

den bekannten Eigenschaften. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung: $\text{PtS}_2 + 5 \text{KCN} = \text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{KCNS}$.

Ebenso wurde Platincyanbaryum, $\text{BaPt}(\text{CN})_4$, durch Auflösen von Schwefelplatin in Cyanbaryum erhalten.

Benutzt man zur Auflösung des Platinsulfides das gewöhnliche Cyankalium des Handels, welches gegenwärtig ungefähr zur Hälfte aus Cyannatrium besteht, so krystallisirt zuerst das von Martius beschriebene Doppelsalz, $\text{K. Na. Pt}(\text{CN})_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, in prachtvollen dunkel orangefarbigen Krystallen mit blauem Oberflächenschimmer und zeisiggrüner Fluorescenz. Aus Lösungen, welche nur wenige Gramme Platin enthalten, gewinnt man Krystalle von mehreren Centimetern. Der Habitus weicht von dem in Grailichs krystallographisch-optischen Untersuchungen (Wien u. Olmütz 1858) beschriebenen etwas ab. Hr. Dr. Frenzel giebt darüber an: »Die Krystalle sind lang prismatisch ausgebildet, und da das Klinopinakoid nur ganz klein und meist nur mit einer Fläche erscheint, so tritt der prismatische Habitus um so mehr hervor. Es herrschen also die Flächen p und q, ganz untergeordnet zeigt sich b.«

Die Analyse des Salzes hat ergeben:

Ber. Proc.: Pt 46.92, K 9.43, Na 5.54, C 11.58, N 13.50, H_2O 13.03.

Gef. » » 46.76, » 9.52, » — » 11.40, » — » 13.50.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren nehmen die Krystalle den von Grailich beschriebenen Habitus an; sie werden kleiner und lichter und zeigen lebhafter die zeisiggrüne Fluorescenz.

Aus der ersten Mutterlauge der grossen orangefarbigen Krystalle schied sich das farblose Cyanplatinnatrium aus, welches Schafarek (Wien. Akad. Ber. 17, 57) dargestellt hat. Es enthielt 11.61 pCt. Na (ber. 11.55 pCt.); 48.22 pCt. Pt. (ber. 48.79), 13.51 pCt. H_2O (ber. 13.55) und entsprach also der Formel $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

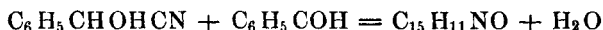
38. Emil Fischer: Neue Bildungsweise der Oxazole.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

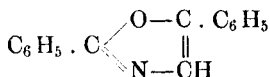
Bei dem Versuch, das Benzaldehydcyanhydrin mit Acetochlorhydrose in ätherischer Lösung durch Salzsäure zu einem Glucosid zu vereinigen, wurde ein schön krystallisiertes chlorhaltiges Product gewonnen, an dessen Bildung die Acetochlorhydrose nicht betheiligt ist. Viel leichter entsteht derselbe Körper, wenn man ein Gemisch von Benzaldehydcyanhydrin und Bittermandelöl in derselben Art mit

Salzsäure behandelt. Er ist das salzsaure Salz einer Base $C_{15}H_{11}NO$, welche sich nach der empirischen Gleichung



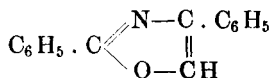
bildet.

Ihre Verwandlungen führen übereinstimmend zu der Ansicht, dass sie die Structur



besitzt, mithin in die Klasse der Oxazole gehört und nach der von Hantzsch vorgeschlagenen Nomenclatur als β, μ -Diphenyloxazol bezeichnet werden muss.

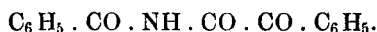
Sie ist leicht zu unterscheiden von der zuerst von Blümlein ¹⁾ aus Benzamid und Bromacetophenon dargestellten und später von M. Lewy ²⁾ näher untersuchten isomeren Verbindung, welche nach der Interpretation von Hantzsch ³⁾ die Formel



hat. Ebenso sehr differirt sie von dem aus Benzoin und Benzonitril entstehenden α, β -Diphenyloxazol ⁴⁾.

Die Gründe, welche für die oben angenommene Formel der neuen Base sprechen, sind folgende:

1. Von Phenylhydrazin wird sie bei 100° nicht verändert.
2. Bei der Oxydation mit Chromsäure verwandelt sie sich ziemlich glatt in das gemischte Imid von Benzoësäure und Phenylglyoxylsäure



3. Bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht sie durch Addition von 6 Wasserstoff in das Benzylphenyloxäthylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ über; letzteres wird durch Jodwasserstoff in Benzylphenyläthylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ verwandelt, dessen Structur durch seine Synthese aus Benzylamin und Phenylacetaldehyd bewiesen werden konnte.

Diese beiden Spaltungen der Oxazole sind bisher nicht beobachtet worden. Ebenso neu sind meines Wissens die 3 Producte, welche in diesem speciellen Falle resultiren.

4. Endlich entsteht dasselbe β, μ -Diphenyloxazol, wenn man nach dem von Blümlein und Lewy aufgefundenen allgemeinen Verfahren das Benzamid mit Phenylbromäthylaldehyd combinirt.

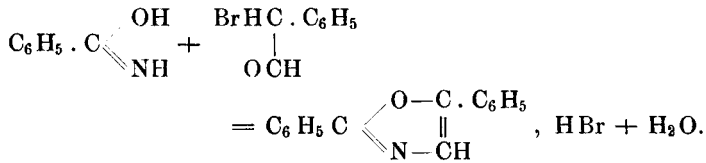
¹⁾ Diese Berichte 17, 2580.

²⁾ Diese Berichte 20, 2579, 21, 924.

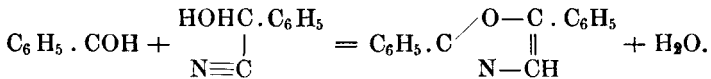
³⁾ Diese Berichte 21, 942.

⁴⁾ Japp und Murray, diese Berichte 26, R. 496.

Der letzte Vorgang entspricht dem Schema



Die Bildung des Diphenyloxazols aus Benzaldehydcyanhydrin und Bittermandelöl ist mithin in folgender Weise zu formuliren:



Als Nebenproduct entsteht bei dieser Reaction stets eine nicht unbeträchtliche Menge der schon bekannten Verbindung von Bittermandelöl mit dem Mandelsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die neue Bildung der Oxazole scheint bei den Cyanhydrinen der aromatischen Aldehyde eine allgemein gültige Reaction zu sein. Dagegen hat sie in der aliphatischen Reihe bisher versagt; denn aus einem Gemisch von Aethylaldehydcyanhydrin und Benzaldehyd wurde nur das Benzylidenmilchsäureamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, gewonnen.

β, μ -Diphenyloxazol.

Ein Gemisch von 50 g käuflichem Benzaldehydcyanhydrin, 40 g Benzaldehyd (äquimolekulare Mengen) und 300 g reinem trockenen Aether wurde in Eis gekühlt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, was 2 Stunden in Anspruch nahm. Gegen Schluss der Operation schied die Lösung einen dicken Krystallbrei ab. Nach weiterem dreistündigem Stehen wurde filtrirt und mit Aether gewaschen. Die Menge der Krystalle betrug 43 g.

Die Mutterlauge enthielt ein anderes Product, welches beim Verdunsten des Aethers krystallisirt, bei 195° schmilzt, beim Kochen mit Säuren Bittermandelöl abgibt, beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Bittermandelöl und das Amid der Mandelsäure gespalten wird und welches offenbar mit der von Zinin zuletzt untersuchten Benzaldehydverbindung des Mandelsäureamids, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, identisch ist. Seine Menge betrug 22 g.

Die in Aether unlösliche Krystallmasse, welche das Hydrochlorat des Diphenyloxazols enthält, wurde in der 4fachen Menge absoluten Alkohols heiss gelöst. Beim Erkalten schied sich das reine Salz in farblosen Nadeln oder Prismen ab.

Um die Krystallisation möglichst vollständig zu machen, ist es aber vorthellhaft, in die alkoholische Lösung etwas gasförmige Salzsäure einzuleiten, weil das Salz schon durch Alkohol eine partielle

Dissociation erleidet. Die Ausbeute betrug 25 g, d. i. 25 pCt. der Theorie. Im Exsiccator getrocknet, hat es die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}NOCl$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO$, HCl.

Procente: C 70.0, H 4.66, N 5.44, Cl 13.8.

Gef. » » 70.1, » 4.7, » 5.65, » 13.7.

Das Hydrochlorat schmilzt zwischen 160 und 165^o unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure.

Schon durch kaltes Wasser wird es in die Base verwandelt. Will man grössere Mengen der letzteren bereiten, so löst man das Hydrochlorat in wenig heissem Alkohol, und fällt die Base durch Zusatz von Wasser. Dieselbe erstarrt sofort und wird am besten aus warmem Ligroin umkrystallisirt. Für die Analyse war sie über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO$.

Procente: C 81.5, H 5.0.

Gef. » » 81.2, » 5.2.

Die Verbindung schmilzt bei 74^o und destillirt wenig über 360^o ganz unzersetzt. In Wasser ist sie äusserst schwer löslich und mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, aber ziemlich schwer in kaltem Ligroin. Aus warmem Ligroin krystallisirt sie in langen Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ziemlich leicht mit schwach bläulicher Fluorescenz und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Durch warme starke Salzsäure wird sie in reichlicher Menge als Hydrochlorat gelöst, aber selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150^o nicht weiter verändert. Dagegen wird sie durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 160—170^o völlig zerstört; dabei entsteht neben Ammoniak und hochsiedenden indifferenten Oelen in kleiner Menge eine Base, welche in Wasser ziemlich leicht löslich ist und nach den Eigenschaften des Chloroplatinats (gef. Pt 29.8 pCt.) Phenyläthylamin zu sein scheint. Auch rauchende Salpetersäure löst die Base, aber durch Wasser wird dann ein schwach gelbes, krystallinisches Product abgeschieden, welches auf Wasser nicht mehr schmilzt und wahrscheinlich eine Nitroverbindung ist. In essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, wird die Base nicht verändert.

Dagegen liefert sie ein Jodmethylat $C_{15}H_{11}NO, CH_3J$, welches den Charakter der quaternären Ammoniumjodide besitzt. Um dasselbe zu bereiten, wird 1 Theil Base mit 2 Theilen Jodmethyl mehrere Stunden auf 100^o erhitzt, wobei die anfangs klare Flüssigkeit eine bräunlich gefärbte Krystallmasse abscheidet. Das Salz wird in warmem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Für die Analyse wurde dasselbe über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO, CH_3J$.

Procente: C 52.9, H 3.86, J 35.0.

Gef. » » 52.8, » 4.05, » 34.8.

Das Salz schmilzt gegen 196° (corr. 201°) unter Zersetzung. Es löst sich in Wasser leicht und ohne Veränderung und unterscheidet sich dadurch ganz scharf von den Salzen des Diphenyloxazols selbst.

Verwandlung des Diphenyloxazols in Phenylglyoxybenzamid.

Die Einwirkung der Chromsäure auf das Oxazol ist so energisch, dass man gut thut, mit kleinen Mengen zu arbeiten. 1 g Base wird in 3 g Eisessig gelöst und dazu eine warm bereitete, aber auf etwa 40° abgekühlte Lösung von 4 g Chromtrioxyd in etwa 6 ccm Eisessig zugegossen. Beim Umschütteln erfolgt eine stürmische Reaction und das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark. Man verdünnt deshalb sofort mit der 20fachen Menge kaltem Wasser. Die trübe Flüssigkeit scheidet beim Umschütteln das Phenylglyoxybenzamid in krystallinischen Flocken ab, welche filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden.

Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. der angewandten Base. Bei einiger Vorsicht kann man auch grössere Mengen für die Oxydation benutzen, erhält dabei aber in der Regel eine geringere Ausbeute. Das Product wird am besten aus warmem Benzol umkrystallisirt, wobei es flache Nadeln bildet. Für die Analyse war es über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO_3$.

Procente: C 71.14, H 4.35, N 5.5.

Gef. » » 70.8, 71.6, » 4.5, 4.5, » 5.5.

Die Verbindung schmilzt bei $142\text{--}143^{\circ}$ (corr. 146°) und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Sie löst sich leicht in Aceton und ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, dagegen schwer in Aether und fast gar nicht in heissem Wasser.

Von verdünnten Alkalien wird sie sofort gelöst, aber auch ziemlich rasch unter Bildung von Benzoëssäure zerstört. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie vollständig in Benzoëssäure, Ammoniak und Phenylglyoxyssäure. Ebenso wirkt Baryumhydroxyd. In letzterem Falle lässt sich die Phenylglyoxyssäure als Barytsalz isoliren, wie folgender Versuch beweist. Das Imid wurde mit überschüssigem starken Barytwasser gekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war, dann mit Kohlensäure neutralisirt und das Filtrat ziemlich stark eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Barymsalz der Phenylglyoxyssäure krystallinisch ab, während der leichter lösliche benzoësaure Baryt in Lösung blieb. Zum endgültigen Nachweis der Pheni-

glyoxylsäure diente das Phenylhydrazon, welches in der üblichen Weise dargestellt, beim raschen Erhitzen gegen 160° unter Gasentwicklung¹⁾ schmolz und den der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$ entsprechenden Stickstoffgehalt besass.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Procente: N 11.7.

Gef. » » 11.7.

Verwandlung des Diphenyloxazols in Benzylphenyl-oxäthylamin.

Dieselbe erfolgt bei der Reduction der Base mit Natrium in Alkohol. Man kann dafür direct das Hydrochlorat benutzen. Bei einer Operation in grösserem Maassstabe wurden 80 g des letzteren in 2.5 L absolutem Alkohol gelöst und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit allmählich 200 g Natrium eingetragen. Die Flüssigkeit wurde dann mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde weiter mit 2procentiger Salzsäure ausgeschüttelt und die wässrige Lösung nach dem Uebersättigen mit Natronlauge abermals ausgeäthert. Beim Verdunsten blieb die Base als dunkles Oel. Zur Reinigung verwandelte man dasselbe durch starke Salzsäure in das schwer lösliche Hydrochlorat, welches im rohem Zustand schmutzig-violett gefärbt war. Seine Menge betrug 30 g. In heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, liefert dasselbe die Base zunächst als dunkles Oel, welches beim Abkühlen sofort erstarrt.

Löst man dieselbe in der doppelten Menge heissem Benzol und fügt bis zur Trübung Ligroïn zu, so scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle ab, welche nur noch schwach grau gefärbt sind und durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn ganz farblos werden. Die Ausbeute an reiner Base betrug 11 g. Für die Analyse war sie im Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{17}NO$.

Procente: C 79.3, H 7.5, N 6.2.

Gef. » » 79.0, » 7.75, » 6.2.

Die Verbindung schmilzt bei $100-101^{\circ}$ (corr. 104°) und destillirt in kleiner Menge unzersetzt. Sie löst sich leicht in warmem Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether. Von warmem Ligroïn (Sdp. $60-80^{\circ}$) verlangt sie ungefähr 200 Theile und krystallisirt daraus in langen, beiderseits zugespitzten farblosen Nadeln. In heissem Wasser ist sie auch verhältnissmässig leicht löslich und fällt beim Erkalten erst als Oel, welches aber bald krystallisirt. Mit Wasserdämpfen ist

¹⁾ Der früher von mir und Elbers angegebene Schmelzpunkt 153° ist in sofern auch richtig, als die Schmelzung und Zersetzung schon hier beginnt, wenn man langsam erhitzt.

sie sehr schwer flüchtig. Das Hydrochlorat ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer und in Salzsäure sehr schwer löslich und bildet farblose Blättchen, welche bei 220° (corr. 226°) schmelzen.

Durch salpetrige Säure wird sie sehr leicht in das Nitrosamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, verwandelt. Man löst zu dem

NO

Zweck in verdünnter Essigsäure und versetzt mit Natriumnitrit. Das ausfallende Oel erstarrt sehr bald und krystallisirt aus warmem Ligroin, worin es ziemlich schwer löslich ist, in Nadeln vom Schmp. 93° (corr. 95°). In Alkohol, Aether, Aceton, Essigester sind dieselben leicht löslich.

Für die Analyse waren sie im Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 70.3, H 6.25, N 10.93.

Gef. » » 70.4, » 6.35, » 10.75.

Auffallenderweise giebt die Verbindung die Liebermann'sche Reaction nicht. Dagegen wird sie durch warme Salzsäure, gerade so wie die gewöhnlichen Nitrosamine, durch Abspaltung der Nitroso-Gruppe in die ursprüngliche Base zurückverwandelt, wie folgender Versuch beweist.

Als 0.1 g des Nitrosamins mit 2 ccm 20procentiger Salzsäure zum Sieden erwärmt wurde, war die Bildung von rothen Gasen bemerkbar, welche Eisenvitriol tief dunkel färbten, und bald schied sich schon in der Wärme das schwerlösliche Hydrochlorat der regenerirten Base ab. Letztere wurde noch durch den Schmelzpunkt identificirt.

Benzylphenyläthylamin,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Dasselbe entsteht einerseits durch Reduction der vorhergehenden Base mit Jodwasserstoff, und andererseits aus der Verbindung des Benzylamins mit dem Phenylacetaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, durch Reduction mit Natrium.

Um es nach der ersten Reaction zu gewinnen, erwärmt man 1 Th. Benzylphenyloxäthylamin mit der 60fachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1.96 und einer zur Bindung des freiwerdenden Jods ausreichenden Menge von Jodphosphonium 12 Stunden auf 140—150°. Das zuerst gebildete Jodhydrat ist in der Wärme klar gelöst. Beim Erkalten scheidet aber die farblose Flüssigkeit das Jodhydrat der sauerstofffreien Base fast vollständig in Krystallen ab. Dasselbe wird entweder auf Glaswolle direct filtrirt oder nach dem Verjagen des Jodwasserstoffs mit kaltem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, verdünnt, filtrirt und im Exsiccator getrocknet, wobei es noch Jod abgiebt und erheblich an Gewicht verliert. Die

Ausbeute betrug 112 pCt. der angewandten Sauerstoffbase. Löst man das Product in der doppelten Menge heissem Alkohol und verdünnt stark mit Aether, so krystallisirt das Salz in schönen rechteckigen Tafeln, welche für die Analyse im Exsiccator getrocknet wurden:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}NJ$.

Procente: C 53.1, H 5.3, J 37.5.

Gef. » » 53.1, » 5.45, » 37.5.

Das Salz schmilzt bei 227° (corr. 233°). Von heissem Wasser verlangt es 60—70 Theile zur Lösung. Das Chlorhydrat $C_{15}H_{17}N, HCl$, welches aus dem Jodhydrat durch Schütteln mit Chlorsilber in wässriger Lösung leicht erhalten wird, schmilzt bei $264—266^{\circ}$ (uncorr.) Es ist in Wasser erheblich leichter löslich, als das Jodhydrat, dagegen löst es sich schwer in überschüssiger Salzsäure.

Es krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen Plättchen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}NCl$.

Procente: Cl 14.34.

Gef. » » 14.46.

Das Sulfat ist in Wasser recht leicht, in überschüssiger Schwefelsäure recht schwer löslich und krystallisirt aus warmer verdünnter Säure in kleinen Rauten, welche meist zu Büscheln vereinigt sind und bei $186—187^{\circ}$ (corr. $191—192^{\circ}$) schmelzen.

Die freie Base ist ein farbloses Oel, welches bei $327—328^{\circ}$ (Faden im Dampf) unter 750 mm Druck constant siedet.

Sie ist mit Alkohol und Aether mischbar, in heissem Wasser löst sie sich in merklicher Menge und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Ihr Geruch ist wenig charakteristisch.

Das zweite Verfahren ist für die Darstellung des Benzylphenyläthylamins vorzuziehen, weil die Ausgangsmaterialien leichter zugänglich sind. Vermischt man gleiche Moleküle von Benzylamin und Phenyläthylaldehyd, so erfolgt sofort unter Erwärmung die Ausscheidung von Wasser, und das zweite Product, welches aller Wahrscheinlichkeit nach die Structur $C_6H_5CH_2N:CH.CH_2C_6H_5$ besitzt, ist ein gelbes, in Aether leicht lösliches Oel, welches nicht näher untersucht wurde. Für die Reduction wurde dasselbe in 20 Th. Alkohol gelöst und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit allwählich die $2\frac{1}{2}$ fache Menge Natrium eingetragen.

Die alkoholische Lösung wurde hierauf mit Wasser stark verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Aus der sauren Flüssigkeit fiel durch Alkali die Base, welche wieder ausgeäthert und durch Verdunsten des Aethers als gelbes Oel erhalten wurde. Zur Reinigung diente das Hydrochlorat. Die Ausbeute an reinem Salz betrug 25 pCt. des angewandten rohen Phenyläthylidenbenzylamins. Sowohl das Hydro-

chlorat wie das Jodhydrat, welche auf diesem Wege gewonnen waren, zeigten genau die vorher angegebenen Eigenschaften.

Bildung des β, μ -Diphenyloxazols aus Benzamid und Phenylbromäthylaldehyd.

Zur Bereitung des bisher unbekanntes Phenylbromaldehyds löst man 1 Th. Phenyläthylaldehyd in 4 Th. Chloroform, kühlt in Eiswasser und lässt dazu eine ebenfalls gekühlte Lösung von 1.7 Th. Brom ($1\frac{1}{4}$ Mol.) in der 4fachen Gewichtsmenge Chloroform zutropfen. Die Färbung des Broms verschwindet grösstentheils aber nicht vollständig, zugleich entweicht Bromwasserstoff. Man lässt noch eine Stunde in der Kälte stehen und verdampft dann das Chloroform im Vacuum aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° steigt. Dabei bleibt der gebromte Aldehyd als schwach grünliches Oel, welches bei 1 mm Druck ganz unzersetzt als farblose Flüssigkeit destillirt und sich beim Aufbewahren im Laufe von einigen Tagen grösstentheils zersetzt. Dass die Verbindung wirklich der Phenylbromaldehyd von der Formel $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COH$ ist, beweist die Färbung der Fuchsin-schwefligen Säure, ferner die starke Gelbfärbung durch warme Alkalien und endlich die kräftige Reduction der Fehling'schen Lösung. Analysirt wurde die Verbindung nicht.

Für die Bereitung des Diphenyloxazols kann das Rohproduct dienen. 9 g desselben wurden mit 4.5 g Benzamid auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse schmolz erst vollständig, trübte sich dann und wurde nach 10–15 Minuten grösstentheils wieder fest. Beim weiteren Erhitzen fand eine reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Als dieselbe nach 2 Stunden fast beendet war, wurde das dunkle Reactionsproduct mit heisser verdünnter Natronlauge behandelt, wobei ein dunkles Oel zurückblieb, welches in der Kälte erstarrte. Dasselbe wurde nach dem Waschen mit Wasser erst mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Die Menge des so erhaltenen, noch bräunlich gefärbten Productes betrug ebenso viel wie das angewandte Benzamid, mithin 55 pCt. der Theorie. Zur völligen Reinigung wurde die Base in ätherischer Lösung in das Hydrochlorat verwandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Salz schmolz bei 165° und die daraus regenerirte Base zeigte nicht nur den Schmp. 74° , sondern auch alle übrigen Eigenschaften des β, μ -Diphenyloxazols.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}NO$.

Procente:	C	81.5,	H	5.0.
Gef.	»	» 81.5,	»	5.25.

Benzylidenmilchsäureamid, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3$.

7.1 g Aethylaldehydcyanhydrin und 10.6 g Benzaldehyd (äquimolekulare Mengen) wurden mit 90 ccm reinem Aether, welcher 2 pCt.

Chlorwasserstoff enthält, gemischt und die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Mehr Salzsäure anzuwenden, ist nicht rathsam, weil sonst bald die Abscheidung von Chlorammonium erfolgt. Nach 5—6 Tagen beginnt die Abscheidung von langen spießförmigen Krystallen, deren Menge nach 10 Tagen 4 g betrug. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$.

Procente: C 67.8, H 6.2, N 7.9.

Gef. » » 67.4, » 6.3, » 7.8.

Die Verbindung schmilzt bei $130-131^\circ$ (corr. $133-134^\circ$) und destillirt bei höherer Temperatur. Auf heissem Wasser schmilzt sie ebenfalls und löst sich darin in ziemlich reichlicher Menge. In der Kälte fällt sie grösstentheils in feinen Nadeln oder Spiessen aus. In warmem Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether aber ziemlich schwer löslich. In verdünnter Natronlauge ist sie ebenfalls leicht löslich und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Von heisser verdünnter Schwefelsäure wird sie unter Bildung von Bittermandelöl rasch und vollständig gespalten. Ihre Umwandlung in ein Oxazol ist bisher nicht gelungen.

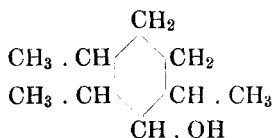
Bei der Anstellung obiger Versuche bin ich von den Herren Dr. G. Pinkus und St. Minovici in vortrefflicher Weise unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage. Herr Minovici ist damit beschäftigt, die beschriebenen Reactionen auf andere aromatische Aldehyde zu übertragen und hat bereits die Oxazole aus Benzaldehyd und dem Cyanhydrin des Anisaldehyds, sowie aus Anisaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin isolirt.

**39. N. Zelinsky und A. Reformatzky: Untersuchungen
in der Hexamethylenreihe¹⁾. III.
(Synthese des Nononaphtens.)**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Moskau.]

(Eingegangen am 18. Januar.)

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{18} , Trimethyl-(1,2,5)-hexamethylen, wurde von uns durch Reduction des Alkohols nachstehender Constitution erhalten:



¹⁾ Diese Berichte 28, 780, 1022, 1341.