

Le dérivé bis-*O*-dinitro-3,5-benzoylé a été préparé exactement comme celui du stéréo-isomère *cis*; F. 218–219° corr.

$C_{19}H_{12}O_{12}N_4$ Calc. N 11,48% Tr. N 11,50%

Cyclopentane-1,3 trans (VIII). Un gramme de cyclopentane-1,3 *trans* est dissous dans 12 ml d'eau et hydrogéné en présence de 200 mg d'oxyde de platine. Après évaporation du solvant, le cyclopentane-1,3 *trans* est distillé dans un tube à boules: Eb. 99–100° (temp. extérieure) sous 0,1 Torr; le produit cristallise à la longue; F. 30°. Les dérivés cristallisés décrits ci-après ont été obtenus de la manière indiquée dans le cas du stéréo-isomère *cis*: dérivé di-*p*-nitro-benzoylé: F. 185–186° (ester acétique); bis-phényluréthanne: F. 170–171° (mélange benzène-éther de pétrole).

La condensation du cyclopentane-1,3 *trans* avec le *p*-nitrobenzaldéhyde a été tentée sans succès dans les conditions indiquées ci-dessus pour le stéréoisomère *cis*; l'aldéhyde a été retrouvé en grande partie inaltéré.

RÉSUMÉ

Un examen comparatif des cyclopentane-1,3 et des cyclopentane-1,3 décrits dans la littérature a été effectué. Leur configuration *cis* ou *trans* a été établie par l'étude de la condensation des diols saturés avec le *p*-nitrobenzaldéhyde, étude qui a conduit à des résultats différents de ceux d'un autre auteur. On en déduit la configuration DL de l'acide α, α' -dihydroxyglutarique de F. 162°.

Genève, Laboratoire de Chimie biologique et organique
spéciale de l'Université

42. Über Pyridyloxazole, eine neue Klasse Dipyridyl-ähnlicher Verbindungen

von M. DADKHAH und B. PRIJS

(7. XII. 61)

Die komplexchemisch¹⁾ und biologisch²⁾ interessanten Eigenschaften der Dipyridyl-ähnlichen Verbindungen, bei welchen einer der beiden Pyridinringe durch den isosteren Thiazolring ersetzt ist, haben uns veranlasst, im Hinblick auf die Struktur-ähnlichkeit Oxazol-Thiazol³⁾ und Oxazol-Pyridin⁴⁾ eine weitere Klasse von Dipyridyl-ähnlichen Chelatkomplexbildnern, die Pyridyloxazole, zu synthetisieren, um ihre Eigenschaften mit denjenigen der analogen Dipyridyl- und Pyridylthiazol-Verbindungen vergleichen zu können.

Da nur Derivate des α -Picolins von komplexchemischem Interesse waren, wurden Synthesen in dieser Reihe bevorzugt. Ausgehend von Picolinderivaten lässt sich der Oxazol-Ringschluss nach zwei Reaktionstypen durchführen, je nachdem der C_5H_4N -C-Rest nucleophil oder elektrophil beansprucht wird.

¹⁾ R. MENASSÉ, B. PRIJS & H. ERLÉNMEYER, Helv. 40, 554 (1957); vgl. auch R. MENASSÉ, G. KLEIN & H. ERLÉNMEYER, Helv. 38, 1289 (1955); I. STEFFAN & B. PRIJS, Helv. 44, 1429 (1961); TH. RINDERSPACHER & B. PRIJS, Helv. 43, 1522 (1960); P. HEMMERICH, B. PRIJS & H. ERLÉNMEYER, Helv. 41, 2058 (1958).

²⁾ H. ERLÉNMEYER, J. JENNI & B. PRIJS, J. med. pharmaceut. Chemistry 3, 561 (1961).

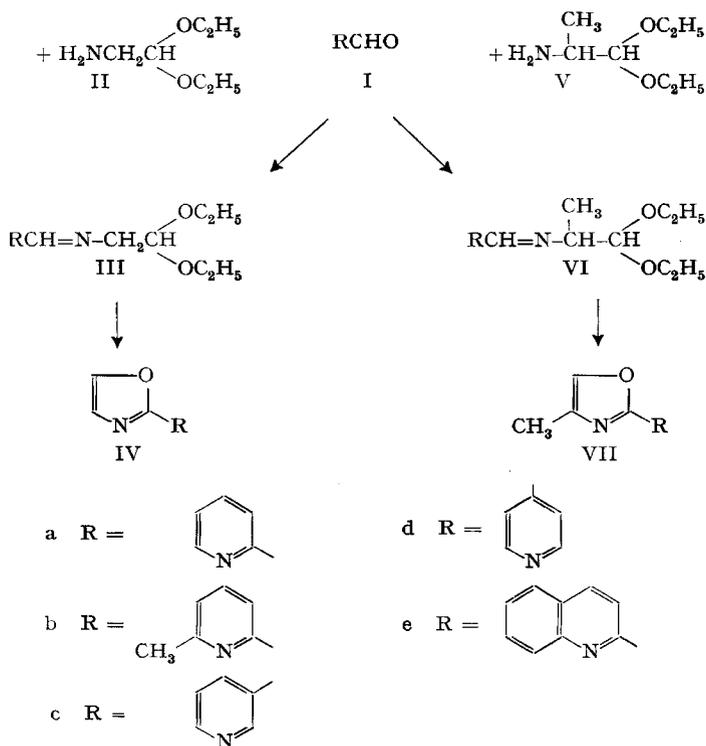
³⁾ CHR. ZINSSTAG & B. PRIJS, Helv. 32, 145 (1949).

⁴⁾ R. H. WILEY, Chem. Reviews 37, 401 (1945).

Der nucleophile Typus liegt in den Synthesen nach GABRIEL⁵⁾ und nach BLÜMLEIN⁶⁾ vor, welche von Picolinsäure-Derivaten ausgehen.

Reaktionen am nucleophil aktivierten O sind bei den Picolinsäure-Derivaten konkurrenziert durch das benachbarte nucleophile Zentrum am Kern-Stickstoff. Intramolekulare Substitution am Kern-N führt jedoch zu stark resonanzfähigen Derivaten von Chinolizinium-Typus. Es war daher zu erwarten, dass in der Picolinreihe der Oxazol-Ringschluss des definierten Typus stark benachteiligt ist. In der Tat konnten wir auf diesem Wege – trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen – keine 2,2'-Pyridyl-oxazol-Synthesen verwirklichen.

Zum elektrophilen Typus gehören die Synthesen nach FISCHER⁷⁾ und nach CASS⁸⁾, bei welchen der Oxazolringschluss mit Substitution am elektrophilen Carbonyl-C von Derivaten des Picolinaldehyds (Ia) erfolgt.



Tatsächlich bot die Synthese nach CASS den einzig brauchbaren Zugang zu 2,2'-Pyridyl-oxazolen (IVa, b, VIIa, b).

Als Ausgangskomponenten standen hierfür einerseits Picolinaldehyd (Ia) und 6-Methylpicolinaldehyd (Ib), andererseits Aminoacetaldehyd-diäthylacetal (II) zur Verfügung. Das letztere gewannen wir aus Bromacetal durch Umsatz mit flüssigem

⁵⁾ S. GABRIEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 43, 134, 1283 (1910).

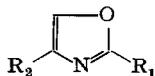
⁶⁾ F. O. BLÜMLEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 2578 (1884).

⁷⁾ E. FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 205 (1896).

⁸⁾ W. E. CASS, J. Amer. chem. Soc. 64, 785 (1942).

NH₃ im Autoklaven bei 110°/80 atm.⁹⁾ Die Bildung der entsprechenden sekundären und tertiären Amine konnte so auf ein Minimum zurückgedrängt werden. Die Ausbeute an II lag dementsprechend höher als die bisher¹⁰⁾ beim Arbeiten mit alkoholischem Ammoniak erhaltene. Analog konnte aus α -Brompropionaldehyd-diäthylacetal und flüssigem NH₃ das α -Aminopropionaldehyd-diäthylacetal (V) in 87% Ausbeute gewonnen werden¹¹⁾.

Dehydrierende Cyclisierung von Azomethinbasen zu Oxazolen



Oxazol	R ₁	R ₂	Sdp. bzw. Smp.	Ausbeute
IVa		H	70°–75°/0,1	48%
IVb		H	60°/0,1	40%
IVc ¹²⁾		H	72°	27,2%
IVd ¹²⁾		H	154°	30,2%
IVe		H	112°	51%
VIIa		CH ₃	75°/0,01	17%
VIIe		CH ₃	109°	25%

Aus den genannten Komponenten wurden die entsprechenden α -Pyridyliden-aminoacetale (IIIa, b, VIa, b) als hochviskose, im Hochvakuum unzersetzt destillierbare, nicht kristallisierende Flüssigkeiten erhalten, desgleichen die zum Vergleich hergestellten Verbindungen IIIc-e, VIc-e aus Nicotinaldehyd (Ic), Isonicotinaldehyd (Id) und Chinolin-2-aldehyd (Ie).

⁹⁾ Vgl. J. BOESEKEN & B. B. C. FELIX, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 1310 (1929).

¹⁰⁾ W. H. HARTUNG & H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 49, 2521 (1927); J. S. BUCK, *ibid.* 51, 3613 (1929); A. WOHL, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 617 (1888).

¹¹⁾ E. FISCHER & T. KAMETAKA, Liebigs Ann. Chem. 365, 7 (1909) stellten diese Verbindung mit einer Ausbeute von 17% aus Alanin mit Na-Amalgam her.

¹²⁾ Nach Abschluss unserer Versuche erschien eine Arbeit, in der K. W. MERZ & H. STOLTE, Arch. Pharm. 293, 92 (1960), ebenfalls die Herstellung der Verbindungen IVc und IVd nach einem ähnlichen Verfahren beschreiben.

Das 2-Pyridyliden-aminoacetal (IIIa) zeigt die für $-N=C-C=N-$ Gruppen charakteristische, intensive Rotfärbung mit Fe^{2+} -Ionen.

Die dehydrierende Cyclisierung⁸⁾¹²⁾ der Azomethinbasen IIIb-e und VIa, e mit H_2SO_4/P_2O_5 -Gemisch bei 120° zu den entsprechenden Oxazolderivaten (IV, VII) bietet keine grossen Schwierigkeiten (Ausbeuten s. Tabelle).

Dagegen erhielten wir bei Versuchen, auch das 2,2'-Pyridyloxazol (IVa) nach dem gleichen Verfahren zu gewinnen, Ausbeuten von maximal 10,6%. Wir versuchten daher, durch Variation der Versuchsbedingungen sowie der angewendeten Reagenzien zu besseren Ausbeuten zu gelangen. Arbeitet man bei Zimmertemperatur statt bei 120° , so steigen die Ausbeuten bis ca. 15%. Die besten Resultate – Ausbeuten bis 47% – erhielten wir jedoch bei Verwendung von 20-proz. Oleum an Stelle von H_2SO_4/P_2O_5 und 11-tägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur.

Über die komplexchemischen Eigenschaften der Verbindungen wird in anderem Zusammenhang berichtet.

Einige der neuen Pyridyloxazole zeigten bei Tierversuchen analgetische und antipyretische Eigenschaften¹³⁾.

Wir danken der CIBA-STIFTUNG für die Unterstützung dieser Arbeit.

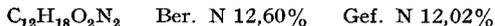
Herrn Prof. Dr. H. ERLIENMEYER danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für zahlreiche Ratschläge.

Experimenteller Teil

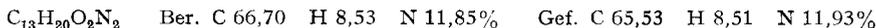
α -Aminoacetyldehyd-diäthylacetal (II). 29,5 g frisch destilliertes Bromacetaldehyd-diäthylacetal vom Sdp. $80-81^\circ/12$ Torr wurden mit 150 ml flüssigem Ammoniak 6 Std. bei $105-110^\circ/80$ atm im Schüttelautoklaven erhitzt. Nach Abkühlen und Verdunsten des überschüssigen NH_3 wurde mit gesättigter $KHCO_3$ -Lösung aufgenommen und im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat über Nacht mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine kleine VIGREUX-Kolonnen fraktioniert. Man erhielt 9,7 g (48%) Aminoacetaldehyddiäthylacetal (II) vom Sdp. $54-57^\circ/12$ Torr. Mit alkoholischer Pikrinsäure entstand das Pikrat vom Smp. $140-142^\circ$ korr. (Lit.¹⁰⁾ $142-143^\circ$).

α -Aminopropionaldehyd-diäthylacetal (V). Aus 28 g α -Brompropionaldehyd-diäthylacetal wurden bei analoger Behandlung (400 ml NH_3 , 6 Std. bei 120°) und Aufarbeitung 17 g V als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $64-67^\circ/12$ Torr (Lit.¹¹⁾ Sdp. $165-166^\circ$) erhalten.

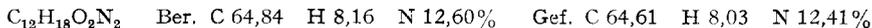
Azomethin IIIa aus Aminoacetal II und Pyridin-2-aldehyd (Ia). 10 g Aminoacetal II (0,075 Mol) vom Sdp. $54-57^\circ/12$ Torr wurden im Destillationskolben mit 8 g (0,076 Mol) frisch destilliertem Pyridin-2-aldehyd (Ia) vom Sdp. $62-63^\circ/13$ Torr im Ölbad 30 Min. auf 110° erwärmt. Das entstandene Wasser wurde im Vakuum abdestilliert. Nach Entfernung der letzten Wasserspuren bei $100^\circ/12$ Torr destillierte man den Rückstand im Hochvakuum: 15,5 g (90%) gelbliches Öl vom Sdp. $109-114^\circ/0,5$ Torr. Zur Analyse wurde redestilliert und die Mittelfraktion ($87^\circ/0,1$ Torr) abgenommen.



Azomethin IIIb aus Aminoacetal II und 6-Methylpyridin-2-aldehyd (Ib). 4 g (0,03 Mol) II wurden mit 3,6 g (0,03 Mol) frisch destilliertem Ib (Sdp. $70-75^\circ/12$ Torr) 1 Std. auf 110° erwärmt und wie IIIa aufgearbeitet: 5,35 g (68,6%) gelbliches Öl vom Sdp. $95-96^\circ/0,05$ Torr. Zur Analyse wurde im Kugelrohr redestilliert. Sdp. $60-63^\circ/0,05$ Torr. Keine Farbreaktion mit Fe^{2+} .



Azomethin IIIc aus II und Pyridin-3-aldehyd (Ic). 10 g (0,094 Mol) Ic wurden mit 12,5 g (0,095 Mol) II 1 Std. auf 140° erhitzt: 21 g (84%) IIIc, farblose Flüssigkeit vom Sdp. $122-123^\circ/1$ Torr.



¹³⁾ Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für die Durchführung dieser Versuche.

Azomethin III d aus II und Pyridin-4-aldehyd (Id). 5 g (0,04 Mol) II wurden mit 4 g (0,04 Mol) Id 30 Min. auf 110° erwärmt: 8,5 g (100%) fast farbloses Öl vom Sdp. 111–112°/0,4 Torr.

$C_{12}H_{18}O_2N_2$ Ber. C 64,84 H 8,16 N 12,60% Gef. C 64,29 H 8,14 N 12,60%

Azomethin III e aus II und Chinolin-2-aldehyd (Ie). 5 g (0,032 Mol) Ie wurden mit 4,24 g (0,032 Mol) II 30 Min. auf 140° erhitzt: 8,2 g (95%) farbloses Öl, Sdp. 100–101°/0,01 Torr.

$C_{16}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 70,56 H 7,40 N 10,29% Gef. C 70,57 H 7,49 N 10,08%

Azomethin VI a aus α -Aminopropionaldehyd-diäthylacetal (V) und Pyridin-2-aldehyd (Ia). 6,85 g (0,065 Mol) Aminoacetal V wurden mit 5 g (0,065 Mol) frisch destilliertem Ia (Sdp. 62–63°/13 Torr) 1 Std. auf 120° erhitzt: 9,8 g (89%) gelbliches Öl vom Sdp. 111–112°/0,1 Torr. Das Azomethin gibt mit Fe^{2+} violette, mit Cu^{2+} keine Färbung. Zur Analyse wurde redestilliert.

$C_{13}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 66,07 H 8,53 N 11,85% Gef. C 66,07 H 8,53 N 11,93%

Azomethin VI e aus V und Chinolin-2-aldehyd (Ie). 5 g (0,03 Mol) Ie wurden mit 4,7 g (0,03 Mol) V 1 Std. auf 160° erhitzt. Nach zweimaliger Kugelrohr-Destillation gelbliches Öl (7 g; 76,9%) vom Sdp. 90°/0,01 Torr. Farbreaktionen: mit Fe^{2+} gelb; mit Cu^{2+} violett-rot.

$C_{17}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 71,30 H 7,74 N 9,78% Gef. C 71,10 H 7,97 N 9,65%

2-(2'-Pyridyl)-oxazol (IVa). – a) Zu 42 ml konz. H_2SO_4 gab man bei 0° tropfenweise unter Rühren 10 g Azomethin IIIa. Unter guter Kühlung und starkem Rühren liess man nun das dunkelgelbe Gemisch langsam zu einer vorgekühlten Lösung von 16,5 g P_2O_5 in 4 ml konz. H_2SO_4 tropfen und erwärmte dann ca. 20 Min. auf 120°. Nach dem Abkühlen goss man die dunkle Reaktionsmischung auf 500 g Eis, neutralisierte unter Kühlung mit konz. NH_4OH , behandelte mehrmals heiss mit Aktivkohle und destillierte das bräunliche Filtrat mit Wasserdampf. Das Destillat, ca. 3 l, wurde mit konz. HCl auf Kongo neutralisiert, im Vakuum auf ca. 500 ml eingeengt und von einer geringen kristallinen Abscheidung filtriert. Das Filtrat wurde mit K_2CO_3 gesättigt und über Nacht im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand, ein bräunliches Öl, wurde im Hochvakuum im Kugelrohr destilliert. Bei 70–75°/0,1 Torr gingen 0,7 g (10,6%) farbloses Öl über. Nach nochmaliger Destillation lag IVa analysenrein vor. Mit Fe^{2+} rote Farbreaktion.

$C_8H_8ON_2$ Ber. C 65,75 H 4,14 N 19,17% Gef. C 65,55 H 4,26 N 19,03%

Das Pikrat wurde aus äthanolischer Lösung erhalten und durch Kristallisation aus Äthanol gereinigt. Gelbe Kristalle vom Smp. 165–167°.

$C_{14}H_9ON_5$ Ber. C 44,81 H 2,42% Gef. C 44,92 H 2,70%

b) 10 g Azomethin IIIa wurden in einem Sulfierkolben unter Rühren bei –10° bis –5° zu 47 ml Oleum (20% SO_3 , $d = 1,92$) getropft. Das gelblichbraun gewordene Produkt wurde auf ca. 200 g Eis gegossen. Die saure Lösung wurde mit Äther versetzt, unter Kühlung mit NH_4OH neutralisiert, mit K_2CO_3 gesättigt und im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat ca. 20 Std. mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt gab nach Hochvakuumdestillation im Kugelrohr 3,15 g (47%) IVa als gelbliches Öl vom Sdp. 70°/0,01 Torr, das beim Aufbewahren im Kühlschrank (+3°) zu farblosen, bei Zimmertemperatur schmelzenden Kristallen erstarrt.

2-(6'-Methylpyridyl-2')-oxazol (IVb). 10 g Azomethin IIIb liess man langsam unter Rühren bei 0° zu 87 ml konz. H_2SO_4 tropfen. Unter guter Kühlung auf –5 bis 0° und starkem Rühren wurde das gelbe Gemisch langsam zu einer vorgekühlten Mischung von 36 g P_2O_5 und 10 ml konz. H_2SO_4 getropft. Man erwärmte nun 30 Min. auf 130°, liess abkühlen und goss die klare braune Reaktionsmischung auf 500 g Eis. Sodann wurde unter Kühlung vorsichtig mit konz. NH_4OH alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat, ca. 3 l, wurde mit konz. HCl angesäuert, die gelbliche Lösung im Vakuum auf ca. 500 ml eingeengt, mit K_2CO_3 gesättigt und im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat über Nacht mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand (2,7 g; 40%) erstarrte beim Abkühlen. Nach Kugelrohrdestillation (Sdp. 60°/0,1 Torr) kristallisiert das Destillat beim Animpfen. Aus absolutem Äthanol/Petroläther farblose Nadeln vom Smp. 55–56°. Keine Farbreaktion mit Fe^{2+} .

$C_9H_8ON_2$ Ber. C 67,48 H 5,03 N 17,49% Gef. C 67,24 H 5,21 N 17,26%

Pikrat (in Äthanol hergestellt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert): Smp. 156–160°.

$C_{15}H_{11}O_8N_5$ Ber. C 46,28 H 2,85% Gef. C 46,3 H 2,99%

2-(3'-Pyridyl)-oxazol (IVc). 10 g Azomethin IIIc liess man langsam unter gutem Rühren bei 0° zu 41 ml konz. H₂SO₄ tropfen. Unter guter Kühlung und starkem Rühren wurde das gelbe Reaktionsgemisch zu einer vorgekühlten Mischung von 16,5 g P₂O₅ und 4 ml konz. H₂SO₄ getropft. Nun wurde ca. 30 Min. auf 100° erwärmt und dann über Nacht stehengelassen. Das dunkelgelbe Reaktionsgemisch goss man auf ca. 600 g Eis, neutralisierte mit NH₄OH, machte mit K₂CO₃ alkalisch und destillierte mit Wasserdampf. Das Destillat, ca. 2 l, wurde mit konz. HCl angesäuert und im Vakuum auf 400 ml eingengt, mit K₂CO₃ gesättigt und über Nacht im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Der feste Ätherrückstand (1,8 g; 27%) wurde aus Isopropyläther umkristallisiert. Smp. 72–75° (Lit. ¹²) 81–82°. Keine Farbreaktion mit Fe²⁺.

C₈H₆ON₂ Ber. C 65,75 H 4,14 N 19,17% Gef. C 65,65 H 4,62 N 18,87%

Pikrat (in Äthanol hergestellt, zweimal aus Äthanol umkrist.): Smp. 174–177°.

C₁₄H₉O₈N₅ Ber. N 18,66% Gef. N 18,54%

2-(4'-Pyridyl)-oxazol (IVd). 5 g Azomethin III d liess man langsam unter Rühren bei 0° zu 21 ml konz. H₂SO₄ tropfen. Unter guter Kühlung und schnellem Rühren wurde das gelbliche Gemisch zu einer vorgekühlten Mischung von 8,25 g P₂O₅ und 2 ml konz. H₂SO₄ getropft; sodann wurde ca. 20 Min. auf 160° erwärmt. Man liess abkühlen, goss das dunkle Reaktionsgemisch auf ca. 300 g Eis und neutralisierte vorsichtig mit NH₄OH. Nach Zusatz von festem K₂CO₃ destillierte man die alkalische Lösung mit Wasserdampf. Das Destillat, ca. 2 l, wurde im Vakuum auf ca. 300 ml eingengt, mit K₂CO₃ gesättigt und über Nacht im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Der feste Ätherrückstand wurde aus Äther unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: 1 g (30,2%) IV d in farblosen Plättchen vom Smp. 104–105° (Lit. ¹²) 104–105°. Keine Farb-reaktion mit Fe²⁺.

C₈H₆ON₂ Ber. C 65,75 H 4,14% Gef. C 65,68 H 4,72%

Pikrat (aus Äthanol): Smp. 174–178°.

C₁₄H₉O₈N₅ Ber. C 44,81 H 2,42 N 18,66% Gef. C 44,68 H 2,30 N 18,62%

2-(2'-Chinolyl)-oxazol (IVe). 5 g Azomethin III e liess man langsam unter Rühren bei 0° zu 17,8 ml konz. H₂SO₄ tropfen. Unter guter Kühlung und Rühren wurde das orangegelbe Gemisch langsam zu einer auf – 5 bis 0° vorgekühlten Mischung von 7,1 g P₂O₅ und 1,8 ml konz. H₂SO₄ getropft. Sodann wurde ca. 30 Min. auf 130–150° erhitzt. Man liess abkühlen und goss auf 300 g Eis. Dann wurde vorsichtig mit NH₄OH alkalisch gemacht und die Mischung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat, ca. 2 l, wurde mit starker Salzsäure (1:1) angesäuert, im Vakuum auf ca. 300 ml eingengt, mit K₂CO₃ gesättigt und im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat über Nacht mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand ergab aus Isopropyläther 1,8 g (51%) schöne gelbe Kristalle vom Smp. 112–114°.

C₁₂H₈ON₂ Ber. C 73,46 H 4,11 N 14,28% Gef. C 73,43 H 4,14 N 14,16%

Pikrat (aus Äthanol): Smp. 204–207°.

C₁₈H₁₁O₈N₅ Ber. N 16,47% Gef. N 16,14%

2-(2'-Pyridyl)-4-methyl-oxazol (VIIa). 7 g Azomethin VI a wurden unter Rühren und guter Kühlung langsam zu 61 ml vorgekühlter konz. H₂SO₄ getropft, wobei die Temperatur unter 0° gehalten wurde. Das orangegelbe Gemisch wurde bei 0° unter Rühren langsam zu einer vorgekühlten Lösung von 25,5 g P₂O₅ in 6 ml konz. H₂SO₄ getropft. Das dunkel gefärbte Gemisch wurde 30 Min. auf 120° erwärmt. Am nächsten Tag wurde das grün fluoreszierende Reaktionsgemisch vorsichtig auf ca. 500 g Eis gegossen, unter Kühlung mit NH₄OH neutralisiert, mit K₂CO₃ gesättigt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat, ca. 3 l, wurde unter Kühlung mit konz. HCl angesäuert und im Vakuum auf 300 ml eingengt. Danach wurde unter Vermeidung einer Erwärmung vorsichtig mit K₂CO₃ gesättigt und im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Der ölige Ätherrückstand wurde im Kugelrohr destilliert: 8 g (17%) gelbliches Öl, Sdp. 75°/0,01 Torr. Zur Analyse wurde redestilliert.

C₉H₈ON₂ Ber. C 67,48 H 5,03 N 17,49% Gef. C 67,37 H 5,65 N 17,26%

Pikrat (aus Äthanol): Smp. 132–135°.

C₁₅H₁₁O₈N₅ Ber. C 46,28 H 2,85 N 17,99% Gef. C 46,18 H 3,00 N 17,82%

2-(2'-Chinolyl)-4-methyl-oxazol (VIIe). 6 g Azomethin VIe liess man langsam zu einer vorgekühlten Lösung von 8,5 g P_2O_5 in 4 ml konz. H_2SO_4 tropfen – die Temperatur darf hierbei nicht über 0° steigen – und erwärmte dann ca. 30 Min. auf 120° . Nach dem Abkühlen goss man die dunkelbraune Reaktionsmischung auf 300 g Eis, neutralisierte unter Kühlung mit konz. NH_4OH , machte mit Na_2CO_3 alkalisch und destillierte das bräunliche Produkt mit Wasserdampf. Das Destillat, ca. 5 l, wurde mit konz. HCl angesäuert, im Vakuum auf ca. 200 ml eingeengt, mit K_2CO_3 gesättigt und über Nacht im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Der feste Ätherrückstand wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Smp. $108-110^\circ$. Keine Farbreaktion mit Fe^{2+} .

$C_{13}H_{10}ON_2$ Ber. N 13,33% Gef. N 12,80%

Pikrat (aus Äthanol): dunkelgelbe Kristalle vom Smp. $191-194^\circ$.

$C_{19}H_{13}O_8N_5$ Ber. C 51,94 H 2,98 N 15,94% Gef. C 52,01 H 3,00 N 16,05%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Drs. H. Gysel und W. Padowetz).

SUMMARY

Pyridyl- and quinolyloxazoles have been synthesized by cyclodehydrogenation of azomethines of the corresponding heterocyclic aldehydes.

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

43. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

6. Mitteilung

Theoretische Betrachtungen zur Dünnschicht-Chromatographie von Kationen

von H. Seiler

(7. XII. 61)

In vorhergehenden Mitteilungen¹⁾ berichteten wir über die Trennung und Identifizierung von anorganischen Kationen mittels Dünnschicht-Chromatographie.

Um Anhaltspunkte über die hierbei wirksamen Faktoren zu gewinnen, führten wir weitere Versuche durch. So wurden Cu-, Co- und Ni-Salze in Aceton als Fließmittel einmal unter Zusatz von steigenden Mengen wässriger Salzsäure, weiterhin von wässriger Perchlorsäure und sodann von dest. Wasser chromatographiert.

Bei einer ersten Versuchsreihe unter Zusatz steigender Volumina 1N Salzsäure zeigte sich, dass kleinere Mengen Salzsäure lediglich bei Cu^{2+} -Ionen eine merkliche Wanderung bewirkten. Steigt die Salzsäuremenge, so beginnen auch Co^{2+} und Ni^{2+} zu wandern. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der drei Kationen sind im allgemeinen deutlich verschieden ($Cu > Co > Ni$, s. Fig. 1a).

Bei einem Zusatz von 20% wässriger 1N Salzsäure weisen jedoch alle drei Kationen den gleichen Rf-Wert auf.

¹⁾ H. & M. SEILER, *Helv.* 43, 1939 (1960); 44, 939 (1961); H. SEILER & W. ROTHWEILER, *ibid.* 44, 941 (1961).