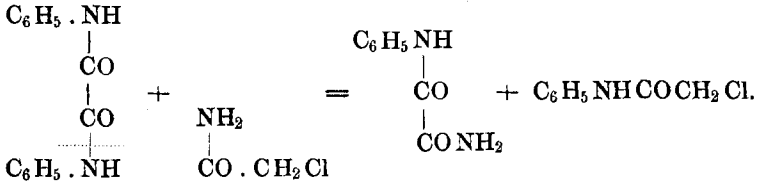


Ber. für $C_6H_5NOCl$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 56.6	56.8	—	—	— pCt.
H 4.7	5.0	—	—	»
N 8.3	—	8.3	8.6	»
Cl 20.9	—	—	—	20.6 » (nach Carius).

Die andere Verbindung war Phenylloxamid, Schmelzpunkt  $224^{\circ}$ ,  
 $C_6H_5NH \cdot CO \cdot CONH_2$ .

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:



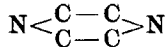
**325. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Versuche zur Darstellung von Ringen, welche zwei Stickstoffatome und zwei, drei und sechs Kohlenstoffatome enthalten.**

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

(Eingegangen am 21. Juni.)

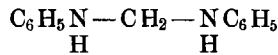
**LXVIII. Einwirkung von Methylenjodid und Trimethylenbromid auf Anilin.**

Die Leichtigkeit, mit welcher sich hydrirte Ringe vom Typus

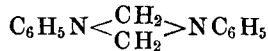


bilden, legte es nahe, zu versuchen, ob auch bei einer grösseren oder kleineren Anzahl Kohlenstoffatome die für die Ringschliessung günstigen Bedingungen vorhanden seien, da hierdurch am ehesten ein Schluss auf die Richtung der Stickstoffvalenzen gezogen werden kann. Von diesen an anderer Stelle weiter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

Pratesi<sup>1)</sup> hatte aus Formaldehyd und Anilin eine bei 48 — 49° schmelzende Base dargestellt, welcher er die Formel

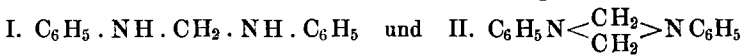


gab. Julie Lermontoff<sup>2)</sup> erhielt eine dickflüssige Base, welche nicht flüchtig war und deren Salze meist nicht krystallisirten. Sie soll dieselbe Formel besitzen. Die Verbindung



dagegen scheint noch Niemand in Händen gehabt zu haben, obwohl zahlreiche Derivate dieses Ringes bekannt sind.

Eine grosse Zahl von Versuchen zeigte, dass die Darstellung dieses Körpers in der That mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Methylenjodid und Anilin reagirten zwar schon bei 105 — 110° aufeinander, aber die Reactionsproducte stellten fast immer, gleichgiltig welche Mengenverhältnisse genommen wurden, glasartige Massen dar, aus welchen trotz der verschiedensten Reinigungsmethoden keine gut charakterisirten Substanzen isolirt werden konnten. Da wir hoffen, durch Verwendung von Methylenchlorid zu besseren Resultaten zu kommen, so soll hier nur noch mitgetheilt werden, dass einige der amorphen Producte analysirt worden sind und dass die hierbei ermittelten Werthe für ein Gemisch der beiden Körper



sprechen.

	Berechnet		Gefunden					
I. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$	a	b	c	d	e	f	g	
C	78.8	—	—	77.7	78.1	78.2	78.9	79.7 pCt.
H	7.1	—	—	6.9	7.1	7.2	7.0	6.8 »
N	14.1	14.3	14.2	—	—	—	—	— »

Berechnet II. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$

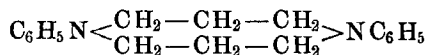
C 80.0 pCt.

H 6.7 »

N 13.3 »

Die einzelnen Fractionen zeigten weder beim Schmelzen noch gegen Lösungsmittel ein einheitliches Verhalten.

Hr. Stawitzky ist mit Versuchen beschäftigt, die Verbindung



aus Anilin und Trimethylenbromid darzustellen, und fand, dass

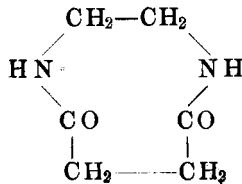
<sup>1)</sup> Gazzetta Chimica Italiana XIV, 353.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1200.

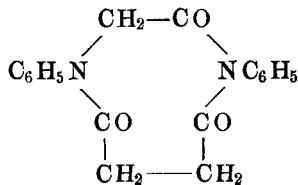
diese Körper bei Anwesenheit von Natriumcarbonat aufeinander reagieren. Die Reaction war bei 140° beendigt. Nach dem Waschen mit Wasser hinterblieb eine harzige Masse, welche durch Destillation mit Wasserdampf von den nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterialien befreit wurde und nach dem Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln aus Chloroformlösung durch Aether als festes, noch etwas grau gefärbtes Pulver erhalten wurde. Diese Base gab mit Salzsäure ein aus heissem Alkohol gut krystallisirendes, salzsaures Salz, welches zwischen 221 — 224° schmolz und weiter untersucht werden soll.

LXIX. Einwirkung von Bernsteinsäure auf Aethylen-diphenyldiamin.

Da in der Fettreihe die Verbindung



durch A. Mason<sup>1)</sup> dargestellt worden ist, wir aber, wie im vorigen Jahre<sup>2)</sup> mitgetheilt wurde, aus Phenylglycinanilid und Bernsteinsäure nicht die Verbindung



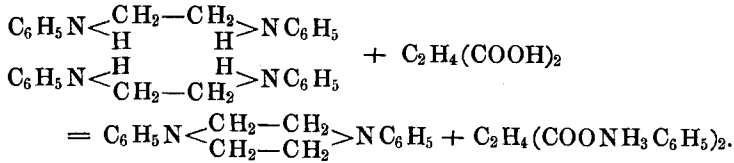
erhalten konnten, so musste aufgeklärt werden, ob die Phenylgruppen oder die Gruppe CO das damals beschriebene abweichende Verhalten bedingten. Wir veranlassten daher Hrn. Kurchin, die in der Capitelüberschrift bezeichnete Reaction auszuführen, und derselbe fand, dass die Ingredienzen bei 175 — 180° energisch aufeinander einwirken. Dabei wurde auffallenderweise Anilin frei. Der feste Rückstand wurde mit Wasser behandelt und der ungelöste Theil aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Eigenschaften der Substanz (Schmp. 163°) und die Analyse liessen keinen Zweifel, dass Diphenylpiperazin vorlag.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden		
C	80.7	81.1	80.8	— pCt.
H	7.6	7.6	7.8	— »
N	11.8	—	—	12.1 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, Ref. 194.

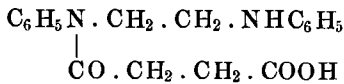
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1807.

In den wässrigen Lösungen wurde lediglich Bernsteinsäure und Anilin gefunden. Die Reaction war folglich nach dieser Gleichung verlaufen:



Um zu entscheiden, ob die Phenylgruppen nur die Schliessung des achtgliedrigen Ringes oder auch die Anlagerung des Bernsteinsäurerestes unmöglich machten, führte Hr. Teichfeld auf unsere Veranlassung die Reaction mit Bernsteinsäureanhydrid aus.

Bei 150 — 160° wurde Wasser abgespalten. Aus der Reactionsmasse wurde wieder das gut krystallisirende Diphenylpiperazin isolirt. Ausserdem aber war eine neue Säure entstanden, welche nach dem Ausziehen der Schmelze mit Ammoniak aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als Harz ausgeschieden wurde. Dieses wurde einige Male mit Wasser ausgekocht, dann in Aether oder Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroin bis zur Trübung versetzt. Durch fractionirte (11 Fractionen) Fällung wurden Krystalle erhalten, welche unter Gasentwicklung zwischen 76 und 80° schmolzen und ein schwer lösliches Baryumsalz gaben. Die Analyse der Säure ergab, dass dieselbe höchst wahrscheinlich die Zusammensetzung

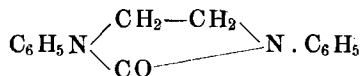


besitzt.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden in verschiedenen Fractionen:		
C 69.2	68.3	67.1	67.00 pCt.
H 6.4	6.0	6.3	6.45 »

### LXX. Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Phenylglycinanilid.

Nachdem durch W. Michler und E. Keller<sup>1)</sup> der Beweis erbracht worden war, dass aus Aethylendiphenyldiamin und Phosgengas die Verbindung



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2182. A. Hansen veröffentlichte l. c. XX, 784 dieselbe Arbeit. Ihm ist offenbar die Untersuchung von Michler und Keller nicht bekannt gewesen, sonst hätte er dieselbe, da sich Differenzen in den Schmelzpunkten zeigen, erwähnen müssen.

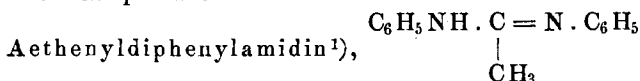
entsteht, wollten wir erfahren, ob der Ersatz einer Methylengruppe durch die Gruppe CO den Verlauf der Reaction alterire. Dieser für die Beurtheilung der »Spannungsverhältnisse« in den stickstoffhaltigen Ringen höchst wichtige Versuch wurde von Hrn. Sinewitz ausgeführt.

Derselbe constatirte, dass in Benzollösung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 112—114° keine nennenswerthe Einwirkung stattfindet. Es wurde daher die Temperatur auf 140° gesteigert und während zweier Stunden durch 14 g Anilid Phosgengas geleitet. Das Reactionsproduct wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak fractionirt gefällt. Es fiel zuletzt ein helles Pulver aus, welches aus alkoholischer Lösung durch Wasser in Form verfilzter Nadeln gefällt wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose, lange Nadeln erhalten, welche bei 132° schmolzen und deren Menge 40.5 pCt. betrug.

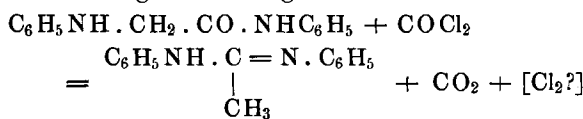
Die Substanz war leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, heissem Ligroïn, verdünnten und concentrirten Säuren, schwer löslich in kaltem Ligroïn und heissem Wasser, unlöslich in Alkalien. Der Körper wurde von Salzsäure und Natriumnitrit nicht verändert. Er besass basische Eigenschaften und gab ein bei 86—87° schmelzendes, schwefelsaures Salz. Die Analyse ergab Zahlen, welche am besten auf die Formel  $C_7H_7N$  stimmten:

	Ber. für $C_7H_7N$		Gefunden						
C	80.0		79.6	79.9	80.2	—	—	—	pCt.
H	6.7		6.9	6.7	6.2	—	—	—	»
N	13.3		—	—	—	13.6	13.4	13.7	»

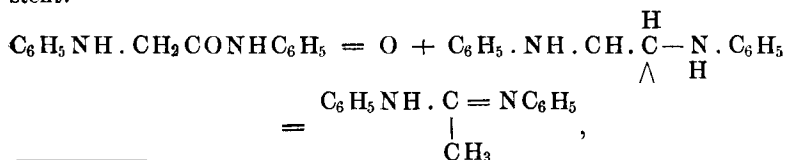
Dieser Körper war identisch mit dem bekannten



Seine Entstehung aus den Ingredienzien



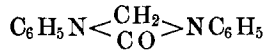
ist einer der seltsamsten Processe in der ganzen Reihe von Reactionen, welche wir mit den aromatischen secundären Basen durchgeführt haben. Da die Substanz aus dem Anilid durch Austritt von Sauerstoff entsteht:



<sup>1)</sup> Beilstein II, p. 258.

so glaubten wir, nach Oxanilid suchen zu müssen, konnten aber aus den Nebenproducten nur chlorhaltige, zwischen 70 und 115° schmelzende Producte isoliren, deren Natur vorläufig nicht aufgeklärt ist.

Am wahrscheinlichsten ist, dass das Chlor oder der Sauerstoff einer zweiten Molekel des Anilides die am Stickstoffe gebundenen Wasserstoffatome entzieht. Dann müsste eine Verbindung



entstehen, welche wir aus Methylendiphenyldiamin und Phosgen zu erhalten hoffen, um sie mit den erwähnten Nebenproducten zu vergleichen.

### 326. F. Herrmann: Zur Frage der Configuration des Benzol- und Hexamethylenmoleküls.

(Eingegangen am 3. Juli.)

Zwei in diesen Berichten erschienene Abhandlungen von H. Sachse<sup>1)</sup> haben die Configuration des Benzol- und Hexamethylenmoleküles zum Gegenstand. Da in keiner dieser Abhandlungen eine kurz vorher ebenfalls in diesen Berichten<sup>2)</sup> von mir veröffentlichte Mittheilung, welche den gleichen Gegenstand behandelt, erwähnt worden ist, so sehe ich mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Die von H. Sachse gegebenen Diagramme<sup>3)</sup> lassen sich mit den von mir aufgestellten direct vergleichen, sobald man in den ersteren die Lage der Schwerpunkte der Atome in Betracht zieht. Während jedoch H. Sachse auf Grund seiner Entwicklungen die absolute gegenseitige Lage der Atome in seinen Diagrammen zu bestimmen sucht, gelten meine Ueberlegungen nur der Ermittlung der relativen gegenseitigen Lage der Atome, soweit dadurch die Symmetrieverhältnisse des räumlich gedachten Atomcomplexes bestimmt werden.

Ohne hier auf eine Kritik der von H. Sachse gemachten Voraussetzungen oder auf eine Vertheidigung meiner Betrachtungsweise

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2530; XXIII, 1363.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1949.

<sup>3)</sup> Ueber die Definition der Begriffe »Configuration« und »Diagramm« vergl. J. Clerk Maxwell: Matter and Motion, deutsche Uebersetzung von E. v. Fleischl: Substanz und Bewegung, Artikel IV und V Braunschweig 1881.