

Dans tous les cas, une action catalytique d'oxydation de la part de l'ozone, caractérisée par des rendements d'oxydation supérieurs à 100, s'est produite à partir d'une température suffisamment élevée.

En général et pour les hydrocarbures à chaîne normale, cette action de l'ozone, comme d'ailleurs celle de l'oxygène, se manifeste à des températures plus basses pour les homologues supérieurs.

Lorsque les chaînes sont ramifiées, la résistance à l'action de l'ozone peut être très marquée, ainsi qu'on l'a constaté pour le triméthyl-pentane-2, 2, 4.

L'accroissement de dilution de l'ozone contribue à augmenter son action catalytique d'oxydation.

Des remarques sont faites à propos du mécanisme de l'oxydation et de l'ozonation des hydrocarbures expliquée par un processus en chaînes.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université. Genève, décembre 1937.

17. Über isostere und strukturähnliche Verbindungen V¹⁾.

Vergleichende Untersuchungen mit Verbindungen vom Typus $R=N-R'$ und $R=CH-R'$

von H. Erlenmeyer und Harald von Meyenburg.

(30. XII. 37.)

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche wurden unternommen, um einige isostere Verbindungen auf ihre krystallographische Verwandtschaft zu prüfen. Die Beziehungen zwischen Isomorphie und Isosterie sind früher eingehend von *H. G. Grimm*²⁾ untersucht worden. In neuerer Zeit hat *H. Lettré*³⁾ dieses Problem durch die Untersuchung einer Reihe von Stoffpaaren gefördert. Wir hatten früher einige Messungen im Zusammenhang mit dieser Frage unternommen⁴⁾.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurden wir durch die Angaben von *P. C. Rây* und *P. B. Sarkar*⁵⁾ geführt, die fanden, dass

¹⁾ III. Mitteilung siehe *Helv.* **20**, 1388 (1937); IV. *Helv.* **20**, 1446 (1937).

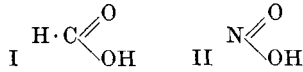
²⁾ *H. G. Grimm, M. Günther und H. Tittus, Z. physikal. Ch. [B]* **14**, 169 (1931).

³⁾ *B.* **69**, 1152 (1936); **70**, 1410 (1937); *Z. angew. Ch.* **50**, 581 (1937).

⁴⁾ *Helv.* **16**, 897 (1933); **18**, 740 (1935).

⁵⁾ *Nature* **133**, 646 (1934); **137**, 495 (1936). Über die Struktur der beiden Säuren siehe auch *R. M. Halasyam, J. Indian chem. Soc.* **12**, 813 (1935); *T. R. Seshadri, Current Sci.* **4**, 650 (1936).

Nitrite und Formiate Mischkristalle bilden. Diese Beziehung zwischen Salzen der Ameisensäure (I) und der salpetrigen Säure (II)



lässt sich auf Grund des *Grimm'schen* Hydridverschiebungssatzes, nach dem CH und N isoster sind, aufs beste verstehen. Überträgt man diese Beziehungen auf organische Verbindungen, so sind Formylverbindungen und die entsprechenden Nitroso-Verbindungen isoster und wären auf die Bildung von Mischkristallen zu prüfen. Die in der folgenden Zusammenstellung wiedergegebenen Schmelzdiagramme Fig. 1 und Fig. 2 zeigen jedoch, dass bei den Verbindungsparen N-Nitroso-diphenylamin, Formyl-diphenylamin (I) und N-Nitroso-N-methyl-anilin, N-Methyl-formanilid (II) keine Mischkristallbildung festzustellen ist.

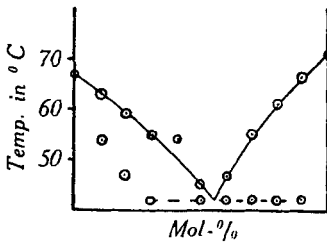


Fig. 1.

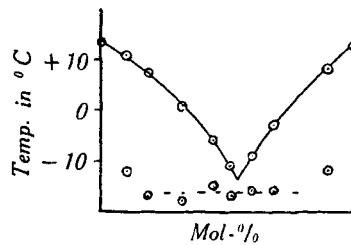
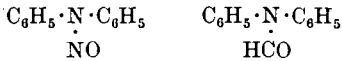


Fig. 2.

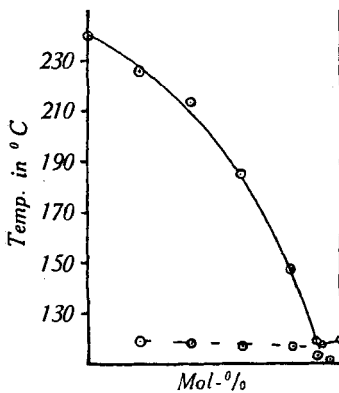


Fig. 3.

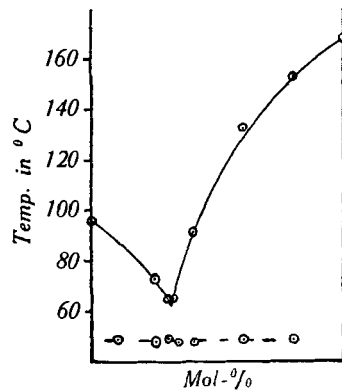
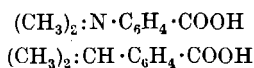
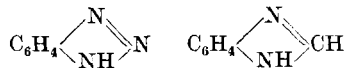


Fig. 4.



Auch bei zwei anderen nur in den isosteren Gruppen —N= und —CH= sich unterscheidenden Verbindungspaaren: 4-Dimethyl-amino-benzoesäure, 4-Isopropyl-benzoesäure (III) und Bentriazol (IV), Benzimidazol lassen sich keine solchen Beziehungen finden, vgl. die Schmelzdiagramme Fig. 3 und Fig. 4.

Nach der Zusammenstellung von *H. G. Grimm* ist bei dem Paar =N— , =CH— von 5 untersuchten Beispielen in 3 Fällen Mischkrystallbildung ermittelt worden.

Darstellung der Präparate.

I. N-Nitroso-diphenylamin wurde nach *A. Lachmann*¹⁾ aus Diphenylamin und Natriumnitrit erhalten und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Smp. 66,4°. Formyl-diphenylamin wurde nach *G. Tobias*²⁾ aus Diphenylamin und konzentrierter Ameisensäure im Rohr bei 100° gewonnen und durch Destillation im Vakuum und dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Smp. 71,7°.

II. N-Nitroso-N-methyl-anilin, wurde in Form eines reinen käuflichen Präparates verwandt. Smp. 13,5°.

N-Methyl-formanilid wurde nach *Hirst* und *Cohen*³⁾ durch 6-stündiges Erwärmen von Formamid, Methylanilin und Eisessig dargestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Sdp. 13 mm 121—123°. Smp. 13°. Die flüssigen Gemische wurden durch Zentrifugieren in die Kapillaren gebracht. Das Messbad bestand aus einem Kältegemisch, das man unter Rühren sich auf Zimmertemperatur erwärmen liess.

III. Dimethylamino-benzoesäure wurde nach *R. Willstätter* und *W. Kahn*⁴⁾ aus p-Amino-benzoesäure und Methyljodid mit 2 Mol Natriumhydroxyd in der Kälte gewonnen. Zur Reinigung wurde die Säure 1 mal aus warmer Essigsäure und 4 mal aus Toluol bei Wasserbadtemperatur in geschlossenem Gefäss umkrystallisiert. Smp. 240,5° (korr.). Isopropyl-benzoesäure wurde nach *R. Meyer*⁵⁾ durch Oxydation von Cuminaldehyd mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung dargestellt. Zur Reinigung wurde die gefällte Säure in kaltem Benzol gelöst, vom ungelösten Nebenprodukt abfiltriert und der Rückstand nach dem Verdunsten des Benzols dreimal aus Ligroin umkrystallisiert. Smp. 117,2°.

IV. Bentriazol wurde nach *A. Ladenburg*⁶⁾ aus o-Phenylendiamin und Kaliumnitrit in der Kälte mit darauffolgendem Verkothen der Lösung hergestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Destillation im Vakuum und durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Benzol. Smp. 97,4° (korr.).

¹⁾ B. **33**, 1026 (1900).

⁴⁾ B. **37**, 411 (1904).

²⁾ B. **15**, 2866 (1882).

⁵⁾ A. **219**, 244 (1893).

³⁾ Soc. **67**, 830 (1895).

⁶⁾ B. **9**, 222 (1876).

Benzimidazol wurde nach *H. Pauli* und *K. Gunderman*¹⁾ aus *o*-Phenylendiamin durch Kochen mit konzentrierter Ameisensäure erhalten und durch Destillation im Vakuum und durch 2-maliges Umkrystallisieren aus einem Benzol-Toluolgemisch (1:1) gereinigt. Smp. 173,3⁰ (korr.).

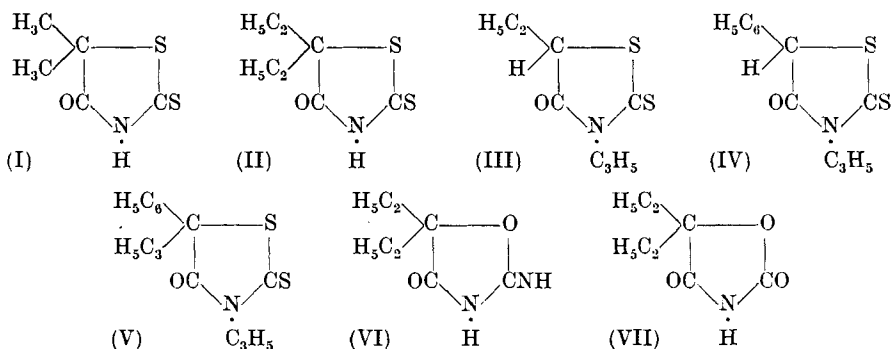
Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

18. Zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen VI²⁾. Über einige Derivate des Thiazols und des Oxazols

von *H. Erlenmeyer* und *A. Kleiber*.

(30. XII. 37.)

Von *H. Erlenmeyer* und *H. v. Meyenburg*³⁾ wurden einige 2,4-Dioxo-5,5-dialkyl-thiazolidine hergestellt, die, wie die pharmakologische Prüfung ergab, narkotische Eigenschaften besitzen. Im Zusammenhang hiermit interessierten uns noch einige Rhodanine und Oxazolidine, über deren Darstellung wir im folgenden berichten.



4-Oxo-2-thion-5,5-dimethyl-thiazolidin (I)⁴⁾.

α -Bromisobuttersäure wird in alkoholischer Lösung mit einer Suspension von dithiocarbaminsaurem Ammonium in Alkohol versetzt und während 12 Stunden bei 60⁰ gehalten. Nach der Entfernung des ausgeschiedenen Ammoniumbromids und des Alkohols wird der Rückstand in Äther aufgenommen. Die beim Verdampfen des Äthers verbleibenden Krystalle, aus Petroläther und sodann aus

¹⁾ B. 41, 4011 (1908).

²⁾ III. Helv. 20, 1388 (1937); IV. Helv. 20, 1446 (1937); V. Helv. 21, 108 (1938).

³⁾ loc. cit. III. Mitteilung.

⁴⁾ Über in 3-Stellung substituierte Derivate dieser Verbindung siehe *J. v. Braun*, B. 35, 3385 (1902).