

Über Derivate des Amidoorcins

vom

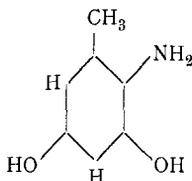
Privatdocenten Dr. **Ferdinand Henrich**.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1898.)

Theoretischer Theil.

Das Amidoorcin wurde als salzsaures Salz bei der Reduction des α - und β -Mononitrosoorcins¹ erhalten. Es kommt ihm somit die Constitutionsformel



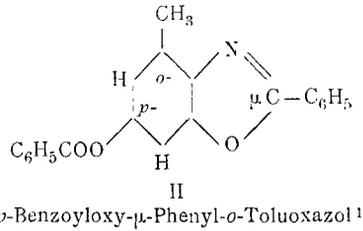
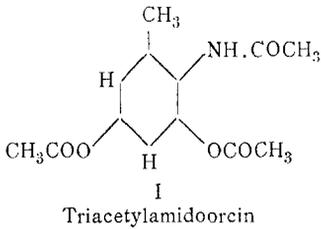
zu, nach welcher es zugleich *o*- und *p*-Amidophenol ist. Diese Thatsache bringt es mit sich, dass das Amidoorcin eine überaus grosse Reactionsfähigkeit zeigt.

Wegen der Beziehungen zu den Farbstoffen des Lackmus und der Orseille, von welchen später die Rede sein wird, erschien es wünschenswerth, das chemische Verhalten dieses Amidophenols an seinen Derivaten zu studiren, und es wurde deshalb die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Ameisensäure untersucht.

Diese drei Körper wirken in der Siedehitze durchaus verschieden auf salzsaures Amidoorcine ein. Essigsäureanhydrid liefert das Triacetylamidoorcine I,² Benzoylchlorid aber den Benzoësäureester eines Anhydrophenols II.²

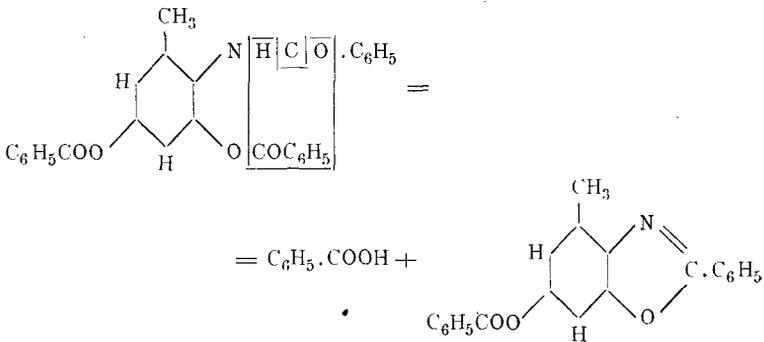
¹ Wiener Monatshefte, 18, 163 (1897).

² Berl. Ber., 30, 1104 (1897).



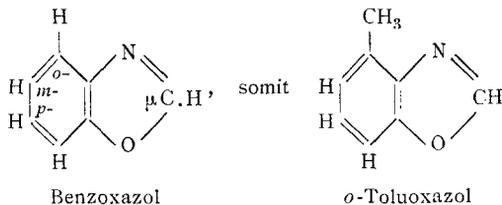
Ameisensäure lässt salzsaures Amidoorcin sowohl in der Siedehitze, als auch beim Erhitzen unter Druck völlig unverändert.

Es war von vorneherein wahrscheinlich, dass der Anhydrokörper II aus einem tribenzoylirten Amidoorcin entstanden ist, welches bei der Temperatur des siedenden Reaktionsgemisches etwa nach folgender Gleichung zerfällt:



Diese Ansicht bestätigte zunächst der Reaktionsverlauf. Erhitzt man salzsaures Amidoorcin mit einem Überschuße von Benzoylchlorid, so beginnt nach einiger Zeit eine lebhafte Salzsäureentwicklung, mit deren Fortschreiten sich das Chlorhydrat auflöst. Entfernt man die Flamme kurz nachdem Alles aufgelöst, das Amidoorcin also benzoylirt ist, und verseift das

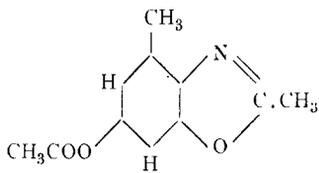
¹ Diese Verbindungen leiten sich ab vom Benzoxazol:



Reactionsproduct mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man nur geringe Mengen des Anhydrophenols, dessen Benzoyl ester der Körper II ist. Die alkalische Mutterlauge oxydirt sich aber in derselben Weise, wie eine Lösung von Amidoorcin in überschüssigem Alkali.¹ Die Ausbeute an dem Anhydrophenol wird indessen quantitativ, wenn man das Sieden des Gemisches von Benzoylchlorid und salzsaurem Amidoorcin noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, nachdem Alles in Lösung ging, fortsetzt; ein Beweis, dass das schon benzoylirte Amidoorcin jetzt erst in den Anhydrokörper verwandelt wird.

Die directen Einwirkungsproducte von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid, welche durch die Formeln I und II dargestellt werden, habe ich bereits früher l. c. beschrieben. Damals war es noch nicht gelungen, das Tribenzoylamidoorcin darzustellen. Dasselbe entsteht bei der Benzoylirung des Amidoorcins nach Schotten-Baumann's Methode, und ich konnte mit ihm die Richtigkeit der obigen Gleichung direct erweisen. Destillirt man nämlich Tribenzoylamidoorcin vorsichtig, so wird es in Benzoësäure und den Anhydrokörper der Formel II zerlegt. Verseift man es aber mit alkoholischer Natronlauge, ohne es vorher zu destilliren, so entsteht eine alkalische Lösung von Amidoorcin, die sich in bekannter¹ Weise oxydirt.

Andererseits war es mir früher l. c. noch nicht möglich gewesen, das Triacetylamidoorcin in einen Anhydrokörper zu verwandeln. Dies ist nunmehr in zweifacher Art gelungen. Einmal, indem ich die durch das Experiment bestätigten Überlegungen über die Bildung eines Anhydrokörpers der Formel II, von denen oben die Rede war, auf das Triacetylamidoorcin anwendete. Thatsächlich zerfällt letzteres beim Destilliren in Essigsäure und die Verbindung III:



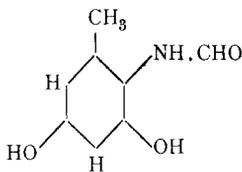
III
p-Acetyloxy- μ -Methyl-*o*-Toluoazol,

¹ Berl. Ber., 30, 1109 (1897).

welche dem Körper der Formel II entspricht. Das Anhydrophenol, dessen Acetylderivat durch die Formel III veranschaulicht wird, entsteht anderseits auch direct aus dem Triacetyl-amidoorcin, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) verseift.

Wurden so durch Abänderung der Versuchsbedingungen ganz analog constituirte Derivate durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid dargestellt, so gelang es, geleitet von folgendem Gedankengange, auch Ameisensäure-derivate des Amidoorcins zu erhalten.

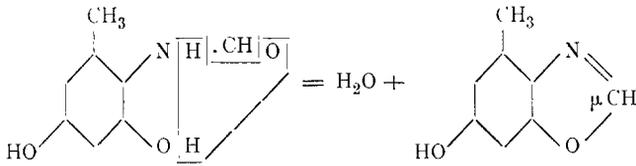
Wenn Amidoorcinchlorhydrat und Ameisensäure selbst bei hoher Temperatur im Rohre nicht auf einander einwirken, sondern das salzsaure Salz stets unverändert aus der Lösung auskrystallisirt, so konnte dies seinen Grund in der Wirkung der Salzsäure haben. Diese der Ameisensäure an Stärke überlegene Mineralsäure konnte im Stande sein, die Amidogruppe vor dem Angriffe der organischen Säure zu schützen. Mit ihrer Entfernung musste dann die Reaction eintreten. Das war in der That der Fall, als salzsaures Amidoorcin mit ameisen-saurem Natrium und Ameisensäure unter Rückfluss gekocht wurde, wobei als Reactionsproduct Formylamidoorcin:



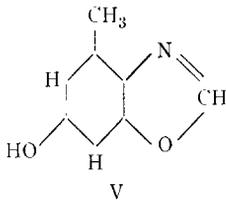
IV

entsteht, in welchem somit die CHO-Gruppe am Stickstoff sitzen muss. Ein dem Triacetyl- und Tribenzoylamidoorcin entsprechendes Triformylderivat konnte nicht dargestellt werden.

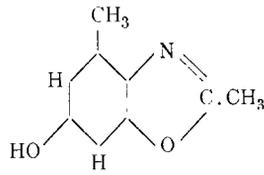
Unterwirft man das Formylamidoorcin der trockenen Destillation, so spaltet es Wasser ab und geht in dasjenige Toluoxazol über, von dem sich die früher beschriebenen Verbindungen durch Substitution des in der μ -Stellung befindlichen Wasserstoffatoms durch CH_3 und C_6H_5 ableiten:



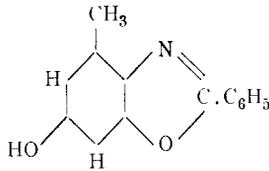
Es ist interessant, die Abstufung der Eigenschaften zu betrachten, welche die folgenden drei Anhydroverbindungen zeigen:



V
p-Oxy-*o*-Toluoaxazol
Schmelzpunkt 162—163°



VI
p-Oxy- μ -Methyl-*o*-Toluoaxazol
Schmelzpunkt 210°



VII
p-Oxy- μ -Phenyl-*o*-Toluoaxazol
Schmelzpunkt 241—242°.

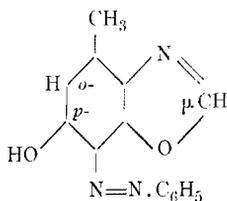
Alle drei Verbindungen zeigen die typische Eigenschaft der Phenole, aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure ausgefällt zu werden. Was die basischen Eigenschaften anbetrifft, so sind dieselben bei VII völlig verschwunden; dieser Körper lässt sich aus viel concentrirter Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Die Phenole der Formel V und VI geben indessen noch Chlorhydrate, welche sich aber bereits mit Wasser zersetzen.

Mit dem Schmelzpunkt erhöht sich auch die Beständigkeit der drei Verbindungen beim Aufbewahren und gegen concentrirte Salzsäure. Die Krystalle der reinen Verbindung V färbten sich schon nach ziemlich kurzem Aufbewahren im Präparatenglase schwach roth. Die vom gleichen Zeitpunkt an aufbewahrten Krystalle der Verbindung VI waren damals noch

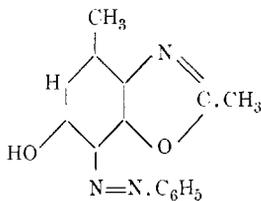
kaum verändert, aber auch sie wurden beim längeren Liegen roth. Gänzlich erhalten in ihrer ursprünglichen Gestalt, mit demselben Diamantglanze wie im Anfange, sind noch heute die Krystalle der Formel VII.

Die letztgenannte Verbindung kann, wie schon erwähnt, mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, ohne dass eine wesentliche Zersetzung eintritt. Erst beim fünfstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 150° war sie vollständig in Benzoësäure und salzsaures Amidoorcin zerlegt. Dies Verhalten ist genau entgegengesetzt demjenigen der Verbindung V. Nach kurzem Kochen mit concentrirter Salzsäure ist sie in Amidoorcinchlorhydrat und Ameisensäure gespalten. In der Mitte zwischen V und VII steht der Körper von der Formel VI. Kocht man ihn einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten sein leicht zersetzliches Chlorhydrat ab; wird er aber mit derselben im Rohre kurze Zeit unter Druck erhitzt, so ist er völlig in Essigsäure und salzsaures Amidoorcin gespalten.

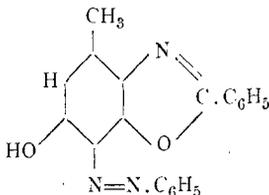
Als Phenole kuppeln die Verbindungen V, VI und VII mit Diazobenzolchlorid und geben Azofarbstoffe, welchen ich vorläufig die Constitution:



VIII

Benzolazo-*p*-Oxy-*o*-Toluoxazol

IX

Benzolazo-*p*-Oxy- μ -Methyl-*o*-Toluoxazol

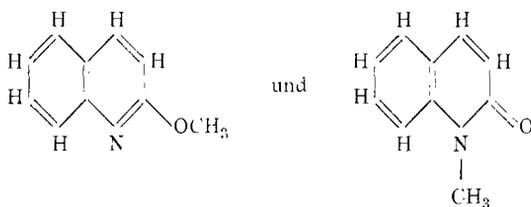
X

Benzolazo- μ -Phenyl-*p*-Oxytoluoxazol

zuertheile. Auch bei diesen Verbindungen zeigen sich Abstufungen in Bezug auf Farbe und Löslichkeit in Alkali. Die Azoverbindung der Formel VIII ist tief scharlachroth gefärbt und löst sich anscheinend am leichtesten in überschüssigem Alkali auf. Die Verbindung der Formel IX ist braunroth und schon schwieriger in Alkali löslich als VIII. Der Körper der Formel X aber bedarf eines sehr grossen Überschusses an wässrigem Alkali, um in der Wärme gelöst zu werden. Um annähernd die zur völligen Lösung erforderliche Menge Ätzkali zu bestimmen, wurde eine Aufschlammung von 0·33 g Azokörper in 100 cm^3 Wasser successive mit festem KOH versetzt. Dieser Concentration würde ungefähr eine $\frac{1}{100}$ normale Lösung entsprechen. Aber es war erst etwas mehr als die Hälfte Azokörper in Lösung gegangen, als 15mal mehr Alkali, als die Theorie erfordert, eingetragen worden waren.

Diesen schwach sauren Eigenschaften des Azokörpers X entsprechen ebenso schwache basische. Leitet man in seine absolut ätherische Lösung Salzsäuregas ein, so scheidet sich ein sehr leicht zersetzliches Chlorhydrat aus.

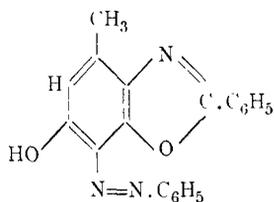
Der Azokörper X hat somit einige Ähnlichkeit mit dem von Friedländer¹ untersuchten Carbostyryl. Friedländer hat bei der Methylierung des Carbostyryls zwei tautomere Methyläther erhalten, denen die Formeln zukommen:



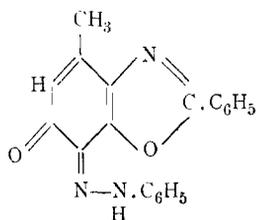
und welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass das Methyl in dem einen Falle unter Vermittlung von O am Kohlenstoff, im anderen Falle direct am Stickstoff sitzt.

Bei den Azokörpern werden nun seit langer Zeit ebenfalls zwei tautomere Formeln discutirt, welche bei meiner Verbindung folgendermassen aussehen würden:

¹ Friedländer, Berl. Ber., 18, 1528 (1885); 20, 2009 (1887).



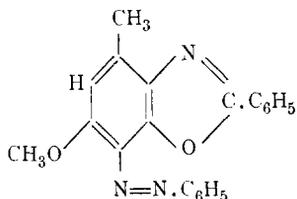
Phenolformel



Hydrazonformel

und es war deshalb von Interesse, die Methylierung zu studiren, zumal man in der Methoxylbestimmung von Zeisel¹ eine Methode besitzt, nach welcher sich eine $-\text{OCH}_3$ -Gruppe quantitativ nachweisen lässt. Um eine $=\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe zu bestimmen, ist die Zeisel'sche Methode nicht anwendbar, indessen müsste hier die Modification, welche Herzig und Meyer² der Zeisel'schen Methode gaben, zum Ziele führen.

Bisher habe ich durch Methylierung des obigen Azokörpers nur einen Methyläther erhalten können, dessen Methyl nach Zeisel's Methode quantitativ bestimmt wurde und der demnach ein Derivat der Phenolformel des Azokörpers, also:



ist. Nun vertritt bekanntlich H. Goldschmidt,³ wenn ich ihn richtig verstanden habe, die Ansicht, dass die Oxyazokörper zwar im Sinne der Phenol- und Hydrazonformel reagiren können, dass ihnen, als chemischen Individuen, aber die Formel eines Hydrazons zukommt. Er kam zu dieser Ansicht hauptsächlich durch das Studium der gelinden Reduction der Acetyl- und Benzoylderivate der Oxyazoverbindungen, wobei er in den meisten Fällen eine Spaltung in Acet-, respective Benzanilid und Amidophenol erhielt. In einigen Fällen ging die Reduction

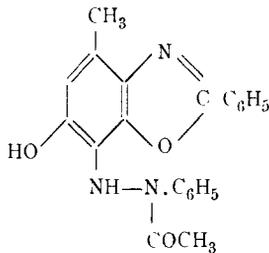
¹ Monatshefte, 6, 989; 7, 406.

² Ibid., 15, 613; 16, 599.

³ Berl. Ber., 23, 253, 487 (1890); 24, 2030 (1891); 25, 1324 (1892).

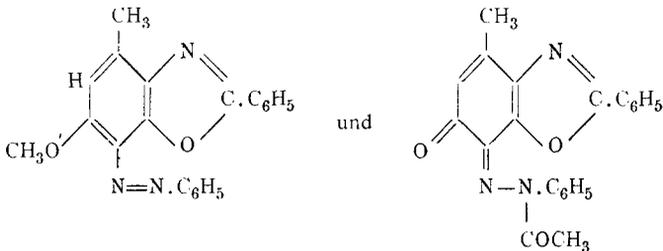
nur bis zu den Hydrazoverbindungen der Azokörper. Eine Spaltung in Amidophenol und Acet-, respective Benzanilid ist indessen nur mit der Hydrazonformel der Azokörper vereinbar.

Bei der Reduction des Acetyl-, respective Benzoylderivates des Benzolazo-Oxy-Phenyltoluoxazols unter ähnlichen Bedingungen, wie Goldschmidt sie angibt, konnte Acet-, respective Benzanilid bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Das Reductionsproduct des Acetylazokörpers, welches bisher näher untersucht wurde, zeigt alle Eigenschaften eines Hydrazokörpers, und seine Stickstoffbestimmung stimmt auf die Formel des Acetylhydrazokörpers:



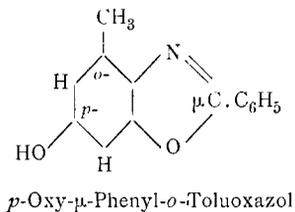
Es ist in Alkali leicht löslich und entbindet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) Essigsäure.

Das Acetyl- und vermuthlich auch das Benzoylderivat des Azokörpers sind also nach der Hydrazonformel zusammengesetzt. Das Benzolazo-*p*-Oxyphenyl-*o*-Toluoxazol bildet somit zwei Reihen tautomerer Derivate, von denen die Vertreter:



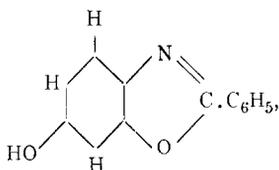
dargestellt und untersucht sind. — In einer späteren Abhandlung werde ich hierauf zurückkommen, wenn ich ein umfangreicheres Material zur Verfügung haben werde. Dann soll auch die Frage discutirt werden, ob dem freien Azokörper die Constitution eines Phenols oder Hydrazons zu ertheilen ist.

Das Benzolazo-Oxyphenyltoluoxazol, von welchem soeben die Rede war, wird aus dem Phenol:



gewonnen. Diese Verbindung fluorescirt in alkalischer Lösung intensiv lila, während die Körper, welche die μ -Stellung durch H oder CH_3 ersetzt enthalten, unter gleichen Bedingungen keine Fluorescenz erkennen lassen.

Um diese Erscheinung näher zu prüfen, wurde die Verbindung mehrmals aus alkalischer Lösung mit Kohlensäure ausgefällt und nach dieser Reinigung noch öfters umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt blieb dabei constant, und die Fluorescenz trat nach wie vor mit gleicher Intensität in alkalischer Lösung auf. Die Fluorescenz scheint eine allgemeine Eigenschaft der Verbindungen obiger Constitution zu sein, denn als ich aus dem Amidoresorcin und Benzoylchlorid das niedere Homologe des obigen Phenols darstellte, nämlich die Verbindung:

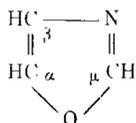


trat die Fluorescenz in ganz ähnlicher Weise auf.

Diese Phenole lösen sich mit schwach gelber Farbe, die einen Stich in das Röthliche hat, in Alkali auf und fluoresciren in concentrirter Lösung nur wenig. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Fluorescenz indessen stark lila. Auch in concentrirter Schwefelsäure und Alkohol bemerkt ein geübtes Auge leicht die Fluorescenz.

In der soeben beschriebenen Erscheinung zeigt sich eine Bestätigung der interessanten Beziehungen zwischen

Fluorescenz und chemischer Constitution, welche Richard Meyer¹ kürzlich abgeleitet hat. Als Fluorophor würde in unserem Falle der fünfgliedrige Oxazolring



anzusehen sein. Sind die Kohlenstoffatome α und β in einen Benzolkern eingefügt, so entsteht das Benzoxazol, das ebenso wenig wie sein μ -Methylderivat fluorescirt. Erst wenn sich der Oxazolring zwischen zwei Benzolresten befindet, tritt die Fluorescenz auf. Eine Methylgruppe in der o -Stellung des Benzoxazolrestes hat kaum einen Einfluss auf die Fluorescenz, denn an dem Körper VII wurde ja die Erscheinung beobachtet. Bis jetzt konnte noch nicht untersucht werden, ob Verbindungen, bei denen sich die Hydroxylgruppe in anderer Stellung befindet, ebenfalls in Lösung fluoresciren.

Schon früher² wurde gezeigt, dass man durch Oxydation einer Lösung von 1 Mol. Amidoorcine in einer Natronlauge, die 2 Mol. Ätznatron enthält, zwei Farbstoffe isoliren kann, von denen der eine in Alkohol löslich, der andere unlöslich ist. Oxydirt man aber in einer alkalischen Lösung, in der sich 3 Mol. Ätznatron befinden, so entsteht noch ein dritter Farbstoff, der sich von den beiden anderen durch Extraction mit Äther oder Benzol trennen lässt. Diese drei Farbstoffe stimmen in ihren wesentlichsten Eigenschaften mit denjenigen überein, welche Zulkowski und Peters³ durch Oxydation von Orcin mit Ammoniak in einer stark alkalischen Lösung erhielten. Sie wiesen nach, dass der eine (alkohollösliche) identisch mit dem Orcein ist, während der andere (alkoholunlösliche) die charakteristischen Reactionen des blauen Lackmusfarbstoffes,

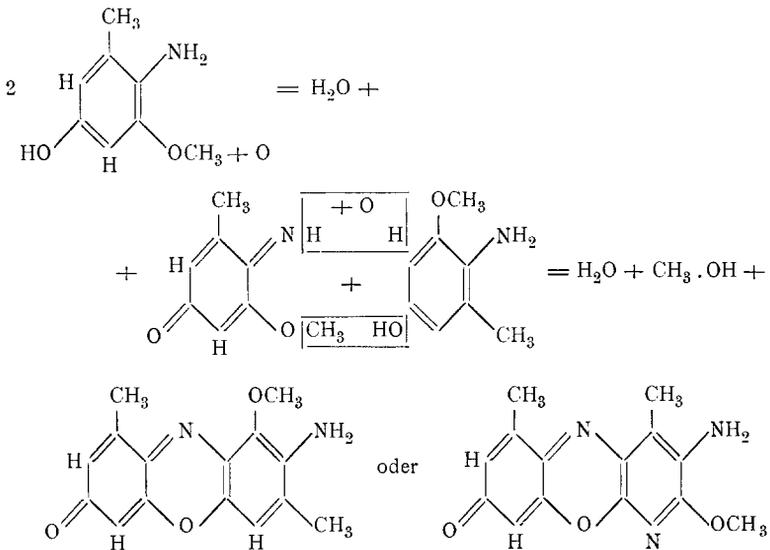
¹ Zeitschr. für physikal. Chemie, 24, 508 (1897).

² Berl. Ber., 30, 1104 (1897).

³ Wiener Monatshefte, 11, 227 (1890).

des Azolitmins, zeigt. Ich füge hinzu, dass auch die Absorptionsspektren der auf die drei verschiedenen Arten dargestellten Farbstoffe übereinstimmen und dass die Identität des natürlichen Azolitmins und des alkoholunlöslichen, aus Orcin erhaltenen Farbstoffes daraus hervorgeht, dass alle mit Essigsäureanhydrid ein und dasselbe Acetylderivat geben.

Nun habe ich früher l. c. über den Verlauf der Oxydation des monomethylirten Amidoorcins folgende Gleichung aufgestellt:



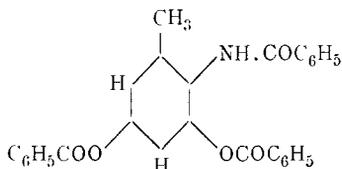
Seitdem ist die Untersuchung des so erhaltenen Körpers wesentlich vorgeschritten und alle dargestellten Derivate haben die Auffassung, dass er ein Phenoxazinäther sei, vollauf bestätigt. Es ist nun wahrscheinlich, dass die Oxydation des Amidoorcins zum Theil so verläuft wie diejenige seines Monomethyläthers, und damit eröffnet sich die Aussicht, vielleicht die Körperklasse zu finden, in welche die Farbstoffe des Lackmus und der Orseille, von denen man bisher noch nicht einmal die genaue Zusammensetzung kennt, gehören. — Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen gehen die des Lackmus und Orceïns Hand in Hand. Auch werden analoge Versuche in der Resorcinreihe vorgenommen.

Experimenteller Theil.

Tribenzoylamidoorcin.

Behandelt man salzsaures Amidoorcin mit einem Überschusse von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, so bildet sich Tribenzoylamidoorcin vom Schmelzpunkte¹ 165—166°, welchem das Triacetylamidoorcin vom Schmelzpunkte 98—99° entspricht.²

4 g Amidoorcinchlorhydrat wurden in 20 cm^3 Wasser gelöst und mit 9 g Benzoylchlorid versetzt. Hierzu gab ich unter fortwährendem gutem Umschütteln zuerst in grösseren, dann in kleineren Portionen so lange 10procentige wässrige Natronlauge, bis die Reactionsflüssigkeit dauernd alkalische Reaction zeigte. In der Lauge ist alsdann eine hellbraune, poröse Masse suspendirt, welche abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Analyse stimmt auf die Formel:



0·1639 g Substanz lieferten 0·446 g CO_2 und 0·0679 g H_2O .

0·2165 g Substanz lieferten bei 742 mm Druck und 14° C. 6·1 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	74·48	74·21
H	4·67	4·74
N	3·11	3·26

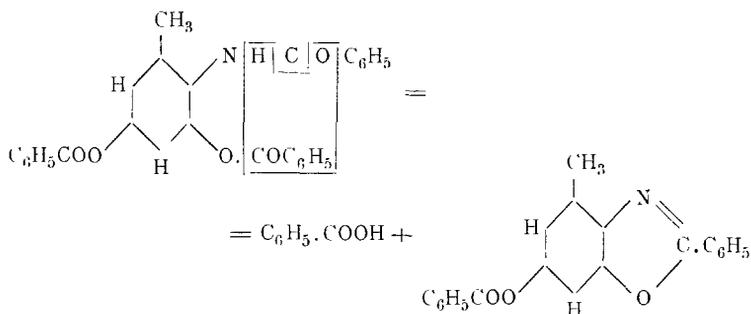
Das Tribenzoylamidoorcine krystallisirt aus absolutem Alkohol, in dem es in der Kälte mässig, in der Hitze leicht löslich ist, in weissen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkte 165—166°. Während Chloroform es schon in der Kälte momentan aufnimmt, ist es in kaltem Benzol leicht, in kaltem

¹ Alle Schmelzpunkte wurden in dem von Levy in seiner »Anleitung etc.«, 2. Aufl., 1890, S. 23, Fig. 11 beschriebenen Apparate bestimmt und sind nicht corrigirt.

² Berl. Ber., 30, 1104 (1897).

Eisessig ziemlich leicht löslich. Seine Löslichkeit in Äther ist sowohl in der Kälte, wie in der Wärme gering.

Beim Verseifen des Tribenzoylderivates mit alkoholischer Kalilauge entsteht Benzoësäure und Amidoorcïn, welch' letzteres sich rasch oxydirt. — Unterwirft man aber den Körper zuerst der Destillation und verseift ihn dann, so fluorescirt die alkalische Lösung, und man kann aus derselben mit Kohlensäure das *p*-Oxy- μ -Phenyl-Toluoxazol vom Schmelzpunkte 241—242° ausfällen, von dem sogleich die Rede sein wird. Durch trockene Destillation ist das Tribenzoylamidoorcïn im Sinne folgender Gleichung gespalten worden:



Durch Verseifung des Benzoylmethenylkörpers entsteht, wie bemerkt, das *p*-Oxy- μ -Phenyl-Toluoxazol, welches schon a. a. O.¹ ausführlicher beschrieben worden ist. Inzwischen wurde dieses interessante Phenol genauer untersucht, und ich trage Folgendes nach:

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode:

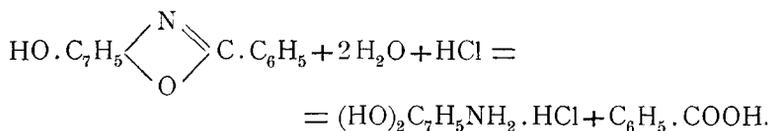
Lösungsmittel Aceton ($k = 16 \cdot 94$). Angewendet 50·385 g.

Angewendete Substanz	Siedepunkts-erhöhung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Berechnet
0·4818	0·080°	197·9	} 224·5
1·0817	0·172	211·5	
1·5978	0·230	233·6	

¹ Ber., 30, 1104 (1897).

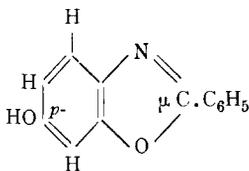
Der Körper besitzt die einfache Moleculargrösse.

Gegen concentrirte Salzsäure ist das Oxy-Phenyltoluoxazol überaus beständig, so dass es beim Kochen mit derselben nicht verändert, sondern nur in geringem Masse gelöst wird. Beim Erkalten scheidet es sich hieraus unverändert wieder ab. Um Phenyltoluoxazol zu spalten, war es nothwendig, 1 g desselben mit 10 cm^3 concentrirter Salzsäure durch 5 Stunden im Rohre auf 180° zu erhitzen. Man erhält eine dunkelgrün gefärbte Masse, welche aus blättrigen Krystallen und Lauge bestand. Beide wurden durch scharfes Absaugen getrennt. Die Krystalle waren leicht mit Benzoësäure (Schmelzpunkt 122°) zu identificiren. — Beim Eindampfen der salzsauren Lauge hinterblieb ein Rückstand, welcher zur Entfernung von Benzoësäure zunächst mit Äther extrahirt und dann aus verdünnter Salzsäure unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Es schieden sich die charakteristisch aussehenden Rhomboëder des salzsauren Amidoorcins ab, welche noch durch die wichtigsten chemischen Reactionen dieser Verbindung identificirt wurden. Durch sehr lang dauernde Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei hoher Temperatur lässt sich somit das Phenyl-Oxytoluoxazol in Benzoësäure und salzsaurem Amidoorcinspalten im Sinne der Gleichung:



Wie schon früher erwähnt, zeigt die rothgelbe alkalische Lösung des μ -Phenyl-Oxytoluoxazols eine intensiv grüne Fluorescenz, die den analogen Derivaten, welche die μ -Stellung durch CH_3 oder H ersetzt haben, abgeht. Um nun zu prüfen, ob das μ -Phenyl-Oxybenzoxazol ebenfalls in alkalischer Lösung fluorescirt, wurde es aus dem salzsauren Amidoresorcins durch Einwirkung von Benzoylchlorid in analoger Weise wie sein höheres Homologes dargestellt. — Leider liess sich das Amidoresorcinchlorhydrat nicht so leicht durch Reduction des entsprechenden Nitrosophenols gewinnen wie das salzsaure Amidoorcins, denn die salzsaure Zinnchlorürlösung schied es auch bei

längerem Stehen und Einengen nicht ab. Deshalb wurde die Reduktionsflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und das Filtrat vom Schwefelzinn stark eingedampft. Nunmehr schied sich salzsaures Amidoresorcin in grossen derben Krystallen ab. Dieselben wurden mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid unter Rückfluss erhitzt. Alsbald begann eine lebhafte Reaction, und unter Entbindung von Salzsäure ging das Chlorhydrat in Lösung. Letztere wurde noch eine Viertelstunde in gelindem Sieden erhalten und nach dem Erkalten so lange mit 10procentiger Natronlauge geschüttelt, bis die Reaction dauernd alkalisch blieb. Das Benzoylderivat des μ -Phenyl-Oxytoluoxazols bleibt als schmutziggelbe krümmliche Masse zurück. Es wurde nach dem Trocknen mit alkoholischer Kalilauge verseift und der Alkohol nach Zusatz von Wasser abdestillirt. Man erhält auf diese Weise ebenfalls eine schwach rothgelbe Flüssigkeit mit lila Fluorescenz. Beim Einleiten von Kohlensäure wird das μ -Phenyl-*p*-Oxybenzoxazol



feinkörnig abgeschieden. Es wurde zweimal in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt, durch Kohlensäure wieder ausgeschieden und so analysirt.

0·1424 g Substanz lieferten 0·3834 g CO₂ und 0·0567 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₉O₂N</u>	<u>Gefunden</u>
C	73·91	73·42
H	4·28	4·43

Das μ -Phenyl-*p*-Oxybenzoxazol krystallisirt aus Benzol, das in der Kälte nur wenig in der Wärme mehr löst, in farblosen derben Krystallen vom Schmelzpunkte 216—217°. Aceton nimmt den Körper in der Kälte bereits sehr leicht,

Ligroin dagegen selbst in der Hitze nur spurenweise auf. Die Löslichkeit in kaltem Alkohol und Äther ist eine mässige, beim Erwärmen aber eine grosse. Eisessig löst die Verbindung bereits in der Kälte leicht auf; während kaltes Chloroform nur wenig absorbiert, geht beim Erhitzen Alles leicht in Lösung, um sich beim Erkalten wieder krystallisiert abzuscheiden.

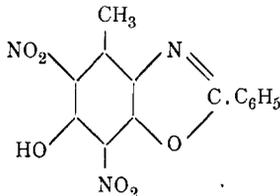
Nitrirung des Phenyltoluoxazols. 2 g Phenyltoluoxazol wurden in 20 g concentrirter Salpetersäure unter guter Kühlung mit Wasser allmählig eingetragen, so dass sich die Reactionsflüssigkeit nur sehr wenig erwärmt. Nach kurzem Stehen wurde der Nitrokörper mit Wasser ausgefällt, gewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol oder Chloroform umkrystallisiert. Die Analyse ergab, dass ein Dinitrokörper entstanden war.

0·1375 g Substanz lieferten bei 716 mm Barometerstand und 16·6° C. 16·8 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₁₄ H ₉ O ₂ N(NO ₂) ₂	Gefunden
N	13·37	13·30

Da das Nitroderivat beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 150° beträchtliche Mengen Benzoësäure lieferte, kommt ihm die folgende Constitution zu:



Nach der ersten Krystallisation zersetzte sich die Verbindung bei 174°; bei der zweiten war der Zersetzungspunkt auf 186—188° und bei der dritten auf 188—189° gestiegen, wo er ziemlich constant blieb.

Die intensiv gelben, rhomboëdrisch geformten Krystalle des Dinitroderivates sind in kaltem Alkohol sehr schwer, in

heissem leichter löslich. Benzol und Chloroform nehmen in der Kälte eine mässige, in der Hitze eine grössere Menge auf. In Äther und Eisessig ist der Körper nicht beträchtlich, in kaltem und warmem Ligroin so gut wie unlöslich.

Das Dinitroderivat zersetzt Soda in der Kälte unter Kohlensäureentwicklung und geht mit dunkelrothgelber Farbe in Lösung. Aus den Lösungen in Soda und Ätznatron scheidet sich bald ein Natriumsalz in krystallisirtem Zustande ab.

Die Verwandtschaft dieses Dinitroderivates zur Faser ist nur gering. Beim längeren Verweilen im warmen Farbbade wird Wolle schwach gelb gefärbt.

Verhalten des Phenyl-Oxytoluoxazols gegen salpetrige Säure und Diazobenzolchlorid.

Mit salpetriger Säure scheint Phenyl-Oxytoluoxazol nicht zu reagiren, wenigstens ergaben mehrere Versuche, in saurer oder alkalischer Lösung eine Einwirkung zu erzielen, negative Resultate. Wohl aber kuppelt es mit Diazobenzolchlorid.

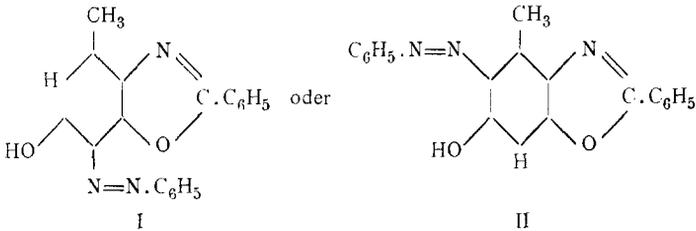
4.4 g Phenyl-Oxytoluoxazol wurden in 100 cm^3 verdünnter Natronlauge, welche 10 g NaOH (fest) enthielt, gelöst und diese Lösung gut abgekühlt. Zu ihr liess ich eine, ebenfalls sehr kalte Diazobenzolchloridlösung allmählig zufließen, welche so bereitet war, dass eine Mischung von 1.8 g Anilin in 70 cm^3 Wasser und 6 g concentrirter Salzsäure mit 1.44 g Natriumnitrit versetzt wurde. Der Zusatz des ersten Tropfens der Diazolösung erzeugte schon eine intensive Orangefärbung der Flüssigkeit, welche sich beim weiteren Zufließen verstärkte. Später trübte sich die Reaktionsmasse, und es fand eine geringe Stickstoffentwicklung statt. Gleichzeitig entstand ein hellroth gefärbter Niederschlag in beträchtlicher Menge. Derselbe wurde kolirt und ohne mit Wasser zu waschen, abgepresst. Er ist das Natriumsalz des entstandenen Diazokörpers. Um aus ihm den freien Azokörper darzustellen, braucht man es nur mit Wasser zu übergiessen, wobei es unter Bildung von Natronlauge zersetzt wird. Der Azofarbstoff wurde aus Eisessig umkrystallisirt und analysirt.

0.1392 g Substanz lieferten bei 732 mm Barometerstand und 15° C.
15.8 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
N	12·80	12·87

Dem Benzolazo- μ -Phenyltoxyluoxazol kommt somit eine der beiden Constitutionsformeln:



zu. Eine Entscheidung zwischen beiden konnte bis jetzt noch nicht getroffen werden. In jedem Falle ist indessen ein *o*-Oxy-Azokörper entstanden, und ich gebe zunächst der Formel I den Vorzug. — Der Azokörper krystallisirt aus Eisessig in dunkelbraungelben Nadeln vom Schmelzpunkte 169—170°. In kaltem Alkohol ist er schwer, in heissem leichter löslich, so dass er sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in warzenförmigen Krystallaggregaten abscheidet. Ähnlich dem Alkohol verhält sich Äther, nur löst derselbe entsprechend schwerer. Benzol und Chloroform nehmen die Azoverbindung schon in der Kälte leicht auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Azokörper, sowie alle seine später beschriebenen Derivate mit gelbrother Farbe auf; beim Verdünnen wird die Farbe der Flüssigkeit mehr roth.

Aus der Mutterlauge des oben erwähnten Natriumsalzes scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure noch eine geringe Menge eines heller gefärbten Körpers ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzpunkt 168° zeigte und somit identisch mit obiger Azoverbindung war.

Chlorhydrat des Azokörpers. Neben seinen schwach sauren (Phenol-) Eigenschaften scheint das Benzolazo-Oxyphenyltoluoxazol auch fähig zu sein, mit Salzsäure ein leicht zersetzliches Chlorhydrat zu bilden: Zwei gleiche Portionen

Azokörper wurden in demselben Volum absoluten Äthers gelöst und die eine Portion in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt. Die Krystalle, welche sich nach einiger Zeit aus beiden Portionen abschieden, sahen verschieden aus, indem die aus salzsäurehaltigem Äther dunkler waren. Beim Absaugen und längerem Liegen an der Luft oder beim Übergießen mit Wasser zersetzten sich die letztgenannten Krystalle. Zur Analyse wurden die aus ätherischer Salzsäure abgeschiedenen Krystalle rasch abgesaugt, erst mit salzsäurehaltigem, dann mit wenig reinem absoluten Äther gewaschen, zwischen Filtrirpapier rasch abgepresst und analysirt. Es ergab sich ein beträchtlicher Halogengehalt, welcher nur um 1·33% geringer ist als der nach der Theorie geforderte. Die Existenz eines leicht zersetzlichen Chlorhydrates ist somit wahrscheinlich.

0·0886 g Substanz lieferten 0·030 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl.	9·70	8·37

Acetylrung des Benzolazo-Phenyl-Oxytoluoxazols.

5 g Azokörper wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 g entwässertem Natriumacetat 2 Stunden lang am Steigrohr gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Reaktionsflüssigkeit zu einer festen Masse, welche aus dicht verfilzten, gelbrothen Nadeln des Acetylderivates besteht. Die Mutterlauge wurde durch Absaugen, das Natriumacetat durch Wasser entfernt und das Reactionsproduct zuerst aus Eisessig, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0·1896 g Substanz lieferten bei 724 mm Barometerstand und 21° C. 19·7 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3O_2COCH_3$	Berechnet
N.	11·35	11·35

Das Acetyloxy-Benzolazo- μ -Phenyltoluoxazol krystallisirt in sehr langen, orangegelben, zugespitzten Krystallen, welche deutlich sechs Prismenflächen erkennen lassen und den Schmelzpunkt $182—183^{\circ}$ besitzen. In Alkohol und Aceton ist es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten aus. Während Chloroform den Körper sehr leicht aufnimmt, wird er von Ligroin selbst beim Kochen nur in geringer Menge gelöst. In Benzol, Äther, Essigäther und heissem Eisessig ist er leicht löslich und scheidet sich aus letztgenanntem Lösungsmittel beim Erkalten krystallisirt ab.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Acetyl-derivat wie der freie Azokörper, es löst sich mit gelbrother Farbe auf, welche beim Verdünnen mit Wasser mehr roth wird. Bei stärkerem Wasserzusatze findet Fällung statt.

Auffallend ist die verhältnissmässig schwere Verseifbarkeit des Acetylesters. Von wässriger Natronlauge wird derselbe auch beim Kochen nicht merklich angegriffen. Alkoholische Kalilauge verseift erst beim längeren Kochen vollständig.

Reduction des Acetylazotoluoxazols mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung.

H. Goldschmidt hat in seinen Untersuchungen über Oxy- und Amidoazoverbindungen¹ eine Methode der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung ausgearbeitet, durch die es ihm möglich war, eine Spaltung der acetylrten und benzoylrten Oxyazokörper in Acet-, respective Benzanilid und Amidophenol zu bewirken und dadurch zu entscheiden, ob der Azokörper ein Hydrazon oder ein Phenol ist. Nach dieser Methode hoffte auch ich die Entscheidung treffen zu können, ob die soeben beschriebene acetylrte Azoverbindung den Säurerest an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden enthält.

Zunächst musste ich wegen der geringen Löslichkeit das Acetyloxyazophenyltoluoxazol in einem grossen Überschusse von Alkohol lösen und die Reduction in der Wärme vornehmen.

¹ Ber. 23, 487 (1890); 24, 2300 (1891); 25, 1332 (1892).

2 g Acetylazoverbindung wurden in 200 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, 3 g Zinkstaub und 60 Tropfen Eisessig zugegeben. Nach kurzer Zeit ist die Farbe der Lösung stark verblasst. Allmählig gibt man in kleinen Portionen noch 1 g Zinkstaub und circa 40—50 Tropfen Essigsäure zu, filtrirt, wenn die Reactionsflüssigkeit fast farblos ist, und destillirt den Alkohol bis auf etwa 30 cm^3 ab. Nun wird mit Wasser versetzt, wobei sich ein Niederschlag ausscheidet, welcher abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

0·129 g Substanz lieferten bei 733 mm Druck und 21·8° C. 13·5 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Monoacetylhydrazoverbindung
N	11·54	11·29

Das Reductionsproduct des Acetylazokörpers löst sich in Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Benzol sehr schwer auf. Es krystallisirt aus Eisessig in länglichen Blättchen vom Schmelzpunkte 184—185°. In Alkali ist es leicht mit gelber Farbe löslich, und es oxydirt sich diese Lösung beim Stehen. Concentrirte Schwefelsäure löst leicht auf; diese wenig gefärbte Lösung zeigt eine stahlblaue Fluorescenz.

Durch folgende Reaction kann dieses Reductionsproduct in Oxy-Phenyl-Toluoaxazol zurückverwandelt werden. Verdünnt man die concentrirte schwefelsaure Lösung des Reductionsproductes mit dem gleichen Volum Wasser, so verschwindet die Fluorescenz fast ganz. Es wurde nun das gleiche Volum Alkohol und nach guter Kühlung einige Tropfen Natriumnitrit zugesetzt, welche eine intensive Gelbfärbung hervorriefen. Beim Kochen verschwindet letztere, es tritt Aldehydgeruch auf, und beim Verdünnen scheidet sich das in alkalischer Lösung charakteristisch lila fluorescirende Oxyphenyltoluoaxazol aus.

Acetanilid konnte unter den Reductionsproducten nie nachgewiesen werden.

Benzoylirung des Benzolazo-Phenyl-Oxytoluoxazols.

Die Benzoylirung kann in zweierlei Weise vorgenommen werden, mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann oder mit Benzoësäureanhydrid. — Nach der ersten Methode wurde der Azokörper in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid im Überschusse so lange geschüttelt, bis die Reactionsflüssigkeit fast farblos war. Es war viel mehr Benzoylchlorid hiezu nöthig, als der berechneten Menge entspricht. Nach beendeter Reaction erhält man das Benzoylderivat als eine hellbraungelbe krümmliche Masse, die nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen aus Eisessig oder absolutem Alkohol krystallisirt wird.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man den Azokörper durch mehrere Stunden mit der zweifachen Menge Benzoësäureanhydrid im Ölbad auf 180° erhitzt, zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser verreibt und nach dem Trocknen aus den genannten Lösungsmitteln krystallisirt.

0·1702 g Substanz lieferten bei 727·5 mm Druck und 19° C. 15·2 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{20}H_{14}N_3O_2COC_6H_5$	
N	9·73	9·90

Das Monobenzoylderivat des Benzolazo-Phenyl-Oxytoluoxazols krystallisirt aus absolutem Alkohol in schwach braungelb gefärbten, prismatischen Krystallen, welche wie das Monoacetylderivat zugespitzt sind und deutlich sechs Prismenflächen erkennen lassen.

Sein Schmelzpunkt beträgt nach mehrmaligem Umkrystallisiren 171°; schon bei 160° beginnt die Probe zu sintern. — Benzol und Chloroform lösen den Körper sehr leicht, kalter Methylalkohol, sowie kalter und heisser Petroläther in sehr geringer Menge auf. Die Löslichkeit in Äthyl- und Propylalkohol ist in der Kälte gering, in der Hitze dagegen grösser; ebenso verhält sich Eisessig und Aceton. Äther besitzt schon in der Kälte eine ziemlich grosse Aufnahmefähigkeit für die Verbindung.

Die Lösungserscheinungen in concentrirter Schwefelsäure und die schwere Verseifbarkeit durch wässrige und alkoholische Kalilauge sind genau so, wie es beim Acetylazokörper beschrieben wurde.

Die Reduction des Benzoylazokörpers mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung verläuft analog wie die des Acetylazokörpers. Benzanilid konnte auch hier nicht nachgewiesen werden, dagegen fiel beim Verdünnen der eingeengten alkoholischen Lösung ein Niederschlag aus, welcher aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Verbindung löst sich leicht in Alkali mit gelber Farbe auf, fluorescirt in concentrirter schwefelsaurer Lösung stahlblau und lässt sich mit Natriumnitrit in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung in der beim Acetylderivat angegebenen Weise in Oxy-Phenyltoluoxazol verwandeln. Die Menge war zur weiteren Untersuchung zu gering.

Methylierung des Benzolazo-Phenyltoluoxazols.

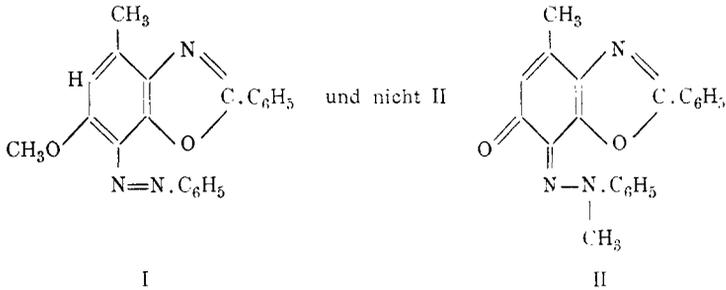
Bei dem Versuche, den Oxyazokörper mit molecularen Mengen JCH_3 und Natriummethylat zu methylieren, fand ich, dass nur ein sehr geringer Theil desselben in den Äther verwandelt wird. Etwas mehr als die Hälfte wurde methyliert, als ich successive auf 1 Mol. Azokörper 4 Mol. Jodmethyl und die äquivalente Menge Na in Methylalkohol gelöst anwendete. Jedesmal wurde bis zum Eintritte der neutralen Reaction gekocht. Nach der Beendigung des Versuches schied sich beim Erkalten ein Gemisch von Azoäther und unverändertem Azokörper aus, in dem ersterer stark vorherrschte. Das Gemisch wurde nach dem Trocknen fein pulverisirt und zuerst mit wenig Alkohol ausgekocht; dabei ging die weitaus grösste Menge Azokörper neben wenig Azoäther in Lösung. Der Rückstand stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den reinen Azoäther dar.

0·1651 g Substanz lieferten bei 728 mm Druck und 19·6° C. 18·4 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3O \cdot OCH_3$	Gefunden
N	12·28	12·30

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel's schöner Methode ergab die Anwesenheit einer O—CH₃-Gruppe, so dass dem Azo-äther die Constitution I:



zukommt.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0·2292 g Substanz lieferten 0·1473 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₄ N ₃ O·OCH ₃	Gefunden
OCH ₃	9·03	8·69

Das Methoxy-Benzolazo-Phenyltoluoxazol krystallisirt in kleinen, gelben, lanzettförmigen Nadeln, welche bei 149—150° schmelzen, nachdem circa 15° früher eine stets stärker werdende Sinterung beginnt. Benzol und Chloroform lösen schon in der Kälte momentan auf, Petroläther aber sowohl in der Kälte, wie in der Wärme wenig. Die Löslichkeit in Eisessig und Äther ist schon in der Kälte recht beträchtlich. Alkohol nimmt in der Kälte sehr wenig, in der Hitze ziemlich reichlich auf. Die Farbreaction mit concentrirter Schwefelsäure ist dieselbe, wie sie bei den anderen Azokörpern beschrieben wurde. Natronlauge verseift auch beim Kochen nicht.

Das alkoholische Filtrat der Methylierung wurde auf weniger als die Hälfte seines Volumens eingedampft. Nach eintägigem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, welche in Alkali beim Erwärmen löslich waren und sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren liessen, wobei der Schmelzpunkt auf 160° stieg. Da die Vermuthung nahe lag, dass vielleicht neben einem

wirklichen Methoxyazokörper auch ein an Stickstoff methylierter der Formel II (Seite vorher) entstanden sei, so wurde eine Stickstoffbestimmung der einmal aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung vorgenommen.

0·1640 g Substanz lieferten bei 726 mm Druck und 20·6° C. 19 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_2$	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3O_2CH_3$
N	12·80	12·75	12·28

Der in Alkohol leichter lösliche Körper der Methylierung des Azokörpers ist somit nichts Anderes als unveränderter Azokörper, wie es nach seinen Eigenschaften von vorneherein wahrscheinlich war.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Benzoë Säureanhydrid auf salzsaures Amidoorcine in der Wärme entstehen, wie gezeigt wurde, sofort Anhydroverbindungen. Das Tribenzoylamidoorcine konnte nach Schotten-Baumann's Methode erhalten werden. — Essigsäureanhydrid aber liefert beim Kochen mit salzsaurem Amidoorcine, wie ich bereits früher¹ nachgewiesen habe, zuerst das Triacetylamidoorcine. Nach folgender Vorschrift erhält man die letztgenannte Verbindung in quantitativer Ausbeute.

Das salzsaure Amidoorcine wird zunächst mit dem halben Gewichte entwässerten Natriumacetats gemischt und mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Ich nahm diese Operation in einem Fractionirkölbchen vor, dessen Abflussrohr mit einem Stopfen verschlossen und das derart geneigt war, dass sich im Abflussrohre keine Flüssigkeit ansammeln konnte. Nach beendeter Reaction wurde im Vacuum auf dem Wasserbade die grösste Menge des Essiganhydrides abdestillirt und der Kolbenrückstand in Wasser gegossen. Nach kurzem Umrühren scheidet sich das Triacetylderivat ab und wird aus verdünntem Alkohol (1 Vol. Spirit auf 3 Volumen mit Wasser verdünnt) umkrystallisirt.

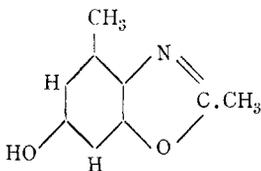
¹ Ber., 30, 1104 (1897).

Damals war es mir noch nicht gelungen, das Triacetyl-derivat in einen Anhydrokörper zu verwandeln. Dies ist im weiteren Verlaufe der Arbeit auf zweierlei Weise möglich geworden, nämlich:

1. Durch Verseifen mit Schwefelsäure (1 : 1).
2. Durch trockene Destillation.

Die Verseifung mit Schwefelsäure führt zum Methyl-oxytoluoxazol: Je 1 g Triacetylamidoorcine wurde in 5 g Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) eingetragen und circa 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Alsbald bemerkt man einen starken Geruch nach Essigsäure. Nach genügender Einwirkung wird mit Wasser verdünnt und so viel festes Ätzkali eingetragen, dass circa drei Viertel der angewendeten Schwefelsäure neutralisirt werden. Schon während des Eintragens findet die Ausscheidung eines Körpers statt, welche man durch Zusatz von Ammoniumsulfat vervollständigt. Nunmehr wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung in möglichst wenig Natronlauge gelöst. Beim Einleiten von Kohlensäure schied sich die Verbindung rein weiss ab und wurde nochmals aus Benzol umkrystallisirt.

Die Analyse stimmte auf die Formel:



0·1748 g Substanz lieferten 0·4237 g CO₂ und 0·0889 g H₂O.

0·2189 g Substanz lieferten bei 725 mm Druck und 19° C. 17·4 cm³ N.

In 100 Theilen:

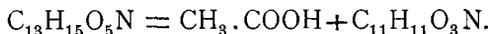
	Berechnet für C ₉ H ₉ O ₂ N	Gefunden
C	66·23	66·11
H	5·53	5·66
N	8·61	8·78

Das *p*-Oxy-*μ*-Methyl-*o*-Toluoxazol krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Benzol in farblosen langen Nadeln vom

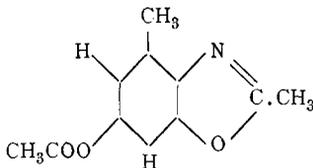
Schmelzpunkte 210°. Äther und Alkohol lösen es in der Kälte mässig, in der Wärme besser auf; ähnlich ist die Löslichkeit in Chloroform. Eisessig nimmt es sehr leicht auf, während Benzol in grossem Überschusse angewendet werden muss, um in der Wärme eine beträchtlichere Menge aufzulösen. In Petroläther ist es sowohl in der Kälte, als auch beim Kochen schwer löslich.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure geht die Verbindung alsbald in Lösung und scheidet nach einiger Zeit dicke Krystalle ab. Als dieselben mit Wasser übergossen wurden, zerfielen sie in ein weisses Pulver, das sich als Oxymethyltoluoxazol erwies. Offenbar besitzt der Anhydrokörper der Methylreihe schwach basische Eigenschaften und bildet ein leicht zersetzliches Chlorhydrat. Beim kurzen Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im Rohre wird das Toluoxazol in Amidoorcin und Essigsäure zerlegt.

Die trockene Destillation des Triacetylamidorcins verläuft quantitativ nach der Gleichung:



Die Verbindung $C_{11}H_{11}O_3N$ gibt beim kurzen Kochen mit alkoholischer Kalilauge und nach dem Ausfällen mit Kohlensäure das oben beschriebene Methoxytoluoxazol vom Schmelzpunkte 210°; es ist also als ein Acetylderivat desselben aufzufassen, und auch die weitere Untersuchung bestätigte folgende Constitutionsformel:



In einem Destillationskolben mit niedrigem Ansatzrohre wurde Triacetylamidorcin einige Zeit in gelindem Sieden erhalten. Bis 130° ging ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid über. Dann stieg das Thermometer schnell und zwischen 272—286° destillirte das gesuchte Acetylderivat des Anhydrokörpers über. Es erstarrt alsbald in der Vorlage,

wurde auf Thon gestrichen und dann aus Ligroin umkrystallisirt.

Die Analyse stimmt auf die angegebene Formel.

0·2703 g Substanz lieferten bei 729 *mm* Druck und 19·4° C. 16·9 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$	Gefunden
N	6·85	6·94

Das *p*-Acetyloxy- μ -Methyl-*o*-Toluoaxazol krystallisirt aus Ligroin in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 65°. In Alkohol ist es in der Kälte leicht, in Äther und Benzol momentan löslich. Ligroin nimmt es in der Kälte in mässiger, beim Kochen in grosser Menge auf, um es beim Erkalten wieder abzuscheiden. Eisessig und Chloroform lösen es leicht, Aceton und Chloroform momentan.

Selbstverständlich gewinnt man dieses Acetylderivat auch aus dem bei der Verseifung mit Schwefelsäure erhaltenen Anhydrokörper unter Vermittlung von Essigsäureanhydrid.

Die Ausbeute an Anhydrokörper ist nach dem Verfahren durch trockene Destillation des Triacetylderivates im Allgemeinen eine bessere als die bei der Verseifung mit Schwefelsäure. Bei dem letztgenannten Verfahren darf man nicht zu lange erhitzen, weil die Schwefelsäure zerstörend auf das Methyloxazol einwirkt.

Benzoylirung des Oxy- μ -Methyltoluoaxazols.

5 g Oxy-Methyltoluoaxazol wurden in 20 *cm*³ 10procentiger Natronlauge gelöst und 5 g Benzoylchlorid unter gutem Umschütteln in kleinen Portionen zugegeben. Das Benzoylderivat scheidet sich allmählig aus. Nach beendeter Einwirkung wird es abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisirt. Es zeigt den Schmelzpunkt 108° bis 110°.

Eine Stickstoffbestimmung steht im Einklange mit der erwarteten Formel $C_9H_8O_2NCOC_6H_5$.

0·2717 g Substanz lieferten bei 731 *mm* Druck und 21·5° C. 13·2 *cm*³ N.

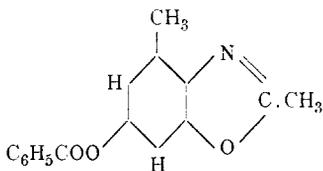
In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	5·26	5·35

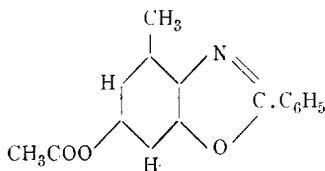
Das *p*-Benzoyloxy- μ -Methyltoluoxazol löst sich momentan in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Leicht wird es von Eisessig, ziemlich leicht von absolutem Alkohol aufgenommen. Petroläther löst in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und ist ein ausgezeichnetes Krystallisationsmittel.

Von kalter Sodalösung und Natronlauge wird die Verbindung nicht angegriffen, beim Erwärmen aber verseift.

Dieser Benzoësäureester des Oxy- μ -Methyltoluoxazols vom Schmelzpunkte 108—110° ist isomer mit dem Essigsäureester des Oxy- β -Phenyltoluoxazols vom Schmelzpunkte 113° bis 114°,



Schmelzpunkt 108—110°



Schmelzpunkt 113—114°

Oxy-Methyltoluoxazol und Diazobenzolchlorid.

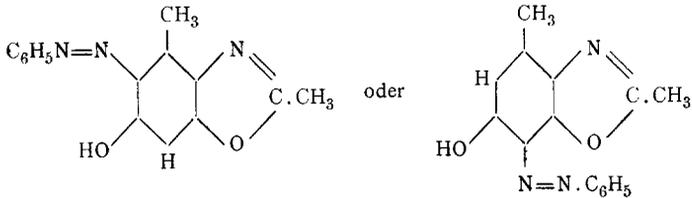
2·5 g Toluoxazol wurden in 100 cm^3 Wasser, welches 6 g NaOH enthielt, aufgelöst. Zu dieser gut gekühlten Lösung tropfte allmählig eine kalte Diazobenzolchloridlösung aus 1·42 g Anilin. Schon nach dem Zusatze des ersten Tropfens war eine intensive Orangefärbung eingetreten. Die Reaktionsflüssigkeit entwickelte etwas Stickstoff und blieb bis zum anderen Tage stehen. Dann wurde von einer geringen Menge eines braunen, nicht näher untersuchten Niederschlages abfiltrirt und das Filtrat angesäuert. Der abgeschiedene braungelbe Niederschlag aber wurde abgesaugt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

0·1373 g Substanz lieferten bei 726 mm Druck und 18° C. 19·2 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	15·77	15·54

Dem Phenylazo-*p*-Oxy- μ -Methyltoluoxazol kommt eine der beiden Constitutionsformeln zu:



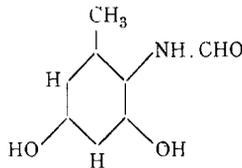
Aus verdünntem Alkohol (3 Theile auf 4 Theile mit Wasser verdünnt) erhält man Krystalle vom Schmelzpunkte 116—118°. Die Farbe derselben ist bereits viel dunkler als diejenige des früher beschriebenen Azokörpers der Phenylreihe. — Alkohol, Äther und Eisessig lösen den Azokörper leicht, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff momentan auf.

Die Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure ist dieselbe wie beim früher beschriebenen Azokörper der Phenylreihe, er geht mit gelbrother Farbe in Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser mehr roth wird.

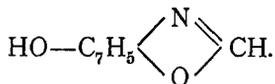
Während die Azoverbindung des Phenyl-Oxytoluoxazols einen grossen Überschuss an Natronlauge zur vollständigen Auflösung bedurfte, ist beim Methyl-Oxytoluoxazol-Azokörper viel weniger Lauge erforderlich. Das Natriumsalz desselben ist gegen Wasser viel beständiger als das der Phenylreihe.

Salzsaures Amidoorcin und Ameisensäure.

Das Product der gemeinsamen Einwirkung von Ameisensäure und ameisen-saurem Natron auf Amidoorcinchlorhydrat ist das Formylamidoorcin, welchem folgende Constitution zukommen muss:



Bei der trockenen Destillation verwandelt sich diese Verbindung quantitativ in den einfachsten Methenylkörper dieser Reihe



5 g salzsaures Amidoorcin wurden mit 3 g Natriumformiat und 5 g wasserfreier Ameisensäure 2—3 Stunden im Glycerinbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem Magma von Krystallen. Man versetzt mit dem zweifachen Volumen Wasser, saugt nach einiger Zeit ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisirt den entstandenen Körper nach dem Trocknen aus Eisessig um. Der Eisessig färbt sich dabei stets dunkel, wahrscheinlich von geringer Zersetzung des Reactionsproductes. In der Schmelzpunkts-capillaren beginnt der Körper bei 180° zu sintern, schmilzt bei 195—198° unter Rothfärbung und zersetzt sich mit lebhafter Gasentwicklung bei 208°.

Die Analyse stimmt auf Monoformylamidoorcin.

0·1484 g Substanz lieferten 0·3113 g CO₂ und 0·0693 g H₂O.

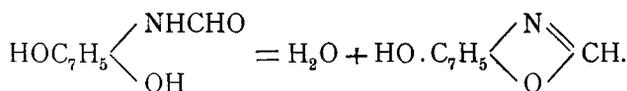
0·2317 g Substanz lieferten bei 722 mm Druck und 20° C. 17·8 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für (HO) ₉ C ₇ H ₅ NH·CHO	Gefunden
C	57·46	57·21
H	5·40	5·20
N	8·41	8·41

Das Monoformylamidoorcin ist in Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich. Eisessig nimmt in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und scheidet ihn beim Erkalten krystallisirt wieder ab. In warmem Wasser löst er sich leicht, in Petroläther aber weder in der Kälte, noch in der Wärme. Auch in Sodalösung und Natronlauge ist die Verbindung leicht löslich. Der Körper reducirt leicht Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung.

Die trockene Destillation des Formylamidoorcins geht alsbald unter lebhaftem Schäumen vor sich; zwischen 280—290° destillirt die Hauptmenge über und ist die Spaltung im Sinne folgender Gleichung eingetreten:



Das erstarrte Destillat wurde in Natronlauge gelöst und nach dem Filtriren mit Kohlensäure gesättigt. Es scheiden sich schöne weisse Nadeln ab, welche man nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. — Die Analyse bestätigte den vermutheten Körper.

0·1373 g Substanz lieferten 0·3228 g CO₂ und 0·0592 g H₂O.

0·2024 g Substanz lieferten bei 737 mm Druck und 27° C. 17·8 cm³ N.

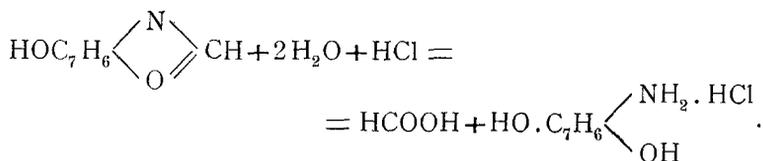
In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₈ H ₇ NO ₂	Gefunden
C	64·40	64·12
H	4·71	4·80
N	9·42	9·54

Das *p*-Oxytoluoxazol bildet farblose, lange Blättchen vom Schmelzpunkte 162—163° (einige Grade vorher tritt Sinterung ein). Eisessig löst es momentan; auch Alkohol und Äther absorbiren die Verbindung bereits in der Kälte in beträchtlichem Maasse. Benzol nimmt in der Kälte eine mässige Menge, in der Hitze mehr auf und scheidet beim Erkalten Krystalle ab. Kaltes Ligroin löst den Körper schwer, heisses etwas leichter auf; ebenso sind die Verhältnisse beim Chloroform, nur ist hier die Aufnahmefähigkeit eine grössere.

Die reine Substanz löst sich farblos in Natronlauge, nicht aber in Soda.

Spaltung des Oxytoluoxazols mit concentrirter Salzsäure. 0·5 g wurden mit einem Überschusse von concentrirter Salzsäure kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, die sich leicht in Wasser lösen und in alkalischer Lösung die Farbreaction des Amidoorcins zeigen. Auch die Krystallform des Chlorhydrates stimmt mit der des salzsauren Amidoorcins. Somit verläuft die Spaltung nach folgender Gleichung:



Benzoylirung des Oxytoluoxazols.

Der soeben beschriebene Methenylkörper wurde in der üblichen Weise nach der Methode von Schotten-Baumann benzoylirt. Das so erhaltene Reactionsproduct wurde umkrystallisirt und analysirt.

0·2533 g Substanz lieferten bei 24° C. und 719 mm Druck 12·8 cm³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$	Gefunden
N	5·55	5·52

Das Benzoyloxytoluoxazol ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, zum Theil sehr leicht löslich. Ligroin eignet sich als Krystallisationsmittel, weil es in der Hitze mehr als in der Kälte auflöst. — In Soda und Kalilauge ist der Benzoësäureester unlöslich und schmilzt beim Erwärmen zu Öltropfen. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge tritt alsbald Dunkelfärbung ein, während sich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar macht; es findet also Zersetzung statt.

Kuppelung des Oxytoluoxazols mit Diazobenzolchlorid.

3 g Oxytoluoxazol wurden in 50 cm³ verdünnter Natronlauge, die 6 g NaOH enthielt, gelöst und die Lösung mit einer Kältemischung gut abgekühlt. Zu ihr liess ich eine Diazolösung, die aus 1·86 g Anilin bereitet war, allmählig zutropfen. Die Kuppelung zeigte sich durch eine intensive Färbung an. Zugleich aber findet eine lebhaftere Stickstoffentwicklung statt als bei den analogen früher beschriebenen Reactionen. Am anderen Tage wurde von circa 1 g unlöslichem Producte, das noch nicht näher untersucht ist, abfiltrirt und die intensiv

gefärbte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich eine dunkelrothe schmierige Masse ab, welche bald fest wird. Sie wird abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse:

0·0931 *g* Substanz lieferten bei 737 *mm* Druck und 22·5° C. 14·2 *cm*³.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N	16·46	16·83

Das Benzolazo-Oxytoluoxazol bildet intensiv purpurroth gefärbte, lange Blättchen vom Schmelzpunkte 186°. Benzol und Chloroform nehmen den Azokörper schon in der Kälte momentan, Petroläther in der Wärme nur in geringer Menge auf. Alkohol und Aceton lösen in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und können als Krystallisationsmittel benützt werden. Die Löslichkeit in kaltem Eisessig ist beträchtlich; Äther löst in der Kälte eine mässige Menge, beim Erhitzen mehr. Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Azokörper mit gelbrother Farbe, die beim Verdünnen mehr roth wird, also unter denselben Erscheinungen, wie die früher beschriebenen Azokörper. In wässriger Natronlauge ist diese Azoverbindung viel leichter löslich, als die in μ -Stellung phenylirten und methylirten Derivate.

Erweiterungen der Arbeit sind theils im Gange, theils beabsichtigt.