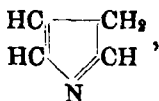
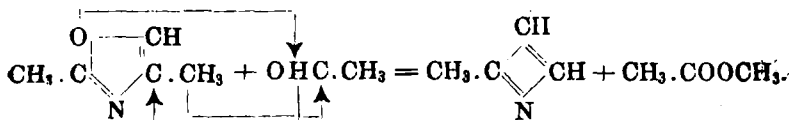




der Salze sowie Molekulargewichtsbestimmung gesichert scheint, und welche mit Pyrrol nicht identisch ist. Der pyridinartige Geruch liess die Entstehung von Isopyrrol,



vermuthen, welches bei der hohen Reactionstemperatur durch eine complicirte Zersetzung entstanden sein könnte. Durch Oxydation lieferte diese Base eine stickstoffhaltige Säure, deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt werden konnte. Neben der eben gegebenen Erklärung scheint mir noch eine andere möglich zu sein, welche zwar auf den ersten Blick sehr sonderbar zu sein scheint, jedoch immerhin den Vorzug hat, den Körper zum Ausgangsmaterial in nahe Beziehung zu bringen und die Bildung der sauren Substanz durch Oxydation zu erklären. Beachtet man nämlich, dass bei der Condensation Essigester nachgewiesen wurde, so liesse sich die Reaction nach folgender Gleichung erklären:



Da aber immerhin der Essigester durch Zersetzung des Aldehyds entstanden sein kann, so gebe ich auch diese Erklärung mit der grössten Reserve und behalte mir weitere Versuche über die Natur dieser räthselhaften Base vor.

Da das Verfahren von Schuftan zur Herstellung von  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazol zur Darstellung grösserer Mengen nicht geeignet ist, liess ich Acetamid und Chloraceton 10 Stunden lang im Paraffinbad bei 120–125° unter Rückfluss auf einander einwirken und isolirte aus dem schwarzen, theerartigen Condensationsproduct das Dimethyloxazol nach früher<sup>1)</sup> angegebener Reinigungsmethode. Ausbeute 70 bis 75 g vom Siedepunkt 108° aus 1 kg Chloraceton.

#### $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazolidin.

Entgegen den Thiazolen hoffte ich bei diesem Oxazol den Ring ohne Spaltung durch directe Wasserstoffzufuhr zu reduciren.

Behufs Ausführung des Processes folgte ich im Wesentlichen der Ladenburg'schen Methode mit der Modification, dass ich die conc. Lösung der Base in absolutem Alkohol auf die in einem Reducionsaluben befindliche, etwa 4-fache, theoretische Menge Natrium laufen liess und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3070.

die ganze Operation auf dem Wasserbade ausführte. Um die Wasserstoffentwicklung möglichst rasch vor sich gehen zu lassen, wurde einerseits nur Metall mit rein glänzender Oberfläche verwendet, andererseits fortwährend portionsweise erwärmter abs. Alkohol nachgegossen, sodass nach etwa 10 Minuten jede Gasentwicklung aufgehört hatte. Nun wurde der erkaltete Kolbeninhalt mit der etwa halben Menge Wasser verdünnt, zur Zerstörung des bereits krystallinisch erstarrenden Natriumäthylats, und dann der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig abdestillirt. Das Destillat stellte eine klare, farblose Flüssigkeit von alkalischer Reaction dar, deren Geruch stark an den des Ausgangsmaterials erinnerte, wenn auch nebenher das Vorhandensein eines fremdartigen Geruches nicht zu verkennen war. Behufs Abscheidung der Base wurde zunächst das alkoholische Destillat mit Salzsäure angesäuert, wobei eine röthliche Färbung eintrat, und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt. Aus der rückständigen salzsauren Lösung wurde nun die Base durch überschüssiges festes Kalihydrat als ölicher Ring abgeschieden. Die so aus dem Destillat isolirte Base von nicht constantem Siedepunkt wurde durch die Darstellung des Platindoppelsalzes als unverändertes Ausgangsmaterial festgestellt. Dagegen ergab der alkoholische Rückstand beim Destilliren auf dem Sandbade eine starke ammoniakalische, pfefferähnlich riechende Flüssigkeit, welche beim Sättigen mit Kali ein Oel abschied, das über Kali getrocknet und fractionirt wurde. Es siedet constant bei  $159^{\circ}$  und erwies sich als eine ausserordentlich starke, in Alkohol und Aether lösliche Base, die im Geruch sehr an Piperidin erinnerte. In verdünnter Salzsäure löst sich dieselbe unter starker Erwärmung auf. Bei der näheren Untersuchung erwies sich die Base als eine secundäre, wodurch die Formel eines Oxazolidins festgestellt erscheint. Die Verbrennung und Stickstoffbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}NO$ .

Procente: C 59.40, H 10.89, N 13.86.

Gef. » » 59.25, » 10.98, » 14.00.

Platindoppelsalz. Fügt man zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure einen Ueberschuss von Platinchlorid und dampft auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbrothe Nadeln ab, die sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure als das reine Platindoppelsalz der Base erwiesen. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Aether-Alkohol etwas löslich. Beim Erhitzen verkohlt es bei  $180^{\circ}$ . Die Verbrennung und Platinbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für  $(C_5H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot Pt Cl_4$ .

Procente: C 19.62, H 3.92, Pt 81.81.

Gef. » » 19.60, » 3.66, » 81.86.

**Pikrat.** Auf Zusatz einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure zur reinen Base, scheidet sich das Pikrat der letzteren sofort als gelber krystallinischer Niederschlag ab, der nach reichlichem Auswaschen mit Aether und einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schöne citronengelbe Nadeln darstellt, die bei 103—104° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Procente: N 17.00.

Gef. » » 17.11.

Dagegen lässt sich das Golddoppelsalz nicht in krystallinischer Form erhalten.

#### $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazolidyl-phenyl-thioharnstoff.

Fügt man zur reinen Base die berechnete Menge Phenylsenfö, so erwärmt sich das Gemisch sofort ziemlich stark und geht in einen dickflüssigen zähen Brei über. Erhitzt man nun nach Beendigung der Reaction noch kurze Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu einem rein weissen Krystallkuchen, der im Wasser fast unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol etwas leichter löslich ist. Aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, scheidet sich der Körper in schönen rhombischen Täfelchen ab, die bei 145° ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse und Schwefelbestimmung ergaben:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2OS$ .

Procente: C 61.02, H 6.78, S 13.73.

Gef. » » 60.91, » 7.02, » 13.38.

#### $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazolidyl-phenyl-harnstoff.

Erhitzt man das Gemenge von Dimethyloxazolidin und Phenylisocyanat einige Zeit über der Flamme und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu fast rein weissen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in Alkohol leichter löslich sind. Aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt, scheiden sich prachtvolle Nadeln ab, die sich durch starke Lichtbrechung auszeichnen und bei 225° ohne Zersetzung schmelzen. Die Stickstoffbestimmung lieferte:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: N 12.73.

Gef. » » 12.64.

#### Benzoyl- $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazolidin.

Behufs Darstellung der Benzoylverbindung der Base erhitzt man die Componenten 3—4 Stunden auf 140° am Rückflusskühler. Eingedampft und auf die Thonplatte gebracht, scheidet sich ein schön

weisser Niederschlag ab, der, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen liefert, die glatt bei  $105^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 70.24, H 7.31.

Gef. • • 69.95, » 7.19.

#### $\mu$ -Methyloxazol- $\alpha$ -carbonsäure.

Behufs Oxydation des  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazols liess ich in etwa 1 L 4-procentige Kaliumpermanganatlösung, die ständig im schwachen Sieden erhalten wurde, nach und nach so lange reine Base einfließen, bis die blauröthliche Färbung vollständig verschwunden war; dann wurde die gesammte Flüssigkeit vom abgeschiedenen Braunstein filtrirt, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Nachdem dieses mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt worden war, wurde es auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Behufs Entfernung des grössten Theiles des gebildeten Kaliumsulfats wurde nun der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgelaugt, der jetzt das Kaliumsalz der neu entstandenen Säure enthielt. Auf Zusatz einer mässig concentrirten Silbernitratlösung entstand in der alkoholischen Lösung sofort ein amorpher weisser Niederschlag, das Silbersalz der Säure. Letzteres wurde nur wenig mit Wasser ausgewaschen, da sich das Salz immerhin als nicht zu schwer löslich erwies. Der Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der stark eingedampften Lösung schieden sich nach wenigen Stunden prachtvolle, fast 2 cm lange, farblose Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren sich als die reine Säure erwiesen und bei  $287$ – $288^{\circ}$  ohne Zersetzung schmolzen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, und ihre Lösungen zeigen eine ziemlich stark saure Reaction. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_8H_9NO_3$ .

Procente: N 11.02.

Gef. » » 11.29.

Weitere Analysen mussten wegen Mangels an Material unterbleiben.

#### Methylpyriculin.

Condensation von  $\alpha$ - $\mu$ -Dimethyloxazol mit Acetaldehyd.

Der Versuch, das Dimethyloxazol mit Aldehyd zu einem Oxyisopropylloxazol resp. zu einem Allylmethyloxazol zu condensiren, ergab ein unerwartetes Resultat. Zur Ausführung der Condensation war es nöthig, in einer Pfungst'schen Autoclave 30 g Base mit 18 g Acetaldehyd 10 Stunden auf  $140$ – $145^{\circ}$  zu erhitzen. Beim Oeffnen ist deutlicher Geruch von Essigester zu bemerken. Aus dem

dickflüssigen, theerähnlichen Reactionsproduct wurde durch alkalisches Destilliren ein Destillat erhalten, welches beim Sättigen mit Kali in sehr geringer Menge ein bei  $156-157^{\circ}$  constant siedendes Oel ergab, das täuschend nach Pyridinbase riecht, in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und sich in Salzsäure unter starker Erwärmung auflöst. Zwei Analysen führten zur Formel  $C_4H_5N$ .

Analyse Gef. Procente I: C 71.69, H 7.90, N 21.33.

II: » 71.46, » 7.87, » 21.33.

Behufs Aufstellung der Molekulargrösse führte ich die Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer aus, bei welcher Hr. Prof. Dr. Kleiner die Liebenswürdigkeit hatte, mich zu unterstützen. Das Resultat ergab die einfache Formel  $C_4H_5N$ .

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt ich wie in oben angegebener Weise auch hier auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes der fraglichen Säure, das Silbersalz als einen grauweissen, schleimigen Niederschlag. Derselbe wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom abgeschiedenen Schwefelsilber, das eine gelbliche Färbung zeigte, auf dem Wasserbade eingedampft. Nach einigen Tagen schieden sich kleine, gelblich gefärbte Nadeln aus, die auch nach dem Umkrystallisiren eine gelbe Färbung behielten. Wenn auch das Quantum der erhaltenen Säure, die bei etwa  $200^{\circ}$  verkoht, ohne zu schmelzen, nicht für eine Analyse ausreichte, so ist es mir doch gelungen, den Stickstoffgehalt der Substanz nach Will und Varrentrapp qualitativ sicher nachzuweisen, indem ich in der Vorlage einen deutlichen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid erhalten konnte.

Platindoppelsalz. Das Platindoppelsalz der Base fällt als gelber flockiger Niederschlag aus, wenn man zur verdünnten salzsauren Lösung derselben einen Ueberschuss von Platinchlorid zusetzt. Aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt, erhält man ein krystallinisches Pulver, welches das reine Salz repräsentirt. Es möge indessen bemerkt werden, dass zum Auswaschen des Salzes, behufs Entfernung des überschüssigen Platinchlorids, besser Wasser statt Aether-Alkohol verwendet wird, weil der Körper in letzterem ziemlich leicht löslich ist. Beim Erhitzen beginnt das Salz bei etwa  $185^{\circ}$  unter Zersetzung zu dunkeln, ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_4H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ :

Procente: C 17.66, H 2.21.

Gef. » » 17.31, » 2.38.

Golddoppelsalz. Das Golddoppelsalz der Base fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes zunächst ölig aus, erstarrt aber nach einigem Stehen zu prachtvollen, langen, goldgelben

Nadeln. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Salz schmilzt glatt bei 91—92°. Bei längerem Stehen tritt durch Goldabscheidung theilweise Zersetzung ein, daher war eine genaue Analyse nicht ausführbar; eine ausgeführte lässt auf Wassergehalt schliessen.

Pikrat. Behandelt man die reine Base mit einer conc. wässrigen Lösung von Pikrinsäure, so entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag. Letzterer ist in Wasser leicht, in Aether fast ganz unlöslich, daher leicht von überschüssiger Pikrinsäure zu befreien. Der Körper wurde nun aus erwärmtem Alkohol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, goldgelbe, rhombische Nadeln ab, welche bei 125° unter Zersetzung schmelzen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_8N_4O_7$ :

Procente: N 16.28.

Gef.    »        » 16.75.

Schliesslich seien noch einige Reactionen der Base erwähnt, die nicht weiter durch Analyse der entstehenden Verbindungen verfolgt wurden.

Quecksilberverbindungen der Base. a) Versetzt man die Base direct mit einer conc. Sublimatlösung, so entsteht sofort ein dicker, weisser, flockiger Niederschlag.

b) Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung und dampft auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, so scheiden sich nach dem Erkalten farblose Blättchen aus, die, da sie in Aether sehr schwer löslich sind, durch Auswaschen mit letzterem leicht von überschüssigem Sublimat zu befreien sind.

Phosphormolybdat. Fügt man zur wässrigen Lösung der Base Phosphormolybdänsäure, so scheidet sich sofort ein rein weisser Niederschlag ab, während die darüber stehende Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit eine blaue Färbung annimmt. Der Niederschlag ist in Wasser und Aether fast unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich.

Tannat. Die wässrige Lösung der Base scheidet auf Zusatz von Tannin sofort einen dicken, flockigen, weissen Niederschlag ab, der sich ebenso wie die darüber befindliche Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit braun färbt.

An dieser Stelle sei es mir vergönnt Hrn. Dr. A. Schuftan für seine freundlichen Bemühungen und Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.