

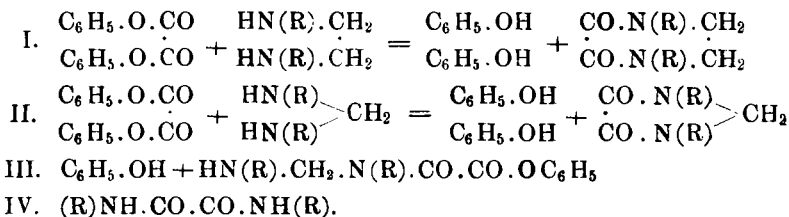
Die angegebene Constitution der β -Fencholensäure würde die leichte Verseifbarkeit des β -Nitrils und des β -Amids erklären, während im Gegensatz dazu die α -Fencholensäure und das α -Amid sich ausserordentlich schwer verseifen; wir nehmen daher an, dass die Bildung der α -Reihe aus dem Fenchonoxim vor sich geht, indem die Ringsprengung analog der Bildung der α -Campholensäure an dem monomethylirten C-Atom des Fenchons statthat, wonach die α -Reihe gewissermaassen Abkömmlinge einer dimethylirten Essigsäure aufweist, die sich voraussichtlich sehr schwer verseifen lassen.

Berlin, Anfang November 1906.

633. C. A. Bischoff und E. Fröhlich: Spaltungen von
N, N'-Diaryl-methylendiaminen.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 8. November 1906.)

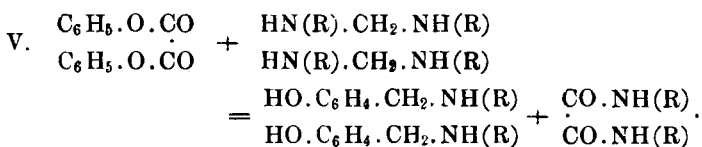
Vor einigen Jahren wurde von C. A. Bischoff und A. von Hedenström¹⁾ über das Verhalten von Diphenyloxalat zu einigen secundären aromatischen Basen berichtet. Während in allen untersuchten Fällen der Ringschluss bei den Aethylenkörpern (I) leicht zu erzielen war, gelang es nicht, aus den Methylenbasen (II) die Ringgebilde zu erhalten:



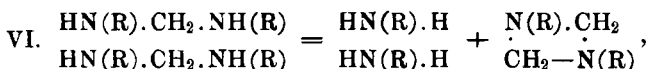
Es wurde in 11 Fällen verschiedener R's nur die Hälfte des der Gleichung entsprechenden Phenols abgespalten, und damals traten statt der Ringkörper bzw. der Halbsubstitute (III) Producte auf von der Zusammensetzung der Oxalyl-arylamide (IV). Die in Aussicht gestellten weiteren Mittheilungen verzögerten sich, da äussere Umstände die mit den aufklärenden Versuchen betrauten HHrn. Studirenden an der Vollendung der Arbeiten verhinderten. Nunmehr ist durch die HH. Kropatschew (für R = C₆H₅), Löwenstein (R = *o*-C₆H₄.CH₃) von Firks (R = *p*-C₆H₄.CH₃), Prichoschan (R = *o*-CH₃.O.C₆H₄)

¹⁾ Diese Berichte 35, 3440 [1902].

Koretzki ($R=p\text{-CH}_3\text{.O.C}_6\text{H}_4$), von Hunnius ($R=p\text{-C}_2\text{H}_5\text{.O.C}_6\text{H}_4$) der Beweis erbracht worden, dass die Umsetzung des Diphenyloxalates nach folgender Gleichung zu Oxybenzylamin-derivaten führt:

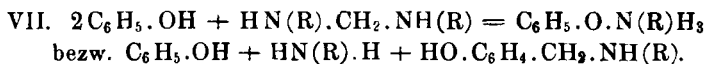


Unter Umständen tritt, namentlich beim *p*-Tolylderivat, eine Condensation des Restes der secundären Base zur tertiären ein:



die bekanntlich ein grösseres Molekulargewicht besitzt als das der hier gegebenen Formel.

Aus den tertiären Basen, z. B. dem sogen. »Anhydroform-anilin« entstehen, bei der Einwirkung von Phenolen laut Patent der Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning¹⁾ die oben sub V formulirten Oxybenzylamin-Körper. Es wurden daher besondere Versuche angestellt, um zu sehen, ob letztere auch durch Phenol aus den secundären Methylenbasen zu erhalten sind. In diesen Fällen trat, wie im Folgenden gezeigt wird, theils das carbol-saure Salz der Base auf (VII), theils destillirte das Gemisch der Componenten:



Der Eintritt des Methylens in den Phenolkern erfolgte meist in der Orthostelle, nur in zwei Fällen deuten die erhaltenen Körper darauf hin, dass er auch in der Parastelle erfolgen kann, so bei $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R = o\text{-CH}_3\text{.O.C}_6\text{H}_4$ und $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{.O.C}_6\text{H}_4$. Bei einigen Basen wurde auch die ganz analog verlaufende Einwirkung von Resorcin studirt.

Ueber das nach VII erwartete Anilin-phenolat, das zuerst von R. S. Dale und C. Schorlemmer²⁾ erwähnt wurde, und von dem neuerdings F. A. Lidburg³⁾ das Gleichgewicht zwischen der festen (Salz-) und der flüssigen (Mischungs-)Phase studirt hat, sei ergänzend bemerkt, dass das Salz in farblosen Blättern erhalten wird, wenn man warme Ligroin-Lösungen der äquimolekularen Componentenmengen mischt und

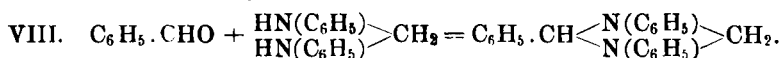
¹⁾ D. R.-P. No. 109498.

²⁾ Ann. d. Chem. 217, 388 [1883].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 461 [1901].

abkühlt; Schmp. 32° (Dale und Schorlemmer: 29°, Hübner¹⁾ 32°, Dyson²⁾ 30.8°, Mylius³⁾ 36–37°). Bei den Reactionen destillirte das Salz zwischen 181–184° über (Dale-Schorlemmer: 184.5°, Dyson 181°). Phenol löst sich in Ligroin schon in der Kälte und krystallisirt daraus in Nadeln. Anilin, das sich in der Wärme löst, scheidet sich natürlich ölig aus. Kühlt man die Mischung der Ligroin-Lösungen nicht, so scheidet sich auch das Salz anfangs ölig ab. Diese Abscheidung erstarrt nicht beim Impfen mit Phenolkrystallen, wohl aber beim Zusatz von Salzkrystallen.

Von dem Methylen-di-anilin ist zu erwähnen, dass die Base nach neunstündigem Kochen mit Aceton unverändert zurückgewonnen wurde; auch Zusatz von alkoholischem Kali bewirkte keine Veränderung; ebenso krystallisirte die Base unverändert in vierseitigen Tafeln vom Schmp. 65° wieder aus, nachdem sie 9 Stunden mit Essigsäure-äthylester gekocht worden war. Oxalsäure diäthylester spaltet bei 180° Alkohol ab, die Reactionsproducte waren hellgelbe, flockige Massen, die sich allmählich zersetzten. In Benzollösung entstand Oxanilid und ein Gemisch der tertiären »Anhydro«-Basen. Im selben Sinne wirkten Malonsäure und Bernsteinsäure-Diäthylester. Dass Benzaldehyd nicht zum Ringgebilde (VIII), sondern gleichfalls zu den tertiären Basen führte, war nach den analogen Beobachtungen A. Eibner's⁴⁾ am Methylendi-*p*-toluidin vorauszusehen:



N,N'-Diphenyl-methylendiamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Umsetzungen mit Phenol.

3.76 g Phenol (1 Mol.), 7.92 g Base (1 Mol.) wurden 2 Stunden auf 200° erhitzt. Bei 30 mm gingen dann folgende Fractionen über: —110°: 2.09 g Anilinphenolat; 110–120°: 1.1 g; 120–250°: 0.92 g; 250–260° (Sdp. 250°): 5.32 g; Rest 0.83 g; dann trat Zersetzung ein, indem sich der Rückstand plötzlich in eine schwarze Masse verwandelte. Die erstarrte Hauptfraction gab nach dem Umkrystallisiren mit Benzol mikroskopisch kleine Prismen, Schmp. 156°. Nach der Analyse liegt ein Oxybenzyl-anilin vor.

0.1318 g Sbst.: 0.3757 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.38, H 6.53, N 7.04.
Gef. » 77.72, » 7.01, » 6.84.

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 342 [1881].

²⁾ Journ. chem. Soc. 43, 466 [1883].

³⁾ Diese Berichte 19, 1002 [1886].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 302, 353 [1895].

84.6 g Phenol (3 Mol.), 59.4 g Base (1 Mol.) wurden wie zuvor behandelt. Der Vorlauf bei der Vacuumdestillation betrug 79 g, die Fraction 230–260° (Sdp. 245° bei 20 mm) 25 g (Rest 40 g). Sie war anfangs ölig und wurde beim Anreiben fest. Benzol und Ligroïn hinterliessen 10 g krystallinisches Pulver vom Schmelzintervall 80–110°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol wurden als schwerst lösliche Fraction die zuvor erwähnten Krystalle vom Schmp. 156° in sehr geringer Menge isolirt. Eine bei 153° schmelzende Fraction gab bei der Analyse die für Oxybenzyl-anilin erwarteten Zahlen.

0.1200 g Sbst.: 0.3346 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 771 mm).

C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.38, H 6.53, N 7.04.

Gef. » 78.32, » 6.58, » 7.14.

Die Aufklärung der niedrig schmelzenden Fractionen bringen die folgenden zwei Versuche: 37.6 g Phenol (2 Mol.), 39.6 g Base gaben wie zuvor 29.1 g Anilinphenolat (Sdp. 181–184°, Schmp. 32°). Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt: (b = 35 mm) 3.95 g (–110°, erwies sich noch als Anilinphenolat); 2.12 g (110–210°, anilinhalzig); 0.37 g (210–260°); 6.85 g (260–270°, Sdp. 266–267°); 3.52 g (270–280°); 3.84 g (280–290°); Rest: 23.7 g. Die vierte Fraction, ein dickes, gelbes Oel, erstarrte beim Durchreiben. Die Krystalle waren löslich in Natronlauge und den gebräuchlichen organischen Solventien ausser Ligroïn; unlöslich in Wasser. Der ursprüngliche Schmp. 114–124° ging beim Umkrystallisiren aus Aceton-Ligroïn-Gemisch in die Höhe. Unter Zersplitterung in Einzelfractionen wurde als höchstschmelzende die zuvor beschriebene Substanz vom Schmp. 156° isolirt. Eine Mittelfraction vom ungefähren Schmp. 127° wurde analysirt.

C₁₃H₁₃ON. Ber. C 78.38, H 6.53, N 7.04.

Gef. » 77.85, » 6.73, » 6.96.

Beim weiteren Umkrystallisiren gab auch sie noch Antheile vom Schmp. 156°. Die Analyse zeigt, dass die Schmelzpunktverhältnisse durch Anwesenheit eines niedriger schmelzenden isomeren Oxybenzyl-anilins bedingt waren.

Zu seiner Reindarstellung wurden in 150 ccm Xylol: 37.6 g Phenol (2 Mol.), 39.6 g Base (1 Mol.) drei Stunden gekocht. Die gelbe Lösung wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge geschüttelt. Aus der alkalischen Lösung fällte Kohlensäure einen braunen Niederschlag, der von beigemengtem Harz durch Lösen in Salzsäure getrennt wurde. Aus der salzsauren Lösung fällte Soda weisse Krystalle, die aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Dünne, unregelmässig begrenzte Blättchen, die sich am Licht gelb färbten. Schmp. 113°.

0.1535 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.0937 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 7.8 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{13}H_{13}ON$. Ber. C 78.38, H 6.53, N 7.40.
Gef. » 78.22, » 6.83, » 7.16.

Danach lag das *o*-Oxybenzyl-anilin vor, das dem oben erwähnten Patent zufolge aus »Anhydro-formaldehydanilin« entsteht und nach E. Bamberger und J. Müller¹⁾ im reinen Zustand bei 112.5—113° schmilzt; O. Emmerich²⁾: 106°; C. Paal und H. Senninger³⁾: 108°. — Das oben erwähnte, bei 156° schmelzende Isomere, das bei höherer Temperatur entsteht, dürfte die Para-Verbindung sein.

Einwirkung von Resorcin in molekularem Verhältniss.

Da Proben beim Erwärmen der Ingredientien in Benzollösung hauptsächlich ölige Körper ergeben hatten, wurden 10 g Base und 5 g Resorcin in einer Benzollösung, die etwas Aceton enthielt, um das Resorcin löslicher zu machen, 2 Stunden geschüttelt. Die ausgeschiedenen weissen Krystalle wurden in Aceton gelöst und nach Zusatz von Lignoïn krystallisiren gelassen. Krystallinisches, unter dem Mikroskop sehr kleine Stäbchen zeigendes Pulver, das sich an der Luft gelb färbt. Löslich in kaltem Aceton, Alkohol, Aether, in heissem Benzol und Xylol, unlöslich in Wasser und Lignoïn. Schmp. 159° (bei 150° tritt Braunfärbung ein).

0.1204 g Sbst.: 0.3206 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. C 72.56, H 6.05, N 6.51.
Gef. » 72.62, » 6.18, » 6.51.

Der Versuch, dieses 1.3-Dioxybenzyl-anilin (HO)₂C₆H₃.CH₂.NH.C₆H₅, auf dem üblichen Weg zu benzoyliren, ergab nur ein ölförmiges Product.

Einwirkung von Oxalsäurediphenylester in Xylol.

19.8 g Diphenylmethylendiamin mit der äquimolekularen Menge Ester und 150 ccm Xylol drei Stunden gekocht, liessen beim Erkalten weisse Krystalle ausfallen, die zwischen 160—240° schmolzen. Wiederholte Krystallisation aus Xylol und aus Eisessig lieferte die glänzenden, durchsichtigen Blättchen des Oxanilids, Schmp. 245°.

0.1199 g Sbst.: 0.3077 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1362 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 759 mm). — 0.1153 g Sbst.: 11.5 ccm N (16°, 772 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.70.
Gef. » 69.96, 69.89, » 5.15, 5.11, » 11.87, 11.92.

Zur Identificirung wurde Oxanilid aus Anilin und Oxalsäurediphenylester in Xylol dargestellt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 105 [1900].

²⁾ Dasselbst 241, 344 [1887].

³⁾ Diese Berichte 27, 1802 [1894].

Aus der Mutterlauge des ersteren Oxanilids wurde beim Eindampfen einer Probe nur Oel erhalten. Sie wurde daher mit Natronlauge geschüttelt, das Xylol getrennt und aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ein brauner Niederschlag vom Schmp. 108° gefällt. Lösen in Salzsäure und Fällen mit Sodalösung, Lösen in Alkohol und Verdünnen mit Wasser lieferte die farblosen, mikroskopisch nadelförmigen Krystalle des oben beschriebenen *o*-Oxybenzyl-anilins. Schmp. 112.5°. Derselbe Körper wurde auch erhalten, als 9.9 g Methylendianilin, 12 g Oxalsäure-diphenylester und 6.8 g Natriumäthylat 2 Stunden in Benzol gekocht wurden. Man muss daher annehmen, dass nicht das Phenol die Base spaltet, sondern dass auch Natriumphenolat dazu im Stande ist. Als 10 g Methylendianilin und 5.86 g trocknes Natriumphenolat etwa 1½ Stunden im Oelbade erhitzt wurden, bis nichts mehr destillierte, waren allmählich 8 g wasserhelles Anilin (ber. für 1 Mol. 8.27 g) übergegangen. Ebenso trat, als 5 g Methylendianilin und 2.93 g Natriumphenolat mit 10 ccm Benzol vier Stunden gekocht wurden, Spaltung ein. Das abfiltrirte Benzol gab mit Chlorwasserstoffgas reichliche Mengen Anilin-chlorhydrat. Der Rückstand löste sich in Wasser, durch Kohlensäure aber entstand keine Fällung. Bei dem ohne Benzol angestellten Versuche fiel aus der wässrigen Lösung der Natriumverbindung durch Kohlensäure ein gelber, harziger Niederschlag aus, der noch Natriumsalz enthielt. Seine heisse, wässrige Lösung wurde durch Essigsäure flockig gefällt. Die Isolirung eines analysenreinen Körpers aus dem in Aether und Alkohol leicht, in Benzol schwer löslichen Rohproduct ist nicht geglückt.

Methylen-di-*o*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Da die früher angewandten, der Literatur entnommenen Methoden theils umständlich sind, theils schlechte Ausbeuten ergeben, wurde die Base im Moment ihres Freiwerdens aus dem in Wasser gelösten Salz zur Reaction gebracht.

214 g *o*-Toluidin (2 Mol.) mit 200 ccm Wasser und 200 g Salzsäure (2 Mol.) gelöst; 88 g Formaldehyd (1 Mol.) in 40-procentiger, wässriger Lösung mit 106 g 10-procentiger Sodalösung (1 Mol.) versetzt. Die erstere Lösung wird unter Eiskühlung in die zweite tropfenweise unter Umrühren einfließen gelassen. Die auf der Oberfläche sich abscheidende Oelmasse wird bald fest. Sie wird geschieden, gewaschen, auf Thon getrocknet und aus Lignoïn umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. Auf Anilin lässt sich dies Verfahren nicht übertragen. Diese Base liefert so Mischungen der Tertiärderivate (»Anhydroformaniline«).

Die Umsetzung mit Phenol (2 Mol.) ergab dasselbe Resultat, wie es C. Paal¹⁾ bei der Einwirkung von *o*-Toluidin auf Saligenin erhalten hatte: das erwartete *o*-Oxybenzyl-*o*-toluidin konnte nicht in genügender Menge analysenrein erhalten werden. Dass es bei der vorliegenden Reaction entsteht, geht indess aus dem Verhalten des Reactionsproductes hervor. 45.2 g Methylenbase und 37.6 g Phenol (2 Mol.) werden in 100 ccm Benzol 2—5 Stunden gekocht. Die Natron-Ausschüttelung der Reactionsmasse liess beim Einleiten von Kohlensäure ein Oel ausfallen, dass nach einiger Zeit erstarrte. Statt der berechneten 21.3 g wurden hiervon 3 g erhalten, die zwischen 40—50° schmolzen. Aus Ligroïn krystallisirten durchsichtige Tafeln, aber in so geringen Mengen, dass von der Analyse abgesehen werden musste. Auch Paal konnte keine genügende Menge erhalten. Bei dem Versuch, das Reactionsproduct direct im Vacuum zu destilliren, wurde lediglich Toluidin erhalten, während der Rest sich zersetzte. Da Paal auch kein krystallinisches Benzoylderivat erhalten hatte, wurden weitere Versuche unterlassen.

Umsetzung mit Oxalsäure-diphenylester.

8.48 g Base (2 Mol.), 4.84 g Ester (1 Mol.), 100 ccm Benzol wurden 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten krystallisirten 4.4 g vom Schmp. 205° aus. Umkrystallisiren aus Eisessig und Waschen mit Aether lieferte schiefwinklige, vierseitige Tafeln und Stäbchen vom Schmp. 210°.

0.1499 g Sbst.: 0.3934 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.1750 g Sbst.: 0.4592 g CO₂, 0.0956 g H₂O. — 0.1578 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 747 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.45.
Gef. » 71.67, 71.53, » 6.22, 6.11, » 10.47.

Dieses bereits bekannte Oxal-*o*-toluid ist löslich in heissem Eisessig, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Wasser, Ligroïn. Es entsteht auch aus *o*-Toluidin (4.3 g) und Oxalsäure-diphenylester (4.8 g) nach 2-stündigem Kochen in 20 ccm Benzol mit etwa 80 pCt. Ausbeute.

0.1900 g Sbst.: 0.4985 g CO₂, 0.1023 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 12.7 ccm N (23°, 753 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.45.
Gef. » 71.55, » 6.02, » 10.38.

Bei der Aufarbeitung des Benzol-Filtrats von der Reaction der Methylenbase sowohl mittels Alkali als durch Destillation im Vacuum wurden dieselben Erfahrungen gemacht wie sie oben für das Aufsuchen des Oxybenzyl-toluidins beschrieben sind.

¹⁾ Arch. Pharm. 240, 687 [1902].

Methylen-di-*p*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

28.2 g Phenol (2 Mol.), 33.9 g Base, 150 ccm Xylol wurden 2 Stunden gekocht. Die gelbe Lösung wurde mit Natronlauge geschüttelt; Kohlensäure fällte einen Körper vom Schmp. 113° , der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser in mikroskopischen, sechsseitigen, dünnen Tafeln vom Schmp. 121° erschien. Beim Liegen an der Luft färbt er sich gelb. Er ist löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, Salzsäure, Alkali, unlöslich in Ligroin und Wasser.

0.1152 g Sbst.: 0.3282 g CO_2 , 0.0727 g H_2O . — 0.1424 g Sbst.: 0.4110 g CO_2 , 0.0958 g H_2O . — 0.1428 g Sbst.: 8.2 ccm N (17° , 747 mm). — 0.1511 g Sbst.: 9 ccm N (16° , 735 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. C 78.87, H 7.05, N 6.57.

Gef. » 78.63, 78.80, » 6.91, 7.52, » 6.70, 6.80.

Hiernach lag *o*-Oxybenzyl-*p*-toluidin vor, dessen Schmelzpunkt in der Literatur auf 116° bzw. 119.5° angegeben wird; die isomere *p*-Oxybenzylverbindung schmilzt bei 186° .

11 g Resorcin (1 Mol.) und 22.6 g Methylen-di-*p*-toluidin wurden eine halbe Stunde mit 100 ccm Benzol gekocht. Aus der Lösung fielen beim Erkalten 12 g eines krystallinischen Körpers vom Schmp. 154° aus. Umkrystallisiren aus Aceton und Ligroin lieferte mikroskopische, kleine Stäbchen und Platten, die beim Stehen gelb wurden. Schmp. 165° . Löslich in Natronlauge, Salzsäure, Aceton, Benzol (beim Erwärmen), Alkohol, Chloroform, Aether und Xylol. Schwer löslich in Ligroin und Wasser.

0.1061 g Sbst.: 0.2852 g CO_2 , 0.0495 g H_2O . — 0.1124 g Sbst.: 0.3017 g CO_2 , 0.0671 g H_2O . — 0.1091 g Sbst.: 5.7 ccm N (18° , 772 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 73.36, H 6.55, N 6.11.

Gef. » 73.33, 73.21, » 6.57, 6.68, » 6.21.

Hiernach liegt ein *m*-Dioxybenzyl-*p*-toluidin vor ($\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

24.2 g Oxalsäurediphenylester (1 Mol.), 22.6 g Methylen-di-*p*-toluidin (1 Mol.) wurden mit 150 ccm Xylol 3–4 Stunden gekocht. Die ausgeschiedenen, vierseitigen, schiefwinkligen, dünnen Tafeln erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, in dem sie sehr schwer löslich waren, als das bekannte Oxal-*p*-toluid, Schmp. 266° (a), identificirt mit dem aus 5.35 g *p*-Toluidin, 5.65 g Oxalsäure-phenylester nach 2-stündigem Kochen in 50 ccm Xylol erhaltenen Product vom Schmp. 266° (b). Die gewöhnlichen, organischen Solventien lösen den Körper nicht. Der in der Literatur angegebene Schmp. 269° wurde nicht erreicht.

a) 0.1175 g Sbst.: 0.3074 g CO_2 , 0.0666 g H_2O . — 0.1832 g Sbst.: 16.3 ccm N (17° , 747 mm). — 0.1984 g Sbst.: 18 ccm N (20° , 746 mm).

b) 0.1664 g Sbst.: 0.4863 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 772 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.45.

Gef. a) » 71.50, » 6.28, » 10.30, 10.40.

» b) » 71.55, » 6.18, » 10.60.

Aus der Xylol-Mutterlauge des ersteren Oxaltoluids (a) fiel beim Einengen eine rothgefärbte, harzige Masse aus, aus der nach einigen Tagen eine kleine Menge farbloser Krystalle sich ausschied, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als Blättchen vom Schmp. 160—175° erschienen. Nach der Analyse liegt »Anhydroformtoluidin« vor, d. h. offenbar ein Gemisch der tertiären Basen, Schmp 127—128° und 212—223°¹⁾.

0.1192 g Sbst.: 0.2516 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 11.5 ccm N (21°, 760 mm).

(C₈H₉N)n. Ber. C 80.67, H 7.56, N 11.77.

Gef. » 80.42, » 7.60, » 11.92.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde die Xylol-Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt. Kohlensäure fällte aus der alkalischen Lösung 7 g (aus 22.6 g Base und 24.2 g Oxalsäurephenylester). Dieser Oxykörper war aber so harzig, dass verschiedentliche Versuche, ihn in den krystallinischen Zustand überzuführen, erfolglos blieben. Der in Xylol unlösliche Theil bestand wieder aus Oxaltoluid und den tertiären Basen.

Methylen-di-*o*-anisidin, CH₃.O.C₆H₄.NH.CH₂.NH.C₆H₄.O.CH₃.

Die Base siedet bei 25 mm unzersetzt bei 160°. *o*-Anisidin mit einer molekularen Menge Phenol gemischt und destillirt zeigt die Siedeintervalle der Componenten. Ein Phenolat krystallisirte nicht aus, als äquivalente Mengen der Componenten in Ligroïn-Lösung zusammengewogen wurden. Auch bei der Destillation des Gemisches im Vacuum trat Zersplitterung in drei Fractionen ein (b = 14—15 mm): a) 80—95°, b) 95—100°, c) 100—105°; keine erstarrte.

25.8 g Methylenbase, 18.8 g Phenol wurden 3 Stunden auf 180—200° erhitzt. Bei 40 mm gingen 19 g bis 260° über, 8 g bis 295°, 3.7 g bis 303°. Der Rest zersetzte sich. Da eine Destillation in kleineren Fractionsgrenzen zu keinem brauchbaren Resultat führte, wurden die zu glasigen Massen erstarrten höheren Fractionen mit Benzol angerieben, der entstandene weissgraue Brei auf Thon gestrichen und das Zurückbleibende durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Mikroskopische, kleine Stäbchen, Schmp. 125°. Löslich in

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 31, 3253 [1898].

Aether, Aceton, Benzol, Natronlauge und Salzsäure, heissem Chloroform, schwer löslich in Ligroin. Röthet sich an der Luft.

0.1213 g Sbst.: 0.3265 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 0.3441 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 738 mm). — 0.1345 g Sbst.: 7 ccm N (23°, 761 mm).

C₁₄H₁₅O₂N. Ber. C 73.36, H 6.55, N 6.11.
Gef. » 73.41, 73.41, » 6.59, 6.74, » 5.92, 6.00.

Danach liegt ein Oxybenzyl-*o*-anisidin vor, das nicht identisch ist mit dem von C. Paal¹⁾ aus Saligenin erhaltenen Ortho-Product (s. u.), daher wohl als die Para-Verbindung angesehen werden muss.

12.9 g Methylenbase, 9.4 g Phenol und 50 ccm Benzol wurden 2 Stunden gekocht. Die erkaltete Masse wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt und durch Kohlensäure aus der alkalischen Schicht 7.8 g *o*-Oxybenzyl-*o*-anisidin gefällt. Schmp. 70—71°; mikroskopisch kleine, sechsseitige, längliche Prismen und Stäbchen (aus Alkohol), die sich an der Luft gelb färben, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien. Identisch mit dem von C. Paal in sehr geringer Menge aus Saligenin und *o*-Anisidin erhaltenen Product.

0.1189 g Sbst.: 0.3202 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.2291 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₄H₁₅O₂N. Ber. C 73.36, H 6.55, N 6.11.
Gef. » 73.41, » 6.38, » 6.14.

25.8 g Methylenbase, 12.1 g Oxalsäure-diphenylester und 100 ccm Xylol wurden 3 Stunden gekocht. Aus der erkalteten, gelbbraunen Lösung hatten sich etwa 10 g gelblich-bräunliche Krystalle vom Schmp. 214—241° abgeschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurden farblose, lange, schiefwinklig, vierseitige sowie sechsseitige Tafeln vom Schmp. 246° erhalten (a), die in Ligroin, Alkohol, Aether, Salzsäure, Natronlauge unlöslich, in Aceton schwer, in Chloroform, heissem Benzol, Xylol und Eisessig leichter löslich waren. Dasselbe Oxal-*o*-anisidid wurde direct aus 6 g Oxalsäure-diphenylester und 6 g *o*-Anisidin in 30 ccm Xylol durch zweistündiges Kochen erhalten (b).

a) 0.1270 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1136 g Sbst.: 9 ccm N (14°, 768 mm).

b) 0.1470 g Sbst.: 0.3443 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 12.4 ccm N (23°, 771 mm).

C₁₅H₁₆O₄N₂. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.
Gef. a) » 63.90, » 5.41, » 9.55.
» b) » 63.87, » 5.45, » 9.45.

¹⁾ Arch. Pharm. 240, 689 [1902].

Das oben erwähnte Xylol-Filtrat von a) wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt. Kohlensäure fällte aus der alkalischen Lösung 4 g Oel. Aus ihm eines der oben erwähnten Oxybenzyl-anisidine zu isoliren, gelang nicht.

Umsetzungen des Methylen-di-*o*-anisidins mit *p*-Nitrophenol, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon mit und ohne Lösungsmittel, sowie Versuche, die secundäre Base in die tertiäre: »Anhydroform-anisidid«, überzuführen, verliefen resultatlos.

Methylen-di-*p*-anisidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$.

Die fractionirte Destillation eines geschmolzenen äquimolekularen Gemisches von *p*-Anisidin und Phenol ergab 1.7 g (180—190°); 7.3 g (190—205°); 12.5 g (205—220°); 4.8 g (220—280°). Alle Antheile erstarrten. Der Schmelzpunkt der dritten Fraction, weisse, glänzende Blättchen, war der der Base. Das *p*-Anisidin-phenolat krystallisirte aus der Mischung der Ligoïn-Lösungen der Componenten und wurde aus Aether umkrystallisirt. Farblose Prismen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligoïn. Schmp. 60°.

0.2553 g Subst.: 15 ccm N (21°, 768 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 6.50. Gef. N 6.90.

6.5 g Methylenbase, 4.7 g Phenol wurden 1 Stunde auf 180° erhitzt, dann wurden im Vacuum bei 140° 2.1 g, bei 150° 3 g überdestillirt. Dieses Destillat bestand aus Phenol und Anisidin. Aus dem Destillationsrückstand wurde durch Behandeln mit kaltem Benzol und Aether ein Harz entfernt. Es blieben sehr geringe Mengen eines weissen, krystallinischen Körpers, der bei etwa 115° schmolz, vermuthlich das gleich zu beschreibende *o*-Oxybenzyl-anisidin.

25.8 g Methylenbase, 18.8 g Phenol, 100 ccm Xylol wurden 2 Stunden gekocht. Durch die übliche Behandlung mit Natronlauge und Kohlensäure wurden 17 g vom Schmp. 75—95° erhalten, die, auf dem von C. Paal¹⁾ angegebenen Weg gereinigt, sich als sechsseitige Tafeln vom Schmp. 127—128° erwiesen. Nach den Eigenschaften und der Analyse liegt das bekannte *o*-Oxybenzyl-*p*-anisidin vor.

0.1262 g Subst.: 0.3391 g CO₂, 0.0722 g H₂O. — 0.1404 g Subst.: 7.2 ccm N (22°, 774 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 73.36, H 6.55, N 6.11.

Gef. » 73.38, » 6.40, » 6.06.

6.5 g Methylen-di-anisidin und 6 g Oxalsäure-phenylester gaben nach einstündigem Erhitzen auf 150° bei der Destillation im Vacuum etwa 1 g Phenol. Aus dem Rückstand, einem braunen Harz wurden durch Aceton 2.4 g Oxanisidid isolirt.

¹⁾ loc. cit. 681.

26 g Base, 12 g Oxalsäure-phenylester und 100 ccm Xylol wurden 3 Stunden gekocht. Es fielen 13 g Oxanisidid aus. Schmp. 260—261¹⁾). Dünne, sechsseitige Tafeln, nur in Xylol und Eisessig etwas löslich, in den anderen gebräuchlichen organischen Solventien schwer löslich.

0.1693 g Sbst.: 0.3972 g CO₂, 0.0872 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 10.0 ccm N (24°, 763 mm).

C₁₆H₁₆O₄N₂. Ber. C 64.00, H 5.52, N 9.33.

Gef. » 64.10, » 5.46, » 9.52.

Das Xylol-Filtrat wurde eingedampft und mit Natronlauge ausgeschüttelt. Kohlensäure fällte das durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende, oben beschriebene Oxybenzyl-anisidin vom Schmp. 128°. Das Oxanisidid wurde auch direct aus Oxalsäure-diphenylester (12 g) und Anisidin (13 g) beim Kochen mit 50 ccm Xylol erhalten. Nach 2 Stunden hatten sich 15 g gebildet. Eigenschaften wie zuvor.

0.1724 g Sbst.: 0.4049 g CO₂, 0.0813 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 13.1 ccm N (23°, 774 mm).

C₁₆H₁₆O₄N₂. Ber. C 64.00, H 5.53, N 9.33.

Gef. » 64.06, » 5.20, » 9.49.

Wirths erhitzte Oxalsäurediäthylester mit der Base im Rohr. Castellanata erhielt unter Luftdruck sowohl aus Oxalsäure, als ihrem Aethylester neben dem Oxanisidid auch die Halbproducte: *p*-Methoxyphenyl-oxamsäure bezw. ihren Aethylester.

11 g Methylen-di-*p*-anisidin, 4.8 g Resorcin wurden mit 50 ccm Benzol 10 Minuten erwärmt und dann 4 Stunden geschüttelt. Lösung war nicht eingetreten. Nach dem Abfiltriren des Benzols wurde der Rückstand mit Salzsäure behandelt und aus der salzsauren Lösung durch Soda das Endproduct gefällt. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, unregelmässig begrenzte dünne Blättchen, löslich in Alkohol, Aceton (in der Hitze), Aether, Eisessig, Salzsäure, Alkalien; schwer löslich in Benzol, Xylol, Chloroform, Ligroin. Schmp. 149°; bei 140° tritt Rothfärbung ein. Die Analyse gab die für

1.3-Dioxybenzyl-*p*-anisidin, (HO)₂C₆H₃.CH₂.NH.C₆H₄.O.CH₃ berechneten Zahlen.

0.1340 g Sbst.: 0.3370 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1097 g Sbst.: 5.5 ccm N (22°, 756 mm). — 0.1621 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₄H₁₅O₃N. Ber. C 68.57, H 6.12, N 5.71.

Gef. » 68.42, » 6.19, » 5.79, 5.83.

¹⁾ Schmp. 256°: E. Castellanata, Gazz. chim. 25, II, 527 [1896]. — Schmp. 260°: V. Wirths, Arch. Pharm. 234, 628 [1896].

Methylen-di-*p*-phenetidin,
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$.

An der Luft destillirt der Körper unter Zersetzung zwischen 240—250°. Das Destillat hat den Schmelzpunkt der Ausgangsbasis 89°. Bei 12 mm destillirt die Base ohne Zersetzung bei 174°. Eine Spaltung in Phenetidin und tertiäre Base wurde nicht beobachtet.

Die Destillation von 47 g eines molekularen Gemisches von Phenetidin und Phenol ergab folgendes Bild: 6.15 g (100—200°, Phenol); 7.1 g (200—210°) und 6.3 g (210—220°) blieben flüssig; Phenetidin; 9 g (220—230°); 6.81 g (230—240°); 7.1 g (240—245°); 0.5 g Rückstand. Die letzten drei Fractionen wurden fest; sie stellen das carbolsaure Phenetidin dar, lange glänzende Nadeln (aus Ligroin), Schmp. 52°, leicht löslich in allen gebräuchlichen Solventien.

28 g Methylen-di-phenetidin und 19 g Phenol wurden 1½ Stunden im Oelbade auf 200° erhitzt. Bei 20 mm ergab sich im Vorlauf [2.7 g (100—120°); 2.8 g (120—130°); 2.6 g (130—140°)] das eben erwähnte Carbolat, Schmp. 52°. Die Zwischenfractionen [1.7 g (140—240°); 0.2 g (240—250°)] wurden vernachlässigt. Das Umsetzungsproduct war in den Fractionen 250—260° (2.5 g), 260—270° (7.9 g) enthalten. Bei 180° gingen nur noch 1.9 g über, dann trat Zersetzung ein. Aus den erstarrten Antheilen der Fractionen 250—270° wurden durch Aceton und Ligroin beim langsamen Krystallisiren die Harze entfernt. Durch öfter wiederholtes Anreiben mit Ligroin, Umkrystallisiren aus heissem Ligroin und zuletzt aus Eisessig gelang es, den Schmelzpunkt der weissen Nadeln bis auf 130° hinauf zu treiben. Die Ausbeute war jedoch so gering, dass von der Analyse Abstand genommen wurde. Vermuthlich liegt hier ein Gemisch der gleich zu beschreibenden Oxybenzyl-phenetidine vor.

28 g Base, 19 g Phenol, 150 ccm Benzol wurden 2 Tage am Kühler im Wasserbade gekocht, sodann mit Natronlauge ausgeschüttelt. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung einen harzigen Körper. Er wurde in wenig heissem Alkohol gelöst, mit heissem Wasser bis zu beginnender Trübung versetzt. Nach 5-maliger Wiederholung dieser Reinigung wurden sehr kleine Prismen erhalten, die sich an der Luft gelb färbten. Löslich in Natronlauge oder Salzsäure, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig; schwer löslich in Wasser und Ligroin. Schmp. 106°.

0.1310 g Sbst.: 0.3551 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 0.4067 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 7.1 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N$. Ber. C 74.07, H 7.00, N 5.76.

Gef. » 73.91, 74.08, » 7.22, 7.19, » 5.87.

Der Körper ist danach ein Oxybenzyl-*p*-phenetidin, wahrscheinlich die *p*-Form, da er verschieden von der bei 145—146°

schmelzenden *o*-Form C. Paal's¹⁾ ist. Versuche, zu etwaiger Identifizierung die *p*-Form aus Phenetidin und *p*-Oxy-benzylalkohol (Schmp. 116°) darzustellen, waren erfolglos.

14 g Methylenbase (1 Mol.) und 12 g Oxalsäure-diphenylester (1 Mol.) wurden 1½ Stunden auf 110° erhitzt. Bei 20 mm Druck konnte Phenol abdestillirt werden. Aus dem Rückstand wurde Oxal-phenetidid, Schmp, 261°, isolirt.

57 g Base (2 Mol.), 24 g Oxalsäure-diphenylester (1 Mol.) wurden mit 200 ccm Xylol 3 Stunden gekocht. Die ausgeschiedenen Krystalle (20 g) erwiesen sich nach dem Reinigen durch Eisessig als Oxal-phenetidid, Schmp. 261°²⁾. Bei der Reinigung dieses Körpers wurden noch niedriger schmelzende Antheile, sowie neben den charakteristischen Nadeln auch sechsseitige Täfelchen beobachtet. Doch war es nicht möglich, einen anderen als den angeführten Schmelzpunkt constant zu erhalten.

0.1403 g Sbst.: 0.3383 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.1164 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 766 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₂. Ber. C 65.86, H 6.10, N 8.54.
Gef. » 65.81, » 6.23, » 8.61.

Zur Identifizierung wurde das Oxyphenetidid aus Phenetidin (13.6 g) und Oxalsäure-diphenylester (13 g) durch 2-stündiges Kochen mit 200 ccm Xylol dargestellt. Schmp. 261°. Kleine Prismen.

0.1221 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.0679 g H₂O. — 0.1772 g Sbst.: 7.8 ccm N (15°, 767 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₂. Ber. C 65.86, H 6.10, N 8.54.
Gef. » 65.81, » 6.23, » 8.61.

Das Xylol-Filtrat des zuerst beschriebenen Oxal-phenetidids wurde mit Natronlauge geschüttelt. Kohlensäure fällt aus der grünen Lösung verharzte Körper, aus denen eine geringe Menge des oben erwähnten Oxybenzylphenetidins vom Schmp. 106° isolirt werden konnte.

13.7 g Methylenbase, 11 g Resorcin wurden in 50 ccm Benzol unter Schütteln und gelindem Erwärmen gelöst. Beim Stehen schieden sich 15 g eines gelben Körpers vom Schmelzintervall 130—140° aus. Nach dem Wegwaschen harziger Beimengungen durch Aether, aus Alkohol umkrystallisirt und zuletzt aus Acetonlösung mittels Ligroin ausgeschieden, erschienen unregelmässige, dünne Blättchen, die an der Luft gelb wurden. Löslich in Natronlauge, Salzsäure, Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Ligroin, Aether, Benzol. Schmp. 156°.

¹⁾ Arch. Pharm. 240, 683 [1902].

²⁾ C. Riedel, D. R. P. No. 79099: Schmp. 263°; L. Wenghöffer, Chem.-Ztg. 19, 1753 [1896]: Schmp. 265°; E. Castellana, Gazz. chim. 25, II, 527 [1897]: Schmp. 258°.

0.1322 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.1699 g Sbst.: 8.2 ccm N (24°, 762 mm).

C₁₅H₁₇O₃N. Ber. C 69.50, H 6.56, N 5.40.

Gef. » 69.44, » 6.44, » 5.58.

Es liegt somit das 1.3-Dioxybenzyl-phenetidid, (HO)₂C₆H₃.CH₂.NH.C₆H₄.O.C₂H₅, vor.

Im Anschluss an die mitgetheilten Reactionen des Oxalsäure-diphenylesters mit den Methylenbasen liessen wir noch durch Hrn. stud. Cruse vergleichende Umsetzungen mit einigen anderen Basen ausführen. Dabei gab

Phenyl-hydrazin das Diproduct: (R)NH.CO.CO.NH(R).

Methyl-anilin das Di-¹⁾ und das Mono-Product: (R)N(CH₃).CO.CO.O.C₆H₅.

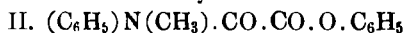
Benzyl-anilin und Diphenyl-amin nur die Monoproducte, während mit Carbazol überhaupt keine Umsetzung erfolgte. Für das Diphenylamin war dies schon früher²⁾ beobachtet werden. Doch war damals nur das Destillat untersucht worden, da der Destillationsrückstand zu gering war. Numehr wurde, ohne zuvor das Halbproduct abzudestilliren, der Rückstand nach dem Abtreiben des Phenols direct aufgearbeitet und ergab kein Tetraphenyl-dioxamid (s. u.).

Methyl-anilin (10.7 g = 2 Mol) und Oxalsäure-diphenylester (12.1 g = 1 Mol.) wurden im Oelbade auf 200° erbitzt. Im Laufe von 2 Stunden destillirten, nachdem noch 2.5 g Methylanilin zugefügt waren, im ganzen 11.1 g ab, die hauptsächlich aus Phenol (ber. für 1 Mol. 9.4 g) bestanden; der in Natronlauge unlösliche Antheil war Methylanilin. Der Rückstand ergab bei der Destillation unter Luftdruck als Hauptfraction 9 g dickes Oel, Sdp. 270° bei 70 mm (a). Bei einer Wiederholung des Versuches destillirte unter Druckverminderung das Hauptproduct bei 270° (70 mm) (b).

Die Analysen deuteten auf ein Gemisch des Diproductes (I) und Monoproductes (II).



Dimethyloxanilid



Methyloxanilsäure-phenylester.

¹⁾ Als »Methyloxanilid« beschrieben L. M. Norton und W. D. Livermore, diese Berichte 20, 2273 [1887] eine bei 249–251° siedende Flüssigkeit, die unmöglich das Derivat der Oxalsäure gewesen sein kann. Dem niedrigen Siedepunkt nach lag vielleicht das Methylformanilid (Sdp. 250°) vor.

²⁾ C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, diese Berichte 35, 3440 [1902].

a) 0.1988 g Sbst.: 0.5203 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 0.3945 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.3947 g Sbst.: 25.6 ccm N (24°, 764 mm). — 0.4638 g Sbst.: 30.0 ccm N (26°, 764 mm).

b) 0.2557 g Sbst.: 0.6594 g CO₂, 0.0239 g H₂O. — 0.3620 g Sbst.: 23.4 ccm N (28°, 754 mm). — 0.2200 g Sbst.: 14.7 ccm N (30°, 753 mm).

I. C ₁₅ H ₁₆ O ₂ N ₂ .	Ber. C 71.68,	H 5.97,	N 10.45.
	Gef. a) » 71.39, 71.58,	» 5.51, 5.66,	» 7.49, 7.47.
	b) » 70.32,	» 5.42,	» 7.23, 7.49.
II. C ₁₅ H ₁₃ O ₃ N.	Ber. » 70.60,	» 5.10,	» 5.49.

Aus beiden Oelen schieden sich allmählich farblose Krystalle ab. Schmp. 86° (aus Aether). Nach der Analyse sind sie das Dimethyl-oxanilid (I).

0.1486 g Sbst.: 0.3904 g CO₂, 0.0775 g H₂O. — 0.1355 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 774 mm). — 0.0996 g Sbst.: 8.8 ccm N (18°, 776 mm).

Gef. C 71.64, H 5.83, N 10.71, 10.61.

4.3 g Phenyl-hydrazin (2 Mol.), 4.8 g Diphenyl-oxalat und 50 ccm Benzol wurden 3 Stunden gekocht. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Solventien kaum löslich. Schmp. 280°. Nach der Analyse liegt das Oxalyl-di-phenylhydrazin vor, dass E. Fischer¹⁾ aus Diäthyloxalat bei 110° erhalten hatte.

0.1141 g Sbst.: 0.2599 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.2830 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 26.5 ccm N (27°, 756 mm). — 0.1350 g Sbst.: 25.2 ccm N (31°, 758 mm).

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₄ .	Ber. C 62.22,	H 5.19,	N 20.74.
	Gef. » 62.12, 62.20,	» 5.22, 5.40,	» 20.83, 20.96.

Aus dem Benzol-Filtrat konnte kein Phenylhydrazido-oxal-säure-phenyl-ester isolirt werden.

36.6 g Benzyl-anilin (2 Mol.), 24.2 g Diphenyl-oxalat wurden mit 200 ccm Benzol 7 Stunden gekocht. Durch Natronlauge wurde aus der Lösung das abgespaltene Phenol entfernt. Seine Menge entsprach einer Molekel. Salzsäure entzog dem Benzol das nicht in Reaction getretene Benzylanilin. Dann wurde die Benzol-Lösung verdampft; sie hinterliess 18.8 g eines krystallinischen Körpers, der sich als identisch mit dem beim zweiten Versuch erhaltenen erwies.

3.7 g Base (1 Mol.), 4.8 g Diphenyl-oxalat (1 Mol.) wurden bei 50 mm Druck langsam auf 110—130° erhitzt. Es destillirten 2.3 g Phenol. Aus dem Kolbeninhalt (5.6 g), der beim Ausgießen erstarrte, wurden nach dem Waschen mit Ligroin und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin 3.2 g farbloser Prismen,

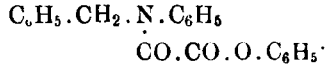
¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 131 [1877].

Schmp. 93—94°, erhalten. Löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien, ausser Ligroïn.

0.1736 g Sbst.: 0.4858 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 0.4613 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.2440 g Sbst.: 9.2 ccm N (24°, 754 mm). — 0.1740 g Sbst.: 6.8 ccm N (25°, 754 mm).

C₂₁H₁₇O₃N. Ber. C 76.13, H 5.14, N 4.23.
Gef. » 76.32, 76.25, » 5.45, 5.41, » 4.41, 4.45,

Hiernach liegt der Benzyl-oxanilsäure-phenylester vor:



27.2 g Diphenyl-amin (2 Mol.), 19.2 g Diphenyl-oxalat (1 Mol.) mit 200 ccm Benzol 7 Stunden gekocht, gaben an Natronlauge 10 g Phenol ab (ber. für 1 Mol. 11.8 g). Danach musste der Benzol-Rückstand (31.3 g) ein Gemisch von Diphenylamin (13.6 g) mit dem Phenyl-oxanilsäure-phenylester sein. Eine Trennung der Körper war zu umständlich.

3.4 g Base (1 Mol.), 4.8 g Ester (1 Mol.) gaben beim langsamen Erhitzen im Vacuum 1.9 g Phenol ab. Der Rückstand war kein einheitliches Product (Schmelzintervall 50—120°). Es wurden daher 16.9 g Base (2 Mol.), 12.1 g Ester (1 Mol.) im Oelbade unter Luftdruck mehrere Stunden auf 180° erhitzt, bis kein Phenol mehr überging; erhalten 4.1 g (ber. 4.7 g für 1 Mol.). Bei der fortgesetzten Steigerung der Temperatur gingen noch Reste von Phenol, Diphenylamin (Schmp. 64°) bei 300° über. Der erstarrte Rückstand schmolz bei 120°. Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn lieferte Prismen, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien, ausser Ligroïn, leicht löslich waren, Schmp. 127—128°. Nach der Analyse liegt der Phenyl-oxanilsäure-phenylester, (C₆H₅)₂N.CO.CO.O.C₆H₅, vor.

0.1904 g Sbst.: 0.5272 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 0.4429 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1671 g Sbst.: 6.7 ccm N (22°, 756 mm). — 0.1670 g Sbst.: 6.9 ccm N (23°, 760 mm).

C₂₀H₂₅O₃N. Ber. C 75.70, H 4.73, N 4.42.
Gef. » 75.60, 75.50, » 4.99, 5.00, » 4.78, 4.42.

8.1 g Carbazol (2 Mol.), 5.1 g Diphenyl-oxalat gaben nach 20-stündigem Kochen mit Benzol 8 g unangegriffenes Carbazol (Schmp. 238—239°).

3.4 g Base (1 Mol.), 4.8 g Ester (1 Mol.) liessen beim Erhitzen unter 50 mm Druck kein Phenol destilliren. Schliesslich sublimirte

¹⁾ C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, diese Berichte 35, 3440 [1902].

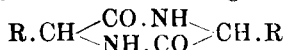
Carbazol. Von dieser Base sind bisher an Acidoxylderivaten nur solche einbasischer Säuren erhalten worden: Acetyl-, Benzoyl-, α -Brompropionyl-, α -Brombutyryl- und α -Bromisovaleryl. Der beschriebene Unterschied vom Diphenylamin ist sehr bemerkenswerth.

634. Emil Fischer und Karl Raske:
Beitrag zur Stereochemie der 2.5-Diketopiperazine¹⁾.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1906.)

Für die Diketopiperazine von der allgemeinen Formel



mit zwei gleichen Substituenten lässt die Theorie bekanntlich wie bei der Weinsäure vier Formen voraussehen, nämlich zwei optisch active Antipoden nebst dem entsprechenden Racemkörper und eine inactive, nicht spaltbare Mesoverbindung, in welcher die Substituenten *trans*-Stellung haben²⁾.

Optisch active Diketopiperazine sind erst in neuester Zeit von einem von uns (F.) aus activen Aminosäuren gewonnen worden³⁾. Dagegen haben C. A. Bischoff und seine Mitarbeiter bei den Gliedern der Klasse, die sich von aromatischen Basen ableiten, öfters die beiden optisch inactiven Formen beobachtet. Eine Zusammenstellung der Fälle findet man in Werner's Lehrbuch der Stereochemie S. 120. Bei den Abkömmlingen der aliphatischen Aminosäuren ist die Existenz der beiden inactiven Formen bisher nicht beobachtet worden, und als wir vor einiger Zeit die zwei stereoisomeren Dipeptide der α -Aminobuttersäure in die entsprechenden Anhydride zu verwandeln suchten, erhielten wir Producte, die in keiner Beziehung einen Unterschied erkennen liessen⁴⁾. Da aber die Reaction durch Schmelzung bei höherer Temperatur ausgeführt war, so lag die Möglichkeit vor, dass hier eine molekulare Umlagerung stattgefunden hatte. Da ferner die Diketopipe-

¹⁾ Diese Mittheilung ist eine Erweiterung der Abhandlung, die wir am 5. April d. J. der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorlegten. Vgl. Sitzungsberichte 1906, 371 und Chem. Centralblatt 1906, II, 59.

²⁾ Vgl. Bischoff, diese Berichte 22, 23 und 25; ferner Ladenburg, ebenda 28, 1995 [1895].

³⁾ Eine Zusammenstellung der Beobachtungen findet sich diese Berichte 39, 574 [1906]. Vergl. ferner diese Berichte 39, 2893 [1906].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 340, 180 [1905].