

Äthers bleibt der Ester als krystallinische Masse zurück. Er wird mehrere Male aus der 4—5-fachen Menge Methylalkohol, in dem er in der Wärme leicht und in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisiert. Man erhält ihn so in Form von schönen, derben Prismen, die beim Liegen an der Luft oberflächlich verwittern. Er schmilzt unscharf bei 85—90° unter Bläschenbildung. Der unscharfe Schmelzpunkt hat seine Ursache in einem Gehalt des Esters an Krystall-Methylalkohol, der sehr fest haftet und erst bei höherer Temperatur abgegeben wird. Im Vakuum über Schwefelsäure nahm der Ester nur 0.7 % und nach 18-stündigem Trocknen im Vakuum bei 55—60° 3.8 % ab, während 1 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ 7.3 % verlangen.

Der Ester ist leicht löslich in Aceton und Äther, mäßig in kaltem Methylalkohol, kaum löslich in Petroläther und Benzol.

0.1520 g Sbst.: 0.3990 g CO_2 , 0.1438 g H_2O . — 0.3028 g Sbst., in Alkohol gelöst, wurden 1 Stde. mit 13.6 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge am Rückflußkühler gekocht; zum Zurücktitrieren waren 6.7 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure notwendig.

$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_4(\text{CH}_3) + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Ber. C 71.49, H 10.18, Verseif. Zahl 439.
Gef. » 71.59, » 10.58, » 436.

Spez. Dreh.: 0.9873 g Sbst. in 50 ccm Methylalkohol; $l = 2$ dcm; abgelesener Winkel $\alpha = +2.38^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = +60.27^\circ$.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 1.0283 g Sbst. in 24.10 g Methylalkohol; Sdp.-Erhöhung 0.086° (K für Methylalkohol 8.9).

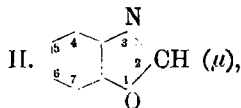
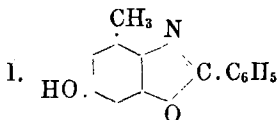
$\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{O}_4(\text{CH}_3) + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Mol.-Gew. Ber. 436. Gef. 442.

282. F. Henrich: Über einen Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution bei Benzoxazol-Derivaten.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. August 1921.)

Bei meinen Arbeiten über das β -Amino-orein (1-Methyl-2-amino-3,5-phenliol) hatte ich aus dem Orthokondensationsprodukt dieses Körpers mit Benzoylchlorid, durch Verseifung mit Natronlauge, das 2-(μ)-Phenyl-6-oxy-4-toluoxazol (I.) dargestellt¹⁾. Der Körper



wurde schon damals in großer Reinheit (schneeweiß) erhalten und zeigte in Lösungen von Alkali, konz. Schwefelsäure, Alkohol und

¹⁾ B. 30, 1104 [1897]; M. 19, 483 [1898].

anderen Lösungsmitteln eine grüne Fluorescenz. Um festzustellen, ob die Fluorescenz nicht etwa von Beimengungen herrührte, wurde der Körper durch häufiges Umkrystallisieren gereinigt und gefunden, daß die Fluorescenz unvermindert erhalten bleibt.

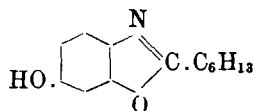
Nun hat S. Skraup¹⁾ neuerdings eine Anzahl von Benzoxazol-Derivaten dargestellt, die anfangs Fluorescenz zeigten, sie aber beim öfteren Umkrystallisieren unter Zuhilfenahme von Tierkohle verloren. Er machte darauf unter Bezugnahme auf obiges 2-Phenyl-6-oxy-4-toloxazol aufmerksam. Aus diesem Grunde habe ich diesen Körper neuerdings nach den früher angegebenen Vorschriften dargestellt und ihn nun einer noch weitergehenden Reinigung unterworfen. Schon als das Destillationsprodukt von Amino-orcin mit Benzoylchlorid mit alkoholischer Natronlauge verseift und die Lösung des Verseifungsproduktes in der üblichen Weise unter Zuhilfenahme von Tierkohle gereinigt und abgeschieden war, erwies es sich als rein weiß. Es wurde nun mehrmals fraktioniert umkrystallisiert (wobei der Schmelzpunkt aller Fraktionen konstant war und konstant blieb), dann in Natronlauge gelöst, mit Tierkohle behandelt, wieder abgeschieden und öfters umkrystallisiert, wobei ebenfalls mehrfach Tierkohle angewendet und das Lösungsmittel gewechselt wurde. Die Fluorescenz in den genannten Lösungsmitteln blieb nach jedesmaliger Reinigung unvermindert, auch als aus alkalischer Lösung fraktioniert gefällt wurde. Darum nehme ich an, daß sie dem Körper eigentümlich ist. Auch bei ähnlich konstituierten Derivaten der Resorcin-Reihe wurde Fluorescenz wahrgenommen, während sie bei anderen ausblieb.

Um nun Gesetzmäßigkeiten zwischen Entstehen und Verschwinden von Fluorescenz bei Oxazol-Derivaten festzustellen, habe ich eine große Anzahl dieser Körper von einer Reihe von Mitarbeitern darstellen lassen und sie auf die Fähigkeit hin, in Lösungen zu fluorescieren, untersucht. Diese Untersuchungen beziehen sich zunächst auf das Auftreten einer durch das unbewaffnete Auge direkt sichtbaren Fluorescenz. Weiter müssen wir hierbei unterscheiden zwischen dem Auftreten dieser Erscheinung in Lösungen von wäßrigem Alkali und organischen Lösungsmitteln, besonders Alkohol, und Lösungen in konz. Schwefelsäure. In letzterem Lösungsmittel wird am leichtesten Fluorescenz beobachtet. Selbstverständlich wurden alle in Betracht kommenden Körper auf das peinlichste gereinigt.

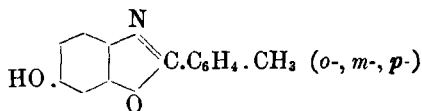
Um das Benzoxazol (II.) in Substitutionsprodukte, die in Lösung sichtbare Fluorescenz zeigen, zu verwandeln, muß in erster Linie, wie schon früher gezeigt wurde, die μ -Stellung durch einen aromatischen Rest ersetzt sein. Ist das nicht der Fall, wie bei dem Körper

¹⁾ A. 419, 1 [1919].

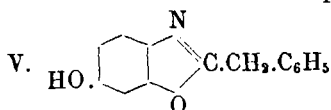
(III.) und solchen, die die μ -Stellung durch H, CH₃ oder einen anderen



III.



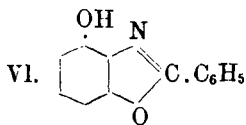
IV.



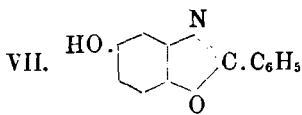
V.

aliphatischen Rest substituiert haben, so ist in den Lösungen mit unbewaffnetem Auge keine Fluorescenz zu beobachten. Interessant war es nach dieser Richtung hin, die Isomeren (IV.) und (V.) zu untersuchen. Wie zu erwarten war, fluorescierten die *o*-, *m*-, *p*-Verbindungen entsprechend IV. intensiv, bei V. aber war keine Spur von Fluorescenz zu beobachten, auch nicht bei dem Homologen mit CH₃ in 4-Stellung.

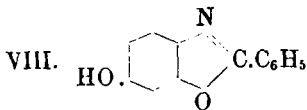
Außer der Anwesenheit einer aromatischen Gruppe in μ -Stellung muß aber noch eine zweite Bedingung erfüllt sein, damit sichtbare Fluorescenz in verstärktem Maße auftritt. Von den Stellungen 4-, 5-, 6-, 7- muß eine, nämlich 6-, durch eine am besten salzbildende Gruppe wie OH ersetzt sein. Als die Verbindungen VI.—IX. dargestellt und



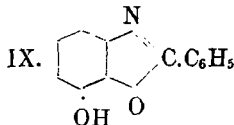
VI.



VII.

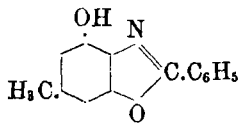


VIII.

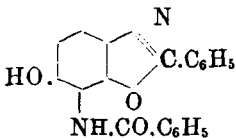


IX.

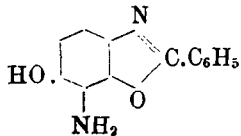
untersucht wurden, zeigte es sich, daß nur VIII., also das in 6-, d. i. in *para*-Stellung zum N substituierte Oxy-oxazol, in alkalischer Lösung Fluorescenz zeigte. Ebenso wie dies gab auch das in 4-Stellung noch methylierte Oxazol der Formel I. intensive Fluorescenz. Merkwürdig ist, daß das (I.) isomere Oxazol X. in alkalischer Lösung keine Fluorescenz mehr zeigt.



X.



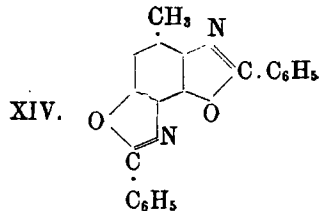
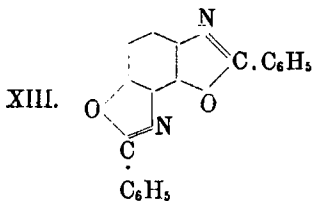
XI.



XII.

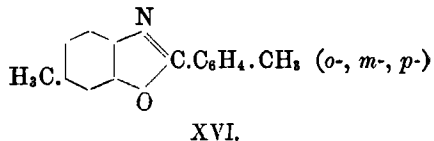
Die 6-Oxy- μ -arylsubstituierten Benzoxazole enthalten also die Substituenten in günstigster Stellung für die Erzeugung sichtbarer Fluorescenz in Lösungen. Wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch CH_3 oder C_2H_5 ersetzt, so beobachtet man noch eine deutliche, aber schon abgeschwächte Fluorescenz in konzentriert-schwefelsaurer und auch in alkoholischer Lösung. Sind die Hydroxyl-Wasserstoffe durch Säurereste ersetzt, so findet eine weitere Schwächung der Fluorescenz in Lösung statt. Zum Verschwinden kommt dagegen die Fluorescenz meist durch weitere Substitution der Stellen 4-, 5- und 7- im anellierten Kern. Auch die Verbindungen XI. und XII. zeigen keine Fluorescenz mehr in alkalischer Lösung.

Mit Rücksicht auf Richard Meyers geistvolle erste Theorie über den Zusammenhang von Fluorescenz¹⁾ und chemischer Konstitution war es interessant zu prüfen, wie sich Verbindungen mit zwei Oxazol-Ringen an einem Benzolkern in bezug auf sichtbare Fluorescenz in Lösungen verhalten würden. Wir stellten darum die Körper XIII. und XIV. durch Destillation von Benzoylchlorid mit Diamino-resorcin



und Diamino-orscin dar, fanden aber, daß auch sie in konzentriert-schwefelsaurer Lösung der Fluorescenz fast völlig ermangeln.

Merkwürdig ist es, daß auch Fluorescenz in konzentriert-schwefelsaurer Lösung auftritt, wenn die günstige 6-Stellung im anellierten Benzolkern durch CH_3 ersetzt ist. Aus dem Reduktionsprodukt des flüchtigen Mononitro-*m*-kresols stellte Hr. N. Matulka die Verbindungen XV. und XVI. dar und fand, daß sie in konzentriert-schwefel-



saurer Lösung auch nach oftmaliger Reinigung noch relativ stark fluorescieren.

Die Arbeit wird nach den verschiedensten Richtungen hin fort gesetzt. Die bisherigen Resultate wurden unter Mitwirkung der HHrn

¹⁾ Ph. Ch. 24, 468 [1897].

G. Opfermann, F. Roßteutscher, N. Matulka, K. Roedel und W. Wunder erhalten.

Versuche.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf *o*-Amino-resorcin aus mit Wasserdämpfen flüchtigem Mononitro-resorcin

(nach Versuchen von Gust. Opfermann, Dissertat. Erlangen 1905).

2 g Amino-resorcin-Chlorhydrat wurden mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann destillierte man das überschüssige Essigsäure-anhydrid ab und erhitze zur Orthokondensation etwa 10 Min. unter Rückfluß. Nun wurde destilliert, wobei 1—2 g eines Öles übergingen, das bald zu einer weißen Masse erstarrte. Aus Gasolin ließen sich bei 68° konstant schmelzende, derbe, weiße Kryställchen erhalten, deren Analyse auf 2-Methyl-4-acetoxy-benzoxazol stimmte.

0.1753 g Sbst.: 0.4024 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.1884 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 737 mm).

C₁₀H₉O₃N. Ber. C 62.82, H 4.71, N 7.32.

Gef. » 62.60, » 4.92, » 7.36.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Äther, leicht in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Ligroin nimmt in der Kälte sehr wenig, in der Wärme mehr auf, ähnlich Gasolin, das am besten zum Umkrystallisieren verwendet wird. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln und konz. Schwefelsäure fluorescieren nicht. Mit Kalilauge wird die Verbindung leicht verseift, die Lösung fluoresciert nicht.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf *o*-Amino-resorcin.

7 g Amino-resorcin-Chlorhydrat wurden mit 28 g Benzoylchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Als dann der Körper völlig gelöst war, wurde das überschüssige Benzoylchlorid usw. abdestilliert, zur Orthokondensation kurze Zeit unter Rückfluß gekocht und dann destilliert. Das über etwa 250° Siedende wurde mit Soda zerrieben, gewaschen, getrocknet und dann aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Es schieden sich zu Wäzchen vereinigte Nadelchen ab, die bei 143—144° nach vorheriger Sinterung schmolzen. Ihre Analyse stimmte auf 2-Phenyl-4-benzoyloxy-benzoxazol.

0.1526 g Sbst.: 0.4260 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 6.6 ccm N (21°, 744 mm).

C₂₀H₁₃O₃N. Ber. C 76.20, H 4.10, N 4.40.

Gef. » 76.14, » 4.19, » 4.59.

Der Körper ist in Äther, Eisessig und CS_2 leicht, in Benzol und Alkohol ziemlich leicht löslich. Ligroin nimmt auch in der Hitze wenig auf. Dies reine Produkt und das über 360° Übergehende der obigen Destillation wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift und in üblicher Weise das 2-Phenyl-4-oxy-benzoxazol isoliert, das früher¹⁾ schon kurz beschrieben wurde. Am besten kam es aus Benzol, dem wenig Petroläther zugesetzt war, in schneeweißen Kryställchen vom Schmp. $138-139^\circ$ (Sintern bei 134°).

0.1644 g Sbst.: 0.4439 g CO_2 , 0.0671 g H_2O . — 0.1287 g Sbst.: 7.8 ccm N (16° , 736 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 73.90, H 4.30, N 6.60.

Gef. » 73.63, » 4.53, » 6.77.

Das 2-Phenyl-4-oxy-benzoxazol (VI.) ist in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig leicht löslich. Gasolin löste in der Kälte schwer, in der Hitze leichter. Wasser nahm in der Kälte wie in der Wärme so gut wie nichts auf. Diese Lösungen in Natronlauge und konz. Schwefelsäure fluorescierten ebenso wenig, wie die in organischen Lösungsmitteln. Der Körper bildet ein sehr schwer lösliches Natriumsalz.

Um ganz sicher zu sein, daß obiger Körper vorliegt, wurde er mit Salzsäure gespalten: 0.5 g mit 5 g konz. Salzsäure im Rohr mehrere Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt, schieden nach dem Erkalten Benzoesäure ab. Nachdem sie durch Absaugen und der Rest durch Wasserdampf aus der Lösung abgeschieden war, wurde letztere im Vakuum eingedampft und ein Chlorhydrat isoliert, das in allen Eigenschaften mit salzsaurem Amino-resorcin identisch war.

Einwirkung von Phenyl-essigsäurechlorid auf *o*-Amino-resorcin-Chlorhydrat: 3.4 g des Salzes wurden mit 6.3 g Phenyl-essigsäurechlorid einige Stunden unter Rückfluß gekocht, das überschüssige Chlorid dann abdestilliert, der Rest der *ortho*-Kondensation unterworfen und schließlich fraktioniert. Das über 300° Übergehende wurde mit Sodalösung zerrieben, nach einigen Stunden abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Mit alkoholischer Kalilauge verseift und nach der üblichen Weiterverarbeitung durch Kohlensäure abgeschieden, entstand ein grauer Niederschlag, der aus Benzol bis zur Reinheit umkrystallisiert wurde. Er schmolz dann konstant bei 185° . Die Analyse stimmte auf 2-Benzyl-4-oxy-benzoxazol.

0.1176 g Sbst.: 0.3230 g CO_2 , 0.0552 g H_2O . — 0.1040 g Sbst.: 6.1 ccm N (19° , 744 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 74.70, H 4.90, N 6.20.

Gef. » 74.90, » 5.21, » 6.59.

¹⁾ B. 37, 3111 [1904].

Die weißen Krystalle sind in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich. Benzol nimmt in der Kälte schwer, in der Hitze leicht auf und dient als Krystallisationsmittel. Verd. Natronlauge löst in der Kälte allmählich auf, in der Wärme scheidet sich ein schwer lösliches Natriumsalz ab. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Einwirkung von Phenyl-essigsäurechlorid auf
as.-Amino-resorcin.

4 g salzsaures *as.*-Amino-resorcin wurden mit 8 g Phenyl-essigsäurechlorid erst mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, dann das überschüssige, niedrig Siedende abdestilliert, das Reaktionsgemisch der Orthokondensation unterworfen, destilliert, und das Destillat mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach der üblichen Weiterverarbeitung und Abscheidung mit Kohlensäure wurde erst aus Benzol-Gasolin, dann aus Benzol allein bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Er lag dann bei 154°. Zur Analyse wurde die Verbindung im Toluolbad getrocknet. Sie stimmte dann auf das erwartete 2-Benzyl-6-oxy-benzoxazol.

0.1349 g Sbst.: 0.3696 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 6.7 ccm N (22°, 747 mm).

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.66, H 4.88, N 6.22.
Gef. > 74.72, > 5.14, > 6.08.

Der Körper ist in Alkohol, Äther und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich. Aus Benzol krystallisiert er in weißen Würzchen. Die Lösung in Alkali fluoresciert nicht.

Einwirkung von *o*-Toluylsäurechlorid auf *as.*-Amino-resorcin.

3.5 g salzsaures *as.*-Amino-resorcin, das bei 105° getrocknet war, wurden mit 18 g des Chlorids einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das unter 250° Übergehende abdestilliert, der Rest durch weiteres Erhitzen unter Rückfluß der Orthokondensation unterworfen und nun fraktioniert. Das über 360° siedende, braun gefärbte Destillat gab bei der Verseifung mit alkoholischem Kali eine stark grünlich fluorescierende Lösung, aus der nach der üblichen Behandlung mit Kohlensäure das Oxy-oxazol ausfiel. Aus Gasolin unter Zusatz von Benzol ließ sich der Körper umkrystallisieren und zeigte dann nach scharfem Trocknen im Toluolbad einen konstanten Schmelzpunkt von 135°. Die Analyse stimmte auf das 2-*o*-Tolyl-6-oxy-benzoxazol (IV.).

0.1190 g Sbst.: 0.3251 g CO₂, 0.0548 g H₂O.
 C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.66, H 4.88.
 Gef. » 74.50, » 5.11.

Der Körper ist in der Kälte in Äther momentan, in Alkohol ziemlich leicht, in Eisessig allmählich löslich. Gasolin von 100° löst heiß wie kalt kaum. Benzol löst in der Kälte schwer, in der Hitze leicht und kann als Krystallisationsmittel dienen.

Die Lösung in Alkali fluoresciert stark grünlich.

Einwirkung von *p*-Toluylsäurechlorid auf *as*-Aminoresorcin.

3.5 g feingepulvertes, bei 105° getrocknetes, salzsaures Aminoresorcin wurden erst mit 18 g *p*-Toluylsäurechlorid einige Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann durch Abdestillieren des unter etwa 250° Siedenden von den flüchtigeren Bestandteilen befreit. Nun wurde wieder unter Rückfluß erhitzt, um die Orthokondensation zu bewerkstelligen und dann destilliert. Das Orthokondensationsprodukt wurde so als gelblich weißes Öl erhalten, das gleich erstarrte. Durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge wurde daraus in der mehrfach beschriebenen Weise das freie Oxy-oxazol dargestellt und aus der alkalisch wäßrigen Lösung mit Kohlensäure abgeschieden. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz der Körper konstant bei 236.5°. Die Analyse stimmte auf ein 2-*p*-Tolyl-6-oxybenzoxazol.

0.1061 g Sbst.: 0.2898 g CO₂, 0.0502 g H₂O.
 C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.66, H 4.88.
 Gef. » 74.49, » 5.25.

Der Körper ist in Alkohol, Eisessig und Chloroform in der Wärme löslich, wird aber von Ester und Petroläther auch beim Kochen kaum aufgenommen. Am besten krystallisiert er aus Benzol.

Die Lösung in Alkali zeigt grüne Fluorescenz.

Einwirkung von Phenyl-essigsäurechlorid auf β -Amino-orcin.

4 g feingepulvertes, bei 105° getrocknetes, salzsaures Amino-orcin wurden mit 9.5 g Phenyl-essigsäurechlorid erst mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann das Flüchtige abdestilliert, und der Rest zur Orthokondensation noch einige Zeit unter Rückfluß gekocht. Nach dem Fraktionieren wurde nur das, was über 360° übergang, verarbeitet. Es war eine rötliche Masse, die nicht ganz fest wurde. Mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit Kohlensäure abgeschieden, fiel ein

Zwischen beiden war leicht zu entscheiden, denn die erste konnte einer neuen Orthokondensation unterliegen, die zweite nicht. Es wurde darum der Körper der trocknen Destillation unterworfen. Dabei ging weit über 360° ein Körper über, der zu einer gelben Masse erstarrte. Auch er konnte am besten aus Benzoesäure-äthylester umkrystallisiert werden und zeigte dann einen konstanten Schmelzpunkt von 192° . Die Analyse (s. u.) ergab, daß zum zweiten Male im Molekül Orthokondensation eingetreten war. Dem oben beschriebenen Einwirkungsprodukt von Benzoylchlorid auf Diamino-resorcin ist also die erstere Formel zuzuschreiben. Die Analyse dieses zweimaligen Orthokondensationsproduktes lieferte folgende Werte:

0.1655 g Sbst.: 0.4654 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1724 g Sbst.: 14.0 ccm N (22° , 737 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 76.92, H 3.84, N 8.97.
Gef. » 76.69, » 4.00, » 8.94.

Das *as.*-2.2'-Diphenyl-benzodioxazol (XIII.) bildet schwach gelb gefärbte Kryställchen, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind, aber aus Benzoesäureester und viel Gasolin krystallisiert werden können. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach bläulich.

Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf salzsaures Diamino-resorcin wurde auf die Isolierung eines Zwischenproduktes verzichtet: 5 g fein gepulvertes Chlorhydrat, mit 30 g Anhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, gaben nach dem Erkalten keine Abscheidung. Nun wurde erst das Anhydrid abdestilliert und darauf der Rückstand der trocknen Destillation unterworfen. Über 240° und 310° wurden Fraktionen aufgefangen, die krystallinisch erstarrten und sich dann aus Alkohol krystallisieren ließen. Es entstanden Kryställchen vom Schmp. 192° , deren Analyse auf das *as.*-2.2'-Dimethyl-benzodioxazol stimmte.

0.1233 g Sbst.: 0.2870 g CO_2 , 0.0488 g H_2O . — 0.2008 g Sbst.: 27.2 ccm N (24° , 738 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 63.80, H 4.30, N 14.9.
Gef. » 63.48, » 4.44, » 14.8.

Der Körper zeigt in konz. Schwefelsäure keine Spur von Fluorescenz.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf salzsaures Diamino-orcin.

(Nach Versuchen von F. Roßteutscher¹⁾).

1 g fein gepulvertes Chlorhydrat des Diamino-orcins wurde allmählich in die 20-fache Menge frisch destilliertes, siedendes Essig-

¹⁾ Dissertat., Erlangen 1917 (Druck von Noske, Borna-Leipzig).

säure-anhydrid eingetragen. Nach einiger Zeit war alles gelöst, und nun wurde etwa 4—5 Stdn. unter Rückfluß so erhitzt, daß das Essigsäure-anhydrid schwach siedete. Dann wurde es unter vermindertem Druck (50—70°, 720 mm) abdestilliert, wobei eine schmierige, braungelbe Flüssigkeit zurückblieb. Auf ein Uhrglas gegossen und mit Wasser zerrieben, erstarrte das Reaktionsprodukt nach 1—2 Tagen zu weißen, pulverförmigen Bröckchen. Bleibt die Substanz klebrig, so erneuert man das Wasser öfters. Die weiße, feste Masse wurde abgesaugt und gut mit kaltem Wasser gewaschen. Sie ließ sich aus Alkohol krystallisieren und zeigte nach zweimaliger Krystallisation einen konstanten Schmelzpunkt von 137—138°.

Die Analysen stimmen auf ein Hexaacetylderivat des Diamino-orcins, $C_{19}H_{22}O_8N_2$.

I. 0.1731 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.0896 g H_2O . — II. 0.1397 g Sbst.: 0.2856 g CO_2 , 0.0718 g H_2O . — 0.11 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{19}H_{22}O_8N_2$. Ber. C 56.16, H 5.42, N 6.90.

Gef. I. » 55.96, II. 55.76, » I. 5.80, II. 5.75, » 7.06.

Das Hexaacetyl-diamino-orcin löst sich in Schwefelkohlenstoff auch in der Wärme schwer. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, in heißem leichter und krystallisiert aus dieser Lösung. Ebenso verhalten sich Ligroin, Chloroform und Benzol. Eisessig nimmt schon in der Kälte sehr leicht auf.

Unterwirft man das Hexaacetyl-Derivat der trocknen Destillation, so spaltet es Essigsäure-anhydrid ab und geht in dasselbe Produkt über, das man durch direkte Destillation von salzsaurem Diamino-orcin und Essigsäure-anhydrid in folgender Weise erhält: 5 g Chlorhydrat wurden wieder in 100 g frisch destilliertes Essigsäure-anhydrid eingetragen, das zum gelinden Sieden erhitzt war, dann unter Rückfluß etwa 5 Stdn. gekocht. Die Hauptmenge des überschüssigen Essigsäure-anhydrids wurde in Vakuum abdestilliert, der Rückstand in ein Fraktionierkölbchen gegossen und etwas noch vorhandenes Anhydrid mit schwacher Flamme abdestilliert. Als die Flüssigkeit beim weiteren Erhitzen eine immer dunklere Färbung annahm, wurde das Kölbchen so gedreht, daß das Ausflußrohr schief nach oben gerichtet war und beim Sieden des Kolbeninhalts als Rückflußkühler wirken konnte. Die Masse siedete jetzt bei 250° und wurde einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten, um die Orthokondensation zu vollenden. Hierauf wurde, nachdem der Kolben zurückgedreht war, das niedriger Siedende abdestilliert und dann das Hauptreaktionsprodukt übergetrieben. Es ging bei 260—295° als leicht erstarrendes Öl über. Es wurde zerrieben, auf Ton gestrichen und dann dreimal aus Ligroin umkrystallisiert. Dann schmolz es bei 140—141°.

Die Analyse stimmte auf das Dianhydroprodukt des Diaminorcins, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H} \left(\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right) \text{CCH}_3)_2$.

0.1137 g Sbst.: 0.2698 g CO_2 , 0.0558 g H_2O . — 0.0578 g Sbst.: 0.1384 g CO_2 , 0.0281 g H_2O . — 0.1148 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 722 mm). — 0.0491 g Sbst.: 6 ccm N (20°, 736 mm).

Ber. C 65.31, H 4.99, N 13.86.
Gef. » 64.72, 65.30, » 5.49, 5.44, » 13.83, 13.79.

Das *as.*-2.2'-Dimethyl-4-toluidioxazol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich. Am besten läßt es sich aus Gasolin umkrystallisieren. In Alkalien ist es natürlich unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte leicht auf. Die Lösung fluoresciert nicht.

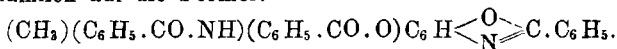
Als der Körper in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt wurde, schied sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein Brom-Substitutionsprodukt ab, das aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 233° krystallisierte. Der geringen Menge wegen konnte es nicht analysiert werden.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Diaminorcinein (F. Roßteutscher und N. Matulka).

Diese Einwirkung wurde in zweierlei Art durchgeführt. Einmal dadurch, daß man das Chlorhydrat mit Benzoylchlorid einige Zeit unter Rückfluß kochte und das Reaktionsprodukt auskrystallisieren ließ (I). Dann dadurch, daß man die unter Rückfluß gekochte Lösung von Chlorhydrat in Benzoylchlorid der Destillation unterwarf (II).

I. 5 g Chlorhydrat wurden in 30 g heißes Benzoylchlorid eingetragen, die Masse etwa 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht (nicht zu kleine Flamme) und dann stehen gelassen. Es krystallisiert nach dem Erkalten aus der braunen Flüssigkeit eine Krystallmasse aus, die abgesaugt und auf Ton gepreßt wurde. Dann wurde dies Produkt einige Zeit lang mit Sodalösung zerrieben und nach mehrstündigem Stehen von neuem filtriert, gewaschen und auf Ton getrocknet.

Der Körper ließ sich aus Benzol krystallisieren und war nach zweimaliger Krystallisation rein (Schmp. 246—247°). Die Analyse stimmte auf einen Körper, der teilweise Orthokondensation erlitten hatte, nämlich auf die Formel:



0.0864 g Sbst.: 0.2377 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.1061 g Sbst.: 6 ccm N (19°, 742 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 75.00, H 4.5, N 6.2.
Gef. » 75.03, » 5.01, » 6.35.

Das 2-(*μ*-)Phenyl-[benzoyl-oxy]-[benzoyl-amino]-toluoxazol löst sich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff sowohl in der Kälte wie in der Wärme schwer auf. Alkohol nimmt ihn in der Kälte kaum, in der Wärme leichter auf. Beim Abkühlen krystallisiert der Körper. Benzol löst in der Kälte eine mäßige Menge, in der Wärme viel auf und scheidet ihn beim Erkalten wieder ab. Ebenso verhalten sich Eisessig und Chloroform.

Das 2-(*μ*-)Phenyl-[benzoyl-oxy]-[benzoyl-amino]-toluoxazol bildet farblose Krystalle, die sich schon in kaltem Benzol leicht lösen. Alkohol, Äther und Ligroin nehmen den Körper in der Kälte schwer, in der Hitze leicht auf. Konz. Schwefelsäure löst farblos, die Lösung fluoresciert kaum merklich. Die Lösung in Alkali ist gelb und fluoresciert nicht mehr nachweisbar.

Der Körper läßt sich so verseifen, daß zuerst die Benzoylgruppe am Sauerstoff, dann auch die am Stickstoff durch Wasserstoff ersetzt wird, wenn man alkoholische Kalilauge in der Kälte oder in der Hitze einwirken läßt: 0.5 g des benzoilierten Monoanhydrokörpers wurden in wenig Alkohol aufgeschlämmt und in der Kälte mit wenig methylalkoholischer Kalilauge versetzt, worauf Gelbfärbung eintrat. Nach ungefähr einer Stunde war die partielle Verseifung vollendet. Dann wurde mit Wasser auf ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt und längere Zeit Kohlensäure eingeleitet. Das ausgefallene Verseifungsprodukt wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus Ligroin bis zum konstanten Schmp. 234–235° umkrystallisiert. Die Analyse stimmte auf den Körper $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \end{matrix} > C_6H(CH_3) \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH} \end{matrix} \cdot CO \cdot C_6H_5$.

0.1031 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.12 g Sbst.: 8.3 ccm N (16°, 745 mm).

C₂₁H₁₆O₂N₂. Ber. C 73.3, H 4.6, N 8.1.
Gef. » 73.2, » 4.8, » 8.01.

Der Körper löst sich in der Kälte in Benzol leicht, in Alkohol mäßig, in Äther schwer auf. Ligroin löst kalt sehr wenig, heiß mehr auf und ist darum ein gutes Krystallisationsmittel. Von Alkalien wird der Körper mit grünlich-gelber Farbe aufgenommen, beim Ansäuern fällt er wieder aus. In verdünnten Säuren ist er unlöslich.

Als dieser Körper oder das ursprüngliche Dibenzoyl-Derivat mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit unter Rückfluß erhitzt und dann aus der verdünnten Lösung der Alkohol abdestilliert wurde, schieden sich beim Einleiten von Kohlensäure braune Flocken ab, die sowohl in Alkalien wie in Säuren löslich sind und die der Formel $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \end{matrix} > C_6H(CH_3) \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ entsprechen dürften. Zur näheren Untersuchung und zur Analyse reichte die geringe Menge nicht mehr.

Als 1 g des obigen 2-Phenyl-[benzoyl-oxy]-[benzoyl-amino]-toluoxazols der trockenen Destillation unterworfen wurde, ging zwischen 230—240° Benzoesäure über, dann stieg das Thermometer weit über 360° und nun destillierte ein dickes, gelbliches Öl über, das bald erstarrte. Aus Alkohol krystallisiert, kamen gelbe Nadelchen vom Schmp. 189°, die identisch waren mit dem durch die folgende direkte Destillation von Benzoylchlorid mit salzsaurem Diamino-orein erhaltenen Hauptprodukt: 5 g salzsaures Diamino-orein wurden fein gepulvert mit 30 g Benzoylchlorid einige Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann aus einem Fraktionierkolben mit niedrigem weitem Ansatzrohr destilliert. Nach dem Benzoylchlorid ging zunächst von 200—320° eine kleine Fraktion über, die nach dem Behandeln mit Soda und Wasser auf Ton gestrichen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol zeigte sie den Schmp. 42° und war Benzoesäure-anhydrid. Eine größere Fraktion siedete ziemlich konstant bei 320°. Sie ließ sich durch Alkohol in ein schwer und ein sehr leicht lösliches Produkt trennen. Der leicht lösliche Teil erwies sich wieder als Benzoesäure-anhydrid. Der schwer lösliche Teil ließ sich aus Ligroin in Krystallen erhalten, die bei 190—191° schmolzen. Sie gingen beim trockenen Destillieren in ein über 360° siedendes Öl über, das bald erstarrte. Das gleiche Öl wurde aus der über 350° siedenden Fraktion der Destillation von Benzoylchlorid mit salzsaurem Amino-orein erhalten. Dies erstarrte Öl wurde nun fein gepulvert, erst mit wenig Alkohol ausgekocht und der Rückstand dann aus einer größeren Menge Alkohol umkrystallisiert. Die ausfallenden gelben Nadelchen (Schmp. 186—187°) wurden noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und schmolzen dann konstant bei 189—190°. Die Analyse stimmte auf den Dianhydrokörper $C_6H(CH_3) \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_5)_2$:

0.1032 g Sbst.: 0.292 g CO₂, 0.0426 g H₂O. — 0.0984 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 724 mm).

C₂₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 77.3, H 4.3, N 8.6.
Gef. » 77.17, » 4.62, » 8.5.

Die Verbindung ist in Benzol momentan, in Äther leicht, in Gasolin schwerer, in Alkohol auch in der Hitze schwer löslich. Von Natronlauge wird sie naturgemäß nicht aufgenommen. Konz. Schwefelsäure löst allmählich mit gelblicher Farbe. Die Lösung zeigt nur ganz schwache Fluoreszenz.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amino-hydrochinon
(Versuche von Hrn. Roedel).

K. Elbs hat durch Oxydation von *o*-Nitro-phenol mit Ammoniumpersulfat Nitro-hydrochinon erhalten. Aus dem Reduktionsprodukt

dieses Körpers, das bisher noch nicht dargestellt war, mußte sich durch Orthokondensation mit Benzoylchlorid und Verseifung ein Phenyl-oxy-benzoxazol gewinnen lassen, dessen OH-Gruppe sich in 5-Stellung des anellierten Benzolkerns befand.

Das Nitro-hydrochinon, nach K. Elbs Vorschrift¹⁾ dargestellt, wurde aus Benzol oder Gasolin in roten Krystallen vom Schmp. 129° erhalten. Seine Reduktion geschah mit Zinn und konz. Salzsäure: 2.5 g des Körpers wurden mit ca. 20 ccm Salzsäure übergossen und nach und nach ca. 6 g Zinn eingetragen. Da sich das Chlorhydrat des Reduktionsprodukts nicht abschied, mußte das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. Beim Eindampfen der entzinneten Lösung blieb dann im Vakuum eine grauweiße Krystallmasse, die sich aus konz. Salzsäure umkrystallisieren ließ. Das Amino-hydrochinon schied sich hierbei in farblosen rechteckigen Krystallen ab.

0.1746 g Sbst.: 13.8 ccm N₂ (27°, 739 mm).

C₆H₇O₂N, HCl. Ber. N 8.69. Gef. N 8.52.

In Natronlauge löst sich das Chlorhydrat anfangs mit gelbbrauner Farbe, die bald durch Oxydation dunkler wird. Nach völliger Oxydation scheidet sich auf Zusatz von Säure ein brauner, flockiger Körper ab. Eisenchlorid-Bichromat geben rote Lösungen. Beim Überschuß scheidet sich ein brauner Körper ab.

Benzoylierung und Orthokondensation des Amino-hydrochinons.

3 g Chlorhydrat des Amino-hydrochinons wurden fein gepulvert mit 30 g Benzoylchlorid erst einige Stunden unter Rückfluß gekocht, dann das meiste Benzoylchlorid abdestilliert, der Rest erst einige Zeit unter Rückfluß gekocht und dann destilliert. Eine Fraktion von 270—345° erstarrte weiß und enthielt außer dem Orthokondensationsprodukt noch Benzoessäure-anhydrid, eine zweite Fraktion siedete über 345°, erstarrte gelblich und bestand so gut wie völlig aus dem Orthokondensationsprodukt. Dies ließ sich aus viel Alkohol umkrystallisieren und gab dann weiße Krystalle vom Schmp. 154.5°. Die Analyse stimmte auf μ -Phenyl-5-[benzoyl-oxy]-benzoxazol.

0.1728 g Sbst.: 7.25 ccm N₂ (27°, 740 mm). — 0.1419 g Sbst.: 6 ccm N₂ (27°, 740 mm).

C₂₀H₁₃O₃N. Ber. N 4.4. Gef. N 4.53, 4.57.

Der Körper ist in Benzol und Chloroform in der Kälte leicht löslich, in kaltem Eisessig mäßig, in der Wärme leichter. Alkohol löst auch in der Hitze schwer und scheidet beim Erkalten wieder ab.

¹⁾ J. pr. 48, 179.

Gasolin löst in der Kälte schwer, in der Wärme leicht und dient zweckmäßig als Krystallisationsmittel.

Die Lösung des Körpers in konz. Schwefelsäure zeigt ganz schwache Fluorescenz. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge ließ sich der Körper leicht verseifen. Als der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst war, schied sich beim Einleiten von Kohlensäure das freie μ -Phenyl-5-oxy-benzoxazol ab. Es krystallisierte leicht aus Gasolin oder stark verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 175°.

0.0976 g Sbst.: 6.1 ccm N_2 (26°, 739 mm).

$C_{12}H_9O_2N$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.71.

Der Körper ist in der Kälte in Alkohol und Eisessig momentan, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt ganz schwache bläuliche Fluorescenz.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amino-brenzcatechin (Versuche von Hrn. Wunder).

Zur Herstellung des 2-Phenyl-7-oxy-benzoxazols wurde das mit Wasserdämpfen flüchtige Mononitro-brenzcatechin nach der Vorschrift von Weselsky-Benedikt¹⁾ dargestellt. Der bei 86° schmelzende Körper ließ sich mit Zinn und Salzsäure in der üblichen Weise in der Wärme reduzieren, wobei auf 4 g Nitrokörper 6 g Zinn nötig waren. Beim Eindampfen erstarrte die Reduktionsflüssigkeit zu einem Krystallbrei, der nach dem Stehen über Nacht abgesaugt wurde. Die Krystalle enthielten noch Zinn in Oxydulform und wurden samt der Mutterlauge in der üblichen Weise mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Das Filtrat vom Schwefelzinn schied nach starkem Einengen das Chlorhydrat des 3-Amino-brenzcatechins aus. Da es noch unbekannt war, wurde es analysiert.

0.2532 g Sbst.: 19.8 ccm N_2 (21°, 742 mm). — 0.1331 g Sbst.: 0.2175 g CO_2 , 0.06 g H_2O . — 0.109 g Sbst.: 0.0943 g AgCl.

$C_6H_7O_2N, HCl$. Ber. C 44.58, H 4.95, N 8.67, Cl 21.9.

Gef. » 44.57, » 5.05, » 8.71, » 21.89.

Die Lösung des Chlorhydrats in Wasser gab mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne, mit Natriumhypochlorit-Lösung und Salzsäure eine blasse, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine braungelbe Färbung.

Zur Überführung in das Oxazolderivat wurden 1.2 g Chlorhydrat mit 7 g Benzoylchlorid erst einige Stunden unter Rückfluß gekocht und dann die Masse der fraktionierten Destillation unterworfen. Über 330° ging ein Gemisch von Benzoesäure-anhydrid und

¹⁾ M. 3, 386.

dem Benzoylderivat des 2-Phenyl-7-oxy-benzoxazols über, das rein noch weit über 400° destillierte. Es wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol möglichst abdestilliert, mit Wasser verdünnt und nach der Behandlung mit Tierkohle mehrmals durch das gleiche Filter filtriert. Beim Einleiten von Kohlensäure schied sich das 2-Phenyl-7-oxy-benzoxazol rein weiß aus und wurde nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen aus Benzol oder aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaliger Krystallisation war der Schmelzpunkt konstant bei 191—193°, nachdem bei ca. 185° Sinterung eingetreten war.

0.0842 g Sbst.: 5 ccm N (20°, 743 mm). — 0.1282 g Sbst: 0.3467 g CO₂, 0.0511 g H₂O.

C₁₃H₉O₂N. Ber. C 73.9, H 4.3, N 6.6.

Gef. » 73.75, » 4.47, » 6.66.

Der Körper bildet schneeweiße Nadelchen vom Schmp. 191—192°, die in Alkohol, Äther, Chloroform in der Kälte leicht resp. sehr leicht löslich sind. Benzol, Gasolin und verd. Alkohol lösen in der Kälte schwer, in der Hitze leicht und sind darum Krystallisationsmittel. Von Sodalösung wird der Körper nicht, wohl aber von Natronlauge aufgenommen und zwar farblos, ohne Fluorescenz. Konz. Schwefelsäure löst farblos, läßt aber eine ganz geringe Fluorescenz erkennen.

Einwirkung aromatischer Säurechloride auf salzsaures *o*-Amino-*m*-kresol (Versuche von Hrn. Dr. Matulka).

Da das Reduktionsprodukt des mit Wasserdämpfen flüchtigen Nitro-*m*-kresols noch nicht bekannt ist¹⁾, stellten wir es in folgender Weise dar. 9.2 g gelbes flüchtiges Nitro-*m*-kresol wurden in 100 g konz. Salzsäure aufgeschlämmt und 15 g Zinn eingetragen. Die Reduktion, träge einsetzend, verlief nach anfänglichem Erwärmen unter starker Wärmeentwicklung. Da das Chlorhydrat des Reduktionsproduktes oder ein Zinndoppelsalz auch beim Eindampfen nicht auskrystallisierte, mußte das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt werden, nachdem die Lösung des Reduktionsgemisches stark verdünnt worden war. Das entzinnte Filtrat wurde im Vakuum stark eingedampft, wobei zuletzt das Chlorhydrat des 2-Amino-1.5-kresols sich in farblosen Krystallnadeln ausschied, die abgesaugt wurden und sich aus konz. Salzsäure umkrystallisieren ließen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Kohle begannen sie gegen 200° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 215°.

¹⁾ Im Heft 6 der diesjährigen »Berichte« S. 1314 wurde es als freies Aminophenol von K. v. Auwers, E. Borsche und R. Weller beschrieben. Wir haben das salzsaure Salz dargestellt und daraus Derivate hergestellt.

0.1002 g Sbst.: 0.1938 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.0944 g Sbst.: 7.3 ccm N₂ (12°, 730 mm). — 0.1836 g Sbst.: 0.1657 g AgCl.

C₇H₉ON, HCl. Ber. C 52.68, H 6.27, N 8.73, Cl 22.24.

Gef. » 52.76, » 6.09, » 8.81, » 22.32.

Das salzsaure Amino-*m*-kresol (NH₂, OH, CH₃: 2, 1, 5) ist in Wasser und Alkohol in der Kälte leicht löslich, schwer in kalter konz. Salzsäure, leichter in der Hitze, so daß es sich gut daraus krystallisieren läßt.

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, mit Kaliumbichromat-Lösung eine dunkelviolette Farbe. Mit Chlorkalk-Lösung gibt die verdünnte salzsaure Lösung erst eine Gelbfärbung, die bei Mehrzusatz so rot wird wie die Färbung mit Eisenchlorid. Auf weiteren Chlorkalk-Zusatz verschwindet die Rotfärbung, die Masse wird gelb, trübe und scheidet ein gelbes Produkt flockig ab.

Löst man das Chlorhydrat in Wasser auf und versetzt vorsichtig mit Sodalösung, so scheiden sich Kryställchen des farblosen Aminophenols aus. Sie sind in überschüssiger Sodalösung anscheinend unlöslich, lösen sich aber momentan in Natronlauge auf. Diese Lösung oxydiert sich lebhaft unter Dunkelfärbung und scheidet allmählich einen roten, festen Körper ab, der von Auwers, Borsche u. Weller l. c. näher beschrieben und aufgeklärt wurde.

o-Amino-*m*-kresol und Benzoylchlorid.

1.6 g des soeben beschriebenen salzsauren Amino-*m*-kresols wurden mit 4.5 g Benzoylchlorid solange unter Rückfluß gekocht, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Dann wurde die Masse aus einem Kolben mit niedrigem Ansatzrohr der Destillation unterworfen. Bis 230° ging in der Hauptsache Benzoylchlorid über. Von 231—250° folgte eine gelbliche, bald erstarrende Fraktion. Das von 251—340° Übergehende erstarrte farblos. Das von 231—250° Übergegangene wurde mit Soda zerrieben, nach der Zersetzung des Benzoylchlorids filtriert, gewaschen, getrocknet und aus verd. Alkohol krystallisiert. Das Ausgeschiedene erwies sich als identisch mit dem aus der folgenden Fraktion erhaltenen Körper. Die Fraktion 251—340°, in Alkali unlöslich, konnte aus verd. Alkohol direkt krystallisiert werden und gab weiße Nadeln vom Schmp. 92.5°.

0.121 g Sbst.: 0.3557 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1233 g Sbst.: 7.5 ccm N (15°, 733 mm).

C₁₄H₁₁ON. Ber. C 80.4, H 5.2, N 6.7.

Gef. » 80.2, » 5.5, » 6.9.

Das *μ*-Phenyl-6-toluoxazol ist in Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Eisessig und Essigäther schon in der Kälte leicht löslich. Gut krystallisiert es aus verd. Alkohol. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit starker Fluorescenz.

o-Amino-*m*-kresol und *o*-Toluylsäurechlorid: 4.8 g salzsaures Amino-*m*-kresol wurden mit 20 g *o*-Toluylsäurechlorid 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis keine Salzsäure-Dämpfe mehr entwichen. Dann wurde die Reaktionsmasse der Destillation unterworfen. Bis 340° stieg das Thermometer allmählich, dann ging zwischen 340 und 343° die Hauptmenge über als dunkelgelbe Flüssigkeit, die allmählich erstarrte. Diese Masse ließ sich aus 96-proz. Alkohol umkrystallisieren und schmolz nach mehrfach wiederholter Reinigung unter Zusatz von Tierkohle bei 94—95°. Es entstanden so feine, weiße Nadeln von schwachem Geruch.

0.1091 g Sbst.: 6.3 ccm N₂ (24°, 739 mm). — 0.1239 g Sbst.: 0.3662 g CO₂, 0.0677 g H₂O.

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 80.7, H 5.8, N 6.3.

Gef. » 80.63, » 6.11, » 6.45.

Das μ -*o*-Tolyl-6-methyl-benzoxazol ist in Benzol, Gasolin und Ligroin leicht, in Alkohol in der Kälte schwer löslich. Die konz. schwefelsaure Lösung fluoresciert blauviolett, die alkoholische Lösung nicht.

o-Amino-*m*-kresol und *m*-Toluylsäurechlorid: 3.2 g Amino-*m*-kresol wurden mit 10 g *m*-Toluylsäurechlorid anfangs gelinde, später stärker unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Die dunkel gefärbte Reaktionsflüssigkeit wurde darauf der Destillation unterworfen. Von 345—355° ging dabei eine gelbe zähe Flüssigkeit über, die allmählich erstarrte. Diese feste Masse wurde mit Soda behandelt und dann öfter unter Zusatz von Tierkohle aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Es entstanden so farblose Nadeln vom Schmp. 87°.

0.1561 g Sbst.: 0.4605 g CO₂, 0.0851 g H₂O. — 0.1081 g Sbst.: 6.1 ccm N₂ (21°, 743 mm).

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 80.7, H 5.8, N 6.3.

Gef. » 80.46, » 6.11, » 6.3.

Das μ -*m*-Tolyl-6-methyl-benzoxazol ist in Alkohol und Benzol schon in der Kälte leicht löslich. Gasolin und Petroläther nehmen in der Kälte schwer, in der Hitze leichter auf und können als Krystallisationsmittel dienen. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung fluoresciert blau, die alkoholische aber nicht.

o-Amino-*m*-kresol und *p*-Toluylsäurechlorid: 4.8 g salzsaures Amino-*m*-kresol wurden mit 17 g *p*-Toluylsäurechlorid anfangs unter Rückfluß gekocht, dann destilliert. Bis 330° ging außer unverändertem Säurechlorid eine Fraktion über, die nach dem Behandeln mit Soda eine krümelige Masse gab. Aus verd. Alkohol rein krystallisiert, gab sie bei der Analyse folgende Resultate:

0.2007 g Sbst.: 0.5928 g CO₂, 0.1086 g H₂O. — 0.131 g Sbst.: 7.5 ccm N₂ (21°, 740 mm).

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 80.68, H 5.8, N 6.3.

Gef. » 80.57, » 6.05, » 6.47.

Der Körper, der einen Schmelzpunkt von 117—118° zeigt, ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst er sich gelblich, die Lösung fluoresciert bläulich.

283. Kurt Heß und Wilhelm Weltzien:

Über das Tris-[phenyl-äthynyl]-carbinol und seine Analogen.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B. und dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 15. August 1921.)

Die Arbeiten über Verbindungen des sog. dreiwertigen Kohlenstoffs vom Typus des Triphenylmethyls haben sich bisher nur auf Substanzen bezogen, die in der maßgebenden Gruppe durch aromatische Kerne substituiert sind. Schon frühzeitig hat man erkannt, daß diesen Radikalen zugrunde liegenden Halogenide und Carbinole in Salzcharakter und Halochromie ein Verhalten zeigen, das mit der Radikal-Dissoziation der betr. Äthanderivate in irgend einem Zusammenhang steht¹⁾.

Eine auf den ungesättigten Zustand des Kohlenstoffs zurückzuführende Analogie zwischen Benzolkern²⁾ und Lückenbindung²⁾ legte den Gedanken nahe, den Ersatz von Arylkernen durch aliphatische Lückenbindungen bei Verbindungen vom Typus des Triphenyl-carbinols zu versuchen.

¹⁾ Kehrman und Wentzel, B. 34, 3818 [1901]; Baeyer und Villiger, B. 35, 1196 [1902]; Gomberg, B. 35, 2397 [1902]; Baeyer, B. 38, 571 [1905]; Werner, B. 39, 1278 [1906]; Baeyer, B. 42, 2629 [1909]; Schlenk, A. 372, 23 [1910]; Pfeiffer, A. 383, 121 [1911].

Zwar haben Kurt H. Meyer und Wieland (B. 44, 2557 [1911]) mit aller Schärfe nachgewiesen, daß die Spektren der freien Radikale und der in den halochromen Sulfaten anzunehmenden Ionen nicht identisch sind. Dies widerspricht nicht dem Leitgedanken, daß Substanzen, die Radikal-Dissoziation zeigen, in Form der entsprechenden Carbinole und Halogenide Halochromie geben, und man bleibt umgekehrt nach wie vor berechtigt, bei Halochromie-Erscheinungen in geeigneten Fällen auf die freien Radikale zu fahnden.

²⁾ Vergl. z. B. Thiele, Peter, A. 369, 119 [1909]; Kurt H. Meyer, A. 388, 66 [1913]; Pfeiffer, A. 404, 8 [1914]; Wieland und Sakelarios, B. 53, 201 [1920].