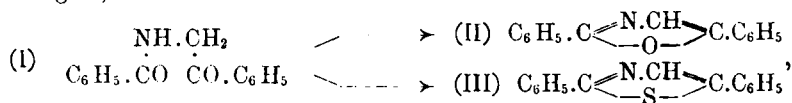


204. S. Gabriel: Synthese von Oxazolen und Thiazolen II.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 18. April 1910.)

Da sich gezeigt hat¹⁾, daß ω -Benzamino-acetophenon (I) unter dem Einfluß des Phosphorpentachlorids bezw. des Phosphorpentasulfids leicht in 2.5-Diphenyl-oxazol (II) bezw. 2.5-Diphenyl-thiazol (III) übergeht,



habe ich geprüft, ob die gleichen Reaktionen eintreten, wenn in dem Ausgangsmaterial die eine oder die andere Phenylgruppe oder alle beide durch aliphatische Reste ersetzt sind, ob also eine allgemeine Synthese von Oxazolen resp. Thiazolen aus acylierten α -Aminoketonen vorliegt.

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind mit den entsprechenden Methylverbindungen durchgeführt worden.

I. ω -Amino-acetophenon und Essigsäureanhydrid.

3 g salzsaures Aminoacetophenon werden in 15 ccm kochendem Essigsäureanhydrid gelöst, mit 1.5 g gepulvertem trockenem Natriumacetat 1 Minute lang aufgekocht, vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, im Vakuum bei 100° vom überschüssigen Anhydrid befreit, dann die verbliebene Masse (A) im Vakuum destilliert, wobei ein bald erstarrendes Öl (1.5 g) übergeht. Letzteres schießt aus 5 ccm heißem Benzol in seidenglänzenden, langen, flachen Nadeln an, die bei 85.5—86.5° schmelzen und aus dem erwarteten

ω -Acetamino-acetophenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bestehen.

0.1515 g Sbst.: 0.3753 g CO_2 , 0.0857 g H_2O . — 0.1828 g Sbst.: 11.3 ccm N (12°, 767 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Ber. C 67.8, H 6.2, N 7.9.

Gef. » 67.5, » 6.3, » 7.4.

Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure und fällt mit stärkerer Salzsäure als Chlorhydrat in flachen, zugespitzten Nadeln aus, die schon beim Stehen an der Luft, sowie über Schwefelsäure allmählich Salzsäure verlieren. Die salzsaure

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte **43**, 134 [1910].

Lösung gibt mit Platinchlorid ein Platinsalz in glitzernden rhomboederähnlichen Krystallen, die sich gegen 166° zersetzen, mit Kaliumbichromat ein orangerotes Chromat, in rhombischen Blättchen, die sich in überschüssigem Kaliumbichromat lösen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 78° sintern und gegen 83° zu einer zähen, dunkelbraunen Masse schmelzen:

0.1957 g Sbst.: 0.0305 g Cr_2O_3 .

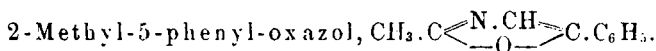
$(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{CrO}_4$. Ber. Cr_2O_3 16.10. Gef. Cr_2O_3 15.59.

Das Goldsalz $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{HAuCl}_4$ fällt als Emulsion aus, die bald zu farrenkrautähnlichen Krystallen erstarrt und, über Kalk getrocknet, sich gegen 125° zersetzt.

0.3480 g Sbst.: 0.0985 g Au.

$(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2)_2\text{HAuCl}_4$. Ber. Au 28.39. Gef. Au 28.30.

Verhalten gegen Pentachlorphosphor. Zu diesem Versuch bedarf es nicht des reinen Acetamino-acetophenons, man verwendet vielmehr bequemer das nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids verbliebene Rohprodukt (A) (s. oben). Dies wird mit 4.5 g Pentachlorphosphor gemischt, wenn die freiwillige Reaktion vorübergegangen, noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Kalilauge übersättigt und mit Dampf destilliert. Es geht mit dem Wasser ein schnell krystalinisch erstarrendes Öl (2.1 g) über, welches den Geruch der Oxazole zeigt, sich wenig in warmem Wasser löst und beim Erkalten desselben in silberglänzenden Schuppen ausfällt. Die Base schmilzt bei $58-59^{\circ}$, siedet bei 255.5° unter 748 mm Druck (Faden ganz im Dampf) und ist der Analyse zufolge



0.1542 g Sbst.: 0.4246 g CO_2 , 0.0781 g H_2O .

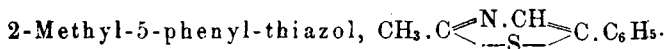
$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$. Ber. C 75.48, H 5.66.

Gef. » 75.09, » 5.63.

Die Base löst sich leicht in Salzsäure und gibt ein schwer lösliches Chromat in rhombischen Tafeln.

Verhalten gegen Schwefelphosphor. Das (rohe) Acetamino-acetophenon wird mit der doppelten Menge Schwefelphosphor innig gemischt, 10 Minuten auf 170° (Cumolbad) erhitzt und die dunkle, unter Aufschäumen entstandene Schmelze mit Wasser und Natronlauge kurz aufgekocht; es scheiden sich gelbe Öltropfen ab, die beim Erkalten erstarren und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert werden. In Salzsäure löst sich die Substanz unter Zurücklassung geringer Mengen gelblicher Flocken; sie wird aus der filtrierten Lösung mit Ammoniak

abgeschieden und nochmals im Vakuum destilliert. Die hellgelbe krystallinische Base vom Schmp. 81° ist



0.1711 g Sbst.: 0.4329 g CO₂, 0.0819 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 0.2243 g BaSO₄.

C₁₀H₉NS. Ber. C 68.58, H 5.14, S 18.28.

Gef. » 69.01, » 5.32, » 17.63.

Die Base riecht besonders in der Wärme süßlich-pyridinartig; ihre Lösung in Salzsäure liefert beim Verdunsten flache, lange Nadeln und gibt

1. mit Chlorgold eine gelbe, schnell zu Nadeln erstarrende Emulsion;
2. mit Kaliumbichromat eine ölige, bald zu orangegelben Nadeln erstarrende Fällung, die, aus 20-proz. Salzsäure umkrystallisiert, bei 108° unter Schäumen zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt;
3. ein schwerlösliches Chloroplatinat, (C₁₀H₉NS)₂H₂PtCl₆, welches von 200° ab sintert und gegen 210° aufschäumt.

0.4055 g Sbst.: 0.1042 g Pt.

(C₁₀H₉NS)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 25.64. Gef. Pt 25.69.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Lösung als schwer lösliches Pulver aus, das aus flachen Prismen vom Schmp. 255—256° besteht.

II. Amino-aceton und Benzoylchlorid.

5.5 g salzsaures Amino-aceton ¹⁾ in 100 ccm kaltem Wasser werden mit 6 ccm Benzoylchlorid unter Kühlung und allmählichem Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat geschüttelt, bis der Geruch des Chlorids verschwunden und ein krystallinisches Gerinnsel entstanden ist. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton kocht man das Produkt mit 10 ccm Essigester aus, welches beim Erkalten flache, schief abgeschnittene Nadeln abscheidet. Sie sind Benzamino-aceton, C₆H₅·CO·NH·CH₂·CO·CH₃.

0.1505 g Sbst.: 0.3735 g CO₂, 0.0805 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₂. Ber. C 67.80, H 6.20.

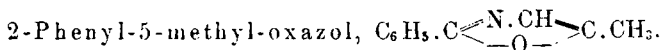
Gef. » 67.69, » 5.94.

Die Substanz schmilzt unter Blasenwerfen bei 85°, also fast genau bei derselben Temperatur, wie ihr oben beschriebenes Isomere CH₃·CO·NH·CH₂·CO·C₆H₅, das Phenyl und Methyl in umgekehrter Anordnung enthält und bei 85.5—86.5° schmilzt; eine Mischprobe beider verflüssigte sich bei 70°.

Verhalten gegen Chlorphosphor. 2 g Benzamino-aceton und 2.3 g Pentachlorphosphor werden feingepulvert im Kolben durch Schütteln

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte **35**, 3807 [1902].

vermischt, wobei die Masse sich unter Schäumen verflüssigt und dann krystallinisch erstarrt. Man löst sie in Wasser, filtriert von Flocken ab, scheidet mit Kali die Base aus Öl ab, und äthert sie aus. Sie siedet unter 734 mm Druck bei 254—255° (Faden ganz im Dampf) und ist nach der Analyse:



0.1547 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.0799 g H₂O.

C₁₀H₉NO. Ber. C 75.48, H 5.66.

Gef. » 74.74, » 5.74.

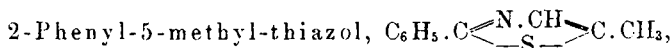
Das Chlorhydrat, C₁₀H₉NO, HCl, glasglänzende Prismen und Tafeln, verflüchtigt sich ganz langsam beim Stehen an der Luft.

0.2191 g Sbst.: 0.1619 g AgCl.

C₁₀H₉NO, HCl. Ber. Cl 18.16. Gef. Cl 18.27.

Die Lösung des Salzes gibt 1. ein Goldsalz in citronengelben, spitzen Nadeln; 2. ein Chromat in schief abgeschnittenen, orangegelben Nadeln; 3. ein Chloroplatinat in gefiederten Nadeln resp. gestreiften Prismen, welche sich gegen 218° zersetzen.

Verhalten gegen Schwefelphosphor. Der Versuch wurde genau wie bei der isomeren Verbindung unter I ausgeführt und verlief unter denselben Erscheinungen. Es resultierte



als gelbliche, stark chinolinähnlich riechende Flüssigkeit, vom Sdp. 283.5° bei 750 mm (Faden ganz im Dampf). Die Lösung der Base in Salzsäure gibt mit Kaliumbichromat, Gold- und Platinchlorid schön krystallisierte Niederschläge. Das Chloroplatinat, (C₁₀H₉NS)₂H₂PtCl₆, bildet schwer lösliche, gelbe, rhombische, gestreifte Platten, die sich bei 245° zersetzen.

0.4262 g Sbst.: 0.1097 g Pt.

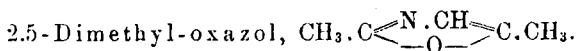
(C₁₀H₉NS)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 25.65. Gef. Pt 25.75.

III. Amino-aceton und Essigsäureanhydrid.

Die Isolierung des reinen Acetoamino-acetons, CH₃.CO.NH.CH₂.CO.CH₃, gelang nicht, doch genügte für die folgenden Versuche ein Rohprodukt, welches in der Weise hergestellt war, daß man 2 g Aminoaceton-chlorhydrat mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1.5 g Natriumacetat einige Minuten kochte und dann im Vakuum bei 80° das überschüssige Anhydrid entfernte, wobei ein Sirup (A) zurückblieb.

Verhalten gegen Phosphorpentachlorid. Mit 4 g Phosphorpentachlorid versetzt, reagiert der Sirup unter Schäumen; man erwärmt

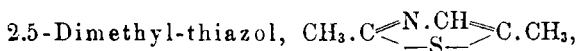
dann noch 10 Minuten auf dem Wasserbade, fügt etwas Wasser, sodann unter Kühlung Kalilauge hinzu und destilliert langsam, bis 5 ccm Flüssigkeit übergegangen sind; aus diesen scheidet festes Kali ein Öl ab, das man abhebt und 24 Stunden mit Stangenkali trocknet. Die Base siedet unter 755 mm Druck bei 117—118° (Faden ganz im Dampf), riecht stark pyridinartig, und ist mit Wasser mischbar. Sie besteht aus



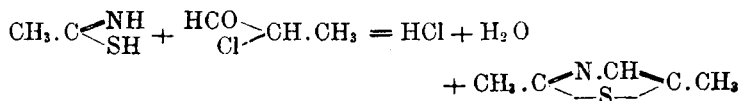
0.1413 g Sbst.: 0.3191 g CO₂, 0.0922 g H₂O.
 C₅H₇NO. Ber. C 72.16, H 6.19.
 Gef. » 72.51, » 6.16.

Die Base liefert ein Gold-, Platin- und pikrinsaures Salz, sämtlich schön krystallisiert.

Verhalten gegen Schwefelphosphor. Zur Verwendung kamen die rohe Acetylverbindung (A) und 2 g gepulverter Schwefelphosphor. Die Reaktion vollzog sich bereits auf dem Wasserbade unter heftigem Aufkochen und Bildung eines braunen Harzes. Aus dem Produkt wurde nach Zusatz von Wasser und Alkali die Base (0.75 g) als Öl abgeblasen, welche nach dem Trocknen bei 153° (Faden ganz im Dampf) unter 758 mm Druck übergeht. Sie ist



welches bereits von Hubacher¹⁾ auf anderem Wege, nämlich aus α -Chlorpropionaldehyd und Thiacetamid gemäß der Gleichung



bereitet worden ist; er gibt den Siedepunkt zu 148.9—150.9° unter 734 mm Druck an. Den Schmelzpunkt des Pikrats fand ich bei 172° (Hubacher: 166—167°), denjenigen des Chloroplatinats bei 213—214° unter Schäumen (Hubacher: 202°). Letzteres Salz ergab bei der Analyse:

0.3347 g Sbst.: 0.1027 g Pt.
 (C₅H₇NS)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 30.66. Gef. Pt 30.68.

Hrn. Dr. August Albert habe ich für sachkundige Unterstützung wiederum bestens zu danken.

¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 240 (Beilstein IV, 70, 71).