

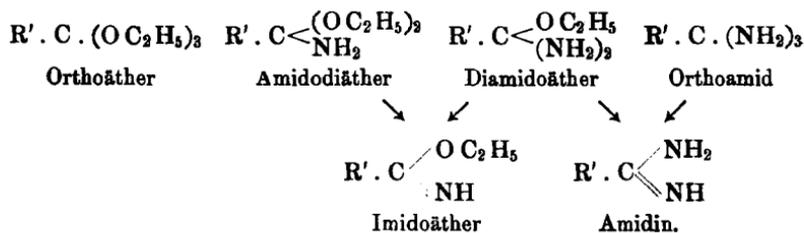
Aus den Oximen des Succinimides hat F. Tiemann für das Succinimid ebenfalls die symmetrische Formel abgeleitet. Die von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Georg Schroeter ausgeführten Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid stehen in vollem Einklang mit der symmetrischen Succinimidformel. Ueber die Ergebnisse dieser Versuche und über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige andere Anile wird demnächst eine eingehende Abhandlung in Liebig's Annalen erscheinen.

14. R. Anschütz und K. Stiepel: Ueber Diamidoäther.

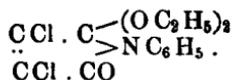
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Zwischen Orthoäther einer Monocarbonsäure und ihrem Orthoamid sind zwei andere Verbindungen denkbar, die sowohl Alkyloxy- als auch Amidgruppen enthalten und die man als den Amidodiäther und den Diamidoäther der Säure bezeichnen könnte. Vielfältige Erfahrungen lassen annehmen, dass derartige Verbindungen sich leicht unter Abspaltung von Alkohol oder Ammoniak in Imidoäther und Amidine umwandeln würden, Beziehungen, welche das folgende Schema veranschaulicht:



Kekulé und Busz¹⁾ haben uns mit substituirten Orthoamiden bekannt gemacht, z. B. mit dem Acetorthopiperidid, $CH_3 \cdot C(NC_5H_{10})_3$. Nahe Verwandte der Amidodiäther sind die in der vorhergehenden Abhandlung: »Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinimid« erwähnten Dichlormaleinanildialkyläther, wie

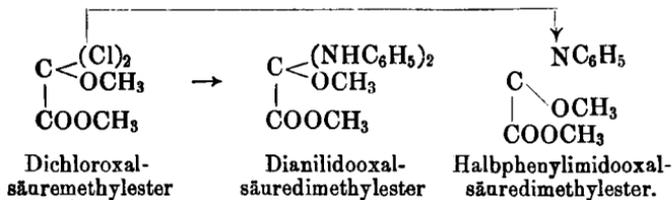


¹⁾ Diese Berichte 20, 3246.

Einige Vertreter der Diamidoäther haben wir von dem Dichloroxal-säuremethylester ¹⁾ ausgehend bereitet. Die Dichloroxalsäureester entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Diamidoäthern und boten daher ein geeignetes Ausgangsmaterial für Versuche, Körper der letzteren Art darzustellen.

Für das Gelingen der folgenden Versuche mit dem Dichloroxal-säuredimethylester sind völlig trockene Lösungsmittel und völlig von Wasser befreite Ammoniakbasen erforderlich.

In der Kälte in ätherischer Lösung wird der Dichloroxalsäuredimethylester mit Anilin in der That in den Dianilidooxalsäuredimethylester umgewandelt, während in kochender Xyloallösung mit Anilin der Halbphenylimidooxalsäuredimethylester entsteht



Dianilidooxalsäuredimethylester ist eine dicke Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt; er bildet mit 2 Mol. Salzsäure ein durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas bei 0° in die ätherische Lösung des Dianilidoäthers entstehendes festes Chlorhydrat, dessen Analyse auf die Formel $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl})_2$ stimmende Werthe ergab. Auch das Platinchlorid-Doppelsalz wurde analysenrein erhalten.

Halbphenylimidooxalsäuredimethylester bildet weisse, in Alkohol und Aether lösliche, bei 111° schmelzende Krystalle.

Einen gemischten Diamidoäther erhielten wir auf einem Wege, der sich wohl als eine Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit erweisen dürfte, nämlich durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Halbphenylimidooxalsäuredimethyläthers. Der so entstandene

Amidoanilidooxalsäuredimethyläther, $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$

scheidet sich aus Aether als weisses Pulver aus, das aus Aceton umkrystallisirt bei 215° schmilzt.

¹⁾ Ich habe früher diesen Körper als Dichlorglycolsäureester bezeichnet, halte aber die Auffassung der Verbindung als Oxalsäureabkömmling für richtiger und schlage daher vor, den älteren Namen Dichlorglycolsäureester mit Dichloroxalsäureester zu vertauschen, um diese Auffassung auch in der Benennung zum Ausdruck zu bringen. Anschütz.

Die diesen drei Verbindungen entsprechenden *p*-Toluidinabkömmlinge wurden ebenfalls erhalten und durchanalysirt. Wir wollen hier nur erwähnen, dass der Di-*p*-toluidooxalsäuredimethyläther fest ist und bei etwa 105° schmilzt.

Dipiperidooxalsäuredimethyläther, $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 166° (20 mm) unzersetzt siedet.

Im Anschluss an diese Versuche mögen noch einige Umsetzungen des Halborthooxalsäuremethylesters erwähnt werden. Erhitzte man den Halborthoäther mit Acetamid im geschlossenen Rohr auf 180°, so wurde ein krystallinischer Körper erhalten, der den Analysen nach

Diacetamidinoxalsäureamid, $\text{CONH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NCOCH}_3 \\ \diagdown \text{NHCOCH}_3 \end{array}$ (?) sein könnte.

Halborthooxaminsäuremethylester, $\text{CONH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)_3$, entsteht beim Erhitzen von Halborthoäther mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100°, er schmilzt bei 118°.

Diphenylamidinoxalsäureanilid, $\text{CONHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$,

Schmp. 135°, entsteht bei dem oben erwähnten Versuch aus Dichloroxalsäuredimethyläther neben Phenylamido-oxalsäureester in kleiner Menge. In guter Ausbeute wird die Verbindung bei mehrstündigem Erhitzen von Orthoäther mit Anilin auf 150—160° erhalten, sie ist identisch mit dem von Klinger früher¹⁾ aus dem Phenyloxaminsäureamid- und -imidchlorid mit Anilin erhaltenen Körper.

Di-*p*-tolylamidinoxalsäure-*p*-toluid,

$\text{CONHC}_7\text{H}_7 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_7\text{H}_7 \\ \diagdown \text{NC}_7\text{H}_7 \end{array}$, Schmp. 182°.

Halborthooxalsäurepiperidid, $\text{CONC}_5\text{H}_{10} \cdot \text{C}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_3 + 3 \text{CH}_3\text{OH}$, bildet eine unter stark vermindertem Druck unzersetzt siedende Flüssigkeit, die noch der eingehenderen Untersuchung bedarf.

Sowohl die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf offene und cyclische Ester, als auch die in der vorliegenden Abhandlung ange deuteten Versuchsrichtungen werden im hiesigen chemischen Institut weiter verfolgt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 280. Dort ist der Schmelzpunkt irrthümlich zu 234—235° angegeben, um 100° zu hoch. Das in der Sammlung des Bonner chemischen Instituts vorhandene Originalpräparat zeigte den richtigen Schmelzpunkt 134—135°.