ein Bromhydrat übergegangen, aus dem Natronlauge eine neue Base ausschied. Dieselbe erwies sich bei der Analyse als  $\mu$ -Phenylpentoxazolin



Diese Base kann auf einem kürzeren Wege erhalten werden, wenn man das  $\gamma$ -Brompropylbenzamid unter Umschütteln schnell in heissem Wasser löst, wobei sich der Bromkörper theilweise im Sinne folgender Gleichung umlagert:

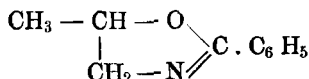


Man versetzt nun diese Lösung mit Alkali und treibt die freie Base, um sie zu reinigen, mit Wasserdampf über. Das Destillat wird mit Aether ausgezogen; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch

und beissendem Geschmack zurück, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist. Die Analysen ergaben:

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO	Gefunden	
		I.	II.
C	74.53	74.20	— pCt.
H	6.83	6.94	— »
N	8.70	—	8.77 »

Unter gewöhnlichem Luftdruck ist die Base nicht unzersetzt destillierbar, während das kürzlich<sup>1)</sup> beschriebene, isomere  $\beta$ - $\mu$ -Methyl-



phenoxazolin ohne Zerfall bei 242—243° übergeht.

Die Ausbeute beträgt nur etwa 25 pCt. der Theorie.

Der Körper ist eine scharf ausgesprochene Base und liefert eine Reihe gut krystallisirender Salze.

Das Pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, fällt aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure in gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 151° aus. Die Analysen ergaben:

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden	
		I	II
C	49.23	49.41	— pCt.
H	3.59	4.06	— »
N	14.32	—	14.68 »

Das Chloroplatinat besteht aus orangegelben, flachen Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind und bei 185° unter gänzlicher Zersetzung zu einem braunschwarzen Schaum schmelzen:

	Ber. für (C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO.HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt	26.54	26.63 pCt.

Das Bichromat scheidet sich auf Zusatz von Kaliumbichromat als gelbrothes Oel ab, das nach einiger Zeit zu orangefarbenen Nadeln erstarrt.

Das Ferrocyanid erscheint auf Zusatz von Kaliumferrocyanid als gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag.

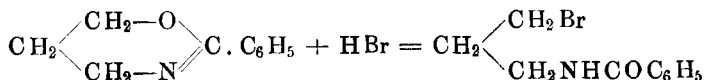
In der früheren Arbeit über Oxazoline ist bereits darauf hingewiesen worden, dass die Salze dieser Basen beim Eindampfen eine Zersetzung erleiden, deren Verlauf von der Menge der vorhandenen Säure abhängt: ist überschüssige Bromwasserstoffsäure vorhanden, so verwandelte sich z. B. Phenylloxazolin unter Aufnahme von Bromwasserstoff in Bromäthylbenzamid zurück, während bei Anwesenheit von nur 1 Molekül Bromwasserstoff auf 1 Molekül der Base unter

<sup>1)</sup> Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 2499.

Aufnahme von 1 Molekül Wasser Amidoäthylbenzoat,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entstand.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei dem Pentoxazolin.

Dampft man nämlich die freie Base mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure ein und verreibt den bald erstarrenden, syrupösen Rückstand mit kaltem Wasser, so bleibt ein Theil ungelöst, welcher aus Benzol in Nadelchen vom Schmelzpunkt  $62^0$  anschießt und aus  $\gamma$ -Brompropylbenzamid besteht. Der Process ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



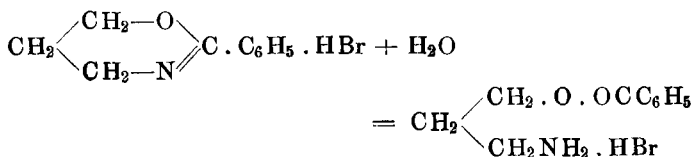
Analog wirkt überschüssige Salzsäure: wird 1 g Phenylpentoxazolin mit 3 g concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 auf dem Wasserbade eingedampft, der zurückbleibende, bald zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrende Syrup mit kaltem Wasser behandelt und der wasserunlösliche Antheil (ca. 0.6 g), aus siedendem Ligroin umkrystallisirt, so gewinnt man

$\gamma$ -Chlorpropylbenzamid,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOCl}$	Gefunden
Cl 17.97	18.05 pCt.

in zarten Nadeln vom Schmelzpunkt  $56-57^0$ . Dieselben sind in Alkohol, Essigsäureäthylester, Benzol und heissem Wasser leicht löslich. Aus der heissen, wässrigen Lösung krystallisiren sie beim Erkalten zum grossen Theil wieder heraus, wenn man nur kurze Zeit erhitzt hat: der Chlorkörper ist also weit beständiger als die Bromverbindung, die beim Erhitzen mit Wasser sehr schnell umgelagert wird. Ein ähnlicher Unterschied<sup>1)</sup> ist zwischen  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Bromäthylbenzamid beobachtet worden.

Dampft man Phenylpentoxazolin nicht mit überschüssiger, sondern mit der äquimolecularen Menge Bromwasserstoffsäure in wässriger Lösung ein, so nimmt das Bromhydrat 1 Molekül Wasser auf und geht nach der Gleichung



in bromwasserstoffsäures  $\gamma$ -Amidopropylbenzoat über.

Dies Salz wird aber auf einem bequemeren Wege erhalten, wenn man  $\gamma$ -Brompropylbenzamid in siedendem Wasser löst und dann so

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2499.

lange erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr ein schwer lösliches Bichromat giebt. Man lässt nun erkalten, filtrirt eine geringe Menge Benzoësäure, die durch weitergehende Zersetzung offenbar neben Oxypropylamin entstanden ist, ab und dampft völlig ein.

Der Rückstand, in wenig Eisessig gelöst, scheidet auf Zusatz von Essigester ein weisses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 134—135° ab. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, sehr schwer dagegen in Ligroïn. Die Analysen ergaben:

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Br		Gefunden	
		I.	II.
C	46.15	45.95	— pCt.
H	5.38	5.45	— >
Br	30.77	—	30.64 >

stimmen also auf bromwasserstoffsäures  $\gamma$ -Amidopropylbenzoat, (NH<sub>2</sub> · C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> · O · CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)HBr.

Das freie  $\gamma$ -Amidopropylbenzoat scheidet sich auf Zusatz von starker Natronlauge als farbloses Oel ab und löst sich in Wasser sehr leicht wieder auf. Es liefert gut krystallisirende Salze.

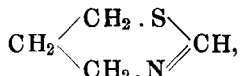
Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178°:

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> N <sub>7</sub>		Gefunden
N	13.73	14.06 pCt.

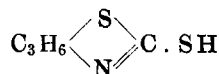
Das Chloroplatinat wird erhalten, wenn man das bromwasserstoffsäure Salz mit einem Ueberschuss an Chlorsilber schüttelt, das Bromsilber abfiltrirt und die klare Lösung mit Platinchlorid versetzt; dabei fällt das Doppelsalz in gelbrothen Nadeln aus, die bei 204—205° zu einem braunschwarzen Schaum schmelzen:

Ber. für (C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		Gefunden
Pt	23.04	23.31 pCt.

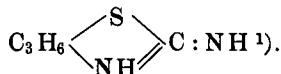
Dem Pentoxazolin entspricht eine Schwefelverbindung, das Penthiazolin,



welches zwar ebenfalls noch nicht selbst bekannt ist; wohl aber kennt man einige seiner Derivate, das  $\mu$ -Mercaptopenthiazolin,

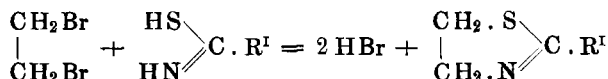


und den Trimethylen- $\psi$ -thioharnstoff,

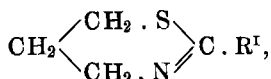


<sup>1)</sup> S. Gabriel und W. E. Lauer, diese Berichte XXIII, 94.

Nachdem sich nun gezeigt hatte, dass Thiazoline durch Erhitzen von Aethylenbromid mit geschwefelten Säureamiden nach der Gleichung



entstehen<sup>1)</sup>, durfte man erwarten, unter Anwendung von Trimethylenbromid bezw. -chlorobromid statt Aethylenbromids zu  $\mu$ -substituirten Penthiazolinen,



zu gelangen. Hr. stud. G. Pinkus hat eine Reihe derartiger Versuche mit Erfolg angestellt und wird darüber demnächst berichten.

### 523. Paul Efeldt: Ueber einige Oxazoline und Pentoxazoline.

[Aus dem I. Berl. Chem. Univ.-Laborat. DCCCLI; vorgetragen von Hrn. S. Gabriel in der Sitzung.]

Im Anschluss an die vorangehende Untersuchung habe ich die Reste der *m*-Nitrobenzoesäure, ( $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ ), der Phenyllessigsäure ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ ) und der Zimmtsäure ( $\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$ ) in  $\gamma$ - und  $\beta$ -Brompropylamin sowie in  $\beta$ -Bromäthylamin eingeführt und das Verhalten der so gewonnenen Acylderivate geprüft: sie liessen sich sämmtlich unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Oxazoline bezw. Pentoxazoline verwandeln.

#### I. *m*-Nitrobenzoylderivate.

##### 1. $\beta$ -Bromäthyl-*m*-nitrobenzamid.

Es wurde 1 Molekül (ca. 4.6 gr) geschmolzenes *m*-Nitrobenzoylchlorid mit einem Gemisch von 1 Molekül (5 gr) Bromäthylaminbromhydrat nebst 2 Molekülen (ca. 48 ccm Normal-) Natron unter Erwärmung auf etwa 35—40° heftig durchgeschüttelt. Das bei diesem Versuche, der mit möglichster Schnelligkeit ausgeführt werden muss, abgeschiedene, feste Product wird zerkleinert und mit verdünntem Alkali in der Kälte einige Zeit digerirt, um das stets noch unzersetzt gebliebene Säurechlorid zu entfernen. Der Rückstand schießt aus

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Ph. Heymann, ebend., 157 und XXIV, 783.