

0.2001 g Sbst.: 0.6255 g CO₂, 0.1406 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 0.6137 g CO₂, 0.1431 g H₂O.

C₁₆H₁₈O. Ber. C 84.91, H 8.02.
Gef. • 85.28, 84.90, > 7.86, 8.12.

Das von Klages und Heilmann¹⁾ dargestellte Produkt schmilzt bei 65°. Sie finden aber für Wasserstoff 1.5—2.1 % zu wenig, so daß sie etwas anderes in Händen gehabt haben dürften.

p-Anisyl-dimethyl-carbinol

wird durch Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf *p*-Anisäure-äthylester und mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad erhalten. Nach der üblichen Aufarbeitung und Abdstillieren des Äthers hinterbleibt eine rötliche Flüssigkeit, die im Hochvakuum der Quecksilberpumpe bei 130° Badtemperatur völlig farblos übergeht.

Triisobutyl-carbinol

wurde durch entsprechende Einwirkung von Isobutyl-magnesiumbromid auf Isovaleriansäure-ester erhalten. Das Rohprodukt, das die oben beschriebene Halochromie-Erscheinung gibt, konnte bisher nicht rein erhalten werden, da es sich beim Versuch der Destillation im Hochvakuum zersetzte. Dies geht daraus hervor, daß aus dem Rohprodukt ein *p*-Nitrobenzoylderivat vom Schmp. 161°, aus den Fraktionen des Destillates ein solches vom Schmp. 120° (unscharf) erhalten wurde.

134. Siegfried Skraup und Marie Moser: Über Benzoxazol-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

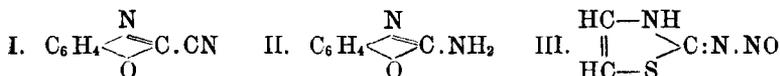
(Eingegangen am 15. März 1922.)

In Fortführung der Untersuchungen, die der eine von uns seinerzeit über Benzoxazol und seine 2-Homologen ausgeführt hat²⁾, haben wir gelegentlich der Versuche zur Darstellung einiger neuer Derivate, die der Ringaufspaltung unterworfen werden sollten, einige nicht uninteressante Beobachtungen gemacht, die wir als charakteristisch für das Benzoxazol-System ansehen müssen und im Folgenden mitteilen wollen. Daran anschließend berichten wir über die Ergebnisse der Ringspaltung bei einer Anzahl von Homologen des Benzoxazols im Vergleich zu diesem selbst.

¹⁾ B. 37, 1451 [1904]. ²⁾ Skraup, A. 419, 1—92 [1919].

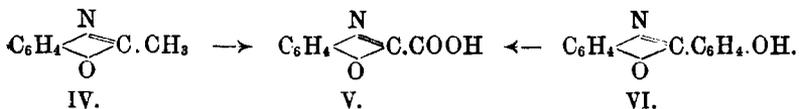
I. Einige charakteristische Reaktionen von Benzoxazolen.

Da wir uns aus verschiedenen Gründen speziell für Ketone der Benzoxazol-Reihe interessierten, hofften wir in Anlehnung an die Arbeiten von Blaise¹⁾ u. a. eine Methode zu deren Darstellung in der Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf das Nitril der Benzoxazol-2-carbonsäure (I.) finden zu können. Der eine von uns hatte auf den aromatischen Charakter des Benzoxazol- und Benzothiazol-Systems, der sich im Verhalten ihrer Derivate ausdrückt, schon seinerzeit hingewiesen²⁾, und so glaubten wir durch Diazotieren des 2-Amino-benzoxazols (II.) und Umsetzung mit Cuprocyanid-Lösung genanntes Nitril erhalten zu können. Dabei stießen wir aber sowohl mit den gewöhnlichen, als auch einigen speziellen Methoden (siehe Beschreibung der Versuche) auf bisher unüberwindliche Schwie-



rigkeiten. Zwar tritt nach der Einwirkung von salpetriger Säure mit alkalischer R-Salz-Lösung eine deutliche, wenn auch manchmal erst mit der Zeit eintretende Violettfärbung ein, eine präparative Ausnutzung ist uns aber nicht geglückt, da stets die Hauptmenge des Amins unverändert zurückerhalten wurde. Ob dieses Verhalten ähnlich zu deuten ist, wie das der Amino-thiazole, wo für die Diazoverbindung auch die Formel des Nitroso-imino-Derivates (III.) diskutiert wird³⁾, steht dahin.

Ein endgültiger Beweis für den aromatischen Charakter der Benzoxazol-Derivate konnte aber in der Oxydation des 2-Methylbenzoxazols (IV.) zur Benzoxazol-2-carbonsäure (V.) gefunden werden. In größerer Reinheit als bei diesem Verfahren wird die Säure aber, wie wir fanden, erhalten bei der Oxydation des 2-[*o*-Oxy-phenyl]-benzoxazols (VI.) mit alkalischer Permanganatlösung, wobei der hydroxylierte Benzolkern wie so oft⁴⁾ unter Bildung von Oxalsäure (und Kohlensäure) bis zur Carboxylgruppe aufoxydiert wird:



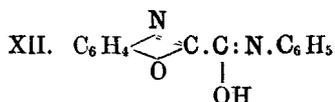
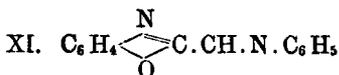
¹⁾ C. r. 133, 1217 [1901]. ²⁾ l. c., S. 18 ff.

³⁾ Literatur: Meyer-Jacobson, II, 3, 539.

⁴⁾ z. B. B. 45, 3104 [1912].

in konz. Schwefelsäure gleich den tertiären aromatischen Carbinolen tiefrote Halochromie-Erscheinung; die starke Farbvertiefung gegenüber dem Triphenyl-carbinol und seinen nächsten Homologen steht wohl auch mit dem stark ungesättigten Charakter des Benzoxazol-Restes¹⁾ in Zusammenhang, wenn schon nach Kauffmann²⁾ zwischen Halochromie-Farbe und ungesättigtem Zustand keine strenge Parallele gezogen werden darf.

Das Anilid der Benzoxazol-2-carbonsäure liefert bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid als allein gefaßtes Produkt das Anil des Benzoxazol-2-aldehyds (XI.), das sich wohl aus der zunächst (in Form eines Halogenmagnesiumsalzes) gebildeten tautomeren Form (XII.) des Anilids durch Reduktion bildet. Das Anil,



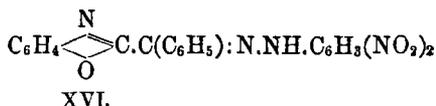
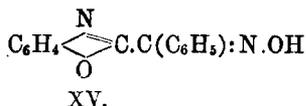
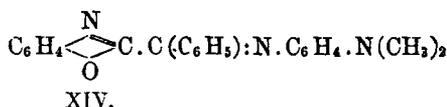
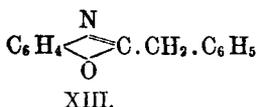
dessen Bildung in Gegenwart von Grignard-Reagens schon auffällig ist, nachdem z. B. Benzal-anilin mit diesem glatt reagiert³⁾, nimmt auch im Verhalten gegen hydrolysierende Agenzien eine von den meisten der bisher beschriebenen Schiffschen Basen abweichende Sonderstellung ein: es wird nämlich, gerade umgekehrt als diese, von Säuren kaum, leicht dagegen von Alkalien in Anilin und den Aldehyd gespalten. Nur bei den von Dimroth und Zöppritz beschriebenen Anilen der Polyphenol-aldehyde⁴⁾ wird ähnliches berichtet.

Nachdem die üblichen Methoden zur Darstellung des Benzoxazol-phenyl-ketons (VIII.) uns also nicht zum Ziele geführt hatten, bot sich uns ein anderer Weg dazu in der großen Reaktionsfähigkeit, die die Methylengruppe in dem seinerzeit von dem einen von uns beschriebenen⁵⁾ 2-Benzyl-benzoxazol (XIII.) aufweist, durch welche eine Reihe von Derivaten des gesuchten Ketons und dieses selbst zugänglich werden. Überlegungen, über die erst später berichtet werden soll, wenn die zurzeit im Gang befindlichen damit zusammenhängenden Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von Methylengruppen überhaupt abgeschlossen sind, hatten uns diese Möglichkeit ableiten lassen, die sich experimentell darin äußert, daß sich Benzyl-benzoxazol mit Nitroso-dimethylanilin, Benzaldehyd⁶⁾, Amylnitrit kondensieren, mit Diazoniumverbindungen kuppeln läßt, wobei die in den Formeln XIV.—XVI. wiedergegebenen Stoffe erhalten

¹⁾ Skraup, l. c. ²⁾ B. 52, 1422 [1919]; 46, 3788 [1913].

³⁾ B. 37, 2691 [1904]. ⁴⁾ B. 35, 994 [1902]. ⁵⁾ l. c., S. 79.

⁶⁾ Einzelheiten darüber später!



werden: das *p*-Dimethylamino-anil, Oxim und 2,4-Dinitrophenyl-hydrizon des Phenyl-benzoxazol-ketons (VIII.). Die Methylengruppe zwischen Benzoxazol-Rest und Phenyl verhält sich also wie eine zwischen zwei sogenannten »negativen« Gruppen befindliche oder etwa die Methylgruppe im 2,4-Dinitro-toluol¹⁾; auch der Vergleich mit der Reaktionsfähigkeit des Picolins, Chinolins oder 9-Methyl-acridins liegt nahe. Es kombinieren sich hier ersichtlich die Wirkungen beider Reste, des Benzoxazols und des Phenyls, da weder Diphenyl-methan (Ersatz des, wie oben gezeigt, aromatischen Benzoxazols durch Phenyl), noch Methyl- oder Äthyl-benzoxazol (Ersatz des Phenyls durch Wasserstoff bzw. Methyl) unter unsern Versuchsbedingungen mit Amylnitrit und Alkoholat reagieren²⁾.

Bei den Versuchen zur Darstellung des Ketons (VIII.) aus seinen Derivaten (XIV.—XVI.) bestand die experimentelle Schwierigkeit darin, Versuchsbedingungen zu finden, unter denen zwar die Carbonylgruppe freigemacht, nicht aber die durch Säuren zu erwartende Aufspaltung des Ringes bewirkt würde. Im Erhitzen des Keton-oximes (XV.) mit absolut wasserfreiem Eisessig im Rohr auf 190° wurden solche schließlich aufgefunden. Dabei ist der sehr ungünstige Einfluß auch nur ganz kleiner Mengen von Wasser (Verwendung nur einmal ausgefrorenen Eisessigs) bemerkenswert, während man mit mehrfach ausgefrorenem und über Phosphorpentoxyd destilliertem Eisessig 75% der Theorie an umkrystallisiertem Keton erhält. Es ist dies um so auffälliger, als bei der Oximsplaltung ein Mol. Wasser aufgenommen wird. Man kann allenfalls daran denken, daß hier durch Überhitzung die Bildung des Ketons bewirkt wird³⁾, die vielleicht hier in Gegenwart des Eisessigs glatt geht, während beim Überhitzen für sich weitergehende Zersetzung eintritt (s. Beschreibung der Versuche).

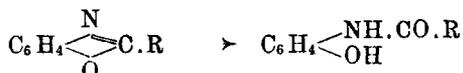
¹⁾ vergl. dazu z. B. B. 34, 2842 [1901]; D. R. P. 107095 [1900]; B. 35, 1224 [1902]; A. 386, 351 [1901].

²⁾ Die weitere Untersuchung dieser Verhältnisse wird, wie schon gesagt, fortgesetzt.

³⁾ J. pr. [2] 88, 519 [1913]; ferner Angeli, C. 1913, II 962.

II. Messung der Ringspaltungs-Geschwindigkeit einiger Benzoxazol-Homologen.

In der oben zitierten Arbeit hat der eine von uns die auffallend verschiedene Geschwindigkeit, mit der (in der 2-Stellung substituierte) Homologe des Benzoxazols durch Säuren zu Acylamino-phenolen aufgespalten werden:



auf die mit dem Substituenten wechselnde Beanspruchung der Valenz des Oxazol-(2)-Kohlenstoffatoms zurückgeführt. Die vergleichende Messung der Ringspaltungs-Geschwindigkeit erlaubt somit Schlüsse auf die für jede Gruppe charakteristische Größe dieses Valenz-Austausches, die namentlich für aromatische und aliphatische Alkyle sehr verschieden ist, woraus an genanntem Ort eine Anzahl typischer Reaktionen der aromatischen bzw. aliphatischen Reihe abgeleitet wurden. Bei der auch für rein präparative Arbeiten zu erwartenden Wichtigkeit einer weitergehenden Kenntnis von dem abstufbar zu wählenden Einfluß von Substituenten, von der sich ein erstes Beispiel in der Mitteilung von Skraup und Freundlich¹⁾ findet, haben wir eine Anzahl weiterer Benzoxazol-Homologen vergleichend der Ringaufspaltung unterzogen.

Die Reaktion ist eine scheinbar monomolekulare, weil das reagierende Wasser im Überschuß vorhanden ist. Tatsächlich wurde meist eine Geschwindigkeitskonstante, aus der Formel für monomolekulare Reaktionen berechnet, gefunden; in zwei Fällen (beim Benzyl- und Benzoyl-benzoxazol) haben wir allerdings einen Abfall der Geschwindigkeit mit der Zeit festgestellt, der bisher nicht gedeutet wurde. Die erhaltenen Resultate finden sich in der Tabelle auf S. 1086.

Der einschneidende Unterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Radikalen, der ja schon von dem einen von uns festgestellt wurde²⁾, ist deutlich erkennbar; auch sieht man, daß die Aufspaltungsgeschwindigkeit des Äthyl-benzoxazols etwas größer ist, als die des Methyl-benzoxazols, d. h. die Valenz-Beanspruchung des Äthyls ist kleiner als die des Methyls. Das stimmt mit den Feststellungen Meerweins³⁾ überein, der aus den Ergebnissen der Umlagerung von Pinakonen schließt, daß den Alkylen mit ungerader Kohlenstoffzahl eine größere Affinitäts-Beanspruchung zukommt als denjenigen mit gerader Kohlenstoffzahl. Bei der theoretischen Ableitung dieser Erscheinung, die dasselbe Prinzip benützt, mit dem der eine von uns

¹⁾ B. 55, 1073 [1922]. ²⁾ A. 419, 40, 41 [1919]. ³⁾ A. 419, 131 [1919].

Substituent in der Stellung 2 des Benzoxazols	Zeit in Min.	Zurück- erhaltene Menge	Geschwindigkeits- Konstante $0.4343 \cdot k$
Temp. 19°			
H	1	81.4 %	0.0915
Temp. 61°			
C ₆ H ₅ .CH ₂	29	53.6 »	0.0094
	32	50.3 »	0.0096
	60	42.9 •	0.0061
	60	45.0 »	0.0058
	120	43.3 »	0.0031
	114	45.0 •	0.0030
C ₂ H ₅	30	79.4 »	0.0033
	60	62.5 »	0.0034
	123	40.7 »	0.0031
CH ₃	60	68.0 »	0.00279
	120	46.4 »	0.00279
Temp. 108°			
CH ₃	5	34.5 •	0.0926
	10	15.0 »	0.0799
	20	2.0 »	0.0848
<i>m</i> -NO ₂ .C ₆ H ₄ . . .	372	6.03 »	0.0059
C ₆ H ₅ .CO	58	53.6 •	0.0047
	60	57.1 •	0.0041
	121	52.4 •	0.0023
	120	54.8 »	0.0022
C ₆ H ₅	134	54.5 »	0.0019
	360	25.6 »	0.0017
<i>p</i> -CH ₃ O.C ₆ H ₄ . . .	371	56.6 »	0.00067
	887	26.9 •	0.00066
β -Naphthyl	479	52.6 »	0.00058
	936	34.9 •	0.00049
α -Naphthyl	436	78.9 »	0.00024
	1024	63.7 »	0.00019
	960	58.4 »	0.00024
<i>o</i> -HO.C ₆ H ₄	2450	46.9 »	0.00013
	1100	97.5 »	0.00010
<i>p</i> -NO ₂ .C ₆ H ₄ . . .	2615	74.0 »	0.00005

die Verhältnisse zwischen Methyl, Phenyl und Benzyl erklärt hat¹⁾, nimmt Meerwein an, daß das Methyl mehr Valenz beansprucht als der Wasserstoff. Diese Voraussetzung hat sich durch unsere Feststellung der Aufspaltungsgeschwindigkeit des Benzoxazols experimentell bestätigt, die eine überraschend große ist. Da bei der von uns ge-

¹⁾ A. 419, 34 [1919].

messeren Reaktion eine Wanderung des Wasserstoffatoms (Umlagerung oder dergl.) nicht in Frage kommt, ist unserer Meinung nach hier Stammsubstanz und Methyl-Homologes wirklich exakt vergleichbar, was sonst nicht immer zutreffen dürfte. Der Wasserstoff nimmt also wirklich auch bezüglich der Valenz-Beanspruchung eine Sonderstellung ein, womit die abweichenden Eigenschaften der Anfangsglieder homologer Reihen (Ameisensäure, Formaldehyd, Unterschiede zwischen Aldehyden und Ketonen usw.) sicher eng zusammenhängen. Aus der Stellung des Wasserstoffs, des Methyls und des Phenyls zueinander ergeben sich die des Äthyls und Benzyls ohne weiteres nach dem Prinzip der von Skraup und Meerwein benutzten Ableitung: Die Valenz des Kohlenstoffs der CH_2 -Gruppe ist vom Phenyl her am stärksten beansprucht, weniger vom Methyl und noch weniger vom Wasserstoff, und dem entspricht nun die geringere oder größere Beanspruchung durch das so abgeleitete Radikal. Man kann das etwa durch folgende Schemata veranschaulichen:



Tatsächlich wird das Benzyl-benzoxazol nicht nur schneller als das Methyl-benzoxazol, wie das schon Skraup festgestellt hat, sondern auch schneller als das Äthyl-benzoxazol aufgespalten, was allerdings wegen des Ganges der Konstanten beim Benzylderivat nur in der Anfangsgeschwindigkeit deutlich zum Ausdruck kommt. Beim Methyl-benzoxazol stellten wir noch den Temperatur-Koeffizienten der Reaktion fest;

er beträgt nach der Berthelotschen Formel: $k = \sqrt[4.7]{\frac{0.0848}{0.00279}} = 2.07$

und nach der Arrheniusschen Formel $A = \log k_1 - \log k_2 \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2} = 4015$.

Im Vergleich zu den für scheinbar monomolekulare Reaktionen sonst gewöhnlich gefundenen Werten¹⁾ ist der von uns gefundene nach beiden Berechnungen auffallend klein. Das Benzoyl steht bei unseren Versuchen den aromatischen Radikalen nahe. Benzoylderivate zeigen tatsächlich vielfach Ähnlichkeit mit aromatischen. Nach Staudinger²⁾ sind z. B. Säurechloride, wie aromatische Chlorverbindungen, der Wurtz-Fittigschen Synthese nicht zugänglich. Ein weiteres Beispiel bietet das Verhalten des Phenyl-glyoxals, das die Benzoin-Kondensation der gewöhnlichen aromatischen Aldehyde eingeht³⁾.

¹⁾ v. Halban, Habilitationsschrift, Würzburg 1909, 29, 31 ff.

²⁾ B. 44, 1640 [1911].

³⁾ B. 24, 3033 [1891].

In der Reihe der substituierten Aryle wollten wir im Hinblick auf die bekannten Ansichten von Kauffmann¹⁾ dem Zusammenhang nachgehen, der zwischen dem im Benzolkern durch den starken Einfluß eingetretener Auxochrome und Anti-auxochrome *geschaffenen* »Zustand« und der Valenz-Beanspruchung der entsprechenden Radikale besteht. Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, stießen wir dabei aber auf so große Schwierigkeiten²⁾, gerade bei den uns besonders interessierenden Anti-auxochromen, daß wir uns einstweilen mit Resultaten begnügen mußten, die noch eingehender zu stützen sein werden. Wir hoffen, dazu mit Hilfe der von Skraup und Freundlich³⁾ auf solche Untersuchungen angewandten Methode der Basizitätsbestimmung von Carbinolen mit Halochromie zu gelangen. Deutlich ist jedenfalls schon jetzt der große Unterschied zwischen dem in *meta*- oder *para*-Stellung nitrierten Phenyl, der eine Parallele in dem so häufig grundsätzlich verschiedenen Verhalten *meta*- oder *para*-nitrierter Benzolderivate findet (Halogen-nitro-benzole, Reaktionsfähigkeit der Seitenketten in *para* Stellung zur Nitrogruppe usw.). Dabei ist die Wirkung des *meta*-Nitro-phenyls zwar von der Größenordnung des Phenyls selbst, interessanterweise aber von diesem in der Richtung auf aliphatische Radikale sich bewegend. Im *para*-Nitro-phenyl dagegen fanden⁴⁾ wir ganz auffallenderweise den bisher am stärksten beanspruchenden Rest von weit größerer Wirkung als selbst das *p*-Anisyl. Als sehr stark beanspruchendes Aryl erweist sich auch das *ortho*-Oxy-phenyl⁴⁾.

Bemerkenswert erscheint uns weiter der deutliche Unterschied zwischen den beiden isomeren Naphthyl-Resten, wobei die stärkere Beanspruchung in der α -Stellung eine plausible Erklärung findet in den nach der Thieleschen Auffassung der Naphthalin-Konstitution dort anzunehmenden Partialvalenzen, die bei der Valenz-Beanspruchung offenbar mitwirken.

Beschreibung der Versuche⁵⁾.

Diazotierung des 2-Amino-benzoxazols (II.)⁶⁾.

a) Gewöhnliche Methode in salzsaurer Lösung: Nach mehreren Stunden war immer noch salpetrige Säure nachzuweisen. Proben gaben mit R-Salz

¹⁾ Valenzlehre (Stuttgart 1911), S. 497 ff.

²⁾ Auch Meerwein (l. c., S. 134, Anm. 3) mußte solcher experimenteller Hindernisse wegen ähnliche Absichten aufschieben. ³⁾ l. c.

⁴⁾ Über die Genauigkeit dieser Bestimmung siehe experimentellen Teil.

⁵⁾ vergl. M. Moser, Inaug.-Dissertat., Würzburg 1921.

⁶⁾ A. 419, 68 [1919].

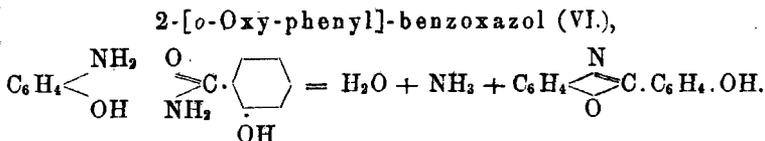
schmutzig-violette Färbung; bei Zugabe von Kaliumkupfercyanür-Lösung keinerlei Stickstoff-Entwicklung.

b) Nach Hantzsch und Jochem¹⁾ mit Amylnitrit und Eisessig wurde nur unverändertes Material isoliert.

c) Mit 100 proz. Schwefelsäure, analog der Diazotierung von γ -Aminochinolin²⁾ unter Zugabe von Kupfersulfat als Katalysator³⁾: Nach 5-stündigem Stehen der Nitrose gab eine Probe mit R-Salz eine allmählich immer tiefer werdende Violettfärbung. Bei Zusatz von Kaliumkupfercyanür Gas-Entwicklung, ebenso mit Jodkalium. Das nach Behandlung mit Kaliumkupfercyanür-Lösung isolierte Produkt war aber im wesentlichen unverändertes Aminobenzoxazol. Auch bei 2-tägigem Aufbewahren der Amin-Nitrose-Lösung bei 35° wurde nur unverändertes Material isoliert.

Oxydation des 2-Methyl-benzoxazols (IV.).

Beim Versuch einer Oxydation in Aceton-Lösung erwies sich dessen Siedetemperatur für die Durchführung als zu niedrig. Es wurde daher zu der auf-dem Wasserbad erhitzten Lösung von (38 g) Kaliumpermanganat in ($\frac{3}{4}$ l) Wasser unter Turbinieren (15 g) Methylbenzoxazol⁴⁾ zutropfen gelassen, wobei sich wegen der Wasserdampf-Flüchtigkeit desselben die Anwendung eines (Quecksilber)-Rührerverschlusses notwendig machte. Die Oxydation dauerte 2—3 Stdn.; das hellbraune Filtrat vom Braunstein-Niederschlag wurde zur Entfernung nicht oxydierten Materials ausgeäthert und dann völlig eingedampft. Das sehr dunkel gefärbte Kaliumsalz ließ sich auch unter Verwendung von viel Tierkohle bei mehrmaligem Umkrystallisieren nicht reinigen. Daß es das Salz der Benzoxazol-2-carbonsäure (V.) ist, wurde durch deren Ausfällung mit verd. Salpetersäure nachgewiesen. Die so in allerdings geringer Ausbeute erhaltene Säure erwies sich durch den Schmelzpunkt, das Verhalten beim Schmelzen sowie die Löslichkeit der Salze als identisch mit der unten beschriebenen.



Molekulare Mengen von *o*-Amino-phenol und Salicylsäureamid werden in der Reibschale fein zerrieben, gemischt und dann im Rundkölbchen direkt erhitzt. Die Masse schmilzt zwischen 80° und 90°, und es entwickeln sich Ammoniak und Wasser. Nach ca. 1½ Stdn.

¹⁾ B. 34, 335 [1901]. ²⁾ J. pr. [2] 50, 233 [1894].

³⁾ Geigy, D. R. P. 171024. ⁴⁾ B. 9, 1524 [1876].

ist das Thermometer auf 200° gestiegen und die Ammoniak-Entwicklung beendet. Die Schmelze wird noch warm in eine Retorte umgefüllt und destilliert. Bei ca. 338° geht das Oxyphenyl-benzoxazol neben Zersetzungsnebeln über und erstarrt zu einer rotgefärbten Masse, die, aus Alkohol (auf 1 g Substanz 20 ccm) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, in langen Nadeln erhalten wird, die auch nach erneutem Umkrystallisieren einen rosa Stich behalten. Ausbeute 53% d. Th. Schmp. 123°.

0.3160 g Sbst.: 17.0 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{13}H_9O_2N$. Ber. N 6.60. Gef. N 6.32.

Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, meist unter starker Fluorescenz, in Eisessig mit rotvioletter Farbe. In Alkali ist die Substanz unter prachtvoller violetter Fluorescenz schwer löslich (0.1 g in 50 ccm 4-n. Natronlauge); das Phenol hat also nur sehr schwach sauren Charakter.

Derselbe Stoff wurde, allerdings nur in 14-pröz. Ausbeute, beim Erhitzen von Amino-phenol mit Salicylsäure-äthylester auf 200° erhalten.

Oxydation des 2-[*o*-Oxy-phenyl]-benzoxazols (VI.) zur Benzoxazol-2-carbonsäure (V.).

12 g Oxyphenyl-benzoxazol wurden in Wasser suspendiert und die doppelt äquivalente Menge Kalilauge (ca. 6 g) zugegeben. Unter ständigem Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbade tropfte die heiße Lösung von 74 g Kaliumpermanganat in 1700 ccm Wasser zu; bei den ersten Tropfen tritt die grüne Manganatfarbe auf, die aber bald verschwindet unter flottem Fortgang der Oxydation, die in ca. 2 Stdn. beendet ist. Nach dem Absaugen des Braunstein-Niederschlags wird die nur wenig gefärbte Lösung stark eingeeengt; es scheidet sich dann das Kaliumsalz der Benzoxazol-carbonsäure in schönen, goldgelb glänzenden Krystallblättchen aus. Hier macht sich offenbar die aus-salzende Wirkung des nebenbei entstehenden Kaliumoxalates geltend. Wenn man auf ca. 100 ccm eindampft, erhält man 5.5 g fast weißes, reines, oxalatfreies Produkt, d. h. 48% d. Th. Mit Calciumacetat-Lösung kann man prüfen, ob das Salz frei von Oxalat ist. Aus dem Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsalz konnten, nach Entfernung des Oxalates mit Calciumnitrat, keine nennenswerten Mengen der Carbonsäure in Form des Silberzalzes durch Silbernitrat ausgefällt werden.

0.2344 g Sbst. verloren bei 110° nichts an Gewicht und gaben 0.0990 g K_2SO_4 .

$C_8H_4O_3NK$. Ber. K 19.4. Gef. K 19.2.

Das Salz ist also krystallwasserfrei.

Zur Darstellung der freien Säure wurden 0.5 g des Kaliumsalzes in 15 ccm Wasser gelöst und vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert; es fielen 0.3 g, das sind 75% d. Th., als weißer Niederschlag aus. Die Säure schmilzt bei 85°.

0.1705 g Stbst. verbrauchten 10.27 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

$C_8H_5O_3N$. Ber. Äquiv.-Gew. 163. Gef. Äquiv.-Gew. 166.

Beim Erhitzen der Säure auf dem Wasserbad trat der typische Benzoxazol-Geruch auf, und es blieb ein Rückstand, der mit Benzoxazol verglichen und als identisch erkannt wurde. Demnach geht die Säure, wie vielfach Carbonsäuren heterocyclischer Verbindungen, unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Stammsubstanz über. Beim Erhitzen der Säure mit 20-proz. Salzsäure trat Kohlensäure-Abspaltung ein, so daß ein Ringspaltungsversuch mit ihr nicht ausgeführt werden konnte. Beim Kochen mit Alkali wird dagegen keine Kohlensäure gebildet.

Die Säure bildet mit Silber und einwertigem Quecksilber schwer lösliche weiße Salze; das Mercurisalz ist ziemlich löslich und das Bleisalz löst sich im Überschuß einer Bleiacetat-Lösung; Kupfersulfat gibt nach einigem Stehen eine Fällung. Fällungen mit anderen Ionen wurden nicht beobachtet.

Benzoxazol-2-carbonsäure-chlorid (VII).

16 g vollkommen trocknes reines Kaliumsalz¹⁾ der Benzoxazol-carbonsäure wurden in einem Apparat ähnlich dem seinerzeit beschriebenen²⁾ mit 40 g Thionylchlorid übergossen. Es setzte sofort lebhaftes Schwefeldioxyd-Entwickeln ein, die mit der Zeit nachließ; man erwärmte allmählich auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Thionylchlorids (74°). Nach etwa 1 Stde. war die Gasentwicklung zu Ende, und unter schwachem Erwärmen wurde im Vakuum das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Dann wurde mehrmals mit Äther extrahiert (Kühler mit Chlorcalcium-Verschluß!) und der Äther abdestilliert; nach dem Erkalten krystallisierte das Säurechlorid als weiße Krystallmasse aus. Ausbeuten etwas wechselnd bis zu 93.7% d. Th. Schmp. 85°. Die Substanz hat einen unangenehmen, stechenden Geruch, ähnlich dem Benzoylchlorid. Einmal auskrystallisiert, ist sie in Äther ziemlich schwer löslich.

Chlorbestimmung nach Zersetzung mit chlorfreiem Alkali:

0.2686 g Stbst.: 0.2014 g AgCl.

$C_8H_4O_2NCl$. Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 18.55.

¹⁾ Durch Verwendung des Salzes statt der sonst üblichen freien Säure wurde die hier, bei Benzoxazol-Derivaten, besonders gefährliche Entwicklung von Salzsäure vermieden: $R.COOK + SOCl_2 = R.COCl + SO_2 + KCl$.

²⁾ A. 419, 58 [1919].

(Wahrscheinlich hatte sich schon ein Teil der Substanz zersetzt, da die Bestimmung 2 Tage nach der Herstellung vorgenommen wurde.) Durch die Analyse des aus dem Säurechlorid hergestellten Anilids ist die Identität aber sichergestellt.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Benzoxazol-2-carbonsäurechlorid (Formelreihe VII.—X.).

Zu 4 g Säurechlorid, in Äther gerade gelöst, wurde die berechnete Menge Phenyl-magnesiumbromid vorsichtig zutropft. Jeder einfallende Tropfen erzeugte einen gelben, flockigen Niederschlag. Bei einem ersten Versuch geschah das Zutropfen in der Kälte, und erst hinterher wurde noch etwa 1 Stde. im Sieden erhalten. Nach dem Stehen über Nacht wurde die feste Magnesium-Verbindung abgesaugt und mit eisgekühlter Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Die Masse wurde schmierig und daher ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterließ 3.7 g eines hauptsächlich öligen, zum geringen Teil krystallisierten Produkts. Mit kaltem Alkohol, in dem sich der ölige Teil leicht, der feste schwer löst, konnte eine Trennung bewirkt werden.

Es wurden 0.3 g der weißen Krystalle isoliert; sie stellen, wie die Analyse und die Halochromie-Erscheinung mit konz. Schwefelsäure (tiefrote Lösung, beim Verdünnen mit Wasser wieder farblos ausfallend) ausweist, das Benzoxazol-diphenyl-carbinol (IX.) dar. Schmp. 157°.

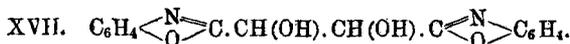
0.2074 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.97.

Das ölige Produkt wurde im Vakuum destilliert; es ging bei 14 mm Druck zwischen 200 und 230° über und erstarrte zu einer halbfesten Masse, die beim Behandeln mit einem Gemisch von Petroläther und Äther krystallinisch wurde und dann bei 125° schmolz.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem das Zutropfen der Grignard-Lösung von Anfang an unter Erhitzen geschah, wurde das zweite Produkt allein erhalten.

Aus den Analysenzahlen berechnet sich die Formel $C_{20}H_{15}O_2N$ des Benzoxazol-methylalkohols (X.). Eine etwa vorliegende Verbindung XVII.



vom Hydrobenzoin-Typus, an die wir auch dachten, wird durch eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der von Rast¹⁾ verbesserten Bangerschen Methode ausgeschlossen. Das Fehlen von Aldehyd-Reaktionen wurde angesichts des Resultates bei dem Säure-anilid ausdrücklich festgestellt.

¹⁾ B. 54, 1979 [1921].

0.1034 g Sbst.: 0.2436 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1276 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 743 mm).

C₈H₇O₂N. Ber. C 64.40, H 4.71, N 9.40. Mol.-Gew. 149.

Gef. » 64.28, » 4.94, » 9.40. » 150 (ca.).

Benzoxazol-2-carbonsäure-anilid.

Das Benzoxazol-carbonsäurechlorid wurde in möglichst wenig Äther gelöst und die doppelt äquivalente Menge frisch destillierten Anilins, mit etwas Äther verdünnt, in kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktion verläuft unter Bildung eines gelblichweißen Niederschlages sehr heftig. Zuletzt wurde noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt und dann der Niederschlag abgesaugt. Zur Entfernung des Anilin-Chlorhydrats wurde er in einer Schale mit Wasser behandelt und der darin unlösliche Rückstand aus Methylalkohol (ca. 3 ccm auf je 1 g) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das ätherische Filtrat lieferte nach dem Verdampfen des Äthers noch einige Gramme des Anilids. Ausbeute sehr gut. Das Anilid ist in Salzsäure merklich löslich; in Alkohol und Methylalkohol ist es ziemlich leicht, etwas schwerer in Äther und Essigester, in Petroläther und Benzol sehr schwer löslich. Schmp. 156—157°.

0.2773 g Sbst.: 0.7157 g CO₂, 0.1095 g H₂O. — 0.2228 g Sbst.: 22.4 ccm N (20°, 755 mm).

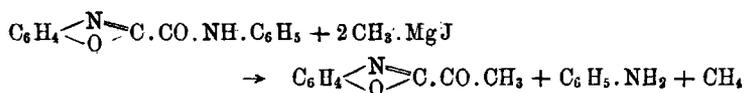
C₁₄H₁₀O₂N. Ber. C 70.58, H 4.20, N 11.77.

Gef. » 70.41, » 4.42, » 11.63.

Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Benzoxazol-2-carbonsäure-anilid (XI.—XII).

10 g Anilid wurden in ca. 250 ccm trockenem Äther suspendiert und unter Rühren und Wasserkühlung die Grignard-Lösung ($\frac{1}{3}$ mehr als die berechnete Menge) zugetropft. Jeder Tropfen rief im Anfang einen gelben Niederschlag hervor, auch war deutliche Gasentwicklung (Methan) zu beobachten. Bei darauf folgendem Erhitzen bis zum Sieden färbte sich das gelbe Produkt immer dunkler und wurde zu einer zähen Masse am Boden des Kolbens, in der der Rührer schließlich stecken blieb. Es wurde noch ca. 1 Stde. zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Unter Außen- und Innenkühlung mit Eis wurde dann das Reaktionsgemisch mit Ammoniumchlorid, 30 g in 100 ccm Wasser, zersetzt.

Die ätherische Schicht mußte, wenn die erwartete Reaktion:



eingetreten war, das gebildete Anilin enthalten. Um dieses ohne Anwendung von schädigender Säure zu entfernen, wandten wir einen kleinen Kunstgriff an, der sich gelegentlich einmal nützlich erweisen kann: Es wurde ein Überschuß von Diazobenzol-sulfonsäure, in Natriumacetat aufgeschlämmt, zugegeben, $\frac{1}{2}$ Stde. auf der Schüttelmaschine geschüttelt und im Scheidetrichter mit Natronlauge und dann mit Wasser durchgeschüttelt: Die wäßrige Schicht färbte sich dunkelrot vom Natriumsalz der Diazoaminobenzol-sulfonsäure. In einer besonderen Probe war vorher festgestellt worden, daß die Diazobenzol-sulfonsäure mit Anilin kuppelt, was ja zu erwarten, aber bisher nicht festgestellt war, und daß die gebildete Diazoaminoverbindung, wie zu erwarten, in Lauge löslich ist. Allerdings stellte sich ja (s. u.) heraus, daß sich in unserem Falle gar nicht das erwartete Methylketon gebildet hatte, und folglich keine nennenswerten Mengen Anilin in der Reaktionsflüssigkeit vorhanden waren: die Rotfärbung auf Zusatz von Diazobenzol-sulfonsäure trat auch erst deutlich bei der Zugabe von Alkali auf, von dem ja das tatsächlich gebildete Anil in Anilin und den Aldehyd gespalten wird (s. u.).

Aus dem Äther blieben 5 g eines gelben festen Produktes, das aus Alkohol (10 ccm Alkohol auf 1 g Substanz) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert den Schmp. 153° zeigte. Die Nähe dieses Schmelzpunktes an dem des Anilids machte eine Misch-Schmelzprobe nötig, bei der eine Depression des Schmelzpunktes von 10° beobachtet wurde, so daß unverändertes Anilid also nicht vorliegen konnte. Das gewünschte Keton konnte die erhaltene Substanz schon dem hohen Schmelzpunkt nach aller Wahrscheinlichkeit nach nicht sein, was auch die (zuerst ausgeführte) Stickstoff-Bestimmung zeigte. Nach dem Verhalten des Säurechlorids zu Grignard-Lösung lag der Verdacht nahe, daß auch hier eine Reduktion stattgefunden habe. Der Stickstoff-Gehalt wies auf die Formel des Anils (XI). Der Versuch, die Verbindung zu spalten, gelang mit Salzsäure nicht, wohl aber mit Alkali, mit dem beim Kochen sofort der Geruch nach Anilin auftritt. Dieses konnte abdestilliert und durch Überführung in Acetanilid identifiziert werden. Der Rückstand gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Leider ging beim Versuch, die ganze vorhandene Menge des Anils zur Gewinnung des Aldehydes zu spalten, die Substanz durch einen Unglücksfall verloren. Nach den Reaktionen und den Analysenwerten ist indes am Vorliegen des vermuteten Anils nicht zu zweifeln.

0.0701 g Sbst.: 0.1931 g CO_2 , 0.0282 g H_2O . — 0.0819 g Sbst.: 0.2263 g CO_2 , 0.0345 g H_2O . — 0.1556 g Sbst.: 18.0 ccm N (25° , 739 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 75.67, H 4.50, N 12.61.

Gef. • 75.15, 75.38, • 4.50, 4.71, • 12.93.

Kondensation von 2-Benzyl-benzoxazol (XIII.) mit *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin (XIV.)¹⁾.

5 g Benzyl-benzoxazol²⁾ wurden mit 3.7 g Nitroso-dimethylanilin in alkoholischer Lösung nach Zugabe von 3 ccm 35-proz. Natronlauge 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei die anfangs grüne Farbe der Lösung bräunlich wird. Beim Stehen an einem kühlen Ort schieden sich rotbraune Krystalle in einer Menge von 5 g, d. i. 63 % d. Th., ab. Aus Alkohol umkrystallisiert, werden feine, glänzende Nadelchen erhalten, die sich beim Erhitzen, ohne hierbei zu schmelzen, von 150° ab zu zersetzen beginnen.

0.0986 g Sbst.: 10.60 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{22}H_{19}ON_2$. Ber. N 12.32. Gef. N 12.48.

Kuppelung von 2-Benzyl-benzoxazol mit 2,4-Dinitrophenyldiazoniumsulfat¹⁾: Bildung der Verbindung XVI.

Aus 3 g 2,4-Dinitranilin wurde nach K. H. Meyers Angaben³⁾ eine Eisessig-Lösung des entsprechenden Diazoniumsulfates hergestellt und mit einer Eisessig-Lösung von 1.5 g Benzyl-benzoxazol versetzt. Nach 12-stündigem Stehen hatten sich 1.5 g gelber Krystalle ausgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol den Schmp. 140° zeigen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

0.0658 g Sbst.: 9.70 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{20}H_{13}O_5N_5$. Ber. N 17.36. Gef. N 17.07.

Nitrosierung des 2-Benzyl-benzoxazols: Bildung des Oxims XV.

20 g kurz zuvor im Vakuum destilliertes Benzyl-benzoxazol werden in 100 ccm trockenem Äther gelöst, unter Kühlung im Kältemisch dann 10 g (die 1½-fach äquivalente Menge) vollkommen unzersetztes Natriumäthylat und unter Turbinieren 15 g (die 1¼-fach äquivalente Menge) Amylnitrit (frisch destilliert!) langsam zugetropft. Danach wird das Gemisch mehrere Stunden⁴⁾ auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Die ausgeschiedene Natriumverbindung wird abgesaugt und zur Entfernung des gebildeten Amylalkohols gut mit

¹⁾ Diese Versuche wurden von Hrn. cand. chem. K. Böhm ausgeführt, der mit der Fortführung der oben angedeuteten Untersuchungen beschäftigt ist.

²⁾ Sdp. bei 14 mm Druck 185°. Das im Vakuum destillierte, völlig farblose Benzyl-benzoxazol erstarrt nach längerem Stehen in der Winterkälte und schmilzt dann bei 28°.

³⁾ B. 52, 1472 [1919].

⁴⁾ Durch Schütteln über Nacht wurde gegenüber 4-stündigem Schütteln eine bedeutende Erhöhung der Ausbeute festgestellt.

Äther nachgewaschen. Dann löst man das Natriumsalz in Natronlauge, äthert der Reste des Amylalkohols wegen noch einmal aus und fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd das Oxim. Das ätherische Filtrat wird mit Lauge ausgeschüttelt und Kohlendioxyd auch in diese eingeleitet. Durch 1—2-maliges Umlösen in Lauge und Fällung mit Kohlensäure kann ein für präparative Zwecke leidlich reines Produkt erhalten werden. (Schmp. 185—190°.) Ganz rein bekommt man es durch, allerdings sehr verlustreiches, Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol (1 g in je 60 ccm Alkohol und Wasser). Schmp. 193°. Aus obigem Ansatz wurden 18 g 2-mal umgefälltes Oxim, das sind 79% d. Th., erhalten.

0.0840 g Sbst.: 8.50 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 11.77. Gef. N 11.61.

Spaltung des Benzoxazol-phenyl-keton-oxims.

Vorversuche: Mineralsäuren schieden dabei wegen der Säureempfindlichkeit des Benzoxazol-Ringes von vornherein aus.

a) Mit schwefliger Säure¹⁾ wurde sowohl bei Wasserbad-Temperatur als auch nach Erhitzen im Rohr auf 150° das Oxim größtenteils unverändert zurückerhalten. Zum geringen Teil war Zersetzung eingetreten.

b) Bei Versuchen, zur Spaltung Oxalsäure²⁾ zu verwenden, trat zwar völlige Lösung und Veränderung des Oxims ein, Keton konnte jedoch keines erhalten werden.

c) Beim Überhitzen des Oxims über den Schmelzpunkt³⁾ trat bei 240° plötzliche Gasentwicklung, Ammoniak- und Bittermandelöl-Geruch auf, dann aber war größtenteils weitergehende Zersetzung zu beobachten, und bei der Destillation des Rückstandes im Vakuum konnte nur in ganz geringer Ausbeute ein bei 205° schmelzendes Produkt isoliert werden. In größeren Mengen war der Versuch wegen völliger Zersetzung nicht ausführbar.

Ausführung: Je 4 g Oxim werden mit 40 g Eisessig, der durch 2-maliges Ausfrieren und Destillieren über Phosphorpenoxyd völlig wasserfrei gemacht ist, im Bombenrohr 2 Stdn. auf 180° bis höchstens 190° erhitzt. Nach dem Erkalten muß sofort die Aufarbeitung erfolgen. Beim Öffnen der Bombe ist geringer Innendruck bemerkbar, Man kühlt die Eisessig-Lösung gut und gibt die doppelt äquivalente Menge mit Eisstückchen gekühlter Natronlauge zu. Es tritt Fällung ein unter Entwicklung des charakteristischen Geruches vieler Benzoxazol-Derivate. Man äthert sofort aus, wobei sich schleimige, grüne in Äther nicht lösliche Flocken unangenehm bemerkbar machen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers erhält man einen öligen Rückstand, der in Kältemischung beim Absaugen des letzten

¹⁾ B. 48, 422 [1915]. ²⁾ Rosenbach, Dissertat., Göttingen 1908.

³⁾ J. pr. [2] 88, 519 [1913]; ferner C. 1913, II 962.

Äthers fest wird. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, erhält man 2—2.5, das sind 75 % d. Th., des Ketons VIII.

0.1726 g Sbst.: 0.4765 g CO₂, 0.0632 g H₂O.

C₁₄H₉O₂N. Ber. C 75.34, H 4.11.

Gef. » 75.60, » 4.04.

Mit konz. Schwefel- oder Salzsäure gibt das Keton eine goldgelbe Färbung; mit Wasser wird das Keton wieder ausgefällt. Diese Erscheinung ist wohl als Halochromie zu deuten. Zur Sicherstellung des Keton-Charakters wurde die Substanz durch 1-stündiges Erhitzen in schwach alkalischer wäßrig-alkoholischer Lösung von Hydroxylamin in das obige Oxim (XV.) zurückgeführt.

Bei Verwendung von gewöhnlichem Eisessig zur Spaltung des Oxims wurde ein in der Hauptsache flüssiges Produkt erhalten. Mit Pikrinsäure konnte hieraus ein Pikrat und aus diesem mit Natronlauge eine ganz geringe Menge des Ketons erhalten werden.

2-Äthyl-benzoxazol.

Äquivalente Mengen von technischem *o*-Amino-phenol und Propionitril wurden im Bombenrohr 24 Stdn. auf 205—210° erhitzt. Beim Öffnen ist nur geringer Druck, aber starker Geruch nach Ammoniak bemerkbar, das sich anscheinend in hohem Maße in der Schmelze löst. Bei der Destillation geht nach geringem Vorlauf bei 210° zusammen mit etwas unverändertem Amino-phenol das Äthyl-benzoxazol über. Nach Entfernen des Amino-phenols mit Alkali wurde nochmals destilliert. Sdp. 210°. D₂₀ = 1.081.

0.1355 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

C₉H₉ON. Ber. C 73.47, H 6.12.

Gef. » 73.26, » 6.28.

2-β-Naphthyl-benzoxazol.

Äquivalente Mengen *o*-Amino-phenol und β-Naphthonitril wurden 8 Stdn. zum Sieden erhitzt und die erstarrte Schmelze destilliert. Das Naphthyl-benzoxazol geht zwischen 300—330° über. Es wurden 55 % d. Th. an Rohprodukt erhalten, das aus Alkohol (1 g aus 25 ccm) unter Tierkohle-Zusatz umkrystallisiert immer noch einen rosa Stich hatte und bei 115—116° schmolz. Die alkoholische Lösung fluorescierte stark.

0.2001 g Sbst.: 0.6107 g CO₂, 0.0815 g H₂O

C₁₇H₁₁ON. Ber. C 83.26, H 4.49.

Gef. » 83.28, » 4.63.

2-[*p*-Nitro-phenyl]-benzoxazol.

Äquivalente Mengen von *o*-Amino-phenol und *p*-Nitro-benzonitril¹⁾ werden in der Reibschale innig verrieben und im Ölbad auf 135—140° erhitzt. Man darf keine zu große Menge nehmen, am besten 5—10 g. Es tritt deutliche Ammoniak-Entwicklung ein, die nach 1 Stde. beendet ist. Die nach dem Erkalten spröde Schmelze wird in einer flachen Schale mit Filtrierpapier bedeckt, ein Glas-trichter darübergestülpt und durch vorsichtiges Erhitzen mit ganz kleiner Flamme sublimiert. Durch das Filtrierpapier erreicht man eine Trennung des Sublimats vom Rohprodukt. Die hellroten Flitterchen lösen sich in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht, in Kohlenwasserstoffen mit intensiv grüner Fluorescenz. Nur in Alkohol, Äther und Petroläther sind sie schwer löslich. Aus Chloroform lassen sie sich umkrystallisieren (auf 0.1 g Substanz 6—7 ccm). Auch nach dem Kochen der Lösung mit Tierkohle krystallisiert die Substanz immer noch rosa gefärbt in langen Nadeln, ist aber analysenrein. Schmp. 260°. Die Ausbeute ist sehr schlecht; aus 5 g Nitril wurden nur 1 g Nitrophenyl-benzoxazol erhalten, d. h. ca. 12% d. Th.

0.1174 g Sbst.: 0.2798 g CO₂, 0.0375 g H₂O. — 0.1037 g Sbst.: 10.40 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₃H₉O₃N₂. Ber. C 65.02, H 3.57, N 11.67.

Gef. » 65.00, » 3.33, » 11.62.

Die *ortho*- und *meta*-Verbindung sind auf diese Weise überhaupt nicht erhältlich. Bei der Temperatur der merklichen Ammoniak-Entwicklung ist diese nach 1-stündigem Erhitzen beendet und kein unverändertes Amino-phenol mehr nachweisbar. Daß sich auch ein Benzoxazol-Derivat gebildet hat, scheint die intensiv grüne Fluorescenz des Kondensationsproduktes in Petroläther, die ja den Benzoxazolen bezw. ständigen Begleitern derselben eigentümlich ist, anzuzeigen. Tagelanges Extrahieren mit siedendem Petroläther brachte aber keine nennenswerten Mengen in Lösung. Bei der Destillation im Vakuum, bei der leicht Zersetzung eintritt, gehen nur Spuren eines hochschmelzenden Produktes über, das vielleicht die gewünschte Nitro-Verbindung darstellt. Eine Steigerung der Kondensationstemperatur ist nicht möglich, weil dann Zersetzung eintritt. Auch eine länger dauernde Kondensation bei der Temperatur des siedenden Cumols (158°) oder in Chlorbenzol (Sdp. 132°) als Lösungsmittel war ergebnislos. Das zum Spaltungsversuch (s. u.) verwendete

2-[*m*-Nitrophenyl]-benzoxazol

wurde nach den sehr ungenauen Angaben von Ransom²⁾ durch Kondensation von *o*-Amino-phenol mit *m*-Nitro-benzoylchlorid dargestellt. Die Temperatur darf dabei 120° nicht übersteigen, was durch die anscheinend

¹⁾ B. 28, 151 [1895].

²⁾ Am. 23, 24 [1900].

große Reaktionswärme leicht eintritt und Zersetzung zur Folge hat. Das zuerst flüssige Gemisch wurde allmählich fest. Zur Entfernung unveränderten Amino-phenols wurde die Schmelze mit Natronlauge verrieben, abgedaut, gründlich mit Wasser und dann mit etwas Alkohol nachgewaschen und mit Alkohol einige Zeit extrahiert. Durch Einengen der alkoholischen Lösung wurde dann das gewünschte Produkt erhalten, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute: Aus 3 g Amino-phenol wurden nur 0.3 g *m*-Nitrophenyl-benzoxazol, das sind 4.5% d. Th., erhalten. In größeren Mengen war der Versuch überhaupt nicht ausführbar. Schmp. in Übereinstimmung mit Ransom 207°.

Die Aufspaltungsversuche mit den Benzoxazol-Homologen wurden der besseren Reproduzierbarkeit halber unter etwas anderen Bedingungen als in der mehrfach genannten Arbeit des einen von uns ausgeführt. Als Reaktionsmedium diente die konstant bei 110° siedende 20.2-proz. Salzsäure, von der bei den (leicht löslichen) niedrigen Homologen 2 l, bei den (schwer löslichen) aryl-substituierten 4 l zur Lösung eines Moles benutzt wurden. Die Konzentration des umzusetzenden Stoffes ist bei der (scheinbar) monomolekularen Reaktion ja ohne Einfluß. Indem die Versuchsröhren für die Temperatur von 61° in den Dampf siedenden Chloroforms, für die Temperatur von 108° in siedende gesättigte Kochsalz-Lösung (Wasserzufluß durch Mariottesche Flasche geregelt) eingehängt wurden, war auf genaue Temperatur-Konstanz besonders geachtet. Durch die Berücksichtigung namentlich dieses letzteren Umstandes hat sich gegenüber der ersten Mitteilung eine Umstellung zweier Alkyle, nämlich des *p*-Anisyls und α -Naphthyls, nötig gemacht, von denen das letztere sich als das stärker beanspruchende erwies. Die Angabe der Geschwindigkeitskonstante für die Aufspaltung eines substituierten Benzoxazols wird hier und künftig zur Charakterisierung der Valenz-Beanspruchung eines bestimmten Substituenten an Stelle der früher benutzten umständlicheren Umsetzungskurve genügen.

An Einzelheiten ist noch zu bemerken, daß bei dem in Äther sehr schwer löslichen *p*-Nitrophenyl-benzoxazol die unverändert zurückerhaltene Substanz direkt auf tariertem Filter gesammelt und nach dem Trocknen gewogen wurde. Infolge der sehr geringen Löslichkeit desselben Stoffes in der Salzsäure (0.8 g in 100 ccm noch nicht völlig gelöst) mußte hier im inhomogenen System gearbeitet werden, was aber wahrscheinlich (Anfangskonzentration bei monomolekularer Reaktion irrelevant; beobachteter Umsatz größer als ursprünglich gelöster Anteil, so daß also Nachlösen stattgefunden) ohne großen Einfluß blieb. Die, wenn auch geringe (s. S. 1090) Löslichkeit des *o*-Oxyphenyl-benzoxazols in Alkali bedingt es bei der üblichen Aufarbeitung mit Lauge (zur Entfernung der Spaltungsprodukte), daß etwas unverändertes Material zu wenig zurückgewogen wird, so daß die wirkliche Geschwindigkeit der Ringspaltung noch etwas hinter den in der Tabelle angegebenen Werten zurückbleibt.

Die Einzelresultate der Versuche sind die folgenden:

1. bei 19° (Zimmertemperatur):

Benzoxazol

von 0.387 g nach 1 Min. zurückerhalten 0.315 g = 81.4%

2. bei 61° (Chloroform-Dampf):

Benzoxazol

von 0.444 g nach 10 Min. zurückerhalten 0.000 g

2-Benzyl-benzoxazol

von 0.457 g nach 29 Min. zurückerhalten	0.245 g	53.62%
» 0.491 » » 32 » »	0.247 »	= 50.27%
» 0.469 » » 60 » »	0.211 »	= 44.98%
» 0.457 » » 60 » »	0.196 »	= 42.89%
» 0.457 » » 120 » »	0.198 »	= 43.33%
» 0.457 » » 114 » »	0.207 »	= 45.30%

2-Äthyl-benzoxazol

von 0.432 g nach 30 Min. zurückerhalten	0.343 g	= 79.39%
» 0.432 » » 60 » »	0.270 »	= 62.50%
» 0.432 » » 128 » »	0.176 »	= 40.74%

2-Methyl-benzoxazol

von je 0.447 g nach 60 Min. zurückerhalten	0.304 g	= 68.01%
» 120 » »	0.207 »	= 46.40%

3. bei 108° (im gesättigt. Kochsalzbad):

2-Methyl-benzoxazol

von je 0.447 g nach 5 Min. zurückerhalten	0.154 g	= 34.45%
» 10 » »	0.067 »	= 14.99%
» 20 » »	0.009 »	= 2.01%

2-[*m*-Nitro-phenyl]-benzoxazol

von 0.199 g nach 372 Min. zurückerhalten 0.012 g = 6.03%

Benzoxazol-phenyl-ke-ton

von 0.250 g nach 58 Min. zurückerhalten	0.134 g	= 53.60%
» 0.245 » » 60 » »	0.140 »	= 57.14%
» 0.252 » » 121 » »	0.132 »	= 52.38%
» 0.288 » » 120 » »	0.125 »	= 43.40%

2-Phenyl-benzoxazol

von 0.189 g nach 134 Min. zurückerhalten	0.103 g	= 54.49%
» 0.250 » » 360 » »	0.064 »	= 25.60%

2-*p*-Anisyl-benzoxazol

von 0.258 g nach 371 Min. zurückerhalten	0.146 g	= 56.59%
» 0.247 » » 887 » »	0.064 »	= 25.91%

2- β -Naphthyl-benzoxazol

von 0.270 g nach 479 Min. zurückerhalten	0.142 g	= 52.59%
» 0.249 » » 936 » »	0.087 »	= 34.93%

2- α -Naphthyl-benzoxazol

von 0.251 g nach 436 Min. zurückerhalten 0.198 g = 78.89%
 » 0.256 » » 1024 » » 0.163 g = 63.68%

2-[*o*-Oxy-phenyl]-benzoxazol

von 0.250 g nach 960 Min. zurückerhalten 0.146 g = 58.40%
 » 0.501 » » 2450 » » 0.235 » = 46.88%

2-[*p*-Nitro-phenyl]-benzoxazol

von 0.200 g nach 1100 Min. zurückerhalten 0.195 g = 97.50%
 » 0.200 » » 2615 » » 0.148 » = 74.01%

Berichtigungen.

- Jahrg. 54, S. 3183, 82 mm v. o. lies: »Trinitrophenyl-methyl-nitramin«
 statt: »Trinitrophenyl-nitramin«.
- » 55, » 349, 116 » » » » : »In verd. Mineralsäure löslich«
 statt: »in konz. . . .«.
- » » » 408, 90 » » » » : »gelöste« statt: »ungelöste«.
- » » » 600, 86 » » » » : »1920« statt: »1919«.
- » » » 616, 118 » » » » : »2(C₆H₅)₂N« statt: »2(C₆H₅)₂N«.
- » » » 771, 12 » » » » : »erhalten waren'« statt: »erhalten'«.
- » » » 797, 28 » » » ist »nächst« zu streichen.