	Ber. für $C_{16}H_{15}O_4N$	Gef.
C	74,66	75,16
H	6,27	6,60

Diese Verbindung krystallisiert aus Alkohol in platten, langgestreckten Krystallen von rein weißer Farbe. Sie ist in Methyl- und Äthylalkohol, in Äther, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin aber schwer löslich.

Zur Kenntnis der Pentoxazole (Metoxazine);

von S. Gabriel.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingelaufen am 24. April 1915.)

In einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ wurde gezeigt, daß Acylderivate (I) von α -Aminoketonen unter dem Einfluß des Pentachlorphosphors ein Mol. Wasser abgeben und in Abkömmlinge (II) des fünfgliedrigen Oxazols übergehen:

Es schien der Mühe wert, zu prüfen, wie sich die entsprechenden Derivate (III) der β -Aminoketone bei gleicher Behandlung verhalten; aus ihnen sollten bei ähnlichem Verlauf der Umsetzung Abkömmlinge (IV) des sechsgliedrigen Pentoxazols (Metoxazins) entstehen:

¹⁾ S. Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 134, 1283 (1910); K. Rüdénburg, ebenda **46**, 3561 (1913); M. Bachstet, ebenda **47**, 3163 (1914).

Ein einfaches Glied dieser Reihe, das *Phenylmetoxazin* $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}-\text{O}-\text{CH}$ ist bereits vor einigen Jahren von $\text{CH}.\text{CH}_2.\text{N}$

A. Wohl¹⁾ aus einer Verbindung erhalten worden, welche den β -Aminoketonen nahe steht, nämlich aus dem β -Benzaminopropionaldehyddiäthylacetal $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{NH}(\text{CH}_2)_2.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; dies geht bereits bei der Behandlung mit kalter Oxalsäurelösung unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol in obiges Phenylmetoxazin über.

Wie aus den folgenden Untersuchungen ersichtlich, haben sich auch die acylierten β -Aminoketone durch Wasserabspaltung in Metoxazine (Pentoxazole) überführen lassen.

Hierbei sei im voraus bemerkt, daß diese hexacyclischen Basen weit unbeständiger sind als die pentacyclischen Oxazole: jene lagern nämlich beim Erwärmen ihrer Chlorhydrate sehr leicht die Elemente des Wassers an, wobei sich der Ring öffnet, gemäß dem Schema:

d. h. es entsteht das Salz eines am Hydroxyl acylierten ungesättigten Aminoalkohols. Eine derartige Ringsprengung ist schon früher an Oxazolinen und Pentoxazolinen wiederholt beobachtet worden; so werden z. B. nach den Gleichungen:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1921 (1901).

Phenyloxazolin(VI) und Phenylpentoxazolin(VIII) in bromwasserstoffsäures (VII) Aminoäthyl- bzw. (IX) γ -Aminopropylbenzoat übergeführt.

Während aber diese Aminoalkylester aus ihren Salzen als ölige, stark alkalisch reagierende Basen abgeschieden werden können¹⁾, erleiden die aus dem Metoxazinen erhältlichen Aminobasen sofort eine Umlagerung, wenn man sie frei macht, und zwar verläuft sie wie folgt:

d. h. es bildet sich das als Ausgangsmaterial benutzte acylierte β -Aminoketon (III) zurück.

Hierbei findet also, wie obiges Schema zeigt, zunächst eine Wanderung des Acyls vom Sauerstoff zum Stickstoff statt. Es handelt sich mithin um einen Vorgang, dem in letzter Zeit K. v. Auwers²⁾ sowie A. W. Titherley und seine Mitarbeiter³⁾ äußerst sorgfältige Untersuchungen gewidmet haben. Aus den Beobachtungen von v. Auwers geht hervor, daß eine derartige Umlagerung bei O-acylierten o-Aminophenolen und o-Oxybenzylaminen augenblicklich eintritt, sich aber beim O-Acetyl-o-aminobenzylalkohol, d. h. dem Derivat eines aromatischen o-Aminoalkokols erst im Laufe einer längeren Frist (einigen Tagen) vollzieht. Ob die nämliche Reaktion auch bei den O-Acylderivaten *aliphatischer* Aminoalkohole eintritt, war damals noch nicht untersucht worden.

Um diese Lücke auszufüllen, habe ich die oben erwähnten Aminoalkylester, nämlich β -Aminoäthylbenzoat

¹⁾ S. Gabriel u. Th. Heymann, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2497, 2501 (1890).

²⁾ Diese Annalen 332, 159 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2249 (1904); 38, 3256 (1905); 40, 3506 (1907).

³⁾ Zentralblatt 1905, II, 1335; 1906, I, 346, II, 1415; 1907, II, 1340; 1909, II, 369; 1910, I, 1263.

(VII) und γ -Aminopropylbenzoat (IX), ferner β -Aminopropylbenzoat auf ihr Verhalten beim Erwärmen mit Wasser geprüft und festgestellt (s. w. unten unter V.), daß auch sie, wie zu erwarten war, dieselbe Wandlung durchmachen, nämlich unter Verschiebung des Benzoyls vom Sauerstoff zum Stickstoff in β -Oxäthyl- bzw. γ -Oxypropyl- bzw. β -Oxypropylbenzamid übergehen. Es sei übrigens bemerkt, daß die Beständigkeit der freien Aminoalkylester von anderen vorhandenen Gruppen beeinflußt werden kann: im Gegensatz zu dem ziemlich stabilen β -Aminoäthylbenzoat $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ sind nämlich seine Derivate, die ein Phenyl am β - oder α -Kohlenstoffatom enthalten, d. h.

so unbeständig, daß sie sich, sobald man sie aus ihren Salzen frei macht, in

umlagern.¹⁾

Im Gegensatz zu den längst bekannten Aminoalkylestern, welche aus den Oxazolinen bzw. Pentoxazolinen durch Aufnahme von Wasser entstehend (s. Gleichung 2 u. 3) gesättigte Verbindungen sind, hat man die aus Pentoxazolen (Metoxazinen) durch Hydrolyse hervorgehenden Basen (Gleichung 1) als Ester ungesättigter Aminoalkohole $\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{COR}_1$ anzusprechen.

Für diese Konstitution spricht nicht nur die Umlagerung in Acyl- β -aminoketone $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_1$ (Gleichung 4), sondern auch folgendes: Als Amine liefern die Basen Acylderivate und entwickeln als primäre Amine mit salpeteriger Säure Stickstoff; ferner addieren sie als ungesättigte Verbindungen ein Molekül Brom, doch sind

¹⁾ F. Wolfheim, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 1441 (1914); S. Gabriel und J. Colman, ebenda 1871 (1914).

die Additionsprodukte, wie vorausszusehen, unbeständig und zerfallen unter Bildung bromierter Aminoketone gemäß folgender Gleichung:

Für die im vorangehenden kurz zusammengefaßten Untersuchungen dienten zunächst die β -Aminoketone β -Aminopropiophenon, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ¹⁾ und β -Aminoäthylmethylketon, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COCH}_3$ ²⁾, die auf ziemlich umständlichem, synthetischem Wege beschafft wurden. Für spätere Versuche wurde das am längsten bekannte, leicht zugängliche β -Aminoketon, Diacetonamin, $\text{H}_2\text{N.C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2.\text{COCH}_3$, herangezogen.

I. Abkömmlinge des β -Aminopropiophenons.

1. β -Benzaminopropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO.C}_6\text{H}_5$,

wird nach M. Bachstet ³⁾ erhalten, indem man 1 g β -Aminopropiophenonchlorhydrat in 10 ccm Wasser mit 1,5 g Benzoylchlorid und 4 ccm 15 prozentiger Natronlauge so lange unter Kühlung schüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Das anfangs ölige, bald erstarrte Produkt schießt aus einer geringen Menge warmen Benzols in langen, schmalen Prismen vom Schmelzp. 94,5—95,5° an.

0,1444 g gaben 0,5990 CO_2 und 0,0687 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NO}$	Gef.
C	75,86	75,36
H	5,97	5,29

Mischt man 1 g Benzoylverbindung mit 0,85 g Pentachlorphosphor im Fraktionierkölbchen zusammen,

¹⁾ S. Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 244 (1908).

²⁾ S. Gabriel und J. Colman, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1246 (1909); dort steht irrtümlich β -Aminopropyl- statt -äthylmethylketon.

³⁾ Inaug.-Diss. Berlin 1912.

so verflüssigt sich das Gemisch schon bei gelindem Erwärmen; es wird im Vakuum bei 70° vom entstandenen Phosphoroxychlorid befreit und der verbliebene Rückstand aus wenig heißem Essigsäureanhydrid umkrystallisiert, wobei man Krystalle von oktaederähnlicher Form erhält. Weitere Mengen desselben können durch Zusatz von trockenem Äther gefällt werden. Die Substanz stellt das Chlorhydrat der neuen cyclischen Base in nicht ganz reinem Zustand dar. Zur Isolierung der freien Base wird das Salz mit Eiswasser übergossen, wobei die Base schon zum Teil sich abscheidet, etwas Kalilauge zugefügt und ausgeäthert; der Äther hinterläßt, im Vakuum verdunstet, farblose Krystalle, die beim Erwärmen den Geruch der Oxazoline zeigen, bei 84—85° sintern und bei 86—87° klar schmelzen. Sie sind 2,6-Diphenylpentoxazol, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} - O - \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot C_6H_5$

0,1593 g, im Vakuum getrocknet, gaben 0,4771 CO₂ u. 0,0814 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ NO	Gef.
C	81,70	81,68
H	5,53	5,68

Um das Chlorhydrat zu reinigen, verreibt man es (0,25 g) mit 10 ccm Eiswasser, bringt die dadurch partiell ausgeschiedene Base durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Lösung und fügt nun unter Eiskühlung 1 ccm rauchende Salzsäure hinzu; es fällt beim Reiben das *Chlorhydrat*, C₁₆H₁₃NO·HCl, in Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178° aus, die man sofort absaugt und im Vakuum bei 80° trocknet.

0,1448 g gaben 0,0759 AgCl.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ NOCl	Gef.
Cl	13,07	12,95

Erwärmt man das vorstehend beschriebene Chlorhydrat oder auch das Rohprodukt, zweckmäßig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, mit Wasser, so ist der beißende Oxazolingeschmack bald verschwunden; auf Zusatz von Salzsäure fällt jetzt ein *Chlorhydrat*, C₁₆H₁₅NO₂,

HCl¹⁾, in kleinen, schräg abgeschnittenen Stäbchen aus, die bei 184—184,5° schmelzen und 1 Mol. Wasser mehr als das vorbeschriebene Salz enthalten:

0,1852 g	gaben	0,0891	AgCl.		
0,1484 g	„	0,0723	AgCl.		
	Ber. für	C ₁₆ H ₁₆ NO ₂ Cl		Gef.	
Cl		12,24		11,90	12,04

Das *Chromat*, (C₁₆H₁₆NO₂)₂H₂Cr₂O₇, fällt in orangefarbenen Krystallen aus; es wurde über Schwefelsäure getrocknet:

0,1916 g	gaben	0,0407	Cr ₂ O ₃ ,	0,0736	H ₂ O	und	0,3701	CO ₂ .
	Ber. für	(C ₁₆ H ₁₆ NO ₂) ₂ H ₂ Cr ₂ O ₇					Gef.	
C		53,03					52,69	
H		4,42					4,27	
Cr ₂ O ₃		20,99					21,24	

Das *Nitrat* fällt in feinen Nadelchen, die bei 145 bis 146° unter Schäumen schmelzen und selbst in verdünnter Salpetersäure sich schwer lösen.

Die diesen Salzen zugrunde liegende Base ist als *O-Benzoesäure des Enolform des β-Aminopropiophenons*, d. i.

aufzufassen. Sie ist als Aminobase stärker als das Pentoxazol, aus dem sie hervorgegangen, denn ihr Chlorhydrat löst sich in Wasser, ohne daß die Base abgespalten wird.

Es gelingt, die Base C₁₆H₁₆NO₂ in ein *N-Acetylderivat*

überzuführen, wenn man ihr Chlorhydrat (0,7 g) mit Natriumacetat (0,3 g) und Essigsäureanhydrid (3 ccm) 10 Minuten lang auf 100° erhitzt und dann auf dem Wasserbad verdunstet. Das hinterbleibende Öl erstarrt, mit Wasser angerührt, allmählich zu Krystallen, die aus

¹⁾ Dieses Salz ist bereits von M. Bachstetz (Inaug.-Diss. Berlin 1912) beschrieben.

sehr wenig Essigester in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 121° anschießen.

0,1564 g gaben (bei 100° getrocknet) 0,4192 CO_2 u. 0,0803 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Gef.
C	73,23	73,10
H	5,74	5,71

Die ungesättigte Base $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ selber ist nicht isolierbar; sucht man sie aus der Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak, fixem, kohlensaurem oder mit doppelt kohlensaurem Alkali abzuscheiden, so fällt das als Ausgangsprodukt benutzte Benzaminopropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5$, aus, indem eine Wanderung des Acyls vom O zum N und ein Übergang der Enol- in die Ketoform sich vollzieht.

Verhalten des Chlorhydrats, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$, gegen Brom.

1,5 g Chlorhydrat wird in wäßriger Lösung so lange mit gesättigtem Bromwasser versetzt, bis die Braunfärbung nicht mehr verschwindet, wozu man etwa 24 ccm, d. h. die äquimolare Menge verbraucht. Es scheidet sich, noch ehe das gesamte Brom verbraucht ist, Benzoesäure aus. Die filtrierte Lösung wird mit 40 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumpikrat versetzt: es fällt ein bromhaltiges Pikrat, das aus 80 prozentigem Alkohol in schief abgeschnittenen gelben Prismen anschießt, am Licht sich bald braungelb färbt und bei etwa 153° unter Dunkelrotfärbung schmilzt. Die darin enthaltene bromierte Base wurde in das entsprechende Bromhydrat, d. i.

β -Amino- α -brompropio-phenon-bromhydrat,

wie folgt verwandelt. Man erhitzt das rohe Pikrat mit einer Mischung gleicher Mengen Wasser und Bromwasserstoffsäure ($d = 1,49$), bis die Pikrinsäure zusammengeschmolzen ist, gießt die überstehende Lösung ab und läßt dann erkalten, wobei sich neben Pikrinsäure das neue Bromhydrat abscheidet. Die auf Ton abgesogenen

Krystalle werden mit Wasser übergossen, die Lösung von Pikrinsäure durch Filtration und Ausäthern befreit und auf ein kleines Volumen eingeeengt, wonach das Bromhydrat in flachen Nadelchen bzw. sechsseitigen Tafelchen anschießt. Es schmilzt bei 198° unter starkem Aufschäumen zu einer roten Flüssigkeit zusammen.

0,1478 g gaben 0,1821 AgBr.

0,1262 g „ 0,1606 CO_2 und 0,0409 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NOBr}_2$	Gef.
C	34,94	34,69
H	3,56	3,62
Br	51,77	52,43

2. β -Acetaminopropiophenon,
 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,

wird dargestellt, indem man 5 g salzsaures β -Aminopropiophenon in 25 ccm Wasser unter Eiskühlung mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und festem Kaliumbicarbonat im Überschuß versetzt und schüttelt. Es entsteht ein Öl, das allmählich erstarrt (5,2 g). Das Produkt löst leicht in Alkohol und Benzol und wird zweckmäßig aus einem Gemisch von 2 Volumen Benzol und 1 Volumen Petroläther umkrystallisiert. Man erhält Blättchen vom Schmelzpunkt 76° , deren Analyse ergab:

0,1522 g gaben 0,3844 CO_2 und 0,0919 H_2O .

0,1494 g „ 9,4 ccm Stickgas bei 17° und 762 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gef.
C	69,11	68,88
H	6,81	6,75
N	7,33	7,32

Das Acetylprodukt ist auch in kaltem Wasser ziemlich löslich und wird durch Kaliumbicarbonat ausgesalzen.

Werden 1 g Acetylkörper und 1,2 g *Pentachlorphosphor* gemischt und erwärmt, so tritt Verflüssigung unter Aufschäumen ein; man destilliert das entstandene Phosphoroxychlorid bei 60° im Vakuum ab und erhält als Rückstand eine zuweilen krystallinische Masse, die man in heißem, trocknen Aceton löst. Beim Erkalten scheiden

des als Ausgangsmaterial benutzten β -Acetaminopropiophenons $C_6H_5COCH_2CH_2NHCOCH_3$ (Schmelzp. 76°) erstarrt.

II. Abkömmlinge des β -Aminoäthylmethylketons.

β -Benzaminoäthylmethylketon, $C_6H_5CONH(CH_2)_2COCH_3$, wird in üblicher Weise durch Schütteln von salzsaurem β -Aminoäthylmethylketon¹⁾ in wäßriger Lösung mit Benzoylchlorid und Alkali erhalten, und schießt aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt $81-82^\circ$ an.

0,1309 g gaben 0,3337 CO_2 und 0,0811 H_2O .

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO$	Gef.
C	69,11	69,53
H	6,81	6,93

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, merklich auch in kaltem Wasser, aus dem er mit Kaliumbicarbonat ausgesalzen wird.

Beim Vermischen von 0,5 g Benzoylverbindung mit 0,55 g Pentachlorphosphor im Fraktionierkölbchen tritt Verflüssigung ein; man entfernt bei 60° im Vakuum das Phosphoroxychlorid; es hinterbleibt eine glasige, zuweilen auch krystallinische Masse (A). Aus trockenem, warmem Aceton umkrystallisiert liefert sie Schuppen oder schief abgeschnittene Nadeln (0,2 g), die bei $135-136^\circ$ unter Bläschenbildung schmelzen und nach zwei Chlorbestimmungen das Amidchlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot CH_2CH_2 \cdot COCH_3$ zu sein scheinen:

0,1311 g gaben (über H_2SO_4 getr.) 0,1488 AgCl.

0,1291 g „ „ „ „ 0,1462 „

	Ber. für $C_{11}H_{13}NOCl_2$	Gef.
Cl	28,87	28,06 28,00

¹⁾ Dies Salz wurde nicht isoliert, sondern als wäßrige Lösung benutzt, die man wie folgt bereitet: 20 g Phthalyl- β -alanylmalonester $C_6H_4O_2 : N(CH_2)_2COCH(CO_2C_2H_5)_2$ (E. Pfähler, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1705) wurden mit 200 cem 20prozentiger Salzsäure 4 Stunden lang gekocht, von der Phthalsäure abfiltriert, im Vakuum eingedampft, mit kaltem Wasser aufgenommen und filtriert.

Da eine weitere Reinigung nicht angängig war, wurde bei späteren Versuchen das Produkt (A) zur Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff im Vakuum (etwa 5 mm) allmählich bis auf 180° erhitzt. Dabei sublimierten in den oberen Teil des Fraktionierkölbcchens nahezu farblose Nadeln (0,5 g), welche aus trockenem Aceton umkrystallisiert, Stäbchen ergaben, die bei 148—149° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmolzen. Sie sind

2-Phenyl-6-methylpentoxazol-chlorhydrat,

0,0816 g (über H₂SO₄ getr.) gaben 0,0559 AgCl.

Ber. für C ₁₁ H ₁₂ NOCl		Gef.
Cl	16,94	16,93

Das *Chloroplatinat*, (C₁₁H₁₁NO)₂H₂PtCl₆, fällt in gelblichen, zu Drusen vereinten Blättchen:

0,1771 g gaben 0,0455 Pt.

Ber. für C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ PtCl ₆		Gef.
Pt	25,79	25,69

Das Chlorhydrat besitzt beißenden Geschmack, gibt mit Natronlauge ein oxazolinähnlich riechendes Öl, mit Sublimat und Platinchlorid krystallinische Fällungen. Um das zugehörige *Pikrat*, C₁₁H₁₁NO·C₆H₅N₃O₇, zu erhalten, wird die Lösung des Chlorhydrats (oder des Rohproduktes A) in Eiswasser sofort mit gekühlter Natriumpikratlösung gefällt, der beim Durchrühren krystallinisch gewordene Niederschlag schnell abgesogen und sofort auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet: am nächsten Tage aus trockenem Essigester umkrystallisiert, bildete er kurze, derbe Nadelchen vom Schmelzp. 175°.

0,1182 g (vakuumtrocken) gaben 0,2171 CO₂ und 0,0373 H₂O.

Ber. für		Gef.
C ₁₁ H ₁₁ NO·C ₆ H ₅ N ₃ O ₇		
C	50,75	50,16
H	3,48	3,53

Krystallisiert man das Pikrat dagegen aus wasserhaltigem Alkohol (50 Proz.) um, so verwandelt es sich

unter Aufnahme von $1\text{H}_2\text{O}$ in das Pikrat des *O*-Benzoats der Enolform des β -Aminoäthylmethylketons,

welches aus kurzen Prismen und Platten besteht, bei 155° schmilzt und im Gegensatz zum vorbeschriebenen Pikrat mit Natronlauge keinen Oxazolingeruch entwickelt.

0,1361 g (vakuumtrocken) gaben 0,0469 H_2O und 0,2430 CO_2 .
0,1241 g „ „ 0,0414 H_2O und 0,2205 CO_2 .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$		
C	48,57	48,70	48,46
H	3,81	3,83	3,70

III. Abkömmlinge des Diacetonamins.

1. *Benzoyldiacetonamin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wird beim Schütteln von 9 g Diacetonaminoxalat in 70 ccm Wasser mit 5 ccm Benzoylchlorid und 20 ccm 33prozentiger Kalilauge unter Eiskühlung erhalten. Das Produkt schießt aus 10 ccm Alkohol in Nadeln (6 g) vom Schmelzp. 101° an:

0,1401 g gaben 0,3667 CO_2 und 0,0989 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	Gef.
C	71,32	71,38
H	7,76	7,90

Mit dem gleichen Gewicht *Pentachlorphosphor* im Fraktionierkolben auf dem Wasserbade erwärmt, verflüssigt sich die Substanz unter Schäumen; nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum bei 100° bleibt eine glasige Masse. Man löst sie in kaltem Wasser, fügt Kaliumbicarbonat hinzu und bläst die abgeschiedene Base, 2-*Phenyl-4,4,6-trimethylpentoxazol*, (5 g) mit Wasserdampf ab. Sie besitzt beißenden Geschmack und riecht ähnlich dem Bergamottöl. Da sie bei gewöhnlichem Druck destilliert in Benzonitril und offenbar Mesityloxyd gemäß der Gleichung:

2-Phenyl-4, 4, 6-trimethylpentoxazol

zerfällt, wurden statt der Base einige ihrer Salze analysiert.

Das *Chlorhydrat*, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, fällt aus kaltem Alkohol durch Äther in Rhomboedern bzw. kurzen Prismen vom Schmelzp. 174° aus, die sich bei 100° allmählich verflüchtigen.

0,3153 g (vakuumtrocken) gaben 0,1890 AgCl.

0,1383 g gaben 0,0859 H_2O und 0,3302 CO_2 .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NOCl}$	Gef.
C	65,67	65,10
H	6,74	6,80
Cl	14,94	14,82

Die wäßrige Lösung des Salzes trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung der Base.

Das *Chloroplatinat*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, fällt aus heißen Lösungen der Komponenten in orangegelben Nadeln, die sich bei 195° zersetzen:

0,4818 g (bei 100° getr.) gaben 0,1164 Pt.

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$	Gef.
Pt	24,02	24,16

Goldchlorid erzeugt eine krystallinische gelbe Fällung. Kaliumbichromat ruft erst nach Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen orangegelben Niederschlag hervor.

Wird die Lösung des Chlorhydrats (1 g) in 10 ccm Wasser aufs Wasserbad gestellt, mit 1 Tropfen Salzsäure geklärt, eine halbe Stunde erhitzt und nun eingengt, so entsteht ein Krystallbrei zarter Nadeln, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 169° schmelzen; sie enthalten 1 H_2O mehr als das ursprüngliche Chlorhydrat:

0,2018 g (bei 100° getr.) gaben 0,1134 AgCl.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{Cl}$	Gef.
Cl	13,90	13,90

Das neue Salz ist *salzsaures O-Benzooat der Enolform des Diacetonamins*,

Seine Lösung gibt mit Kaliumbichromat eine gelbe, feinnadlige Fällung, die sich leicht in Salzsäure löst, und scheidet auf Zusatz basischer Agenzien unter Umlagerung das ursprüngliche Benzoyldiacetonamin ab.

Die Lösung des Chlorhydrats (1 Mol.) gibt mit Bariumnitrit (1 Mol.) erwärmt ein Gas, welches neben Stickstoffoxyd freien Stickstoff enthält, und zwar beträgt dessen Menge etwa $\frac{2}{3}$ derjenigen, die sich für die normale Zersetzung des primären Amins mit Salpetrigsäure berechnet; gleichzeitig wird etwas Benzoyldiacetonamin zurückgebildet.

Bromwasser wird durch die wäßrige Lösung des Chlorhydrats $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ sofort entfärbt, wobei sich gleichzeitig Benzoesäure abscheidet; die davon abfiltrierte Lösung gibt, mit Natriumpikratlösung versetzt, eine krystallinische Fällung, die aus kurzen, zu Gruppen vereinigten Nadeln besteht, bei 151° schmilzt und nach den Analysen das Pikrat des β -Bromdiacetonamins,

darstellt:

0,1627 g gaben 0,0697 AgBr.
0,1511 g „ 0,1876 CO_2 und 0,0526 H_2O .

	Ber. für	Gef.
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BrNO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$	
C	34,05	33,81
H	3,55	3,87
Br	18,91	18,24

2. *Acetyldiacetonamin*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{COCH}_3$, wurde in nicht völlig reinem Zustand erhalten, indem man je 20 g Diacetonaminoxalat und geschmolzenes

Natriumacetat mit 50 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde im Wasserbad erhitzte, dann das unverbrauchte Anhydrid bei 100° im Vakuum abdestillierte und den Rückstand im Vakuum bis auf 180° im Ölbad erhitzte, wobei ein farbloses, dickflüssiges, wasserlösliches Öl überging. Bei der Destillation unter 766 mm Druck ging es größtentheils (7 g) bei etwa 237—245° über. In ihm liegt offenbar das gewünschte Amid vor. Mit 10 g Pentachlorphosphor allmählich vermischt, schäumt es lebhaft auf unter starker Erwärmung. Nachdem das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert ist, bleibt ein Sirup zurück, der allmählich zu radialfaserigen Krystallen erstarrt. Er wird in kaltem Wasser gelöst und mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzt, wobei sich ein farbloses Öl abscheidet, das man ausäthert. Der mit Kali getrocknete Auszug gibt bei der Destillation ein dünnflüssiges Öl von durchdringendem, mentholartigem Geruch und dem Siedep. 144° unter 754 mm Druck (Faden g. in Dampf). Es ist

0,1610 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$

Gef.

N

10,07

10,21

Die Base löst sich ziemlich leicht in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion, gibt in salzsaurer Lösung krystallinische Fällungen mit Kaliumbichromat, Goldchlorid (Nadeln), Platinchlorid und liefert in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure ein *Pikrat* in rhombischen Tafeln und Säulen vom Schmelzp. 159°.

Die Tetramethylbase ist wesentlich unbeständiger als das vorher beschriebene Phenyltrimethylderivat: läßt man die wäßrige Lösung ihres Chlorhydrats verdunsten, so ist in dem halbflüssigen Rückstand Salmiak und salzsaures Diacetonamin vom Schmelzp. 172—173° reichlich vorhanden.

IV. Abkömmling des Salicylamins (o-Oxybenzylamins).

Über ein Phenpentoxazol (Benzmetoxazin).

Vom Pentoxazol- (Metoxazin-)ring

leiten sich durch Konjugation mit einem Benzolring, je nachdem der Anschluß der Kette C_4H_4 in 4,5- oder 5,6-Stellung stattfindet, folgende beiden Typen ab:

4,5-Benzmetoxazin

5,6-Benzmetoxazin.

Eine vom Typus I stammende, in 2-Stellung methylierte Base, das μ -Methylphenpentoxazol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, ist vor längerer Zeit¹⁾ beschrieben worden. Ihr Bromhydrat entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Aminobenzylbromidbromhydrat, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, HBr , und geht in wäßriger Lösung unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in o-Aminobenzylacetat, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$, über.²⁾

Eine Verbindung vom Typus II, welcher sich nach der Lage der Doppelbindungen den vorher beschriebenen Pentoxazolen an die Seite stellt³⁾, ist anscheinend noch

¹⁾ S. Gabriel und Th. Posner, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3516 (1894).

²⁾ Vgl. auch K. v. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2256 (1904).

³⁾ Dagegen sind durch die Untersuchungen von A. W. Titherley (Centralblatt 1907, II, 1341; 1910, I, 1263) und von C. A. Keane und W. W. Scott Nicholls (ebenda 1907, I, 1262) bicyclische Körper bekannt geworden, welche dieselben Ringatome in gleicher Anordnung wie in II, aber statt der Methylenwasserstoffe Sauer-

nicht bekannt. H. Goldschmidt und H. W. Ernst¹⁾ vermuten allerdings, daß sie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylamin (III) vielleicht die bicyclische Base (IV)

und zwar in geringer Ausbeute als schwach basisches Öl erhalten haben, sind aber auf den Gegenstand nicht weiter zurückgekommen.

Ich habe die Versuche zur Gewinnung der Base (IV), die man 2-Methyl-5,6-benzmetoxazin bezeichnen kann, wieder aufgenommen. Sie haben zum Ziel geführt und ergeben, daß die neue Base in ihrem Verhalten, vor allem in ihrer leichten Zersetzlichkeit und in der Art ihres Zerfalls, dem mit ihr isomeren μ -Methylphenpentoxazol (s. o.) völlig gleicht.

Zu ihrer *Darstellung* ging ich vom o-Anisamin, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$; aus, das man durch Reduktion des o-Anisaldoxims mit Natriumamalgam und Essigsäure gewinnt;²⁾ man braucht die Base nicht mit Dampf abzublasen, sondern erhält sie schneller, wenn man die vom Quecksilber abgegossene Lösung völlig eindampft, mit starker Kalilauge übersättigt und dann ausäthert; der Ätherschicht wird die Base durch verdünnte Salzsäure entzogen, worauf beim Eindampfen o-Anisaminchlorhydrat — über 80 Proz. der Theorie — hinterbleiben.

Die Entmethylierung, d. h. Überführung in *Salicyl-*

stoff enthalten, z. B. Phenylbenzoxazinon, und

das um H_2 reichere Phenylbenzometoxazon, ,

richtiger: Phenyldihydrobenzoxazinon.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2745 (1890).

²⁾ Goldschmidt und Ernst, a. a. O.

amin, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}_2$, nimmt man nicht im Einschlußrohr mit Salzsäure bei 150° , sondern bequemer im offenen Gefäß in der Weise vor, daß man 10 g Chlorhydrat mit 40 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° bis zum Aufhören der Entwicklung von Jodmethyl, d. h. etwa 1 Stunde lang kocht; die klare Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei von *o*-Oxybenzylaminjodhydrat, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}_2$, HJ, vom Schmelzp. 184° , den man absaugt und auf Ton trocknet.

Das *Diacetyl-o-oxybenzylamin*, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.O.C}_6\text{H}_4.\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}$, wird erhalten, wenn man 3 g Jodhydrat und 1 g Kaliumacetat mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 20 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann einige Minuten über freier Flamme kocht, das Ganze eindunstet, mit Wasser verrührt, absaugt und die Krystallmasse in Essigester löst: lange flache Nadeln vom Schmelzp. 107° , die sich schwer in Ligroin lösen.

0,1560 g gaben 0,3669 CO_2 und 0,0874 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	Gef.
C	63,77	64,15
H	6,28	6,27

Für die *Monoacetylverbindung*, d. i. $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH.C}_2\text{H}_5\text{O}$, vom Schmelzp. 140° , braucht man ebenfalls nicht das freie Amin¹⁾; sondern kann sie entweder durch Kochen mit Salzsäure aus dem Diacetylderivat oder noch bequemer direkt aus dem obigen Jodhydrat bereiten; zu dem Ende werden 5 g Salz und 5 g Kaliumbicarbonat in 50 ccm Wasser gelöst und unter sorgfältiger Eiskühlung mit 2,5 ccm Essigsäureanhydrid geschüttelt; es entsteht zunächst eine klare Lösung, aus der sich bald das Monacetylderivat als Brei abscheidet; aus dem Filtrat werden bei nochmaliger Behandlung mit Kaliumbicarbonat und Essigsäureanhydrid weitere Mengen des Acetylproduktes erhalten.

Auch aus dem *o*-Aminobenzylacetamid $\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.$

¹⁾ Goldschmidt und Ernst a. a. O.

$\text{NHC}_2\text{H}_5\text{O}^1$) ließ sich die nämliche Verbindung bereiten, indem man 6 g desselben in 80 ccm n-Schwefelsäure mit 2 g Kaliumnitrit unter Kühlung versetzte und dann langsam auf 50° bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmte, wonach sich schon in der Wärme das gewünschte Produkt abschied: es wurde in heißer wäßriger Lösung durch Tierkohle fast völlig entfärbt.

Die Wasserabspaltung aus *o*-Oxybenzylacetamid kann sowohl durch Salzsäuregas bei etwa 140° wie durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder -chlorid bewirkt werden und führt zum 2-Methyl-5,6-benzmetoxazin

Am bequemsten arbeitet man mit Phosphorpentasulfid, und zwar wie folgt.

1 g Oxybenzylacetamid wird mit 0,5 g Schwefelphosphor innig verrieben und im Xylolbade (etwa 140°) bis zum Aufhören des Schäumens — etwa 10 Minuten — erhitzt. Dann fügt man 10 ccm 33prozentige Kalilauge hinzu, destilliert und sammelt das Übergehende so lange, als es Öltröpfchen mit sich führt (etwa 2 ccm Destillat). Das Öl riecht täuschend ähnlich dem μ -Methylphen-pentoxazol, erinnert an Chinolin, besitzt beißenden Geschmack, reagiert neutral, löst sich momentan in verdünnter Salzsäure. Mit Wasser stehen gelassen, verwandelt es sich über Nacht unter Aufnahme von Wasser in *o*-Oxybenzylacetamid zurück; ebenso, nur schneller, in salzsaurer Lösung.

Angesichts der geringen Ausbeute und der Veränderlichkeit wurde von der Analyse der freien Base abgesehen und ihre Zusammensetzung durch die Analysen folgender Salze sichergestellt:

Das Goldsalz, $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HAuCl}_4$, fällt in goldgelben flachen Nadelchen aus, wenn man die wäßrige Emulsion

¹⁾ S. Gabriel und R. Jansen, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2812 (1890).

der Base mit salzsaurer Goldchloridlösung versetzt, und schmilzt bei 134—135°:

0,2545 g (bei 100° getr.) gaben 0,1040 Au.

0,2019 g gaben 0,1676 CO₂ und 0,0423 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₉ NOAuCl ₄	Gef.
C	22,18	22,64
H	2,05	2,33
Au	40,46	40,86

Das *Platinsalz*, (C₉H₉NO)₂H₂PtCl₆, bildet bräunlich-gelbe Nadelchen, welche bei etwa 207—209° — langsam erhitzt auch schon gegen 200° — unter Zerfall schmelzen; da die oben erwähnte wäßrige Emulsion der Base etwas Ammoniak enthält, bereitet man das Platinsalz, um eine Beimengung von Platinsalmiak zu vermeiden, aus dem ätherischen Auszug.

0,1373 g gaben 0,0380 Pt.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ PtCl ₆	Gef.
Pt	27,70	27,68

Das *Pikrat* bildet ein zartes Krystallpulver (Blättchen), das bei etwa 187° unter Dunkelfärbung schmilzt. Mit *Sublimat* gibt die Base eine krystallinische Fällung, die bei 133—135° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt.

Aus der Menge des erhaltenen Gold- bzw. Platinsalzes berechnet, beträgt die Ausbeute an Base nur etwa 6—7 Proz. der Theorie. Schließlich sei bemerkt, daß man dieselbe Base auch gewinnt, wenn man statt der Monoacetyl- die *Diacetylverbindung* des o-Oxybenzylamins vom Schmelzp. 107° (s. o.) im Chlorwasserstoffstrom etwa ½ Stunde auf 140—160° erhitzt. Verreibt man das dabei erhaltene glasige Produkt mit kalter alkoholischer Pikrinsäure, so verwandelt es sich in das zarte Krystallpulver des oben erwähnten Pikrats vom Schmelzp. 187°. Die Ausbeute an Pikrat betrug etwa 15 Proz. der Theorie, also fast doppelt soviel als bei den vorherigen Darstellungen, doch ist zu berücksichtigen, daß bei diesen mit Kalilauge destilliert worden ist, wobei sich ein Teil der Base zersetzt haben dürfte.

V. Verhalten einiger Aminoalkylbenzoate.

1. β -Aminoäthylbenzoat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
 Eine Lösung seines Bromhydrats¹⁾ (1,3 g) in 5 ccm Wasser wird mit der äquimolaren Menge n-Natron (5 ccm) aufs Wasserbad gestellt; nach etwa 15 Minuten ist die alkalische Lösung neutral geworden; eingedampft hinterläßt sie neben Bromnatrium einen Sirup, den man mit Essigester aufnimmt; beim starken Abkühlen scheiden sich aus der Lösung farblose Nadeln ab, die sich leicht in Wasser lösen, bei 64° schmelzen und aus β -Oxäthylbenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, bestehen:

0,1616 g gaben 0,3862 CO_2 und 0,0983 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Gef.
C	65,45	65,18
H	6,67	6,76

L. Knorr gibt als Schmelzpunkt etwa 58° an.

2. β -Aminopropylbenzoat, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
 Sein Bromhydrat²⁾ verhält sich ebenso wie die vorbeschriebene Äthylverbindung und liefert bei gleicher Behandlung β -Oxypropylbenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ vom Schmelzp. 94—95°; Ph. Hirsch³⁾ gibt den Schmelzp. 92—93° an.

3. γ -Aminopropylbenzoat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
 Das zugehörige Bromhydrat⁴⁾ (1,8 g) wurde in 10 ccm Wasser mit 6,8 ccm n-Natronlauge versetzt und die entstandene Emulsion des freienamins aufs Wasserbad gestellt. Die alkalische Reaktion verschwand viel langsamer als in den beiden vorangehenden Fällen; gleichzeitig trat schwacher Geruch nach dem Phenylpentoxazolin auf, daß sich also durch Wasseraustritt aus dem Amin gebildet haben mußte. Schließlich wurde das Ganze eingedampft und mit Essigester ausgezogen, der beim Verdunsten ein nach mehreren Tagen erstarrendes Öl

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2497 (1890); ebenda **22**, 2222 (1889).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2501 (1890).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 970 (1890).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3216/17 (1891).

hinterließ. Zweimal aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert lieferte es in zarten Nadelchen vom Schmelzp. 60 bis 60,5° *γ*-Oxypropylbenzamid, $C_6H_5CONH(CH_2)_3OH$.

0,1559 g gaben 0,1040 H_2O und 0,3803 CO_2 .

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gef.
C	67,04	66,65
H	7,26	7,43

Den Hrn. DDr. Georg Schreiber und E. Immen-
dörfer habe ich für ihre Beihilfe aufs beste zu danken.

Untersuchungen über den Einfluß der Kon- stitution auf das Drehungsvermögen optisch- aktiver Substanzen;

von *H. Rupe*.

[VIII. Abhandlung.]

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.]

(Eingelaufen am 2. April 1915.)

Über einige Abkömmlinge des Methylenamphers und des Myrtenols und über normale und anomale Rotationsdispersion.

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über den Zusammenhang von Konstitution und optischem Drehungsvermögen wurden in den Abkömmlingen des *Methylenamphers* sehr brauchbare Körper gefunden, sie enthalten ein Paar konjugierter ungesättigter Bindungen und zeigen deshalb im allgemeinen starke optische Aktivität. Die bisher bekannten Methylenampherderivate wurden fast alle von Haller und seinen Schülern dargestellt. Durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Natrium-