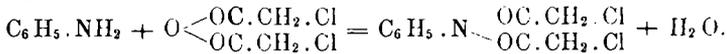


Schließlich wurde noch ein Versuch mit Anilin und Monochloressigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, gemäß folgender Gleichung ausgeführt:



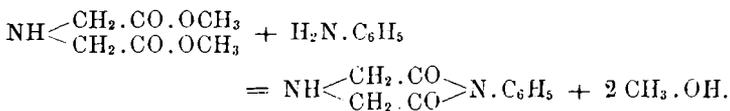
Zu 10 g Monochloressigsäure-anhydrid, das mit überschüssigem Phosphor-pentoxyd vermischt war, wurden allmählich 3 g Anilin unter guter Kühlung zugegeben; es fand heftige Reaktion statt. Das Produkt wurde vom überschüssigen Phosphor-pentoxyd im Vakuum abdestilliert, wobei das Destillat bald zu einer blättrigen, krystallinischen Masse erstarrte. Letztere zweimal aus Ligroin umkrystallisiert, ergab den Schmp. 133—134°. Ein gemischter Schmelzpunkt mit Chloracetanilid war derselbe, folglich war das erhaltene Produkt nur Monochloracetanilid.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

221. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der Diketo-piperazine.
V. Mitteilung. Ch. Gränacher: Die Einwirkung von Anilin
auf den Imino-diessigsäure-ester.

(Eingegangen am 5. Oktober 1917.)

Zur Darstellung des 4-Phenylimino-diacetimidis sollte ein neuer Weg eingeschlagen werden, der darauf beruhte, aus 1 Mol. Imino-diessigsäure-methylester und 1 Mol. Anilin 2 Mol. Methylalkohol abzuspalten, um so das gesuchte Imid zu erhalten:

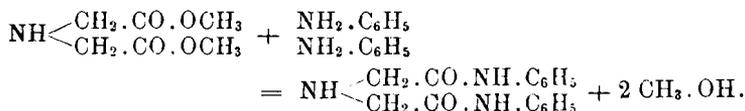


Als Ausgangsmaterial diente das Imino-diacetonitril, das nach Eschweiler¹⁾ und Jongkees²⁾ aus Urotropin und 12-prozentiger Blausäure leicht darstellbar ist. Um daraus den Imino-diessigsäure-methylester zu erhalten, haben wir nicht den alten Weg eingeschlagen, das Nitril zuerst zu verseifen und dann die Säure zu verestern, sondern wir haben eine vereinfachte Methode ausgearbeitet, indem wir das Nitril direkt durch Behandeln mit kochendem Methylalkohol und Einleiten gasförmiger Salzsäure in den salzsauren Ester übergeführt haben.

Durch Einwirkung des Imino-diessigsäure-methylesters auf Anilin entstand in der Hauptmenge immer Imino-diessigsäure-anilid, indem

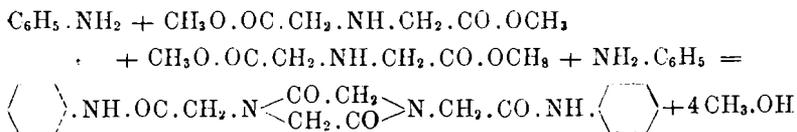
¹⁾ A. 278, 229 [1894]. ²⁾ R. 27, 292 [1908].

2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Imino-diessigsäure-ester reagierten, nach dem Schema:

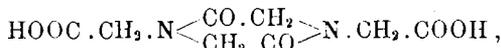


Diese Base wurde dann durch Darstellen von Salzen, Acetylieren und Nitrieren mit absoluter Salpetersäure charakterisiert.

Nebenbei verlief die Reaktion noch in einer andern Richtung; es entstand ein 2.5-Diketo-piperazin-Derivat, indem 2 Mol. Imino-diessigsäure-methylester mit einander in Reaktion traten und dann noch mit 2 Mol. Anilin reagierten:



unter Bildung von 2.5-Diketopiperazin-1.4-diessigsäureanilid. Seine Konstitution konnten wir beweisen, indem wir dieses Anilid mit konzentrierter Salzsäure verseiften und so die 2.5-Diketopiperazin-1.4-diessigsäure,



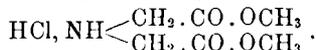
erhielten, die sich mit der von Jongkees¹⁾ hergestellten Säure als identisch erwies.

Dagegen konnten wir nicht beobachten, daß nur 1 Mol. Imino-diessigsäure-methylester mit nur 1 Mol. Anilin unter Bildung des gesuchten 4-Phenylimino-diacetimids reagiert hätten.

Auch der Versuch, aus dem Imino-diessigsäure-anilid durch Erhitzen im Vakuum 1 Mol. Anilin abzuspalten, mißglückte, weil die Phenylgruppen wahrscheinlich die Ringbildung sterisch verhindern.

Versuchs-Teil.

Salzsaurer Imino-diessigsäure-methylester,



Während A. Jongkees²⁾ den salzsauren Imino-diessigsäure-methylester durch Verseifen des Imino-diacetonitrils zur Imino-diessigsäure und Verestern der letzteren darstellte, haben wir eine Methode ausgearbeitet, direkt aus dem Nitril den salzsauren Ester zu erhalten.

¹⁾ R. 27, 307 [1908].

²⁾ loc. cit.

20—30 g Imino-diacetonitril werden in einem Veresterungsapparat in 250 ccm gewöhnlichem Methylalkohol aufgelöst. Der Apparat wird nun auf das kochende Wasserbad gesetzt und gleichzeitig ein ziemlich starker Strom getrockneten Salzsäuregases eingeleitet. Nach kurzer Zeit wird der Kolbeninhalt ganz durchsetzt von dem sich abscheidenden salzsauren Imino-diacetonitril, das sich aber bei weiterem Erhitzen und Einleiten von Salzsäuregas sukzessive wieder löst, wobei die Lösung merkwürdigerweise eine gelbgrüne fluoreszierende Färbung annimmt. Nach kurzer Zeit nun beginnt sich von neuem ein Niederschlag von Chlorammonium zu bilden. Man erhitzt und leitet nun noch solange Salzsäuregas ein, bis sich soviel Ammoniumchlorid abgeschieden hat, daß heftiges Stoßen, das für den Kolben gefährlich werden könnte, eintritt, was nach ca. einer halben Stunde erreicht ist. Die alkoholische Lösung wird nun möglichst schnell und heiß vom abgeschiedenen Ammoniumchlorid abgesaugt. Nach einigem Stehen, oder schneller durch Einstellen in Eis oder eine Kältemischung, krystallisiert der salzsaure Ester reichlich aus. Durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge können noch große Mengen gewonnen werden.

Das so erhaltene Produkt ist jedoch nicht vollständig rein, denn es enthält noch beträchtliche Mengen Ammoniumchlorid, was für viele Versuche aber nicht schädlich ist. Zur Darstellung des ganz reinen salzsauren Esters behandelt man das Rohprodukt mit absolutem Methyl- oder Äthylalkohol, wobei man ihn leicht vom Salmiak trennen kann.

Man kann den salzsauren Methylester auch sehr gut aus Äthylalkohol umkrystallisieren.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren des erhaltenen obigen Rohproduktes aus Äthylalkohol wurden prächtige, lange Nadeln erhalten, vom Schmp. 183° (unter Zersetzung). Ausbeute aus 30 g Nitril 40—50 g salzsauren Ester.

Imino-diessigsäure-methylester, $\text{NH}(\text{CH}_2.\text{CO}.\text{OCH}_3)_2$.

Aus dem salzsauren Ester wird der freie Ester am besten nach der Vorschrift von Jongkees¹⁾ dargestellt.

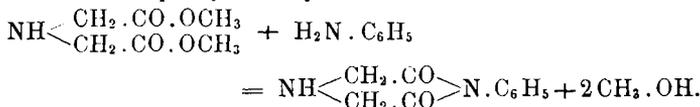
60 g des salzsauren Imino-diessigsäure-methylesters werden mit 40 ccm Wasser übergossen und 200 ccm Äther zugefügt. Die ganze Mischung wird nun mit Kältegemisch gut gekühlt und dann die äquivalente Menge (17 g) Kaliumhydroxyd in ganz wenig Wasser gelöst, langsam und unter stetem Schütteln zugegeben. Nachdem alle Kalilauge eingetragen ist, wird noch kräftig geschüttelt und dann die ätherische Schicht von der alkalischen Lösung abdekantiert. Der rückständige Brei wird dann noch zwei- bis dreimal ausge-

¹⁾ loc. cit.

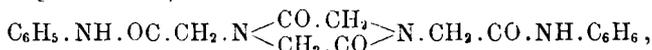
äthert, die ätherischen Auszüge zusammengegeben und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei bei 33 mm und 126° der freie Ester übergeht. Ausbeute aus 300 g salzsaurem Ester, 100 g des freien Esters.

Versuche zur Kondensation des Imino-diessigsäure-methylesters mit Anilin.

Folgende Versuche wurden unternommen in der Absicht, 1 Mol. Imino-diessigsäure-methylester mit 1 Mol. Anilin zu kondensieren, um das 3.5-Diketo-1-phenyl-hexahydro-1.4-diazin zu erhalten:



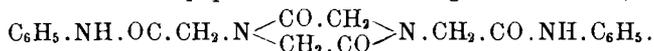
Wie die Untersuchungen dann aber zeigten, verläuft die Reaktion in etwas anderer Richtung, indem zwei andere Hauptreaktionsprodukte isoliert werden konnten, nämlich das 2.5-Diketopiperazin-1.4-diessigsäureanilid,



und das Imino-diessigsäureanilid, $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Das erstgenannte Piperazinderivat bleibt bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes immer als unlöslicher Rückstand, während das letztgenannte Anilid leicht in Lösung geht. Weitere Versuche ergaben dann auch, daß es für die Darstellung der beiden Körper einerlei ist, ob man den freien Imino-diessigsäure-methylester oder das salzsaure Salz zur Kondensation mit Anilin verwendet. Natürlich muß man aber beim Arbeiten mit dem Salz die doppelte Menge Anilin verwenden, da dann die Hälfte dazu gebraucht wird, um den Ester in Freiheit zu setzen.

2.5-Diketo-piperazin-1.4-diessigsäure-anilid,



5 g Anilin (1 Mol.) werden mit 10 g Imino-diessigsäure-methylester (1 Mol.) in einem Kölbchen 10 Stdn. auf 130–140° erhitzt. Nach dieser Zeit ist der Inhalt des Kölbchens zu einer braunschwarzen, dickflüssigen Masse geworden, die nach dem Erkalten nicht mehr aus dem Kölbchen gebracht werden kann. Letzteres wird deshalb zerschlagen und die harzige Masse mit angesäuertem Wasser stark ausgekocht, wobei sie zerfällt und ein flockiger, hellbrauner Niederschlag sich abscheidet. Dieser wird abfiltriert und getrocknet; in diesem rohen Zustande bildet er ein amorphes, leichtes, graubraunes Pulver.

Bei Verwendung von salzsaurem Imino-diessigsäure-methylester verfährt man folgendermaßen:

10 g des rohen, salzsauren Imino-diessigsäure-methylesters (1 Mol.) werden mit 8 g (2 Mol.) Anilin im Ölbad 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Die anfänglich dünnflüssige Masse wird bald dunkel und fest. Man zerschlägt das Kölbchen und verfährt dann wie oben. Ausbeute an Rohprodukt 1.5 g.

Der Körper ist sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin, etwas löslich in Chloroform und Pyridin. In kochendem Eisessig dagegen ist der Körper ziemlich leicht löslich, und es erwies sich dieses Lösungsmittel auch als gutes Mittel zur Reinigung und Umkrystallisation. Versetzt man nämlich seine klare, kochende Lösung in Eisessig mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich beim Erkalten das Piperazin in feinen Blättchen ab, die vom bloßen Auge nicht als solche erkannt werden.

Auf diese Weise mehrmals umkrystallisiert, wurden grauweiße, seidenglänzende Blättchen erhalten vom Schmp. 310—320° unter lebhafter Verkohlung.

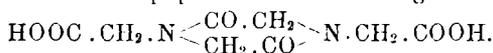
5.775 mg Sbst.: 13.300 mg CO₂, 2.868 mg H₂O. — 4.120 mg Sbst.: 9.590 mg CO₂. — 7.885 mg Sbst.: 1.016 ccm N (16°, 719 mm). — 3.260 mg Sbst.: 0.420 ccm N (14.3°, 719 mm).

C₂₀H₂₀O₄N₄. Ber. C 63.15, H 5.26, N 14.74.

Gef. » 62.81, » 5.55, » 14.40, 14.48.

Um die Konstitution dieses Anilids zu beweisen, wurde es verseift, wobei man die bekannte 2.5-Diketo-piperazin-1.4-diessigsäure erhalten mußte, was sich denn auch bestätigte.

2.5-Diketo-piperazin-1.4-diessigsäure.



5 g 2.5-Diketopiperazin-1.4-diessigsäureanilid wurden mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war, was ca. 5 Stdn. brauchte. Während dieser Zeit wurde hier und da etwas konzentrierte Salzsäure nachgegossen.

Nachdem sich alles zu einer braunen, nur noch schwach gefärbten Flüssigkeit aufgelöst hatte, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol verrieben, wobei das salzsaure Anilin und die andern organischen Verunreinigungen in Lösung gingen und die Piperazindicarbonsäure nur als schwach gefärbte, krystallinische Masse zurückblieb. Diese wurde nun abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und zwei- oder dreimal aus wenig Wasser umkrystallisiert, wobei sich die Säure beim Einengen der Lösung in derben Krystallen absetzte, die chlorfrei waren.

Die so erhaltene Säure besitzt einen Zersetzungspunkt von 285—290° unter starker Bräunung und Verkohlung, ohne eigentlich zu schmelzen.

Sie ist eine starke Säure, die aus Carbonaten Kohlendioxyd frei macht. Unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich dagegen in heißem Wasser.

5.915 mg Sbst.: 9.025 mg CO₂, 2.510 g H₂O. — 10.150 mg Sbst.: 1.114 ccm N (16.5°, 724 mm).

C₈H₁₀O₆N₂. Ber. C 41.73, H 4.34, N 12.2.

Gef. » 41.61, » 4.74, » 12.32.

Alle Resultate stimmen überein mit der von Jongkees¹⁾ aus dem entsprechenden Diamid hergestellten und charakterisierten Piperazindicarbonensäure.

Ein gemischter Schmelzpunkt mit der Säure nach Jongkees ergab: Zersetzungspunkt 285—290°.

Imino-diessigsäure-anilid, NH(CH₂.CO.NH.C₆H₅)₂.

40 g des salzsauren Imino-diessigsäure-methylesters (1 Mol.) wurden mit 40 g (2 Mol.) Anilin in einem Kolben mit aufgesetztem Luftkühler 12 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Nun wurde der Kolbeninhalt noch heiß, solange er flüssig war, in 300 ccm heißes Wasser gegossen, der Kolben mit verdünnter Salzsäure nachgespült und nun auch dem Inhalt des Becherglases so viel Salzsäure zugefügt, bis schwach saure Reaktion eintrat. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wurde nun so rasch als möglich von dem darin unlöslichen amorphen Körper abfiltriert.

Dieser ungelöste Rückstand ist das oben beschriebene 2.5-Diketo-piperazin-2.4-diessigsäureanilid und kann durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt werden.

Setzt man der obigen, siedend heiß filtrierten Lösung nun noch etwas konzentrierte Salzsäure zu, so scheidet sich beim Erkalten eine ziemliche Menge des gut krystallisierten salzsauren Salzes ab. Nach völligem Erkalten wird abgesaugt, der Rückstand in 100 ccm heißem Wasser gelöst und nun mit Alkalilauge schwach alkalisch gemacht und erkalten gelassen.

Die anfänglich harzig abgeschiedene Masse erstarrt bald in der Kälte. Diese wird nun mit 50-prozentigem Alkohol aufgeköcht, filtriert, zur heißen Lösung soviel Wasser zugegeben, bis deutliche Trübung eintritt, dann von dem an den Wänden des Gefäßes fest klebenden Harz abgegossen und nun viel warmes Wasser zugegeben, wobei sich dann beim Erkalten blättrige Nadeln absetzen.

Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man das Anilid in schneeweißen, glänzenden, langen Blättchen vom Schmp. 138—139° (unkorr.).

¹⁾ R. 27, 307 [1908].

Das Imino-diessigsäure-anilid ist eine schwache Base, die mit Säuren Salze zu bilden vermag, die in wäßriger Lösung aber vollständig hydrolytisch gespalten sind. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser.

Der Körper ist auch erhalten worden durch Erhitzen von Chlor-acetanilid mit mäßig konzentriertem, alkoholischem Ammoniak unter Druck, ist aber mangelhaft beschrieben¹⁾.

Ein gemischter Schmelzpunkt aus obigem Anilid und Diglykolsäureanilid, aus Chlor-acetanilid hergestellt, ergab den Schmp. 139°, folglich sind die beiden Körper identisch.

8.678 mg Sbst.: 21.435 mg CO₂, 4.830 mg H₂O. — 8.965 g Sbst.: 22.140 mg CO₂, 4.915 mg H₂O. — 8.045 mg Sbst.: 1.081 ccm N (18°, 718 mm).

C₁₆H₁₇O₂N₃. Ber. C 67.81, H 6.05, N 14.84.
Gef. » 67.36, 67.36, » 6.22, 6.13, » 14.89.

Imino-diessigsäure-anilid-Hydrochlorid,
HCl, NH(CH₂.CO.NH.C₆H₅)₂.

Das salzsaure Imino-diessigsäure anilid wird am besten aus der reinen Base hergestellt, da sonst das reine Salz schwer herzustellen ist.

2 g reines Imino-diessigsäure-anilid wurden mit wenig konzentrierter Salzsäure unter Kühlung übergossen. Sofort schied sich das salzsaure Salz in krystallinischer Form ab. Dieses wurde nun auf der Nutsche scharf abgesaugt, in sehr wenig Wasser heiß gelöst, filtriert und etwas heiße, konzentrierte Salzsäure zugefügt. Beim Erkalten schied sich dann das Salz in schönen Blättchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren vollständig weiß waren. Das gut abgesaugte Produkt muß im Vakuum-Exsiccator über Kalk getrocknet werden, da sonst immer etwas Salzsäure daran haften bleibt.

Das salzsaure Imino-diessigsäure-anilid bildet schöne, weiße Blättchen, die bei 230° zu sintern beginnen und bei 242° unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen.

Es ist sehr leicht löslich in Wasser, die wäßrige Lösung reagiert stark sauer, d. h. das Salz ist in Wasser vollständig hydrolytisch gespalten. In Salzsäure und Kochsalzlösungen ist es aber schwer löslich, daher kann man es aus seinen wäßrigen Lösungen damit ausfällen. Bei längerem Stehen an der Luft verliert das Salz etwas Salzsäure.

Die Salzsäure kann in der wäßrigen Lösung des Salzes mit Lauge titriert werden:

0.2618 g Sbst. verbrauchten 8.02 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.00585 g KOH).
Indicator: Phenolphthalein.

8.150 mg Sbst.: 17.925 mg CO₂, 4.422 mg H₂O. — 9.270 mg Sbst.: 1.094 ccm N (18.2°, 719 mm).

¹⁾ Meyer, B. 8, 1153 [1875]. — Majert, DRP. 59121.

$C_{16}H_{18}O_2N_3Cl$. Ber. C 60.09, H 5.63, N 13.15, HCl 11.53.
Gef. » 59.98, » 6.07, » 13.08, » 11.65.

Salpetersaures Imino-diessigsäure-anilid,
 $HNO_3, NH(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$.

2 g Imino-diessigsäure-anilid wurden mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (1:1) unter Kühlung mit Eiswasser übergossen. Sofort schied sich das Nitrat als krystallinische Masse ab, die nach einigem Stehen scharf abgesaugt wurde. Diese wurde dann in wenig Wasser heiß gelöst und die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure zum Teil verdunsten gelassen, wobei das salpetersaure Imino-diessigsäure-anilid in gelblichen, derben Nadeln auskrystallisierte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde es rein weiß erhalten.

Das salpetersaure Imino-diessigsäure-anilid bildet weiße, derbe Nadeln vom Schmp. 182—183° ohne Zersetzung. Es ist leicht löslich in Wasser, jedoch etwas schwerer als das Hydrochlorid und wird wie jenes durch Salpetersäure und Salze leicht aus der Lösung verdrängt. Seine wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Die anfänglich glänzenden Krystalle werden schon nach kurzem Stehen matt, indem sie etwas Salpetersäure abgeben.

Die Salpetersäure kann in der wäßrigen Lösung des Salzes direkt mit Lauge titriert werden.

0.2362 g Subst. verbrauchten 5.58 ccm Natronlauge: 1 ccm = 0.004880 g NaOH.

$C_{16}H_{18}O_3N_4$. Ber. HNO_3 18.21. Gef. HNO_3 18.15.

Acetylimino-diessigsäure-anilid, $CH_3.CO.N(CH_2.CO.NH.C_6H_5)_2$.

2 g Imino-diessigsäure-anilid wurden in einem Kölbchen mit 5 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und rasch bis zum Sieden erhitzt. Das Anilid geht dabei sofort in Lösung; läßt man nun erkalten, so scheiden sich Nadelchen des acetylierten Körpers ab, die sich durch Kühlen der Flüssigkeit in Eis stark vermehren. Diese noch ein- oder zweimal aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert, sind dann vollständig farblos und rein.

Das Acetylimino-diessigsäure-anilid bildet feine, weiße Nadelchen, die bei 223—224° unter Bräunung schmelzen. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Äther, leicht löslich dagegen in heißem Essigsäureanhydrid, woraus der Acetylkörper beim Erkalten schön krystallisiert.

5.307 mg Subst.: 12.900 mg CO_2 , 2.75 mg H_2O . — 5.335 mg Subst.: 0.621 ccm N (18.5°, 719 mm).

$C_{18}H_{19}O_3N_3$. Ber. C 66.46, H 5.84, N 12.93.
Gef. » 66.29, » 5.93, » 12.90.

N-Nitroimino-diessigsäure-dinitranilid,

2 g Imino-diessigsäure-anilid wurden in 10 g absolute Salpetersäure, die mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt war, allmählich eingetragen. Unter heftiger Reaktion löste sich das Anilid auf, ohne daß sich jedoch Stickoxyde entwickelten. Sobald alles eingetragen war, wurde die Salpetersäure auf Eis gegossen, wobei sich das nitrierte Produkt als schwefelgelbes Pulver abschied. Dieses wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und in kleinen Portionen aus wenig siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert.

Auf diese Weise erhalten, bildet der Nitrokörper kleine, schwefelgelbe Blättchen, die in allen Lösungsmitteln, ausgenommen in heißem Nitrobenzol, unlöslich sind. Aus letzterem scheiden sie sich beim Erkalten ab. Er besitzt einen Schmelzpunkt von 214—215° (unter Zersetzung und Gasentwicklung).

Der Körper enthält 5 Nitrogruppen, wovon eine ziemlich sicher am Iminostickstoff sitzt; denn er zeigt die bekannte Nitraminreaktion mit Zinkstaub und Naphthylamin in essigsaurer Lösung.

Diese Verbindung besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft, sich in Alkalien mit blutroter Farbe aufzulösen. Beim Eintragen in sehr wenig 50-prozentige Kalilauge scheidet sich nach einigem Reiben an den Wänden des Gefäßes aus der tiefrot gefärbten Lösung ein braunrot gefärbter Körper ab. Versuche, letzteren rein darzustellen, ergaben schlechte Resultate, da schon beim Trocknen auf der Tonplatte sich der Körper zersetzt, und fast unverändertes Nitroprodukt übrig bleibt.

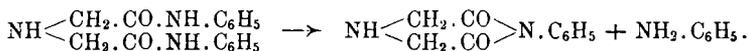
6.865 mg Sbst.: 9.230 mg CO₂, 1.655 mg H₂O. — 3.135 mg Sbst.: 0.613 ccm N (19°, 726 mm).

C₁₆H₁₂O₁₂N₈. Ber. C 37.80, H 2.36, N 22.05.

Gef. » 37.60, » 2.70, » 21.85.

Sublimationsversuche des Imino-diessigsäure-anilids.

Da beabsichtigt war, das 3.5-Diketo-4-phenyl-hexahydro-1.4 diazin herzustellen, wurde versucht, ob nicht aus dem Imino-diessigsäure-anilid durch Sublimation im Vakuum Anilin abgespalten werden könnte, um so den Ringschluß zu erhalten, gemäß folgender Gleichung:



Je 0.5 g des Anilids wurden im Sublimationsapparat von R. Kempf bei ca. 15 mm Druck rasch auf 220° erhitzt und 2—3 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Nach dieser Zeit hatten sich in den oberen Teilen des Ap-

parates kleine Tröpfchen von Anilin angesammelt, und es sublimierte eine Spur kleiner Nadelchen. Der stark verkohlte Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten krystallisierte daraus unverändertes Iminodiessigsäureanilid.

Trotzdem mehrere Sublimationen ausgeführt wurden, blieb die Ausbeute an diesen sublimierten Nadelchen so minimal, daß sie lange nicht zu einer Mikroanalyse gereicht hätten. Dieses rohe Sublimat besaß den Schmelzpunkt von ca. 180°.

Es ist anzunehmen, daß beim Imino-diessigsäure-anilid die beiden Phenylgruppen die Ringbildung sterisch erschweren, und sie daher so schwer oder gar nicht erfolgt.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

222. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der Diketo-piperazine.

VI. Mitteilung. Ch. Gränacher: Die Einwirkung von Brom-acetamid auf Glykokoll-anilid.

(Eingegangen am 5. Oktober 1917.)

In der Hoffnung, das Phenylimino-diacetimid durch Einwirkung von $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ auf Glykokoll-anilid zu erhalten, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial dienten Anilin und Chlor-acetylchlorid, das durch Behandeln von Monochloressigsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten worden war. Indem man Chlor-acetylchlorid, durch viel absoluten Äther verdünnt, in eine verdünnte absolut-ätherische Anilinlösung einfließen ließ, wurde das Chlor-acetanilid erhalten. Die ersten Versuche, aus letzterem das Glykokoll-anilid nach der kurz gehaltenen Patentvorschrift von Friedländer¹⁾ durch Einwirkenlassen von Ammoniak zu erhalten, lieferten fast ausschließlich Diglykolamid-säure-anilid, so daß eine eigene Methode ausgearbeitet werden mußte. Das Ziel erreichten wir, indem wir Ammoniak und Chlor-acetanilid unter starkem Druck im Autoklaven auf einander einwirken ließen.

Nun gingen wir daran, die Reaktion des Glykokoll-anilids auf Brom-acetamid zu studieren. Nach langen Versuchen ist es uns dann gelungen, die günstigsten Versuchsbedingungen herauszufinden, um ein Reaktionsprodukt isolieren zu können. Wir erhielten dabei:

¹⁾ D. R.-P. 59121, 59874; Friedländer, III, 916, 918.