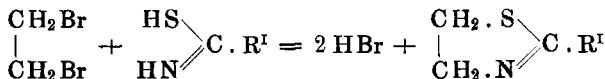
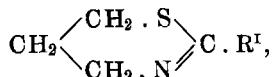


Nachdem sich nun gezeigt hatte, dass Thiazoline durch Erhitzen von Aethylenbromid mit geschwefelten Säureamiden nach der Gleichung



entstehen<sup>1)</sup>), durfte man erwarten, unter Anwendung von Trimethylenbromid bzw. -chlorobromid statt Aethylenbromids zu  $\mu$ -substituierten Penthiazolinen,



zu gelangen. Hr. stud. G. Pinkus hat eine Reihe derartiger Versuche mit Erfolg angestellt und wird darüber demnächst berichten.

### 523. Paul Elfeldt: Ueber einige Oxazoline und Pentoxazoline.

[Aus dem I. Berl. Chem. Univ.-Laborat. DCCCLI; vorgetragen von Hrn. S. Gabriel in der Sitzung.]

Im Anschluss an die vorangehende Untersuchung habe ich die Reste der  $m$ -Nitrobenzoësäure, ( $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}$ ), der Phenyllessigsäure ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ ) und der Zimmtsäure ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$ ) in  $\gamma$ -und  $\beta$ -Brompropylamin sowie in  $\beta$ -Bromäthylamin eingeführt und das Verhalten der so gewonnenen Acidylderivate geprüft: sie liessen sich sämmtlich unter  $\text{A}^{\text{I}}$ -spaltung von Bromwasserstoff in Oxazoline bzw. Pentoxazoline verwandeln.

#### I. $m$ -Nitrobenzoylderivate.

##### 1. $\beta$ -Bromäthyl- $m$ -nitrobenzamid.

Es wurde 1 Molekül (ca. 4.6 gr) geschmolzenes  $m$ -Nitrobenzoylchlorid mit einem Gemisch von 1 Molekül (5 gr) Bromäthylaminbromhydrat nebst 2 Molekülen (ca. 48 ccm Normal-) Natron unter Erwärmung auf etwa 35—40° heftig durchgeschüttelt. Das bei diesem Versuche, der mit möglichster Schnelligkeit ausgeführt werden muss, abgeschiedene, feste Product wird zerkleinert und mit verdünntem Alkali in der Kälte einige Zeit digerirt, um das stets noch unzersetzt gebliebene Säurechlorid zu entfernen. Der Rückstand schiesst aus

<sup>1)</sup> S. Gabriel und Ph. Heymann, ebend., 157 und XXIV, 783.

Benzol in Nadeln an, welche bei  $115^{\circ}$  sintern, bei  $116-117^{\circ}$  schmelzen und aus dem erwarteten  $\beta$ -Bromäthyl-m-nitrobenzamid,

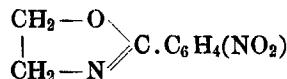


bestehen:

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}$	Gefunden
	I.	II.
N	10.26	10.53 — pCt.
Br	29.30	— 29.47 »

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löst sich dagegen in heissem unter Zersetzung. Erhitzt man es mit Kalilauge, so bilden sich geringe Mengen von

( $\mu$ )-m-Nitrophenyloxazolin



Zur vortheilhafteren Darstellung dieses Oxazolins ist Bromäthyl-m-nitrobenzamid mit wenig Alkohol in der Wärme zu lösen, dann die berechnete Menge an alkoholischem Kali zuzusetzen und noch einmal aufzukochen. Die neue Base ist mit Wasserdampf schwer flüchtig; sie wird nun aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in krystallinischen Flocken abgeschieden, die man in Salzsäure auflöst und nach dem Filtriren durch Zusatz von Ammoniak wieder niederschlägt. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper in langen, schmalen, rechtwinkligen Blättchen vom Schmelzpunkt  $118\frac{1}{2}-119\frac{1}{2}^{\circ}$ . Die Ausbeute betrug etwa 80% der Theorie. Die Analysen ergaben:

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
	I.	II.
C	56.25	56.08 — pCt.
H	4.16	4.41 — »
N	14.58	— 14.79 »

Das Pikrat der nitrierten Base schmilzt bei  $145-146$  zu einer rothgelben Flüssigkeit:

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_{10}$	Gefunden
	N	16.63
		16.96 pCt.

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe Nadelchen und schmilzt bei  $195^{\circ}$  zu einem braunschwarzen Schaum:

	Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
	Pt	24.46
		24.58 pCt.

Das Bichromat ist eine gelbrothe Emulsion, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

Das Ferrocyanat bildet ein gelbgrünes, krystallinisches Pulver.

## 2. $\beta$ -Bromopropyl-*m*-nitrobenzamid.

Bevor ich auf die Bereitung dieses Säureamids eingehe, möchte ich einige Bemerkungen über die Reindarstellung des  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrats machen.

Dasselbe ist bereits von Gabriel und Weiner<sup>1)</sup> flüchtig beschrieben worden. Sie hatten es erhalten, als sie bromwasserstoffsaures Allylamin mit rauchender Rromwasserstoffsäure 2 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzten und dann auf dem Wasserbade völlig eindampften, wonach das genannte Salz als braune, krümelige, stark hygroskopische Masse verblieb. Um es zu reinigen, haben wir das Salz in wenig heissem Eisessig gelöst. Nach längerem Reiben und mehrtägigem Stehen im Exsiccatore schied sich auf Zusatz eines Krystals des Salzes ein weisses Pulver ab, welches auf Thon gestrichen und dann über concentrirte Schwefelsäure und festem Kalidhydrat im luftleeren Raum mehrere Tage getrocknet, den Schmelzpunkt 156° unter vorangehender Sinterung zeigte. Eine Analyse ergab:

Ber. für $C_3H_9NBr_2$	Gefunden
Br 73.07	73.19 pCt

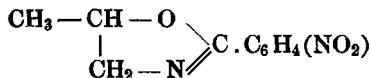
Für die folgenden und weiterhin beschriebenen Versuche genügt übrigens das rohe, nicht umkristallisierte Salz des  $\beta$ -Brompropylamins. Unter ähnlichen Bedingungen, wie sie oben für die Bereitung des Nitrophenylpentoxazolins angegeben worden sind, erhält man aus 1 Molekül  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat, 2 Molekülen Natron und 1 Molekül *m*-Nitrobenzoylchlorid ein festes Product, welches von eingeschlossenem Säurechlorid befreit und aus Benzol umkristallisiert, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 84—85° bildet und sich erwies als

### **$\beta$ -Bromopropyl-*m*-nitrobenzamid.**



Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Br	Gefunden	
	I.	II.
Br      27.88	27.83	— pCt.
N      9.76	—	9,99 »

Durch Erhitzen mit Alkohol und Zersetzen mit 1 Molekül Alkali kann aus diesem Körper eine Base dargestellt werden, welche aus Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, tafelförmigen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 85—86° anschiesst. Sie ist schwer mit Wasserdämpfen flüchtig und besteht der Analyse zufolge aus  $\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-*m*-nitrophenyloxazolin.



<sup>1)</sup> Gabriel und Weiner, diese Berichte XXI, 2674.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	58.25	58.12	— pCt.
H	4.85	5.26	— »
N	13.59	—	13.77 »

Das Pikrat der Base krystallisiert in gelben Nadeln und schmilzt bei 152—153°:

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>		Gefunden	
		I.	II.
N	16.09	16.34	pCt.

Das Chloroplatinat bildet gelbrothe, quadratische, flache Krystalle und schmilzt unter Zersetzung bei 195—196°:

Ber. für (C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>		Gefunden	
		I.	II.
Pt	23.66	23.69	pCt.

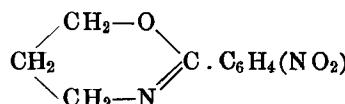
Das Bichromat ist ein nicht erstarrndes Oel und das Ferrocyanat ein gelbgrüner, aus zarten Nadeln bestehender Niederschlag.

### 3. $\gamma$ -Brompropyl-m-nitrobenzamid

wird analog den beiden vorangehend beschriebenen Amiden aus  $\gamma$ -Brompropylaminbromhydrat erhalten; es schiesst aus Benzol oder Chloroform in Nadeln vom Schmelzpunkt 89—90° an:

Berechnet		Gefunden	
für O <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Br		I.	II.
N	9.76	9.91	— pCt.
Br	27.88	—	27.57 »

und verwandelt sich durch Erhitzen mit Alkohol und Kalilauge in eine mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Base, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Aether in langen, tafelförmigen, silberglänzenden, Blättchen vom Schmelzpunkt 93—94° anschiesst; sie ist  $\mu$ -m-Nitrophenylpentoxazolin



Berechnet		Gefunden	
für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		I.	II.
C	58.25	57.96	— pCt.
H	4.85	5.21	— »
N	13.59	--	13.85 »

Das Pikrat krystallisiert wasserfrei in büschelförmigen, verzweigten Nadeln und schmilzt bei 123—124° unter vorhergehendem Erweichen:

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>10</sub>		Gefunden	
		I.	II.
N	16.09	16.15	pCt.

Das Chloroplatinat bildet einen orangefarbigen, krystallinischen Niederschlag und schmilzt unter Zersetzung bei 196°:

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_2O_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 23.66	23.83 pCt.

Das Bichromat wird in orangerothen Blättchen erhalten; schon über concentrirter Schwefelsäure, schneller beim gelinden Erwärmen zersetzt es sich. Eine Analyse ergab daher einen zu grossen Gehalt an Chrom.

Das Ferrocyanat fällt als gelbgrüne Nadelchen aus.

## II. Phenylacetyl derivate.

1.  $\beta$ -Bromäthylphenylacetamid,  $BrC_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  wird mittelst Phenylacetylchlorids gewonnen und aus Benzol umkristallisiert. Es bildet kleine, gezackte Blättchen, vom Schmelzpunkt 84—85°:

Berechnet für $C_{10}H_{12}NOBr$	Gefunden	
	I.	II.
N 5.79	6.10	— pCt.
Br 33.06	—	33.12 »

In Chloroform, Alkohol und Essigester ist der Körper leicht löslich; Löst man ihn in heissem Wasser und setzt sofort Natronlauge hinzu, so geht beim Destilliren mit Dampf ein basisches Oel über, welches offenbar  $\mu$ -Benzylloxazolin darstellt. Die Base

wird aus der wässrigen Auflösung mit Aether ausgeschüttelt, hinterbleibt beim Abdunsten des letzteren als ein nicht erstarrendes Oel von schwachem, aber durchdringendem Geruch und beissendem Geschmack. Dieselbe Base liess sich auch aus dem Bromäthylphenylacetamid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali gewinnen. Von einer Analyse der freien Base musste zwar wegen der minimalen Ausbeute Abstand genommen werden. Dagegen wurde das Pikrat derselben,  $C_{10}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ , welches bei 130—131° unter vorangehendem Erweichen schmolz, analysirt:

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_8$	Gefunden
C 49.23	48.98 pCt.
H 3.59	3.73 »

Angesichts der geringen Ausbeute an  $\mu$ -Benzylloxazolin war anzunehmen, dass beim Erhitzen mit Wasser das  $\beta$ -Bromäthylphenylacetamid grösstentheils unter Aufnahme von Wasser in bromwasserstoffsaures

Amidoäthylphenylacetat,  $(NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5)HBr$  übergegangen sein würde. Um letzteres zu isoliren, wurde die

wässrige Lösung des Amids auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Dabei schied sich viel Phenylessigsäure ab. Der Rückstand wurde in wenig kaltem Wasser gelöst, das Unlösliche entfernt und die Lösung langsam eingedampft. Es blieb ein bald erstarrender Syrup zurück, der aus Eisessig und Essigester umkristallisiert werden konnte, sich aber als ein Gemenge auswies. Dasselbe enthielt das Amidoäthylphenylacetatbromhydrat und wahrscheinlich — da, wie oben erwähnt, freie Phenylessigsäure beobachtet worden war — auch Oxäthylaminbromhydrat. Auf Zusatz einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure, mit welcher Oxäthylaminsalz keine Fällung giebt<sup>1)</sup>, schieden sich kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 137—138° ab, deren Analysen in der That auf pikrinsaures Amidoäthylphenylacetat, ( $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ) stimmten:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_9$	Gefunden	
		I.	II.
C	47.06	46.74	— pCt.
H	3.92	4.09	— »
N	13.73	—	14.15 »

2.  $\beta$ -Brompropylphenylacetamid,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

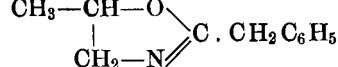
Phenylacetylchlorid reagirt auf  $\beta$ -Brompropylamin weit schwieriger als auf das entsprechende Amin der Aethylreihe.

Wenn man das Säurechlorid (10 g) mit  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat (15 g) und 2 Molekülen Natronlauge 5—10 Minuten lang heftig durchschüttelt, so scheidet sich ein halb festes, verschmiertes Product ab, das man mehrere Tage lang auf porösem Thon trocknet. Der Rückstand wird in siedendem Ligroin gelöst, worauf sich nach einiger Zeit aus der Lösung ein Oel abscheidet; die über demselben stehende Flüssigkeit wird abgegossen und giebt beim langsamen Verdunsten zarte Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisiren bei 45—46° unter vorangehender Sinterung schmelzen. Dieser Körper ist das erwartete  $\beta$ -Brompropylphenylacetamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCO} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus dem abgeschiedenen Oel können durch wiederholtes Lösen in Ligroin noch beträchtliche Mengen der gesuchten Verbindung erhalten werden. Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NOBr}$	Gefunden
Br 35.25	30.82 pCt.

Das Amid ist ziemlich unbeständig; nach etwa 2 wöchentlichem Stehen sintern die Krystalle zu einem Syrup zusammen, der sich zum Theil in kaltem Wasser löst; die Lösung giebt ein schwer lösliches Pikrat

<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XXI, 266S.

und Chloroplatinat und auf Zusatz von Natronlauge ein Oel, offenbar  
 $\beta\mu\text{-Methylbenzyl oxazolin}$  

Dieselbe Base kann schneller durch Erhitzen des Amids mit wässrigem oder alkoholischem Kali erhalten werden, doch war die Ausbeute nur sehr gering (0.4—0.5 aus 12—15 g Amid). Die Analysen der Base ergaben:

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO	Gefunden	
	I.	II.
C 75.43	74.76	— pCt.
H 7.43	7.94	— »
N 8.00	—	7.69 »

Für das Pikrat wurden folgende Zahlen gefunden:

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
N 13.86	13.97 pCt.

### 3. $\gamma$ -Brom propylphenylacetamid $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH.COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

schiesst aus Ligroin in zarten, büschelförmig gruppierten Nadelchen an, die unter vorhergehender Sinterung bei 43—44° schmelzen:

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NOBr	Gefunden
Br 31.25	30.95 pCt.

Auch dieser Körper verändert sich beim Aufbewahren. Durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali verwandelt er sich in das zugehörige Oxazolin, welches man zweckmässig mit Aether ausschüttelt, da es nur sehr schwer mit Wasserdampf flüchtig ist. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Abdunsten ein Oel von beissendem Geschmack, das in der Kälte geruchlos ist, aber beim Erwärmen den den Oxazolinbasen eigenthümlichen Geruch zeigt. Die neue Base ist

$\mu$ -Benzylpentoxazolin,  $\text{CH}_2\begin{cases} \text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{cases}\text{C.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO	Gefunden	
	I.	II.
C 75.43	74.61	— pCt.
H 7.43	7.74	— »
N 8.00	—	8.29 »

Sein Pikrat krystallisiert gut und schmilzt bei 139—140° unter vorangehendem Erweichen:

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
N 13.86	14.25 pCt.

Das Chloroplatinat bildet ein orangegelbes Krystallpulver:

Ber. für (C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO.HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt 25.56	25.16 pCt.

Das Bichromat stellt ein leicht zersetzliches Oel, das Ferrocyanat einen gelbgrünen, aus Nadelchen bestehenden Niederschlag dar.

### III. Cinnamyl derivata.

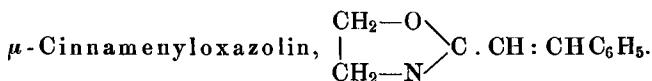
#### 1. $\beta$ -Bromäthylcinnamylamid.



1 Mol. (4 g) geschmolzenes Cinnamylchlorid wird mit 1 Mol. (5 g) Bromäthylaminbromhydrat, das in wenig Wasser gelöst ist, und 2 Mol. (49 ccm) Normalnatronlauge unter gelindem Erwärmen ( $40 - 45^\circ$ ) schnell zusammengebracht und heftig durchgeschüttelt. Man erhält ein meist etwas verschmiertes Product, welches nach dem Trocknen auf Thon durch wiederholtes Umkristallisiren aus Benzol, Chloroform oder am besten aus Ligroin in weisse Blättchen vom Schmp.  $90 - 91^\circ$  übergeht. Letztere sind das erwartete Amid:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NOBr}$		Gefunden	
		I.	II.
N	5.51	5.79	— pCt.
Br	31.49	—	31.29 »

Um aus dieser Verbindung das zugehörige Oxazolin darzustellen, kochte man es  $10 - 15$  Minuten lang mit Alkohol und liess allmählich die berechnete Menge (1 Mol.) an alkoholischem Kali zutropfen. Die Base wird nun mit Aether ausgeschüttelt. Den beim Verdunsten des letzteren hinterbleibenden Rückstand löst man in Salzsäure, filtrirt und versetzt die Lösung mit Natronlauge. Das hierbei ausfallende Oel wird nochmals mit Aether aufgenommen und erstarrt beim Abdunsten des Lösungsmittels zu einer strahlig krystallinischen Masse, die aus heissem Ligroin umkristallisiert werden kann. Diese Base ist der Analyse nach das



Aus der Ligroinlösung scheidet es sich beim schnellen Abkühlen bisweilen in grossen, anscheinend rhombischen, gezackten undurchsichtigen Krystallen aus, die nach  $1 - 2$  stündigem Verweilen in der Flüssigkeit in prachtvolle,  $1 - 2$  mm derbe, farblose Krystalle übergehen. Letztere werden sogleich erhalten, wenn die Lösung etwas verdünnter ist und sich nur langsam abkühlt. An freier Luft, schneller über concentrirter Schwefelsäure verlieren sie ihre Durchsichtigkeit, indem sie Krystall-Ligroin abgeben. Die ligroinhaltige Substanz schmilzt bei  $55 - 56^\circ$  unter vorangehender Sinterung, die undurchsichtigen, ligroinfreien Krystalle schmelzen bei  $52 - 53^\circ$  und sintern bei  $48^\circ$ . Die Ausbeute beträgt nur etwa  $30 - 40$  pCt. der Theorie.

Die Analyse ergab:

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO	Gefunden	
	I.	II.
C 76.30	75.99	— pCt.
H 6.36	6.54	— »
N 8.09	—	8.17 »

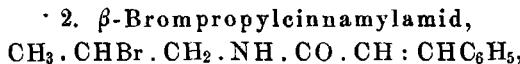
Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 188—189° zu einer rubinrothen Flüssigkeit schmelzen:

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
N	14.07 pCt.

Das Chlorplatinat bildet ein orangegelbes Krystallpulver, das bei 193—194° unter Zersetzung schmilzt:

Ber. für (C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt	25.86 pCt.

Das Bichromat fällt in orangegelben Nadeln aus und das Ferrocyanat als strohgelber krystallinischer Niederschlag.

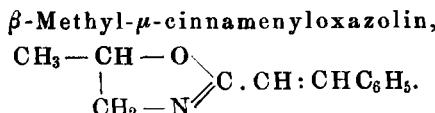


wird analog dem vorigen zunächst in zähem Zustande erhalten; aus seiner Lösung in Benzol oder Chloroform verbleibt beim Verdunsten ein krystalldurchsetzter Syrup, den man auf Thon streicht; die feste Masse wird durch wiederholtes Umkristallisiren aus Benzol oder Ligroin gelöst und in weissen Blättchen gewonnen, welche bei 79 bis 80° unter vorangehender Sinterung schmelzen und bei der Analyse ergaben:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NOBr	Gefunden
Br	29.52 pCt.

Durch Erhitzen mit Wasser oder alkoholischem Kali konnte aus diesem Körper das zugehörige Oxazolin dargestellt werden. Dasselbe wird zur Reinigung entweder mit Wasserdampf übergetrieben oder mit Aether ausgeschüttelt. Aus Ligroin schiesst es mit Krystallligroin in 1—3 mm grossen, durchsichtigen Krystallen an; beim Stehen an freier Luft, schneller über concentrirter Schwefelsäure, verlieren sie Ligroin, büssen dabei ihre Durchsichtigkeit ein und schmelzen bei etwa 80—81°.

Diese Verbindung ist das erwartete



Aus 20 g  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat wurden etwa 5 g Brompropyleinnamylamid und aus letzterem etwa 2 g Oxazolin erhalten.

Die Analyse ergab:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO	Gefunden	
	I.	II.
C 77.01	76.67	— pCt.
H 6.95	7.06	— »
N 7.49	—	7.74 »

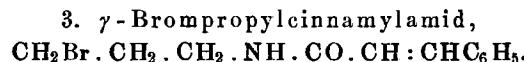
Von den Salzen dieser Base krystallisiert das Pikrat in zarten Nadeln, die bei 182—183° zu einer rubinrothen Flüssigkeit schmelzen:

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
N 13.46	13.68 pCt.

Das Chlorplatinat schmilzt bei 197—198° unter Schäumen:

Ber. für (C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO.HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt 24.77	24.86 pCt.

Das Bichromat fällt in gelbrothen Nadeln, das Ferrocyanat als gelbes krystallinisches Pulver aus.

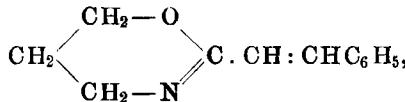


gewinnt man analog den beiden genannten Cinnamylverbindungen; es krystallisiert in sechseckigen Blättchen vom Schmp. 74°:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NOBr	Gefunden
Br 29.85	29.99 pCt.

Durch Erhitzen mit Wasser und nachherigen Zusatz von Alkali oder vortheilhafter mit alkoholischem Kali wurde aus dieser Verbindung eine Base erhalten, welche den Analysen zufolge

$\mu$ -Cinnamencylpentoxazolin,



darstellt. Da dieser Körper nur sehr schwer mit Wasserdampf flüchtig ist, so schüttelt man ihn am besten aus der verdünnten alkoholischen Lösung mit Aether aus und reinigt ihn durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natronlauge. Aus heissem Ligroïn krystallisiert er in feinen, ligroïnhaltigen Nadeln, welche im Exsiccator ligroïnfrei werden und alsdann bei 55—56° unter vorangehendem Erweichen schmelzen. Die Ausbeute betrug 80—90 pCt. der Theorie. Die Analysen ergaben:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO	Gefunden	
	I.	II.
C 77.01	76.52	— pCt.
H 6.95	7.19	— »
N 7.49	—	7.92 »

Ihr schwer lösliches Pikrat, welches bei 196° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, ergab folgende Zahlen:

Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
N 13.46	13.69 pCt.

Das Chlorplatinat fällt in orangegelben Nadeln aus und zersetzt sich bei 192—193° unter Schaumbildung:

Ber. für (C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO.HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt 24.77	24.95 pCt.

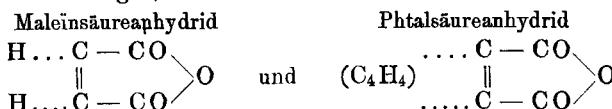
Das Bichromat krystallisiert in orangerothen Nadeln; das Ferrocyanat ist ein strohgelbes krystallinisches Pulver.

#### 524. S. Gabriel und Georg Cohn: Zur Kenntniss des Diphenylmaleinsäureanhydrides.

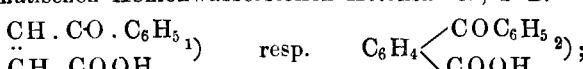
(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLII.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.]

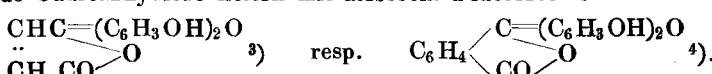
Die Beziehungen, welche den Formeln nach



Beobachtungen, welche diese Voraussetzung bestätigen, liegen bereits vor: aus beiden Säureanhydriden entstehen unter Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen Ketonsäuren, z. B.



beide Säureanhydride liefern mit Resorcin Fluoresceine



Wir haben zu unseren vergleichenden Versuchen zwar noch nicht das Maleinsäureanhydrid selbst, sondern zunächst sein Diphenyl-

<sup>1)</sup> Friedel und Crafts, Compt. rds. 86, 1368.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, diese Berichte XV, 885.

<sup>3)</sup> Lunge und Burckhardt, diese Berichte XVII, 1598; Burckhardt ebendaselbst 2684.

<sup>4)</sup> A. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 183, 1.