

vom Alkohol befreit, mit Wasser vermischt und das ausfallende Oel (circa 3.8 g) nach dem Trocknen destillirt, wobei es oberhalb 300° als dicke, fast farblose Flüssigkeit übergeht; dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos und besteht aus

γ -Thiodibutyronitril, $S(CH_2CH_2CH_2CN)_2$.

Ber. für $C_8H_{12}N_2S$		Gefunden	
		I.	II.
S	19.05	19.46	— pCt.
N	16.66	—	17.30 »

Durch halbstündiges Erwärmen mit rauchender Salzsäure (16 ccm) auf dem Wasserbade liefert das Nitril (4 g) eine klare Lösung, welche beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine Krystallmasse hinterlässt.

Diese giebt an kaltes Wasser Salmiak ab, während das Unge löste aus wenig heissem Wasser in flachen, schiff förmigen Krystallen anschießt, welche bei 99° schmelzen, sich leicht in Ammoniak und fixen Alkalien lösen und in wässriger Lösung deutlich sauer reagiren. Die Substanz ist zufolge einer Schwefelbestimmung, welche Hr. Seitz ausführte,

γ -Thiodibuttersäure, $S(CH_2CH_2CH_2CO_2H)_2$.

Ber. für $C_8H_{14}SO_4$		Gefunden
S	15.53	15.60 pCt.

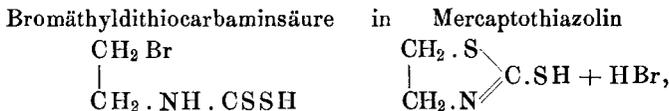
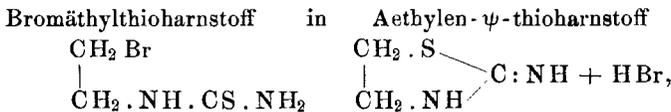
Die Versuche, aus dieser Säure oder ihrem Nitril die rothe Verbindung $C_8H_{10}S_3$ zu bereiten, sind bis jetzt nicht geglückt.

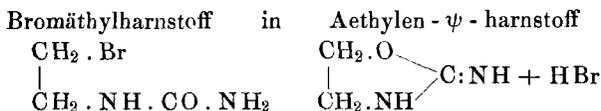
395. S. Gabriel und Th. Heymann: Ueber Darstellung und Eigenschaften einiger Oxazoline.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXVII.]

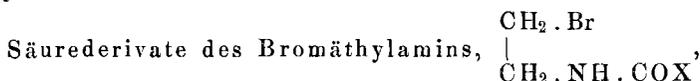
(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Veranlasst durch die Beobachtungen, dass sich

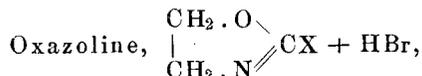




umlagern¹⁾, sind vor einem Jahre²⁾ Versuche angestellt worden, um zu prüfen, ob



eine analoge Umlagerung in



erleiden würden.

Das Ergebniss der damals mitgetheilten kurzen Untersuchung bestand darin, dass 1. aus dem (nicht isolirten) Bromäthylacetamid in der That Methyloxazolin, allerdings in sehr geringen Mengen, erhalten werden konnte, welches als Pikrat analysirt wurde, und dass 2. Bromäthylbenzamid sich zwar als leicht darstellbar, aber der erwarteten Umlagerung anscheinend nicht fähig erwies.

Wir sind nun bei der erneuten Untersuchung des letztgenannten Amides glücklicher gewesen; es zeigte sich nämlich, dass Bromäthylbenzamid unter geeigneten Bedingungen sehr leicht in das erwartete Phenylloxazolin übergeht, und dass man nicht blos Salze, sondern auch die freie Base bequem bereiten kann.

Mit noch besserer Ausbeute liess sich das kürzlich von Hirsch³⁾ beschriebene β -Brompropylbenzamid in die entsprechende Oxazolinbase verwandeln.

Schliesslich sei noch im Voraus bemerkt, dass nach unseren Beobachtungen dem sog. Oxäthylbenzamid⁴⁾ und voraussichtlich auch dem Oxäthylacetamid eine andere Constitutionsformel zuzuschreiben ist.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1139.

Ueber ähnliche Umlagerungen von Brompropylverbindungen vgl.: Gabriel, diese Berichte XXII, 2984; Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 91; B. Prager, diese Berichte XXII, 2991; Ph. Hirsch, diese Berichte XXIII, 964.

Ueber das Verhalten der entsprechenden Selenharnstoffe vgl.: Baringer, diese Berichte XXIII, 1003.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 2220.

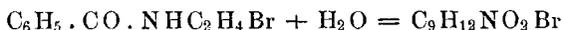
³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 2223.

I. Bromäthylbenzamid¹⁾.

1. Verhalten gegen Wasser.

a) Beim Kochen resp. Eindampfen der Lösung. Wie bereits in der früheren Abhandlung mitgeteilt worden ist, löst sich Bromäthylbenzamid in siedendem Wasser unter vorangegangenen Schmelzen klar auf, krystallisirt aber beim Erkalten nicht wieder aus; man erhält vielmehr, wenn man die Lösung eindampft, einen krystallinisch erstarrenden Syrup, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol Tafeln vom Schmp. 142—143° liefert. Letztere bestehen aus einem Bromhydrat, $C_9H_{11}NO_2 \cdot HBr$, und sind, wie sich später zeigen wird, irrtümlich als Salz des Oxäthylbenzamids bezeichnet worden. Das Bromhydrat schien demnach einfach durch Anlagerung von Wasser direct aus dem Bromäthylbenzamid nach der Gleichung



hervorgegangen zu sein. Dies ist jedoch nicht richtig; es verdankt seine Entstehung vielmehr einer isomeren Verbindung, in welche sich das Bromäthylbenzamid beim Erwärmen mit Wasser zunächst umlagert.

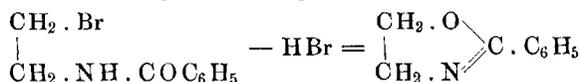
b) Beim schnellen Lösen in heissem Wasser. Löst man nämlich (1 Mol.) Bromäthylbenzamid in heissem Wasser möglichst schnell unter Umschwenken auf und fügt unmittelbar nach erfolgter Lösung (1 Mol.) Natronlauge hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines Oeles, welches man zur Reinigung zweckmässig mit Dampf übertreibt, dem Destillat mit Aether entzieht und alsdann destillirt. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn man 1 Mol. Bromäthylbenzamid mit 1 Mol. Natron in verdünnter wässriger Lösung oder mit 1 Mol. Kali in alkoholischer Lösung kurze Zeit erhitzt und das Gemisch mit Dampf destillirt. Die neue Verbindung ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei 242—243°, riecht eigenthümlich und ähnlich dem Phenylthiazolin²⁾ (mit dem es in der Constitution durchaus übereinstimmt), besitzt brennenden Geschmack und ist eine ausgesprochene Base. Sie ist mischbar mit Alkohol und Aether und löst sich in geringem Grade in Wasser auf. Die Analyse ergab:

	Ber. für C_9H_9NO	Gefunden
C	73.47	73.21 pCt.
H	6.20	6.43 »

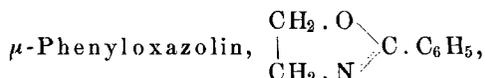
¹⁾ In der Vorschrift zur Darstellung dieses Amides ist in diesen Berichten XXII, 2222, Zeile 20 von unten 250 cc statt 150 cc zu lesen.

²⁾ Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 159.

Die Base ist demnach durch Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff aus dem Bromäthylbenzamid gemäss der Gleichung



hervorgegangen und stellt das erwartete



dar. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie.

In der durch schnelles Auflösen des Bromäthylbenzamid's erhältlichen wässrigen Lösung ist somit das Bromhydrat des Phenyloxazolins, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HBr}$, enthalten; daneben findet sich aber auch das vorhergenannte wasserreichere Salz, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HBr}$, vom Schmelzpunkt $142\text{--}143^\circ$, dessen Menge mit der Dauer des Erhitzens zunimmt. Reine Lösungen des Phenyloxazolins gewinnt man dadurch, dass man die Base mit kalten verdünnten Mineralsäuren aufnimmt; isolirt wurden die folgenden Salze.

Das Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, fällt in schwerlöslichen gelben Nadeln aus, wenn man Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base in Wasser oder einer verdünnten Säure hinzusetzt. Schmp. 177° unter vorangehendem Erweichen.

Das Chloroplatinat, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, bildet schwerlösliche orangegelbe Nadeln; seine Analyse ergab:

Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt 27.65	27.55 pCt.

Das Chromat, $(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, scheidet sich als eine sehr bald zu gelbrothen Nadeln erstarrende Emulsion aus, wenn man eine Lösung der Base in Salzsäure mit Kaliumbichromatlösung vermischt:

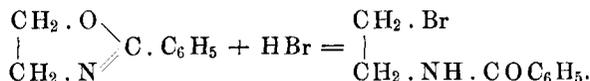
Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gefunden
Cr_2O_3 29.69	29.76 pCt.

Das Ferrocyanat fällt als gelblichgrüner, feinpulvrig-krystallinischer Niederschlag beim Vermischen einer salzsauren Lösung der Base mit Kaliumferrocyanid aus.

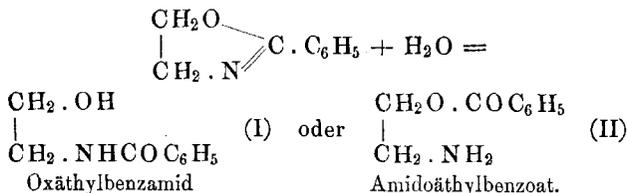
2. Verhalten von Lösungen der Phenyloxazolinsalze.

Während die Lösung des chlor- oder bromwasserstoffsäuren μ -Phenylthiazolins unzersetzt eingedampft werden kann, erleidet das Phenyloxazolin unter diesen Umständen eine Zersetzung, und zwar ist der Verlauf der letzteren verschieden, je nachdem ein neutrales Salz vorliegt, oder ob in der Lösung ein Ueberschuss von Halogenwasserstoff vorhanden ist. Die Versuche ergaben nämlich folgendes:

a) Bromwasserstoffsäure. Uebergiesst man Phenylloxazolin mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) und dampft auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung ein, so bleibt ein Syrup; dieser löst sich nach dem Erkalten beim Verrühren mit kaltem Wasser nur theilweise auf; der ungelöste Antheil, eine körnig-krystallinische Masse, erweist sich nach dem Trocknen als Bromäthylbenzamid vom Schmp. $105-106^\circ$, welches demnach in folgender Weise aus dem Phenylloxazolin hervorgegangen sein muss:



Bereitet man sich dagegen eine von überschüssiger Säure freie Lösung des Bromhydrates, indem man entweder Phenylloxazolin mit einer zur Auflösung der Base nicht völlig ausreichenden Menge Bromwasserstoffsäure vermischt (oder indem man Bromäthylbenzamid schnell in heissem Wasser löst und dann kühlt), so verliert die Flüssigkeit beim Kochen allmählich die Eigenschaften der Oxazolin-salze: sie büsst nämlich die saure Reaction ein, giebt mit Kaliumbichromat nicht mehr ein schwerlösliches Chromat und zeigt statt des beissenden, an Petersilie erinnernden Geschmackes des Oxazolinsalzes einen rein salzigen Geschmack. Dampft man die Lösung nunmehr zur Trockniss, so verbleibt ein Syrup, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrt, sich (event. bis auf Spuren von Bromäthylbenzamid) in kaltem Wasser völlig löst und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol das eingangs erwähnte Bromhydrat, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HBr}$, vom Schmp. $142-143^\circ$ darstellt. Dies Salz ist demnach durch Wasseraufnahme aus dem bromwasserstoffsäuren Phenylloxazolin (und nicht, wie früher angenommen worden ist, direct aus dem Bromäthylbenzamid) entstanden. Die Bildung der um H_2O reicheren Base aus dem Phenylloxazolin lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



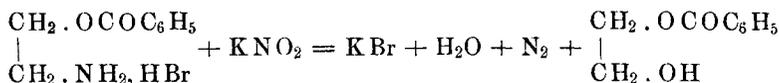
In der früheren Abhandlung ist dem Körper die Formel I. zugeschrieben worden, weil diese die einfachste Beziehung zum Bromäthylbenzamid, aus dem er angeblich entstanden war, aufweist. Erwägt man aber, dass das Benzamid selber eine äusserst schwache Base ist, da ihr Chlorhydrat schon an der Luft die Säure verliert, bedenkt man ferner, dass die Alkylbenzamide mit Säuren keine Salze bilden,

so wird man bei dem Oxäthylbenzamid, einem Oxyalkylbenzamid, erst recht keine basischen Eigenschaften erwarten dürfen. Die in Rede stehende Substanz ist nun aber eine ausgesprochene Base, wie die Existenz des Bromhydrates, Chloroplatinates und Pikrates erkennen lässt, welche bereits früher beschrieben worden sind. Die freie Base wird durch starke Kalilauge aus dem Bromhydrat als farbloses Oel abgeschieden, löst sich in Chloroform und sehr leicht in Wasser, welches dabei alkalische Reaction annimmt. Der folgende Versuch hat nun erwiesen, dass eine Amidobase, also in der That



vorliegt.

Erhitzt man eine äquimoleculare Mischung des Bromhydrates $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{HBr}$ und Kaliumnitrits auf dem Wasserbade, so entweicht aus der wässrigen Lösung reichlich Stickstoff, dessen Menge der nach folgender Gleichung berechneten entspricht:



Ber. auf das Bromhydrat

N_2 11.38

Gefunden

11.13 pCt.

Die während der Gasentwicklung allmählich trübe gewordene Flüssigkeit scheidet beim Einengen auf ein geringes Volumen ein farbloses Oel ab, welches offenbar *Monobenzoylglycol*, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, darstellt. Bei dem Versuche, es durch Destillation zu reinigen, ging oberhalb 300° ein gelbliches Oel über, welches beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarrte: die abgesogenen und aus Holzgeist gereinigten Krystalle schmolzen bei $73-74^\circ$ und ihre Analyse stimmte annähernd auf *Dibenzoylglycol*, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$, dessen Schmelzpunkt nach Würtz zwar bei 67° liegen soll. Wir haben deshalb die Dibenzoylverbindung bereitet, indem wir eine wässrige Lösung von 1 Mol. Glycol mit 2 Mol. Natron und 2 Mol. Benzoylchlorid durchschüttelten: das erhaltene Product schmolz aber ebenfalls genau bei $73-74^\circ$; demnach ist bei der Destillation des Monobenzoylglycols *Dibenzoylglycol* (wahrscheinlich neben Glycol) entstanden.

b) Chlorwasserstoffsäure übt, je nachdem man sie in äquimolecularer Menge oder im Ueberschusse mit Phenylloxazolin eindampft, die analoge Wirkung aus wie Bromwasserstoffsäure: im ersteren Fall erhält man einen krystallinischen, in kaltem Wasser leicht löslichen Rückstand, welcher aus salzsaurem β -Amidoäthylbenzoat,

besteht und in flachen Nadeln vom Schmp. 133—135° anschießt, wenn man ihn in wenig Alkohol löst und die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Essigester vermischt. Wird dagegen Phenylloxazolin (0.5 g) mit überschüssiger Salzsäure (z. B. 1.5 g von der Dichte 1.17) völlig eingedampft, so erstarrt der verbliebene Syrup allmählich krystallinisch und hinterläßt beim Verreiben mit kaltem Wasser eine weisse, krystallinische Masse (0.4 g) vom Schmp. 102°; sie besteht aus

β -Chloräthylbenzamid, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NOCl}$	Gefunden
Cl 19.35	19.50 pCt.

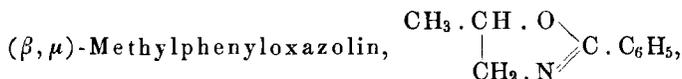
Die Chlorverbindung löst sich leicht in Aether, Holzgeist und Aether, läßt sich aus siedendem Ligoïn, in welchem sie schwerlöslich ist, in zarten Nadeln erhalten; auch aus ihrer Lösung in siedendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten theilweise wieder unverändert in schönen Nadeln ab und zwar um so reichlicher, je kürzere Zeit man die Lösung gekocht hatte: der Chlorkörper ist also erheblich beständiger als die entsprechende Bromverbindung, welche aus wässriger Lösung überhaupt nicht mehr auskrystallisirt.

II. β -Brompropylbenzamid

setzt sich leicht und zwar mit besserer Ausbeute als die Aethylverbindung nach der Gleichung:



in eine Oxazolinbase, nämlich:



um, wenn man die Bromverbindung (1 Mol.) entweder schnell in heissem Wasser löst, dann mit 1 Molekül Alkali versetzt und mit Dampf destillirt, oder wenn man sie direct mit 1 Molekül Kali (in wässriger verdünnter oder in alkoholischer Lösung) versetzt und mit Dampf abbläst. Die nämliche Wirkung wie das alkoholische Kali übt übrigens auch alkoholisches Kaliumsulfhydrat aus, während es doch nicht ausgeschlossen erschien, dass sich das inzwischen auf anderem

Wege erhältliche Methylphenylthiazolin,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{S} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 bilden würde.

Bezüglich der Isolirung und Umwandlungen des Methylphenylloxazolins kann auf den vorhergehenden Abschnitt verwiesen werden, da zwischen dem Phenylloxazolin und dem Methylphenylloxazolin fast völlige Analogie herrscht.

Das Methylphenyloxazolin, $C_{10}H_{11}NO$,

Ber. für $C_{10}H_{11}NO$		Gefunden	
		I.	II.
C	74.53	74.20	— pCt.
H	6.83	7.14	— »
N	8.70	—	9.13 »

siedet nur wenig höher als die Phenylbase, nämlich bei 243—244° und 750 mm Druck, ist wasserhell, riecht und schmeckt ähnlich der Phenylbase und liefert folgende schwerlösliche und schön krystallisierende Salze:

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, orangegelb;

Ber. für $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	26.54	26.60 pCt.

Das Pikrat, $C_{10}H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$, welches unter vorangehendem Erweichen bei 167° schmilzt:

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_8$		Gefunden
N	14.32	14.54 pCt.

Das Chromat, ein bald krystallinisch erstarrendes Oel:

Ber. für $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2Cr_2O_7$		Gefunden
Cr_2O_3	28.15	28.14 pCt.

Das Ferrocyanat fällt als krystallinisches, sandiges Pulver von grünlichgelber Farbe.

Durch Eindampfen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure geht die Oxazolinbase theilweise in β -Brompropylbenzamid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 78° zurück, welches ungelöst bleibt, wenn man den syrpförmigen Verdunstungsrückstand mit kaltem Wasser verreibt. Ueberschüssige Chlorwasserstoffsäure übt eine analoge Wirkung aus: der nach völligem Eindampfen von 2 g Methylphenyloxazolin mit 6 g concentrirter Salzsäure verbleibende Syrup lässt nämlich beim Verrühren mit kaltem Wasser einen Rückstand (0.7 g), welcher aus heissem Ligroin in Nadelchen vom Schmelzpunkt 72—73° anschießt; sie bestehen aus

β -Chlorpropylbenzamid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

Ber. für $C_{10}H_{12}ClNO$		Gefunden
Cl	17.88	17.94 pCt.

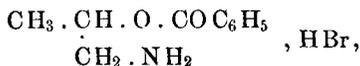
Kocht man dagegen eine Lösung von 1 Molekül der Base mit nur 1 Molekül Bromwassersäure (oder eine wässrige Lösung des β -Brompropylbenzamids), so verliert sie bald die saure Reaction und den brennenden Geschmack des Methylphenyloxazolinsalzes, liefert mit Kaliumbichromat nicht mehr ein schwerlösliches Chromat und hinterlässt beim völligen Eindampfen einen Syrup, welcher beim Verweilen im Vacuum allmählich zu einer leichtlöslichen Krystallmasse

erstarret. Letztere wird durch Umkrystallisiren aus heissem Essigester in lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $132-133^{\circ}$ verwandelt, welche salzig und kühlend schmecken und in Wasser zerfliessen; sie besitzen die Formel $C_{10}H_{14}NO_2Br$:

Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2Br$	Gefunden
Br 30.77	30.83 pCt.

Der Körper ist also um 1 Mol. Wasser reicher als das bromwasserstoffsäure Methylphenyloxazolin und stellt

bromwasserstoffsäures β -Amidopropylbenzoat,



dar. Die wässrige Lösung liefert mit Pikrinsäurelösung das entsprechende Pikrat, $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, in flachen, spitzen Nadeln, welche unter vorangehender Sinterung bei $188-189^{\circ}$ schmelzen:

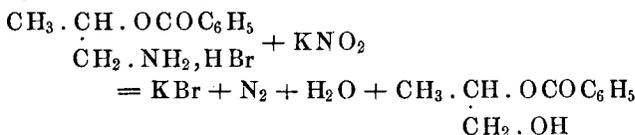
Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_9$	Gefunden
N 13.72	13.90 pCt.

Das entsprechende Chloroplatinat, $(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von salzsaurem Methylphenyloxazolin zum Syrup eingedampft, letzteren mit Wasser aufnimmt und mit Platinchlorid versetzt; die körnig krystallinische Fällung schießt aus heissem Wasser in flachen gelblichen Nadeln an:

Ber. für $(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 25.29	25.44 pCt.

Das freie Amidopropylbenzoat scheidet sich aus dem Bromhydrat durch concentrirte Kalilauge als farbloses Oel ab, welches sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction löst.

Dass die neue Verbindung eine primäre Base ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Salpetrigsäure hervor: beim Erwärmen einer Lösung äquimolecularer Mengen des Bromhydrates und Kaliumnitrits findet nämlich folgende Zersetzung statt.



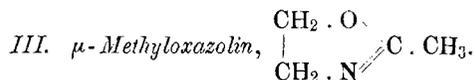
Ber. auf das Bromhydrat	Gefunden
N_2 10.77	11.75 pCt.

Beim Einengen der klaren Lösung scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches offenbar Monobenzoylpropylenglycol darstellt; es wurde nicht weiter untersucht.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des bromwasserstoffsäuren β -Amidopropylbenzoates beim Eindampfen mit starker Kalilauge: hierbei

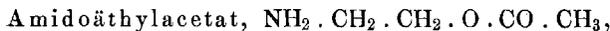
lagert sich die anfangs ausgeschiedene ölförmige Base theilweise in das bereits von Hirsch¹⁾ beschriebene feste Isomere vom Schmelzpunkt 92—93° um, welches nicht mehr basischen Charakter zeigt und offenbar β -Oxypropylbenzamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCO C}_6\text{H}_5$, darstellt.

Bei dem Amidoäthylbenzoat konnte eine analoge Umlagerung nicht nachgewiesen werden.



Man erhält, wie vor Jahresfrist angegeben worden ist, eine recht geringe Ausbeute (0.25 g) an dem Pikrat der genannten Base, wenn man ein Gemisch von Bromäthylaminbromhydrat (5 g) Natriumacetat und Essigsäureanhydrid kocht, eindampft und mit Natriumpikrat vermischt. Die Ausbeute wird etwas besser nach folgendem Verfahren: 1 g Bromäthylaminbromhydrat wird mit 1 g Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang gekocht, wobei reichlich Bromwasserstoff entweicht; nach dem Erkalten mischt man 15 ccm $\frac{1}{10}$ normale Natriumpikratlösung hinzu und reibt, worauf sich μ -Methyloxazolinpikrat (ca. 0.2 g) in Krystallen abscheidet, welche man nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen abfiltrirt.

Wie in der citirten Abhandlung bereits erwähnt, nimmt dies Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, beim Kochen mit Wasser die Elemente H_2O auf und liefert ein neues pikrinsaures Salz, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, welches als ein Salz des Oxäthylacetamids, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, aufgefasst worden ist. Dies Salz ist jedoch zweifellos als pikrinsaures



zu bezeichnen, nachdem sich durch die im Vorangehenden beschriebenen Versuche gezeigt hat, dass Phenylloxazolin- und Methylphenylloxazolin-salze unter Wasseraufnahme in Salze des Amidoäthyl- resp. Amidopropylbenzoats übergehen.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 970.