

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Zur Bildung der Benzoxazole aus o-Aminophenolen

Von Walter Theilacker

(Eingegangen am 14. Februar 1939)

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Aminophenol hat, worauf B. Beilenson¹⁾ hingewiesen hat, zu ganz verschiedenartigen Ergebnissen geführt. A. Ladenburg²⁾ erhielt durch Erhitzen des o-Aminophenols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und anschließende Destillation des Reaktionsgemisches 2-Methylbenzoxazol, R. Meldola, S. H. Woolcott und E. Wray³⁾ konnten durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Eisessig, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid sowohl das N-Acetyl- wie das O,N-Diacetyl-o-aminophenol darstellen, und E. Diepolder⁴⁾ gelangte durch Erhitzen von o-Aminophenol mit Essigsäureanhydrid und Na-acetat zum O,N,N-Triacetylderivat. Erhitzt man o-Aminophenol mit Essigsäureanhydrid in Essigester, so entsteht das O,N-Diacetylderivat⁵⁾. Diese Widersprüche veranlaßten Beilenson, für die Darstellung des 2-Methyl-benzoxazols eine andere von Ladenburg aufgefundene Methode — Erhitzen von N-Acetyl-o-aminophenol mit Phosphorpenoxyd — zu wählen. Demgegenüber zeigte M. A. Phillips⁶⁾, daß man nach der eingangs erwähnten Methode Ladenburgs 2-Methylbenzoxazol in vorzüglicher Ausbeute erhält. Wir können diese Angabe bestätigen, allerdings

¹⁾ J. Soc. chem. Ind. **56**, Trans. 302 (1937).

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 1526 (1876).

³⁾ Journ. chem. Soc. London **69**, 1323 (1896).

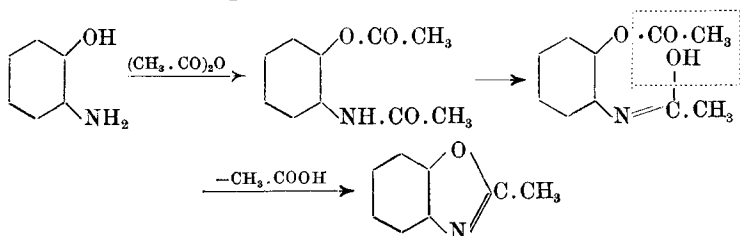
⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **44**, 2500 (1911).

⁵⁾ E. Bamberger, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 2050 (1903).

⁶⁾ J. Soc. chem. Ind. **56**, Trans. 474 (1937).

genügen $\frac{3}{4}$ der von Phillips angewandten Menge Essigsäureanhydrid, um aus technischem Aminophenol eine Ausbeute von 78% zu erzielen.

Da sich, wie wir unlängst festgestellt haben¹⁾, bei kurzem Erhitzen von o-Aminophenol mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid das O,N-Diacetylderivat bildet, vermuteten wir, daß dieses bei der Darstellung des 2-Methylbenzoxazols das primäre Produkt ist und beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unter Abspaltung von Essigsäure zerfällt²⁾:



Dies ist in der Tat der Fall. Erhitzt man O,N-Diacetylaminophenol mit oder ohne Zusatz einer Spur Essigsäure + Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf 200° und kühlt ab, so erstarrt die Schmelze zu einem festen Krystallkuchen von unverändertem Ausgangsmaterial, lediglich Spuren von 2-Methylbenzoxazol, kenntlich an dem charakteristischen Geruch, sind entstanden. Selbst wenn man die Temperatur der Schmelze $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 190° hält, hat die Bildung des Oxazols nur in geringem Maße stattgefunden; erhitzt man jedoch über 200° , so tritt rasche Zersetzung ein, es destilliert zunächst Essigsäure, dann ein Gemisch von Essigsäure und Oxazol und zuletzt Oxazol ab.

Das obige Reaktionsschema dürfte ganz allgemein für die Einwirkung von Carbonsäureanhydriden auf o-Aminophenole gelten. Die Spaltung der O,N-Diacetyl-derivate in Benzoxazol und Carbonsäure ist keine Gleichgewichtsreaktion, denn es gelingt nicht, 2-Methylbenzoxazol durch Erhitzen mit Eisessig

¹⁾ W. Theilacker, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2069 (1938).

²⁾ Damit wäre die Analogie zu den symmetrischen Diacyl-o-phenylen-diaminen gegeben, die ebenfalls beim Erhitzen unter Abspaltung von 1 Molekül Säure in Benzimidazole übergehen [A. Bistrzycki u. F. Ulfers, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1876 (1890)].

allein und unter Zusatz von Natriumacetat oder einer Spur Chlorwasserstoff auf 140—150° oder durch Erhitzen mit Eisessig im Einschlußrohr auf 240—250° in das O,N-Diacetyl-o-aminophenol zurückzuverwandeln.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von 2-Methyl-benzoxazol aus o-Aminophenol

20 g technisches o-Aminophenol werden in 50 g Essigsäureanhydrid langsam und unter Kühlung eingetragen, das Gemisch wird $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und dann der Destillation unterworfen. Das von 140—210° übergehende Destillat wird mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion durchgeschüttelt, das Oxazol mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und verdampft. Die Fraktionierung des Rückstandes liefert 19 g (78% d. Th.) 2-Methylbenzoxazol als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 203—204° (unkorr.).

Zersetzung des O,N-Diacetyl-o-aminophenols

5g O,N-Diacetyl-o-aminophenol (Schmp. 125—126°) werden (mit und ohne Zusatz eines Tropfens Eisessig und Essigsäureanhydrid) langsam auf 200° erhitzt, die Schmelze wird dann abgekühlt und erstarrt zu einem festen Krystallkuchen, der schwach nach Oxazol riecht. Erhitzt man nun über 200°, so beginnt bei 210° (Innentemperatur) die Zersetzung; das von 120—211° siedende Destillat wird mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleiben 2,9 g (84% d. Th.)¹⁾ rohes Methylbenzoxazol.

Erhitzt man die Schmelze $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 190°, so erstarrt sie beim Abkühlen wieder vollständig, der entstehende Krystallkuchen ist etwas schmierig und riecht stark nach Oxazol. Bei weiterem Erhitzen beginnt die Zersetzung bereits bei 200°, Siedepunkt des Destillats und Ausbeute sind die gleichen wie bei dem vorhergehenden Versuch.

¹⁾ Bei größeren Ansätzen dürfte die Ausbeute nahezu quantitativ sein.