

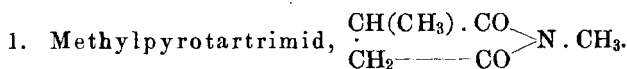
fabrik und an Kalköfen anstandslos Beschäftigung genommen hatten, nach kurzem Aufenthalte im Strontian-Salzhause oder in den Lungenstationen von heftigen, furchtbar juckenden Eccemen befallen wurden, die alsbald verschwanden, wenn sie andere Arbeit erhielten und wiederkehrten, sobald sie die frühere abermals versuchten. Nach den Ausführungen Woda's (Chem. Centralbl. 1895, II, 453) ist die Neigung zu Eccemen als eine wesentlich constitutionelle anzusehen und hängt keineswegs immer mit einer ausgesprochenen Schädlichkeit oder Giftigkeit der verursachenden Substanz zusammen.

533. M. Kling: Ueber einige alkylierte Imide der Pyroweinsäure sowie über einige Condensationen von Alkyl-Tartrimiden mit Säurechloriden.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. December.)

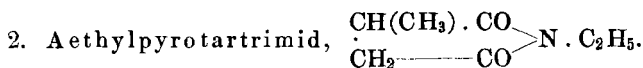
I. Die Darstellung der alkylierten Imide der Pyroweinsäure geschah in der bekannten Weise durch Destillation der sauren Alkylaminsalze.



Das saure pyroweinsäure Methylamin, welches eine dicke, syrupähnliche Masse bildet, wurde destillirt, wobei bei 223° das reine Methylpyrotartrimid überging. Es ist eine vollkommen farblose, in Alkohol leicht, in Wasser schwerer lösliche Flüssigkeit, die selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3.$  Ber. C 56.69, H 7.09, N 11.02.

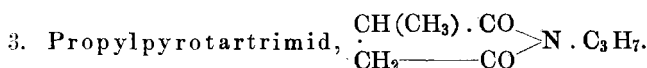
Gef. » 56.49, » 7.06, » 10.88.



Das saure pyroweinsäure Aethylamin wurde ebenfalls destillirt, und das erwartete Imid, welches eine farblose, in Alkohol leicht, in Wasser schwerer lösliche Flüssigkeit darstellt, ging glatt bei 222—223° über.

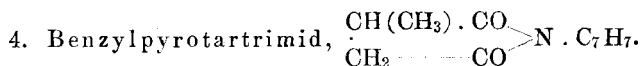
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5.$  Ber. C 59.57, H 7.80, N 9.93.

Gef. » 59.39, » 7.88, » 10.26.



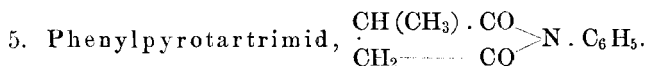
Das saure pyroweinsaure Propylamin ergab bei der Destillation das Propylpyrotartrimid, welches bei 233—234° siedet und eine Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften wie die vorigen darstellt.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7.$  Ber. C 61.94, H 8.39, N 9.03.  
Gef. » 61.86, » 8.79, » 9.34.



Dasselbe wurde in der vorher beschriebenen Weise aus dem sauren Salze erhalten. Es stellt eine ölige, bei 315° siedende, gelbliche Flüssigkeit dar.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7.$  Ber. C 70.94, H 6.41, N 6.90.  
Gef. » 70.64, » 6.72, » 7.20.

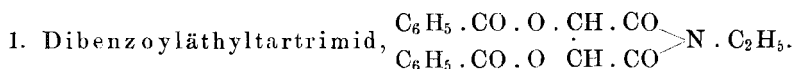


Das saure Salz, welches eine gallertähnliche Consistenz besitzt, wurde destillirt, wobei das Imid langsam zwischen 250—300° überging. Die letzte Fraction, welche gelb und zähflüssig war, erstarrte bald zu einer festen Masse, die sich in heissem Alkohol löste. Nach ca. 24 Stunden fiel ein rein weisser Körper in kleinen, unscheinbaren, körnigen Kryställchen aus, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107° schmolz und das reine Imid darstellte.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$  Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.  
Gef. » 70.09, » 6.10, » 7.69.

Zu erwähnen ist noch, dass bei der Darstellung dieser Imide ein Ueberschuss von Alkylamin nöthig ist, weil sonst geringe Mengen von Pyroweinsäure das Destillat stets verunreinigen.

II. Die Alkyl-Tartrimide lassen schon bei 100° durch Säurechloride die Wasserstoff-Atome ihrer Hydroxylgruppen durch Säurereste ersetzen, wobei auf ein Molekül Alkyl-Tartrimid zwei Moleküle Säurechlorid einer einbasischen resp. ein Molekül einer zweibasischen Säure kommen.

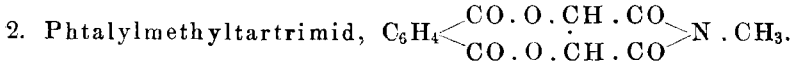
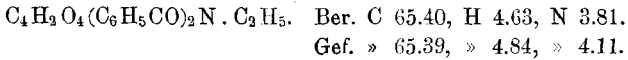


Das Dibenzoylmethyltartrimid wurde von Ladenburg<sup>1)</sup> dargestellt und dabei der Fall einer Stereoisomerie wahrscheinlich beobachtet.

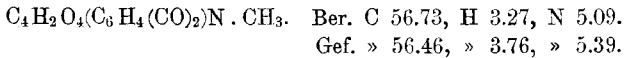
Das Aethyltartrimid wurde in derselben Weise, wie es Ladenburg<sup>1)</sup> beim Methyltartrimid gemacht hatte, mit Benzoylchlorid ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2715.

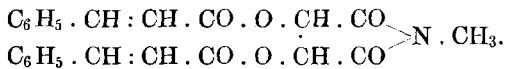
setzt und in ein Dibenzoyläthyltartrimid übergeführt. Dasselbe stellt einen in Nadeln krystallisirenden Körper dar, der aus Alkohol leicht umzukrystallisiren ist. Er schmilzt bei 159—160°. Im Gegensatz zu dem entsprechenden Methylimid gelang es nicht, eine andere Form zu erhalten.



Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Methyl-Tartrimid mit Phталylchlorid im offenen Rohre im siedenden Wasserbade. Nach Beendigung der heftigen Reaction sind die Wände des Rohres mit einer paraffinähnlichen Substanz bekleidet, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich dagegen in Aceton und Essigsäureäthylester ist. Aus der Lösung in Aceton konnte das Imid durch Aether als flockiger Niederschlag gefällt werden. Derselbe beginnt bei 180° unter Schaumbildung zu schmelzen.

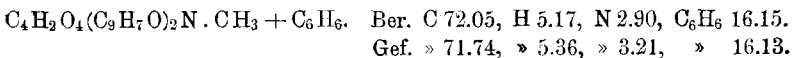


### 3. Dicinnamylmethyltartrimid,



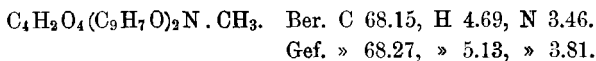
Ein Molekül Methyltartrimid wurde mit etwas mehr, als zwei Molekülen Zimmtsäurechlorid versetzt und 20 Stunden lang im kochenden Wasserbade in einem offenen Rohre erhitzt. Das Reactionproduct war gelb gefärbt, zuerst vollkommen durchsichtig und von gallertartiger Consistenz, erstarrte jedoch nach mehreren Stunden zu einem gelblich braunen, krystallinischen Brei, der sich in Alkohol und Benzol beim Erwärmen, in Eisessig, Essigsäureäthylester und Aether bereits in der Kälte löste. Aus Alkohol fiel beim Erkalten ein weisser öliges, aus Benzol ein in schönen Nadeln krystallisirender Körper aus. Letzterer wurde aus Benzol umkrystallisirt, er schmolz bei 80—81° und war, wie folgende Analysen erwiesen, die

### Krystall-Benzol-Verbindung des Dicinnamylmethyltartrimid.

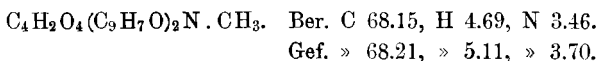


Diese Krystall-Benzol-Verbindung wurde zur Vertreibung des Benzols im Trockenschrank auf 90—100° erhitzt. Nach einigen Stunden war sie zu einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit geschmolzen, die nach dem Erkalten zu einem äusserst spröden, durchsichtigen, glas-

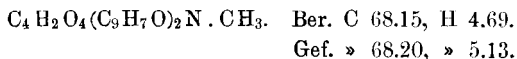
artigen Körper erstarrte, der sich leicht zu einem Pulver vom Schmp. 70—72° zerreiben liess; er hatte die Zusammensetzung eines Dicinnamylmethyltartrimid.



Die Krystall-Benzol-Verbindung des Dicinnamylmethyltartrimid versuchte ich aus Alkohol umzukrystallisiren. Sie ist ziemlich schwer löslich und beginnt, da die Löslichkeit in heissem Alkohol nicht viel grösser ist, als in kaltem, erst nach mehreren Stunden in kleinen, weissen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 95° auszufallen. Durch die Analyse erwies sie sich ebenfalls als ein Dicinnamylmethyltartrimid.



Es giebt demnach zwei isomere Verbindungen des Dicinnamylmethyltartrimid, die ich als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen unterscheiden will. Während das  $\alpha$ -Imid bei 70° schmilzt, hat das  $\beta$ -Imid einen Schmelzpunkt von 95°, schmilzt also um 25° höher. Beide Imide sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Essigsäureäthylester, Eisessig, schwerer löslich in Alkohol und Amyläther; jedoch erhält man in beiden Fällen beim Umkrystallisiren stets die  $\beta$ -Verbindung vom Schmp. 95°. Umgekehrt lässt sich das  $\beta$ -Imid leicht in das  $\alpha$ -Imid vom Schmp. 70° überführen und zwar durch einfaches Erhitzen über den Schmelzpunkt. Das  $\beta$ -Imid schmilzt sodann zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die zu einer durchsichtigen glasigen Masse erstarrt, welche äusserst spröde ist und sich leicht zu einem Pulver vom Schmp. 70° zerreiben lässt. Eine Analyse dieses Körpers erwies, dass seine Zusammensetzung mit der des  $\beta$ -Imides übereinstimmte.



Ganz analog dem  $\alpha$ -Dibenzoylmethyltartrimid von Ladenburg geht auch das  $\alpha$ -Dicinnamylmethyltartrimid bereits durch Liegen an der Luft in die entsprechende  $\beta$ -Verbindung über, allerdings nicht nach so kurzer Zeit, wie Ladenburg beobachtet hatte. Erst nach etwa 4 Monaten konnte ich durch eine Schmelzpunktbestimmung feststellen, dass die Umsetzung fast vollständig eingetreten war.

Von beiden Imiden wurde das optische Drehungsvermögen in Essigsäureäthylester bestimmt. Beide Imide lenkten die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Die Versuche wurden im 1 dm-Rohr ausgeführt und ergaben:

	Procentige Lösung	Drehwinkel o	Spec. Gewicht der Lösung	Temperatur o
$\alpha$ -Imid . . . . .	10.27	29.43	0.9309	22
$\beta$ -Imid . . . . .	10.32	29.95	0.9319	22

Hiernach berechnet sich das Drehvermögen des  $\alpha$ -Imides auf 307.8°, das des  $\beta$ -Imides auf 311.6°. Die Unterschiede im Drehungsvermögen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dicinnamylmethyltartrimid sind zwar nur gering, jedoch immerhin zu gross, um als Versuchsfehler betrachtet werden zu können.

Es ist somit ein neues Beispiel für die Existenz zweier optisch isomerer Imide gegeben, das seine Erklärung nur in der Annahme eines dreiwertigen asymmetrischen Stickstoffs findet.

#### 534. A. Ladenburg und W. Herz: Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung. II.

(Eingegangen am 13. December.)

Zu unserem grössten Bedauern gelangte eine Abhandlung von Rosdalsky<sup>1)</sup>: »Ueber Abkömmlinge des Piperazins« erst in unsere Hände, nachdem zwei Arbeiten von uns: »Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung«<sup>2)</sup> und »Ueber einige Derivate des Piperazins«<sup>3)</sup> bereits erschienen waren. Während es dem Einen von uns (Herz) ebenso wenig wie früher A. W. Hofmann<sup>4)</sup> und nach neuester Mittheilung Feist<sup>5)</sup> gelungen war, Derivate des Piperazins resp. des 2-5-Dimethylpiperazins darzustellen, bei denen eine Verkettung der in Parastellung stehenden Stickstoffatome auftritt, giebt Rosdalsky an, eine solche Bindung im Methylenpiperazin erhalten zu haben. Durch Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf Piperazin erhielt der Eine von uns (Herz) eine Verbindung von der Formel  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2CH_2O$ ; dagegen entsteht, wie Rosdalsky angiebt, durch Einwirkung von überschüssigem Piperazin (am besten der doppelten Menge, wie wir beobachtet haben) auf Formaldehyd ein Körper, dem in der That die Zusammensetzung  $C_4H_8N_2:CH_2$  zukommt.

1) Journ. f. prakt. Chem. 53, 19.

2) A. Ladenburg, diese Berichte 30, 1586.

3) W. Herz, diese Berichte 30, 1584.

4) Unveröffentlichte Mittheilung; bei Harries, Ann. d. Chem. 294, 336.

5) Diese Berichte, 30, 1982.