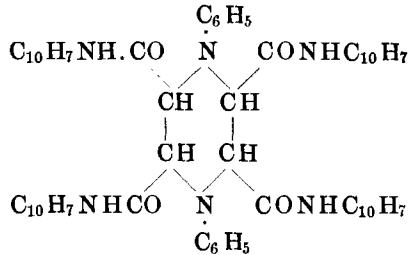


gedenken wir auch auf diese Verbindungen der Weinsäure primäre Basen einwirken zu lassen, um zu erfahren, ob dieselben zur Bildung folgender Ringe befähigt sind:



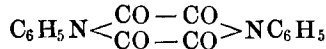
324. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Versuche zur Darstellung von Tetraci- und Triacipiperazinen der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

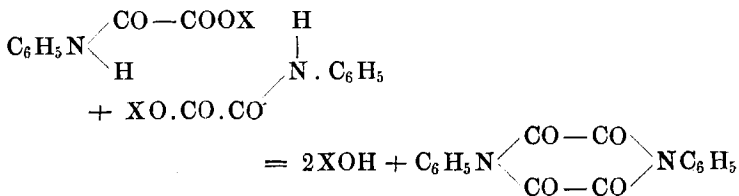
(Eingegangen am 21. Juni.)

LXV. Versuche zur Synthese des Diphenyltetracipiperazins.

Die in einer vorläufigen Mittheilung schon erwähnten Versuche des Hrn. Müller, welche im Jahre 1887 im Leipziger Universitätslaboratorium ausgeführt worden sind, gewinnen dadurch nunmehr ein besonderes Interesse, dass die Existenzfähigkeit des Diphenyltetracipiperazins durch Abenius und die vorhergehenden Mittheilung nachgewiesen ist. Sie zeigen, dass die Verbindung



sich zwar als relativ beständig bildet, wenn der Ring schon vorhanden ist, dass aber die Reactionen, welche zur Ringbildung aus den Componenten:



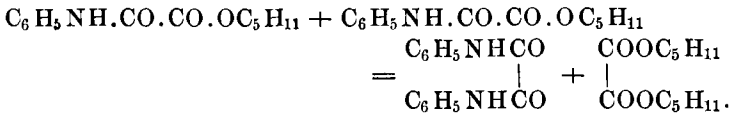
führen sollten, nicht eintreten.

Chloroxalsäureisamyläther, $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_5\text{H}_{11}$, wurde durch Einwirkung von 2 Mol. Anilin in ätherischer Lösung in salzsaures Anilin, welches ausfiel, und in ein braunrothes Oel gespalten, welches den Oxanilsäureamylester darstellte.

Beim Erhitzen im Oelbade ging eine farblose Flüssigkeit über, während ein weisser krystallinischer Körper zurückblieb. Das Destillat erwies sich bei der Rectification als Oxalsäurediamylester (Sdp. 262°) und der aus Benzol umkrystallisirte Rückstand als Oxanilid (Schmp. 250°).

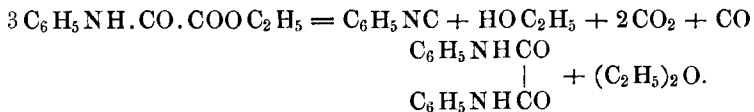
	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden	
C	70.0	70.1	— pCt.
H	5.0	5.1	— »
N	11.7	—	11.6 »

Durch Spaltung mit Kali wurde Anilin und Oxalsäure erhalten. Die Reaction war mithin folgendermaassen verlaufen:

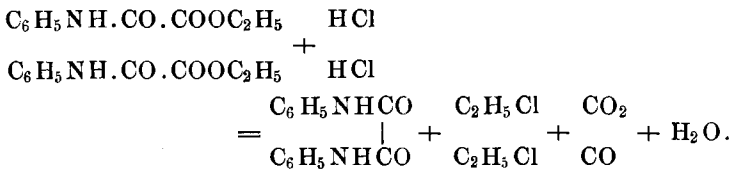


Als der Oxanilsäureamylester mit Salzsäure in der Kälte gesättigt und dann der Destillation unterworfen wurde, trat Oxanilid, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Isoamylchlorid auf.

Nun wurde der bereits von Klinger¹⁾ beschriebene Phenyl-oxaminsäureäthylester (Schmp. 67°) dargestellt. Klinger erwähnt, dass beim Destilliren der Geruch von Phenylcarbylamin auftritt. Wir fanden ausser diesem Körper Alkohol, Kohlensäure, Kohlenoxyd und im Rückstand Oxanilid, so dass die Spaltung folgendermaassen verlief:



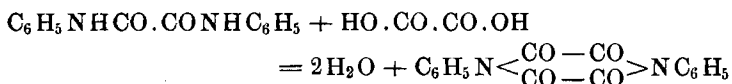
Die unter Durchleiten von Chlorwasserstoff ausgeführte Destillation ergab folgenden Verlauf:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 263.

Der Versuch, dem Phenylloxaminsäureester durch Natriumäthylat Alkohol zu entziehen, ergab oxanilsaures Natron, aus welchem die Oxanilsäure vom Schmp. 149° in Form weisser Krystalle dargestellt werden konnte.

Endlich wurde noch versucht, Oxanilid mit wasserfreier Oxalsäure nach der Gleichung:

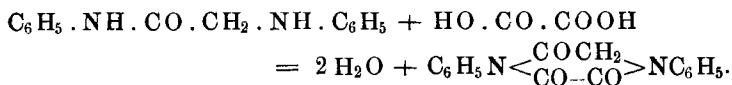


unter Zuhilfenahme von Phosphorpentachlorid reagiren zu lassen.

Dabei wirkte letzteres aber lediglich auf die Oxalsäure ein und das Oxanilid konnte fast quantitativ zurückgewonnen werden.

LXVI. Einwirkung von Oxalsäure auf Phenylglycinanilid.

Hr. Wittlich versuchte die Synthese eines Triacipiperazins auf folgendem Wege zu bewerkstelligen:



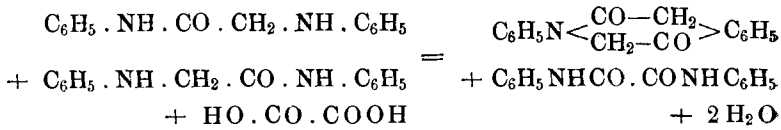
Oxalsäure wirkte bei 140—145° auf das Anilid ein. Wurde dieselbe in kleinen Mengen eingetragen, so war eine Kohlensäureentwicklung nicht zu bemerken. Nach dem Behandeln mit heissem Wasser und Alkohol blieben 20 pCt. eines farblosen krystallinischen Körpers zurück, welcher zwischen 243—246° schmolz. Der Schmelzpunkt wurde beim Umkrystallisiren aus Xylol oder Eisessig auf 245 bis 247° erhöht. Trotz des anscheinend constanten Schmelzpunktes war der Körper kein einheitliches Präparat. Als er nämlich aus Xylol fractionirt krystallisirt wurde, ergab die Analyse der einzelnen Fractionen Zahlen, welche auf eine Zerlegung in Oxanilid (I) und Diphenyl- $\alpha\gamma$ -diacipiperazin (II) deuteten.

	I. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	II. Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
C	70.0	72.2 pCt.
H	5.0	5.3 »
N	11.7	10.5 »

Gefunden

	C	70.7	71.3	71.7	71.9	72.1	72.2	72.2 pCt.
H	5.1	5.2	4.8	4.9	5.0	5.1	5.1	»
N	—	11.2	—	—	10.8	—	—	»

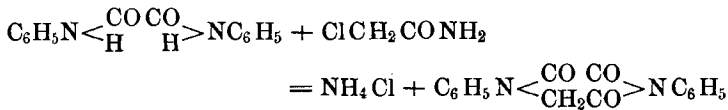
Zur Entscheidung der Frage, ob die Reaction wirklich im Sinne der Gleichung



vor sich gegangen war, wurde, da bei der nahezu gleichen Schwerlöslichkeit der beiden Körper und ihren naheliegenden Schmelzpunkten (250° bzw. 265°) eine Trennung kaum möglich erschien, das Gemenge mit Kali gespalten und dadurch Oxalsäure, Anilin und Phenylglycin erhalten. Letzteres konnte aber auch aus dem erwarteten Triacipiperazin entstehen. Die Einwirkung von salpetriger Säure in Eisessiglösung lieferte indes Nitrosooxanilid, so dass die Richtigkeit der in der Gleichung niedergelegten Auffassung des Processes ausser Zweifel steht.

LXVII. Einwirkung von Chloracetamid auf Oxanilid.

Da wir beobachtet hatten, dass die beiden Körper aufeinander reagierten, so veranlassten wir Hrn. Ch. Trapesonzjanz die Einwirkungsproducte zu untersuchen und namentlich festzustellen, ob sich ein Triacipiperazin im Sinne der Gleichung:



bilden würde.

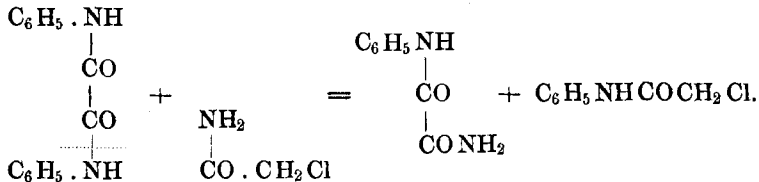
Die Reaction fand erst bei 230° statt. Dieselbe wurde dadurch zu Ende geführt, dass bei 240° die berechnete Menge Chloracetamid in kleinen Mengen eingetragen wurde. Dabei trat lebhafte Gasentwicklung ein. Die Masse wurde mit heissem Wasser ausgezogen und so vom unveränderten Oxanilid (13 g von 20 g in Arbeit genommen) getrennt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirten gelbbraun gefärbte Körper, welche zwischen 120—200° schmolzen. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden dieselben getrennt. Aus dem Destillat schieden sich farblose Krystalle aus, welche bei 134—135° schmolzen, während der Rückstand nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether, Alkohol, Xylol und Chloroform zwischen 223—224° glatt schmolz. Die beiden Substanzen konnten auch durch Auskochen mit Ligroin getrennt werden, in welchem der niedriger schmelzende löslich ist. Aus dem Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen und ihrer Analysen ging hervor, dass die eine Substanz Chloressigsäureanilid, Schmelzpunkt 134.5°, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, war.

Ber. für C_6H_5NOCl	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 56.6	56.8	—	—	— pCt.
H 4.7	5.0	—	—	»
N 8.3	—	8.3	8.6	»
Cl 20.9	—	—	—	20.6 » (nach Carius).

Die andere Verbindung war Phenylloxamid, Schmelzpunkt 224° ,
 $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CONH_2$.

Ber. für $C_6H_5NO_2$	Gefunden
C 58.5	58.0 pCt.
H 4.8	5.3 »

Der Process war sonach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



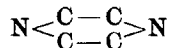
325. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Versuche zur Darstellung von Ringen, welche zwei Stickstoffatome und zwei, drei und sechs Kohlenstoffatome enthalten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

LXVIII. Einwirkung von Methylenjodid und Trimethylenbromid auf Anilin.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich hydrirte Ringe vom Typus



bilden, legte es nahe, zu versuchen, ob auch bei einer grösseren oder kleineren Anzahl Kohlenstoffatome die für die Ringschliessung günstigen Bedingungen vorhanden seien, da hierdurch am ehesten ein Schluss auf die Richtung der Stickstoffvalenzen gezogen werden kann. Von diesen an anderer Stelle weiter ausgeführten Ueberlegungen ausgehend, wurde zunächst die Einwirkung des Methylenjodids auf Anilin durch Hrn. Bergson einer erneuten Bearbeitung unterzogen.