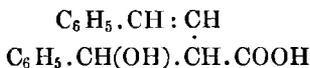


Lösung entfärbt momentan jeden einfallenden Tropfen einer Permanganatlösung; als Oxydationsproduct tritt Benzaldehyd auf, der durch seinen Geruch und durch seine reducirenden Wirkungen erkannt wurde.

Ob ihr die Formel einer ungesättigten Oxysäure, etwa



zukommt, haben wir bisher nicht mit genügender Sicherheit feststellen können.

### 339. K. Auwers: Zur Kenntniss des *o*-Amido-benzylalkohols und des $\mu$ -Methyl-phenpentoxazols.

(Eingegangen am 19. Mai 1904.)

Untersuchungen über intramolekulare Umlagerungen acylierter Amidooxyverbindungen, die an anderer Stelle veröffentlicht worden sind<sup>1)</sup>, haben ergeben, dass die *O*-Ester von *o*-Amidophenolen und *o*-Oxybenzylaminen im allgemeinen nicht existenzfähig sind, sondern sich sofort nach ihrer Entstehung durch Wanderung des Säurerestes vom Sauerstoff zum Stickstoff in die isomeren *N*-Ester umlagern:



Im Gegensatz dazu erwiesen sich die *O*-Ester aliphatischer Amidoalkohole, wie z. B. das *O*-Benzoat des  $\beta$ -Oxyäthylanilins,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$ , beständig, was mit früheren Beobachtungen, namentlich von Gabriel und seinen Schülern im Einklang stand.

Das Gleiche galt nach den in der Litteratur vorliegenden Angaben für die Ester der aromatischen Amidoalkohole, auch für die der Ortho-Reihe, denn Söderbaum und Widman<sup>2)</sup> haben die isomeren *O*- und *N*-Essigsäureester des *o*-Amidobenzylalkohols beschrieben, und von Paal und Bodewig<sup>3)</sup> sind das *O*-Acetat und das *O*-Benzoat dieses Alkohols durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen gewonnen worden.

Es hätte somit kein Anlass vorgelegen, besondere Versuche über das Verhalten der Ester von aromatischen Amidoalkoholen anzustellen, wenn nicht eine Reihe von Angaben über die Eigenschaften jener Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols befremdend erschienen wäre. So

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 332, 159 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 1665 [1889].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2961 [1892].

soll nach Söderbaum und Widman nicht nur das *O*-Acetat, sondern auch das *N*-Acetat,  $C_6H_4(CH_2.OH).NH.COCH_3$ , so stark basische Eigenschaften besitzen, dass es sich auch in sehr verdünnten Mineralsäuren auflöst, während man von dieser, dem Acetanilid nahe stehenden Substanz erwarten sollte, dass sie nur bei Abwesenheit von Wasser Salze zu bilden vermöge. Auffallen musste ferner die leichte Verseifbarkeit dieser Acetylverbindung, denn dieselben Autoren geben an, dass der Körper bei längerer Berührung mit kalter Salzsäure oder durch kurzes Erwärmen mit ihr in Amidobenzylalkohol oder dessen Zerstellungsproducte umgewandelt werde. Nicht minder merkwürdig ist das Verhalten des Diacetats  $C_6H_4(CH_2.O.C_2H_5O).NH.COCH_3$  gegen Salzsäure, denn als Söderbaum und Widman eine salzsaure Lösung dieser Substanz 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen liessen, erhielten sie das *O*-Acetat des Amidobenzylalkohols; es war also nur der am Stickstoff haftende Essigsäurerest abgespalten worden, während bekanntlich in weitem Umfange die Regel gilt, dass umgekehrt *O*-Ester leichter verseift werden als *N*-Ester.

Da es für die Zwecke der eingangs erwähnten Untersuchung von Wichtigkeit war, an der Constitution und dem chemischen Verhalten der verschiedenen Ester des *o*-Amidobenzylalkohols keinen Zweifel zu lassen, erschien es nothwendig, diese Körper einem erneuten Studium zu unterwerfen.

Ich habe diese Arbeit gemeinsam mit meinen Assistenten Hrn. Dr. R. Bondy, durchgeführt, dem ich für seinen unermüdlichen Eifer meinen wärmsten Dank sage.

In erster Linie war festzustellen, ob bei der Reduction der Ester des *o*-Nitrobenzylalkohols thatsächlich, entsprechend den Angaben von Paal und Bodewig, die normalen Reactionsproducte, d. h. die *O*-Ester des Amidoalkohols entstehen, oder ob hierbei eine Wanderung der Säurereste an den Stickstoff stattfindet. Für das Benzoat konnte diese Frage ohne Schwierigkeit gelöst werden, denn das bereits von Paal und Bodewig dargestellte Reductionsproduct des *o*-Nitrobenzylbenzoats erwies sich seinem ganzen Verhalten nach unzweifelhaft als das *O*-Benzoat des Amidobenzylalkohols. Um volle Sicherheit zu haben, stellte man überdies das noch nicht bekannte isomere *N*-Benzoat aus dem freien Amidoalkohol durch Benzoylirung nach der Claisen'schen Methode dar und erhielt einen Körper, der gänzlich verschieden von dem durch Reduction gewonnenen Benzoat war. Bei der Ueberführung des *o*-Nitrobenzylbenzoats in die entsprechende Amidoverbindung findet also keine molekulare Umlagerung statt.

Schwieriger gestaltete sich die Untersuchung der Acetate. Das *O*-Acetat ist zuerst von Söderbaum und Widman, wie oben angegeben, durch mehrstündige Einwirkung kalter Salzsäure auf das Diacetat

in Form eines gelben, nicht erstarrenden Oeles erhalten worden. Seine Zusammensetzung haben jene Chemiker durch die Analyse seines Chlorhydrats und Chlorplatinats festgestellt.

Paal und Bodewig versuchten, diesen Körper durch vorsichtige Reduction der zugehörigen Nitroverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure bei möglichst niedriger Temperatur zu gewinnen, konnten ihn jedoch nicht in analysenreiner Form erhalten. Ihr Rohproduct bildete nach dem Verdunsten eines ätherischen Auszuges des alkalisch gemachten Reductionsgemisches ein Krystallmagma weisser Nadeln. Das Acetat soll nach ihren Angaben sehr unbeständig sein und leicht in Amidoalkohol und Essigsäure zerfallen. Ebenso sollen seine Salze wenig beständig sein.

In Uebereinstimmung mit Söderbaum und Widman beschreiben Gabriel und Posner<sup>1)</sup>, die diesen Körper auf anderem Wege gewannen (vgl. unten), das *O*-Acetat als ein Oel und stellten unter anderem das Pikrat dieser Verbindung durch Vermischen wässriger Lösungen von Natriumpikrat und dem Chlor- oder Brom-Hydrat jener Base dar. Sie erhielten es in Form von schief abgeschnittenen, kurzen Prismen, die bei 99°, bezw. 99.5° schmolzen.

Bei unseren Reductionsversuchen erhielten wir je nach den Arbeitsbedingungen ein schwach gelblich gefärbtes, leicht bewegliches Oel oder eine dunkle, ölige Flüssigkeit oder ein Gemisch von Oel und weissen Krystallen, die bald aus freiem Amidobenzylalkohol, bald aus dessen *N*-Acetat bestanden. Bei unvorsichtigem Arbeiten kam es auch vor, dass lediglich der freie Amidoalkohol entstand. Zahlreiche Versuche haben schliesslich Folgendes ergeben:

Reducirt man bei niedriger Temperatur, am besten mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung, und vermeidet jede längere Berührung des Reductionsproductes mit Säuren oder Alkalien, so erhält man das reine *O*-Acetat des *o*-Amidobenzylalkohols, das ein farbloses, schwach anilinartig riechendes Oel darstellt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in verdünnten Säuren. Sein Chlorhydrat wird aus der ätherischen Lösung der Base durch Chlorwasserstoff, wie Söderbaum und Widman bereits angegeben haben, in feinen, weissen Nadeln gefällt. Es schmilzt bei mässig raschem Erhitzen scharf bei 115—116°.

Das Platinsalz der Base wird aus concentrirten wässrigen Lösungen des salzsauren Salzes durch Platinchlorid als eigelber, aus feinen, radial angeordneten Krystallen bestehender Niederschlag ausgefällt; aus verdünnteren Lösungen krystallisiren bei längerem Stehen die von Söderbaum und Widman beschriebenen, gezahnten, platten Nadeln, die vielfach büschelförmig verwachsen sind. Beim Erhitzen färbt sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3517 [1894].

das Salz dunkel, schliesslich schwarz und schrumpft zusammen, ohne zu schmelzen.

Das Pikrat der Base schmilzt nach unseren Beobachtungen etwas höher, als Gabriel und Posner fanden, nämlich constant und scharf bei  $105^{\circ}$ . Aus wässrigen Lösungen scheidet es sich in feinen, gelben Nadeln aus, während man durch langsames Verdunsten alkoholischer Lösungen verhältnissmässig grosse, schön ausgebildete Krystalle von etwas dunklerer Farbe gewinnt<sup>1)</sup>. Aus siedendem Alkohol krystallisiert der Körper in rein gelben, lebhaft glänzenden Prismen.

In trockenem Zustand sind nach unseren Erfahrungen die Salze des *O*-Acetats mit Mineralsäuren beständig, während in wässriger Lösung, die überschüssige Säure enthält, rasch unter Abspaltung von Essigsäure *o*-Amidobenzylalkohol gebildet wird.

Weniger haltbar ist die freie Base. Schon bei gelindem Erwärmen färbt sie sich dunkel, ebenso bei längerem Aufbewahren. Gleichzeitig wird sie allmählich dickflüssiger und erstarrt schliesslich zu einer strahligen Krystallmasse, die nichts anderes ist als das isomere *N*-Acetat. Diese Umwandlung, die einige Tage erfordert, erleiden die Präparate auch unter Abschluss der Luft, z. B. wenn sie in Glaskugeln eingeschmolzen sind.

Die molekulare Umlagerung, die bei den *O*-Estern der *o*-Amidophenole und *o*-Oxybenzylamine, wie erwähnt, augenblicklich eintritt, vollzieht sich also bei diesem Derivat eines aromatischen Amidoalkohols im Laufe einer längeren Frist. Ob dies auch bei den *O*-Estern aliphatischer Amidoalkohole der Fall sein kann, ist noch nicht untersucht worden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass man bei der Darstellung des *O*-Acetats durch Reduction des *o*-Nitrobenzylacetats leicht Gemische der gewünschten Verbindung mit isomerem *N*-Acetat oder freiem Amidobenzylalkohol erhalten kann, und auf derartige Gemenge beziehen sich vermuthlich die Angaben von Paal und Bodewig.

---

<sup>1)</sup> Meinem Collegen, Hrn. Prof. Deecke verdanke ich die folgenden näheren Angaben über diese Krystalle:

»Gelbrothe, durchsichtige, stark glänzende und lichtbrechende Krystalle von durchaus triklinem Habitus. Man erkennt sofort eine unsymmetrisch gebaute Hauptzone, nach der die Krystalle verlängert sind. Eine zweite, um  $137^{\circ}$  dazu geneigte Zone besteht nur aus zwei Flächenpaaren. Durch beide zusammen entsteht ein keilförmiger Habitus, der an Kupfervitriol- oder Axinit-Krystalle erinnert. Die Auslöschung ist durchweg schief, in der einen Zone  $180^{\circ}$ , in der anderen  $35^{\circ}$  gegen die Hauptkante, in der dritten Richtung  $30^{\circ}$ , bezw.  $40^{\circ}$  gegen die Kanten. Axenaustritt ist nur auf der vorderen Fläche deutlich, und zwar steht eine Axe nahezu senkrecht auf ihr. Die andere ist auf der benachbarten Querfläche nicht sichtbar.«

Die Untersuchung des *N*-Acetats, das nach unseren Beobachtungen in reinstem Zustand nicht bei 114°, sondern bei 115—116° schmilzt, ergab zunächst, dass sich diese Verbindung allerdings, wie Söderbaum und Widman angeben, auch in sehr verdünnten Mineralsäuren auflöst, dass sie jedoch in reinem Wasser ebenfalls verhältnissmässig leicht löslich ist, und die Anwesenheit der Säure die Auflösung nur etwas erleichtert!).

In der sauren Flüssigkeit erleidet das Acetat sehr rasch eine bemerkenswerthe Veränderung. Fügt man unmittelbar nach der Auflösung überschüssige Soda oder Natronlauge zu der mässig concentrirten Lösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, und es gelingt, durch Ausschütteln mit Aether einen mehr oder minder grossen Theil des Ausgangsmaterials zurückzugewinnen. Wartet man aber einige Sekunden mit dem Zusatz des Alkalis, so scheidet sich ein schweres, farbloses, stark riechendes Oel ab, und man kann kein unverändertes *N*-Acetat mehr nachweisen. Der Geruch des Oeles erinnert an den von flüchtigen Alkaloïden, etwa von Nicotin, und legte den Gedanken nahe, dass in dem Oele eine durch Wasserabspaltung aus dem Acetat entstandene cyclische Base von der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2.O \\ \diagdown \\ N = \dot{C}.CH_3 \end{matrix}$ , das bereits von Gabriel und Posner<sup>2)</sup> auf anderem Wege gewonnene  $\mu$ -Methylphenpentoxazol vorliegen könne.

Allerdings haben sowohl Söderbaum und Widman, wie Paal und Bodewig sich vergebens bemüht, ausgehend von den Estern des *o*-Amidobenzylalkohols, auf verschiedene Weise zu derartigen Derivaten des »Cumazons« oder 2.4-Benzoxazins zu gelangen, doch konnten diese Misserfolge, wie Gabriel und Posner hervorheben, darauf zurückzuführen sein, dass damals die leichte Zersetzlichkeit dieser Verbindungen noch nicht bekannt war.

Um die Natur des von uns erhaltenen basischen Oeles aufzuklären, stellten wir zunächst zum Vergleich das Bromhydrat des  $\mu$ -Methylphenpentoxazols nach dem Verfahren von Gabriel und Posner durch kurzes Erwärmen von bromwasserstoffsauerm *o*-Amidobenzylbromid mit Essigsäureanhydrid dar.

<sup>1)</sup> Das von Lutter (diese Berichte 30, 1066 [1897]) dargestellte *N*-Acetat des *m*-Amidobenzylalkohols, das wir uns zum Vergleich bereiteten, löst sich nicht in wässriger Salzsäure. Aus einer ätherischen Lösung des Acetats wird durch Salzsäuregas ein gut krystallisirtes Chlorhydrat gefällt, das in normaler Weise bei der Berührung mit Wasser Salzsäure abspaltet unter Rückbildung des freien Säureamids.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3509, 3516 [1894].

Die aus dem Salze durch Lauge frei gemachte Base besass in der That den gleichen charakteristischen Geruch wie jenes Oel, im übrigen aber zeigten die beiden Substanzen unerwartete Verschiedenheiten. Denn während die Gabriel-Posner'sche Base, entsprechend den Angaben ihrer Entdecker, bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln ein über  $140^{\circ}$  schmelzendes Pikrat lieferte, entstand aus unserem Oel bei genau der gleichen Behandlung ein pikrinsaures Salz, das bei ungefähr  $100^{\circ}$  schmolz. Ebenso erwiesen sich die Chlor- und Brom-Hydrate der beiden Basen verschieden, die durch Einleiten von Chlor- und Brom-Wasserstoff in ihre ätherischen Lösungen gewonnen wurden, denn die aus unserem Oel dargestellten Salze enthielten ein Molekül Wasser mehr als die anderen, entsprachen in ihrer Zusammensetzung also den Salzen eines Monoacetylamidobenzylalkohols.

Aehnliche Widersprüche ergaben sich bei einer anderen Reaction. Liess man fein gepulvertes *N*-Acetat vom Schmp.  $115^{\circ}$  über Schwefelsäure in einer Atmosphäre trocknen Chlorwasserstoffgases stehen, so zerfloss es allmählich, erstarrte dann aber im Laufe von 1–2 Tagen zu einer weissen oder schwach grau gefärbten, harten, krystallinischen Masse, die gleichfalls ein salzsaures Salz darstellte. Auch dieses Product wurde durch Alkalien in ein Oel verwandelt, das den durchdringenden Geruch des  $\mu$ -Methylphenpentoxazols besass; aber auch in diesem Falle war es nicht möglich, die analytischen Ergebnisse und manche Reactionen des Körpers damit in Einklang zu bringen.

Es würde zu weit führen, im Einzelnen auf die zahlreichen Versuche einzugehen, die wir zur Aufklärung dieser Verhältnisse angestellt haben, und es sei daher nur das schliessliche Ergebniss hier mitgetheilt.

Leitet man in eine Lösung des *N*-Acetats vom Schmp.  $115^{\circ}$  in trockenem Aether unter guter Kühlung einen langsamen Strom Chlor- oder Brom-Wasserstoff ein, so scheiden sich Salze aus, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach das Chlor- oder Brom-Hydrat der ursprünglichen Acetylverbindung sind. Aus diesen Salzen lässt sich aber nach unseren Erfahrungen das Acetat nicht zurückgewinnen. Bringt man die Substanzen nämlich mit Wasser in Berührung, so verlieren sie nicht, wie man erwarten sollte, durch hydrolytische Spaltung Säure, sondern sie lösen sich mit grösster Leichtigkeit auf. Versetzt man diese Lösung sofort mit einem Ueberschuss irgend eines Alkalis, so erhält man reines  $\mu$ -Methylphenpentoxazol mit allen von Gabriel und Posner beschriebenen Eigenschaften. Bewiesen wurde dies erstens durch die Ueberführung in das bei  $148$ – $149^{\circ}$  schmelzende Pikrat, zweitens durch die Darstellung seines gleichfalls von den genannten Forschern untersuchten Bromhydrats vom Schmp.  $171$ – $172^{\circ}$  und drittens durch die Umwandlung in sein noch nicht bekanntes

Chlorplatinat, das im Gegensatz zu dem oben erwähnten Platinsalz des *O*-Acetats je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 212° und 219°, aber immer scharf, unter stürmischer Zersetzung schmilzt. Auch ist es nicht gelb, sondern lachsfarbig. Sämmtliche Umwandelungsproducte wurden analysirt.

Das gleiche Pikrat erhält man auch direct aus dem ursprünglich gefällten Chlor- oder Brom-Hydrat, wenn man diese Salze in festem Zustand in eine eiskalte, concentrirte Lösung von Natriumpikrat einträgt; analog kann das lachsfarbige Chlorplatinat aus festem Chlorhydrat und Platinchlorid gewonnen werden. Will man daher die Körper, die man direct durch vorsichtige Einwirkung von Chlor- oder Brom-Wasserstoff auf eine ätherische Lösung des *N*-Acetats erhält, ihrer Zusammensetzung entsprechend als die Salze dieser Verbindung auffassen, so muss man annehmen, dass bei den erwähnten Umsetzungen zunächst sofort Wasser aus ihnen abgespalten wird, und demzufolge das cyclische Methylphenpentoxazol oder dessen Derivate entstehen.

Man könnte denken, dass das Wasser, das bei allen aufgezählten Reactionen zugegen ist, hierbei eine Rolle spielt. Besondere Versuche haben jedoch gezeigt, dass der Uebergang in die cyclische Base auch stattfindet, wenn jene Salze unter Ausschluss von Feuchtigkeit zersetzt werden. Fügt man z. B. zu einer Suspension des fraglichen Chlorhydrats in trockenem Aether eine gleichfalls getrocknete, ätherische Lösung von Diäthylamin und verdunstet die vom gebildeten chlorwasserstoffsauren Diäthylamin abfiltrirte Flüssigkeit rasch vor dem Gebläse, so hinterbleibt nicht das *N*-Acetat vom Schmp. 115°, sondern das ölige  $\mu$ -Methylphenpentoxazol. Analog verläuft die Reaction, wenn man das Chlorhydrat durch trocknes Ammoniakgas zerlegt.

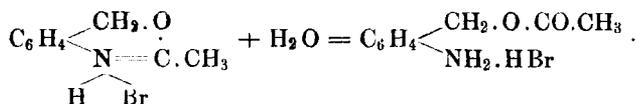
Es liegt daher m. E. näher, anzunehmen, dass bereits beim Einleiten des Chlor- oder Brom-Wasserstoffs das *N*-Acetat in die cyclische Verbindung umgewandelt wird. Die entstehenden Salze enthalten dann entweder ein Molekül Hydratwasser oder stellen Uebergangsproducte vor, etwa von der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot O \\ | \\ N \cdots C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ X \quad H \quad H \quad OH \end{matrix}$ , aus denen

dann bei der Einwirkung von Basen oder bei anderen Umsetzungen unter Abspaltung von Wasser die wahren Pentoxazolderivate hervorgehen.

Im Gegensatz zu der Annahme von Söderbaum und Widman ist somit die Neigung zur Bildung dieses Ringes sehr gross. Trotzdem ist es leicht verständlich, dass die Entstehung dieser cyclischen

Verbindungen aus den Estern des *o*-Amidobenzylalkohols mit organischen Säuren bisher übersehen worden ist. In der angegebenen Weise spielen sich die Reactionen nämlich nur ab, wenn man bei der Einwirkung des Chlor- und Brom-Wasserstoffs auf das *N*-Acetat für Ausschluss von Feuchtigkeit und gute Kühlung sorgt und ebenso alle weiteren Umwandlungen der Salze bei niedriger Temperatur vornimmt und dabei die Berührung mit Wasser möglichst abkürzt. Achtet man hierauf nicht, so erhält man Producte, die entweder aus Gemischen von  $\mu$ -Methylphenpentoxazol und dem *O*-Acetat des *o*-Amidobenzylalkohols bezw. ihren Derivaten bestehen, oder dieses Acetat und seine Abkömmlinge in reiner Form darstellen.

Der Grund hierfür liegt darin, dass die Unbeständigkeit des  $\mu$ -Methylphenpentoxazols, oder genauer die seiner Salze, noch weit grösser ist, als man nach den Angaben von Gabriel und Posner zu vermuthen geneigt ist. Die genannten Chemiker fanden, dass das Bromhydrat der cyclischen Base beim Stehen in wässriger Lösung über Nacht ein Molekül Wasser aufnimmt und sich in das *O*-Acetat des *o*-Amidobenzylalkohols verwandelt:



Dieser Uebergang vollzieht sich jedoch, wie wir fanden, mit grosser Schnelligkeit. Selbst bei Zimmertemperatur ist der Vorgang in wenigen Minuten vollendet; erwärmt man die Lösung gelinde, so kann man von einer augenblicklichen Aufsprenzung des Ringes reden. Sehr gut kann man den Verlauf der Reaction an dem Verhalten der wässrigen Lösung gegen Quecksilberchlorid verfolgen. Mit diesem Reagens bildet nämlich die cyclische Base ein schwer lösliches, gut krystallisirtes Doppelsalz, während das *O* Acetat und der freie *o*-Amidobenzylalkohol dies nicht thun. Selbst aus sehr verdünnten Lösungen des Oxazolchlorhydrats scheidet sich das Doppelsalz nach einigen Augenblicken in haarfeinen, sternförmig verwachsenen, glänzenden Nadeln aus, während concentrirtere Lösungen auf Zusatz einer gesättigten Sublimatlösung zu einem dichten Krystallbrei erstarren. Bedingung ist dabei, dass keine freie Säure zugegen ist. Lösungen kleiner Proben des Chlorhydrats in möglichst wenig Wasser von Zimmertemperatur gaben nun regelmässig nach 2 Minuten noch einen ziemlich kräftigen Niederschlag mit Sublimatlösung, nach 3 Minuten war die Ausscheidung nur noch gering, und nach 4 Minuten blieb sie ganz aus, ein Zeichen dafür, dass alles in das Salz des *O*-Acetats verwandelt war.

Aus dieser geringen Beständigkeit der Oxazolsalze erklären sich alle oben angeführten Widersprüche. Löst man beispielsweise das *N*-Acetat in verdünnter Salzsäure auf, so hängt es, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht, ganz von der Temperatur, der Concentration und der Zeitdauer bis zum Zusatz des Alkalis ab, welcher Art das basische Product sein wird, das man schliesslich erhält. In der Regel wird man Producte bekommen, die in Folge kleiner Mengen des Oxazols den charakteristischen, durchdringenden Alkaloidgeruch besitzen, im wesentlichen jedoch bereits aus dem *O*-Acetat des Amidoalkohols bestehen.

Besonders empfindlich ist das Chlorhydrat. Trocknet man beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des *N*-Acetats das Gas nicht genügend, oder verwendet man gewöhnlichen Aether, oder leitet man überschüssigen Chlorwasserstoff ein, sodass beim Stehen an der Luft Wasser angezogen werden kann, so erhält man in allen Fällen im wesentlichen bereits das Chlorhydrat des *O*-Acetats, ja unter Umständen sogar in reinem Zustande.

Auch die Umwandlung des trocknen *N*-Acetats in einer Chlorwasserstoffatmosphäre über Schwefelsäure in ein Gemisch von wenig cyclischem Chlorhydrat und viel salzsaurem *O*-Acetat ist wohl auf die geringe Menge Feuchtigkeit zurückzuführen, die dem nur durch Schwefelsäure getrockneten Gase anhaftete; auch mag in diesem Falle der grosse Ueberschuss der Säure eine Rolle spielen.

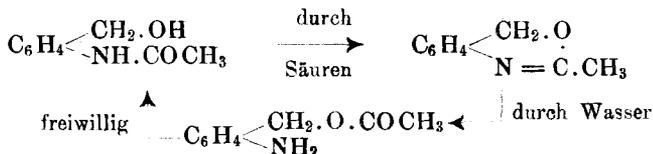
Dass man bei dieser leichten Veränderlichkeit des Chlorhydrats der cyclischen Base das zugehörige Pikrat und Chlorplatinat aus ihm in reinem Zustande nur unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaassregeln erhält, ist ohne weiteres verständlich. Einzelheiten darüber finden sich im experimentellen Theil. Das von Söderbaum und Widman dargestellte vermeintliche Chlorplatinat des *N*-Acetats wird, wenn auch über die Art seiner Gewinnung nichts angegeben wird, in Wirklichkeit das Platinsalz des *O*-Acetats gewesen sein. Schon die Beschreibung der beiden angeblich isomeren Salze durch die genannten Autoren weist darauf hin, dass in der That beide Male die gleiche Substanz vorlag.

Die abnorm leichte Verseifung des *N*-Acetats, die schon bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure eintritt, ist nunmehr nicht mehr überraschend, denn in Wahrheit wird der durch Vermittelung der cyclischen Base intermediär entstandene *O*-Ester verseift.

Ebenso ist jetzt das eigenartige Verhalten des Diacetats gegen verdünnte Salzsäure verständlich, das den Eindruck erweckt, als fände eine partielle Verseifung statt, bei der, entgegen der allgemeinen Regel, nicht das am Sauerstoff, sondern das am Stickstoff haftende Acetyl abgespalten würde. Auch in diesem Falle wird, wie besondere Ver-

suche gezeigt haben, zunächst *o*-Methylphenpentoxazol gebildet, diesmal unter Abspaltung von einem Molekül Essigsäure, und erst aus ihm entsteht dann durch Wasseraufnahme das *O*-Acetat.

Nach dem Mitgetheilten besteht folgendes System von Uebergängen:



Man kann also in diesem Falle nach Belieben den *N*-Ester in den *O*-Ester verwandeln und umgekehrt, jedoch mit dem Unterschied, dass der erste Vorgang nur unter dem Einfluss von chemischen Agentien — Säure und Wasser — zu Stande kommt und durch das Zwischenproduct der cyclischen Base hindurchgeht, während die Rückverwandlung des *O*-Esters in das *N*-Derivat, wie in analogen Fällen, ohne Anstoss von aussen und ohne Bildung von Zwischenstufen lediglich unter dem Einfluss der im Molekül selbst wirkenden Kräfte vor sich geht. Von den beiden Isomeren stellt somit das *N*-Acetat die stabile, das *O*-Acetat die labile Form dar.

Wie weit sich die hier festgestellten Reactionen verallgemeinern lassen, ist noch nicht festgestellt worden. Von Interesse wäre in erster Linie eine Untersuchung der entsprechenden Formylverbindungen, aus denen sich vielleicht das noch nicht mit Sicherheit bekannte einfachste Phenpentoxazol oder Cumazon gewinnen lassen würde. Dass die *N*-Ester von aliphatischen  $\gamma$ -Amidoalkoholen bei gleicher Behandlung Oxazinderivate mit einem Ringsystem liefern werden, ist ziemlich wahrscheinlich, da nach den Beobachtungen von Gabriel<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern Verbindungen vom Typus I durch heisses Wasser oder bei längerem Aufbewahren schon von selbst in die cyclischen Substanzen des Schemas II übergehen:



Nahe liegend ist ferner der Gedanke, dass sich die den *N*-Eestern des *o*-Amidobenzylalkohols entsprechenden Derivate des *o*-Oxybenzylamins in isomere Oxazinverbindungen überführen lassen werden. In der That haben bereits vor längerer Zeit H. Goldschmidt und Ernst<sup>2)</sup> durch Kochen von Salicylamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben dem *N*-Monoacetat in kleiner Menge eine ölige,

schwache Base erhalten, in der sie den Körper  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} - \text{N} \\ \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{CH}_3 \end{array}$

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3213 [1891].

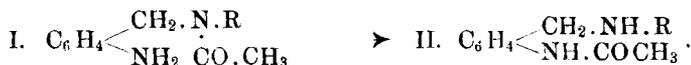
<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2745 [1890].

vermuthen, doch scheint die Verbindung ebensowenig wie das erwähnte *N*-Acetat näher untersucht worden zu sein.

Erwähnt sei noch, dass die isomere Verbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  von Stoermer und Brockerhof<sup>1)</sup> durch Reduction von *o*-Nitrophenacetol mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte dargestellt worden ist. Auch diese Base bildet ein Oel, das stechend riecht und sich an der Luft schnell verändert.

Die Umwandlung des *N*-Acetats vom *o*-Amidobenzylalkohol in das  $\mu$ -Methylphenpentoxazol wird nur durch Säuren, nicht durch Alkalien oder reines Wasser bewirkt; denn wenn man das Acetat längere Zeit mit reinem Wasser oder Sodalösung kocht und die Lösung darauf mit Aether ausschüttelt, gewinnt man den grössten Theil des Esters unverändert zurück, und das Fehlen des charakteristischen Oxazolgeruchs zeigt an, dass diese Base auch nicht in kleiner Menge entstanden ist. Umgekehrt genügen ein paar Tropfen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, um selbst in verdünnter Lösung die Wasserabspaltung in kürzester Frist zu bewirken, worauf dann nicht viel weniger rasch die Wiedieranlagerung von Wasser und Bildung des *O*-Acetats erfolgt.

Ein Seitenstück hierzu bildet die eigenthümliche Umlagerung, die von Widman<sup>2)</sup> bei den Estern des *o*-Amidobenzylamins aufgefunden worden ist. Gleichfalls unter dem Einflusse von Salzsäure, starker sowohl wie äusserst verdünnter, gehen die Ester von der Form I in die isomeren Ester des Schemas II über:



Zu bemerken ist dabei, dass in den von Widman untersuchten Beispielen *R* stets ein aromatisches Radical war.

Auch diese Reaction vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch viel langsamer als die Isomerisation der Acetate des *o*-Amidobenzylalkohols; denn es dauert einige Tage, bis auch nur die Hälfte der Ausgangssubstanz umgewandelt ist.

Ob es sich bei dieser Reaction um einen directen Platzwechsel des Acetyls handelt, oder ob ein Zwischenproduct gebildet wird, ist von Widman nicht untersucht worden. Wahrscheinlicher dürfte das Erste sein, da als eventuelle Uebergangskörper in erster Linie Dihydrochinazoline,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{R} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ , in Frage kämen, diese Verbindungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1641 [1897].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 343 [1893].

abernach zahlreichen Untersuchungen, besonders von Paal<sup>1)</sup>, Gabriel<sup>2)</sup>, Widman (a. a. O.) und ihren Mitarbeitern, im allgemeinen selbst von starker Salzsäure in der Wärme wie in der Kälte nur in ihre Salze verwandelt, nicht aber anderweitig verändert werden.

Im Folgenden werden eine Reihe experimenteller Einzelheiten und die analytischen Belege für das Gesagte gegeben.

#### Experimentelles.

Für die Darstellung des *o*-Nitro-benzylalkohols benutzte man die Vorschrift von Söderbaum und Widman<sup>3)</sup>; das hierfür nöthige Ausgangsmaterial wurde von der Direction der Höchster Farbwerke zur Verfügung gestellt, wofür ich verbindlichsten Dank sage.

Den grössten Theil der entsprechenden Amidoverbindung stellten wir nach dem von Gabriel und Posner<sup>4)</sup> empfohlenen Verfahren durch Reduction des Nitrokörpers in alkoholisch-wässriger Lösung mit Zinkblechstreifen und Salzsäure dar; bei genauer Einhaltung der von diesen Autoren angegebenen Bedingungen waren die Ausbeuten regelmässig recht befriedigend. Ungefähr die gleichen Ausbeuten wurden erhalten, wenn der Nitroalkohol in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam reducirt wurde; beide Verfahren sind nach den Ergebnissen unserer Versuche etwa gleichwerthig.

Zum Vergleich mit den weiter unten beschriebenen Platinsalzen wurde das noch nicht bekannte Chlorplatinat des *o*-Amidobenzylalkohols dargestellt. Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer mässig concentrirten Lösung des Amins in wässriger Salzsäure scheidet sich der Körper in goldgelben, feinen Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Man darf daher nicht zu lange nachwaschen.

0.2561 g Sbst.: 0.0754 g Pt.

$C_{14}H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 29.7. Gef. Pt 29.4.

Quecksilberchlorid ruft in einer neutralen Lösung des salzsauren Amidoalkohols keinen Niederschlag hervor.

Das *O*-Benzoat des Alkohols wurde nach dem Vorgange von Paal und Bodewig durch Reduction des *o*-Nitrobenzylbenzoats gewonnen und in Gestalt seines leicht zu reinigenden, gut krystallisirenden Chlorhydrats isolirt. Der von Paal und Bodewig gegebenen Beschreibung dieses Salzes, das den angegebenen Schmelzpunkt von 143<sup>o</sup> zeigte, fügen wir hinzu, dass sich das Salz aus verdünnter

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2683 [1889]; 23, 2634 [1890]; 24, 3049 [1891]. Journ. für prakt. Chem. [2] 48, 537 [1893]; 54, 258 [1896]

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 2807 [1890].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3290 [1892].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3512 [1894].

kochender Salzsäure bequem umkrystallisiren lässt und sich aus diesem Mittel beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln abscheidet. Die Zusammensetzung eines so gereinigten Präparates wurde durch eine Chlorbestimmung controllirt.

0.1260 g Sbst.: 0.0696 g AgCl.

$C_{14}H_{14}O_2NCl$ . Ber. Cl 13.5. Gef. Cl 13.7.

Dass das Salz durch Wasser dissociirt wird, trifft zu; eine Zersetzung bei längerem Liegen an der Luft haben wir dagegen bei unseren Präparaten nicht wahrgenommen. Auf Zusatz von Ammoniak schied sich das freie Benzoat in weissen Flocken ab; näher untersucht haben wir diesen Körper nicht.

Das bisher unbekannte isomere *N*-Benzoat erhielten wir unter Anwendung des Claisen'schen Benzoylirungsverfahrens durch Digestion aquimolekularer Mengen Amidoalkohol, Benzoylchlorid und Kaliumbicarbonat in ätherischer Lösung. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn schmolz der Körper constant bei 132—133°. Lange, feine, weisse Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Methylalkohol, noch schwerer in Ligroïn.

0.1935 g Sbst.: 0.5242 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.0994 g Sbst : 4.8 ccm N (7°, 760.5 mm). — 0.2738 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$ . Ber. C 74.0, H 5.7, N 6.2.

Gef. » 73.9, » 5.6, » 5.9, 5.9.

Ueber das *O*-Acetat und seine Derivate ist bereits im allgemeinen Theil das Nöthige gesagt worden. Ergänzend sei nur hinzugefügt, dass die Umwandlung in das isomere *N*-Acetat, die bei Zimmer-temperatur etwa in 3—4 Tagen — bei kleineren Mengen — vor sich geht, schon durch geringe Temperaturerhöhung wesentlich beschleunigt wird. Man braucht z. B. eine ätherische Lösung des Körpers nur kurze Zeit im Sieden zu erhalten, um eine partielle Umlagerung zu bewirken, die bei längerem Sieden weiter fortschreitet. Das Umlagerungsproduct besass stets den richtigen Schmelzpunkt, ebenso wie Gemische von ihm mit einem Vergleichspräparat.

Durch Quecksilberchlorid wird die wässrige Lösung des salzsauren *O*-Acetats ebenso wenig gefällt wie die des salzsauren Amidoalkohols.

Das *N*-Acetat des *o*-Amidobenzylalkohols schmilzt in reinstem Zustand bei 115—116° (Söderbaum und Widman: 114°).

Die Umwandlungen, die diese Verbindung unter dem Einfluss von Säuren, unter Ausschluss und in Gegenwart von Wasser erleidet, sind oben ausführlich besprochen worden, sodass hier im wesentlichen nur die analytischen Belege nachgetragen zu werden brauchen.

Um das primäre Einwirkungsproduct von Chlorwasserstoff auf das *N*-Acetat in reinem Zustande zu erhalten, leitet man einen sehr langsamen Strom des Gases durch zwei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure und dann in eine durch Eis gekühlte Lösung des Acetats in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder absolutem Aether. Am geeignetsten ist das zuletzt genannte Mittel, da es den Körper reichlicher aufnimmt als die anderen. Das Reactionsproduct scheidet sich fast stets sofort in feinen, weissen, glänzenden Nadelchen aus; nur selten bilden sich anfangs Oeltröpfchen, die dann aber auch rasch krystallinisch erstarren. Sobald die Ausscheidung nicht mehr zunimmt, unterbricht man die Operation, um einen Ueberschuss von Salzsäure, der Feuchtigkeit anziehen könnte, zu vermeiden, filtrirt die Krystalle ab, wäscht mit wasserfreiem Aether nach und trocknet dann die Substanz durch Abpressen zwischen Fliesspapier oder über Kalk bis zur Gewichtsconstanz. Verarbeitet man grössere Mengen des Acetats, so empfiehlt es sich, fractionirt zu fällen.

Obwohl sich die Substanz bei allen Umwandelungen wie das salzsaure Salz des  $\mu$ -Methylphenpentoxazols,  $C_9H_{10}ONCl$ , reagirt, enthält sie doch ein Molekül Wasser mehr, besitzt also die Zusammensetzung eines Chlorhydrats des *N*-Acetyl-*o*-amidobenzylalkohols von der Formel  $C_9H_{12}O_2NCl$ .

0.1185 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 762 mm). — 0.1045 g Sbst.: 0.0735 g AgCl. — 0.1405 g Sbst.: 0.1009 g AgCl. — 0.0652 g Sbst.: 0.0470 g AgCl. — 0.0538 g Sbst.: 0.0377 g AgCl. — 0.1036 g Sbst.: 0.0747 g AgCl. — 0.0993 g Sbst.: 0.0720 g AgCl. — 0.1613 g Sbst.: 0.1171 g AgCl.

$C_9H_{10}ONCl$ . Ber. N 7.6, Cl 19.3.

$C_9H_{12}O_2NCl$ . » » 7.0, » 17.6.

Gef. » 7.3, » 17.4, 17.8, 17.8, 17.3, 17.8, 17.9, 18.0.

Das Salz schmilzt zwischen 120° und 125°; doch ist der Schmelzpunkt nicht charakteristisch, da er von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt, und die anderen in Betracht kommenden Chlorhydrate bei ähnlichen Temperaturen schmelzen. Auch die Umwandlung in  $\mu$ -Methylphenpentoxazol durch Alkalien kann nicht dazu benutzt werden, um die Reinheit des Salzes festzustellen, da das Oxazolderivat ebenso wie das aus unreinen Präparaten entstehende *O*-Acetat ein Oel ist und der intensive Geruch der cyclischen Base regelmässig auftritt, mag sie in reinem Zustande oder gemischt mit dem *O*-Acetat vorliegen. Das Gleiche gilt von der in der Einleitung erwähnten Reaction mit Quecksilberchlorid; denn da diese sehr empfindlich ist, so findet sie auch dann noch statt, wenn das Chlorhydrat bereits stark mit dem salzsauren Salze des *O*-Acetats verunreinigt ist.

Rasch und sicher erkennt man dagegen den Grad der Reinheit des fraglichen Chlorhydrats, wenn man eine kleine Menge fein ge-

pulvert in eine eiskalte Lösung von Platinchlorid oder Natriumpikrat einträgt.

Aus ganz reinen Präparaten entsteht im ersten Falle das charakteristische lachsfarbene Chlorplatinat des Oxazols, das ohne weitere Reinigung, rasch erhitzt, bei  $219^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt. Man kann es nach dem Abpressen auf Thon unbedenklich auf dem Wasserbade trocknen.

0.0923 g Sbst.: 0.0255 g Pt.

$C_{18}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt$  (Pt-Salz des *N*- oder *O*-Acetats). Ber. Pt 26.4.

$C_{18}H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$  (Pt-Salz der cyclischen Base). Ber. Pt 27.7. Gef. Pt 27.6.

Im anderen Falle gewinnt man das bereits von Gabriel und Posner beschriebene Pikrat des  $\mu$ -Methylphenpentoxazols, das nach ihren Angaben bei  $146$ – $149^{\circ}$  schmilzt; in Uebereinstimmung damit beobachteten wir an den reinsten, jedoch gleichfalls durch directe Fällung erhaltenen Präparaten den constanten Schmp.  $148$ – $149^{\circ}$ . Sämmtliche Präparate wurden auf Thon im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1180 g Sbst.: 0.2073 g  $CO_2$ , 0.0383 g  $H_2O$ . — 0.1156 g Sbst.: 0.2011 g  $CO_2$ , 0.0347 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{14}O_9N_4$  (Pikrat des *N*- oder *O*-Acetats). Ber. C 45.7, H 3.6.

$C_{15}H_{12}O_8N_4$  (Pikrat der cyclischen Base). » » 47.9, » 3.2.

Gef. » 47.9, 47.4, » 3.6, 3.3.

Reine Präparate dieses Pikrats lassen sich aus heissem Methylalkohol umkrystallisiren; doch muss man die Lösung möglichst kurz erhitzen oder nur schwach erwärmen, da sich die Verbindung sonst in das Pikrat des *O*-Acetats umwandelt. Auch krystallisirt diese Verbindung regelmässig aus, wenn die Mutterlaugen des cyclischen Pikrats an der Luft allmählich eindunsten. In Farbe und Krystallform gleichen sich die krystallisirten Präparate beider Pikrate sehr.

Um nicht nur auf analytischem Wege, sondern auch durch directen Vergleich zu beweisen, dass in den eben besprochenen Substanzen Derivate des  $\mu$ -Methylphenpentoxazols vorlagen, stellten wir uns auf dem von Gabriel und Posner angegebenen Wege das Bromhydrat dieses Körpers dar und verwandelten einen Theil davon in das Pikrat, während ein anderer Theil zunächst in die freie Base und dann weiter in das Chlorplatinat übergeführt wurde. Die auf diesem Wege gewonnenen Präparate stimmten bis auf die kleinsten Einzelheiten mit den anderen überein.

Sobald man bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das *N*-Acetat die Feuchtigkeit nicht genügend ausschliesst, erhält man, wie im allgemeinen Theil angegeben, Mischproducte oder direct das Chlorhydrat des *O*-Acetats. Gewöhnlich ist in diesen Fällen die

Ausscheidung zunächst ölig und erstarrt mitunter erst nach längerem Stehen. Der Schmelzpunkt der Mischproducte liegt oft unter  $100^{\circ}$  und ist stets unscharf; ist dagegen die Umwandlung in das salzsaure *o*-Acetat bereits vollendet, so schmelzen die Präparate scharf bei  $115-116^{\circ}$ .

Die Analyse eines solchen Productes folgt hier.

0.1562 g Sbst.: 0.1112 g AgCl.

$C_9H_{10}ONCl$  (cyclisches Salz). Ber. Cl 19.3.

$C_9H_{12}O_2NCl$  (Salz des Acetats). » » 17.6. Gef. Cl 17.6.

Ähnliche Producte erhält man, wie gleichfalls bereits erwähnt, wenn man fein gepulvertes *N*-Acetat so lange in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoff stehen lässt, bis die anfangs zerflossene Masse wieder völlig zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrt ist.

Die folgenden Analysen stammen von solchen Präparaten, die zuvor mit etwas Aether gewaschen und dann getrocknet worden waren.

0.1019 g Sbst.: 0.0714 g AgCl. — 0.1056 g Sbst.: 0.0747 g AgCl.

$C_9H_{12}O_2NCl$ . Ber. Cl 17.6. Gef. Cl 17.3, 17.5.

Versetzt man diese Producte mit Natronlauge, so ist zwar auch der öligen Ausscheidung in der Regel der durchdringende Geruch des vielfach erwähnten Oxazols mehr oder weniger eigen; doch handelt es sich meist nur um geringe Beimengungen dieser stark riechenden Substanz, wie aus folgenden Thatsachen hervorgeht.

Erstens ergaben die Analysen der in ätherischer Lösung getrockneten und dann vom Aether befreiten, öligen Base, dass sie ein Molekül Wasser mehr enthält als das  $\mu$ -Methylphenpentoxazol, folglich das *O*-Acetat des *o*-Amidobenzylalkohols ist. Zum Vergleich wurde diese Verbindung auch durch Reduction des *o*-Nitrobenzylacetats hergestellt und gleichfalls analysirt.

0.1121 g Sbst.: 0.2661 g  $CO_2$ , 0.0720 g  $H_2O$ . — 0.2233 g Sbst.: 0.5321 g  $CO_2$ , 0.1319 g  $H_2O$ . — 0.1390 g Sbst.: 10.4 ccm N ( $17.5^{\circ}$ , 770 mm).

$C_9H_9ON$  (Oxazol). Ber. C 73.5, H 6.1, N 9.5.

$C_9H_{11}O_2N$  (*O*-Acetat). » » 65.5, » 6.7, » 8.5.

Gef. » 64.7, 65.0, » 7.1, 6.6, » 8.8.

Zweitens lieferten jene salzsauren Salze beim Eintragen in Platinchlorid nicht das lachsfarbige, cyclische Platinsalz, sondern das eigelbe Chlorplatinat des *O*-Acetats, das bei höherer Temperatur nicht schmilzt, sondern nur zusammenschrumpft und sich schwarz färbt. Die Identität wurde sowohl durch directen Vergleich mit einem aus unzweifelhaftem *O*-Acetat dargestellten Präparat, als auch durch mehrere Analysen bewiesen.

0.1035 g Sbst.: 0.0271 g Pt. — 0.1015 g Sbst.: 0.0265 g Pt.

$C_{18}H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$  (cyclisches Pt-Salz). Ber. Pt 27.7.

$C_{18}H_{24}O_4N_2Cl_6Pt$  (Pt-Salz des *O*-Acetats). » » 26.4. Gef. Pt 26.2, 26.1.

Drittens endlich entstand bei der Einwirkung von Natriumpikrat nicht das bei 149° schmelzende Pikrat der cyclischen Base, sondern ein Pikrat vom Schmp. 105°, das in gleicher Beschaffenheit aus reinem *O*-Acetat gewonnen werden konnte und gleichfalls analysirt wurde.

0.1376 g Sbst.: 0.2283 g  $CO_2$ , 0.0515 g  $H_2O$ . — 0.1142 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{15}H_{12}O_8N_4$  (Pikrat der cyclischen Base). Ber. C 47.9, H 3.2, N 14.9.

$C_{15}H_{14}O_9N_4$  (Pikrat des *O*-Acetats). » » 45.7, » 3.6, » 14.2.

Gef. » 45.3, » 4.2, » 14.6.

Die Mischproducte, die bei nicht genügend vorsichtiger Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ätherische Lösungen des *N*-Acetats entstanden, pflegten bei der Umsetzung mit Platinchlorid oder Natriumpikrat Chlorplatinate und Pikrate zu liefern, die sich in ihren Eigenschaften als Gemische der im Vorstehenden beschriebenen reinen Substanzen erwiesen und an ihrem Verhalten beim Erwärmen auf höhere Temperatur ungefähr ihr Mischungsverhältniss erkennen liessen. Ebenso liess sich dies bis zu einem gewissen Grade mit Sublimatlösung feststellen, da der Niederschlag des Doppelsalzes um so rascher eintrat und um so reichlicher ausfiel, je mehr von dem primären Chlorhydrat in dem Gemisch vorhanden war.

Bei der grossen Neigung des  $\mu$ -Methylphenpentoxazols und seiner Derivate, in das *O*-Acetat des *o*-Amidobenzylalkohols und seine Salze überzugehen, ist es uns unter mehreren Versuchen nur einmal gelungen, eine Substanz zu gewinnen, die ihrer Zusammensetzung nach das Chlorhydrat des Oxazols darstellte. Für diese Versuche wurde aus dem nach Gabriel und Posner dargestellten Oxazolbromhydrat die Base in Freiheit gesetzt, diese dann in Aether aufgenommen, die Lösung mit Aetzkali getrocknet, und zum Schluss unter Eiskühlung ein langsamer Strom gut getrockneten Chlorwasserstoffgases eingeleitet. In einem Fall (I) wurde, wie gesagt, das Chlorhydrat der cyclischen Base in reinem Zustand erhalten, in zwei weiteren (II und III) befanden sich in dem Niederschlag bereits erhebliche Mengen des salzsauren *O*-Acetats, und in einem weiteren (IV) endlich lag der Analyse zufolge anscheinend nur das letztere Chlorhydrat vor. Wahrscheinlich rühren diese Unterschiede von der verschiedenen Schnelligkeit her, mit der in jedem Fall die einzelnen Operationen ausgeführt wurden.

I. 0.0855 g Sbst.: 0.0674 g AgCl. — II. 0.1229 g Sbst.: 0.0918 g AgCl.  
— III. 0.1278 g Sbst.: 0.0954 g AgCl. — IV. 0.1050 g Sbst.: 0.0739 g AgCl.

$C_9H_{10}ONCl$ . (Chlorhydrat der cycl. Base). Ber. Cl 19.3.

$C_9H_{12}O_2NCl$ . (Chlorhydrat des *O*-Acetats). » » 17.6.

Gef. » 19.5, 18.5, 18.5, 17.4.

Wie schnell sich in wässriger Lösung das salzsaure Oxazol in das Chlorhydrat des *o*-Amidobenzylacetats verwandelt, ist bereits im allgemeinen Theile erwähnt worden. Lässt man eine solche Lösung im Vacuum über Schwefelsäure freiwillig verdunsten, so krystallisirt dieses Salz in schönen, langen, glasglänzenden Prismen und Nadeln aus, die scharf und constant bei  $116^\circ$  schmelzen.

0.0538 g Sbst.: 0.0375 g AgCl.

$C_9H_{12}O_2NCl$ . Ber. Cl 17.6. Gef. Cl 17.2.

Diese leichte Veränderlichkeit der Oxazolsalze macht sich auch sehr deutlich bemerkbar, wenn man das Chlor- oder Brom-Hydrat des Oxazols, oder das oben besprochene, primäre Einwirkungsproduct von Chlorwasserstoff auf das *N*-Acetat in das zugehörige Chlorplatinat oder Pikrat überführen will. Rein erhält man die Verbindungen nur, wenn man die festen Salze in eiskalte Lösungen von Platinchlorid oder Natriumpikrat einträgt; löst man sie zuvor in Wasser auf, oder arbeitet man bei Zimmertemperatur, so ist dem Reactionsproduct regelmässig mehr oder weniger von dem entsprechenden Derivat des *O*-Acetats beigemischt, und bei langsamem Arbeiten erhält man nur die Letzteren. Das fertig gebildete cyclische Pikrat ist etwas beständiger gegen die Einwirkung des Wassers, wandelt sich aber bei längerem Stehen mit Wasser gleichfalls in das Pikrat vom Schmp.  $105^\circ$  um.

Ganz ähnliche Erscheinungen, wie bei den besprochenen Chlorhydraten, beobachtet man bei den entsprechenden bromwasserstoffsauren Salzen.

Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine stark gekühlte, absolut ätherische Lösung des *N*-Acetats scheiden sich glänzende Kryställchen oder bald erstarrende ölige Tröpfchen einer Substanz ab, die nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier oder über Kalk in ihrer Zusammensetzung einem Bromhydrat eines acetylrten Amidobenzylalkohols entspricht.

0.1229 g Sbst.: 0.0946 g AgBr. — 0.1496 g Sbst.: 0.1138 g AgBr.

$C_9H_{10}ONBr$  (Bromhydrat der cycl. Base) Ber. Br 35.1.

$C_9H_{12}O_2NBr$ . (Bromhydrat des Acetats) » » 32.5. Gef. Br 32.8, 32.4.

Unsere Präparate schmolzen zwischen  $166^\circ$  und  $170^\circ$ , also etwa bei der gleichen Temperatur ( $170$ — $172^\circ$ ), die Gabriel und Posner für den Schmelzpunkt des bromwasserstoffsauren  $\mu$ -Methylphenpentoxazols fanden.

Auch in ihrem chemischen Verhalten stimmten beide Salze trotz ihrer verschiedenen Zusammensetzung insofern überein, als aus beiden durch Alkali das freie Oxazol, durch Natriumpikrat das pikrinsaure

