

rot färbt). Die alkoholische rotbraune Lösung färbt sich beim Erwärmen vorübergehend tief dunkelrot und wird schließlich unter Abscheidung von gelblichen Flocken wieder hellgelb. Dabei tritt ein schwacher Geruch von Mercaptan auf.

Jodoform, mit einer polysulfidfreien, frisch bereiteten wäßrigen Lösung von Natriumsulfid und Kaliumcyanid erhitzt, gibt mit Salzsäure und Eisenchlorid eine blutrote Lösung von Rhodaneisen.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumsulfit wird von Jodoform weder in der Kälte noch beim Erwärmen, auch nicht nach Zusatz von Alkalilauge, zu Sulfat oxydiert.

Über die Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf Bromoform werde ich bei anderer Gelegenheit berichten.

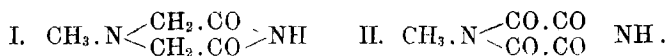
Weißenburg in Bayern, im Oktober 1918.

### 30. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der Ketopiperazine.

#### VII. Mitteilung<sup>1)</sup>. F. Blumer: Einwirkung von Oxalylchlorid auf Alkyl-oxamide.

(Eingegangen am 19. Juli 1918.)

In einer früheren Mitteilung haben wir den Übergang der 3.5-Diketo-piperazine in die Tetraketo-piperazine beim Nitrieren feststellen können<sup>2)</sup>; das Methylimino-diacetimid (I.) ergab hierbei das 2.3.5.6-Tetraketo-1-methyl-hexahydro-1.4-diazin (II.), dessen Konstitution wir erst jetzt einwandfrei feststellen konnten, durch die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Methyl-oxamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Das erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit dem Nitrierungsprodukt des Methylimino-diacetimids. Die analoge Reaktion des Oxalylchlorids mit dem Äthyl-oxamid führte zu dem entsprechenden Äthyl-tetraketopiperazin. Diese Reaktion führt jedoch nur dann zu den Tetraci-piperazinen, falls ohne Lösungsmittel gearbeitet wird; bei Gegenwart von Benzol reagiert das Oxalylchlorid unter Bildung von Carbonylverbindungen, z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2 \text{CO}$ . Es gelang uns vorläufig hingegen nicht, bei analoger Arbeitsweise das Oxalylchlorid mit dem Oxamid selbst in Reaktion zu bringen.



<sup>1)</sup> Vergl. VI. Mitteilung, B. 50, 1701 [1917].    <sup>2)</sup> B. 49, 1037 [1916].

## Versuche.

## Darstellung des Methyl-tetraketo-piperazins (II).

2 g Methyl-oxamid wurden mit 6 g Oxalylchlorid in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler übergossen und auf dem Wasserbad erhitzt; die späteren Versuche zeigten, daß überschüssiges Oxalylchlorid nicht notwendig ist. Das Oxalylchlorid tritt bald mit der erwärmten Masse in Reaktion, und es ist nötig, ein zu starkes Erhitzen durch zeitweises Abstellen des Brenners zu vermeiden. Durch abwechselndes Erhitzen erhält man die Reaktion im Gange; zuerst tritt am Rand Bräunung auf und starke Chlorwasserstoff-Entwicklung. Nach etwa 1 Stde. ist die HCl-Entwicklung nur noch schwach. Als dann wurde der Rückflußkühler entfernt und das überschüssige Oxalylchlorid durch schwaches Erhitzen vollständig verjagt. Die trockene, bräunliche Masse wurde mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgezogen und gewaschen. Das Filtrat ergab beim Einengen einen weißen Rückstand, der sich als Methyl-oxamid erwies; der unlösliche Rückstand ist das Tetraketopiperazin, das bei 260° beginnt, sich unter Braunfärbung zu zersetzen und an der Wandung zu schmelzen.

Das trockene Tetraketopiperazin wurde aus wenig absoluter Salpetersäure umkrystallisiert; die Lösung scheidet beim Ausgießen auf Eis feine, glänzende Blättchen ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Analyse der im Trockenschrank 4 Stdn. bei 100° getrockneten Substanz ergab:

3.380 mg Sbst.: 4.710 mg CO<sub>2</sub>, 1.85 mg H<sub>2</sub>O. — 5.535 g Sbst.: 0.877 ccm N (18°, 726 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 38.46, H 2.6, N 17.95.

Gef. » 38.01, » 3.92, » 17.80.

Die getrocknete Substanz scheint leicht etwas Feuchtigkeit wieder anzuziehen.

Äthyl-tetraketo-piperazin, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.N<CO.CO>NH.

1.2 g trocknes Äthyl-oxamid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH.CO.CO.NH<sub>2</sub>, wurden analog wie beim Methylderivat, mit 2 g Oxalylchlorid in Reaktion gebracht. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Reaktion statt. Fließt aber das Oxalylchlorid, indem die Flamme weggestellt wird, zur erhitzten Substanz, so tritt die Reaktion am Rande auf, um bis zur Mitte fortzuschreiten. Die Reaktionsmasse färbt sich gelblich, später bronzebraun; nach 1½-stündigem Erhitzen hört die Chlorwasserstoff-Entwicklung auf. Zur vollständigen Entfernung des Oxalylchlorids wurde die Masse noch 2 Stdn. im Trockenschrank erhitzt. Beim Behandeln mit Wasser färbte sich das Filtrat rot; das eingengte Filtrat ergab einen krystallinischen Rückstand, der sich als un-

verändertes Äthyl-oxamid erwies. Das Äthyl-tetraketopiperazin ist der im Wasser unlösliche weiße Rückstand; Ausbeute 0.6 g.

Durch Ausgießen der Lösung des Ketopiperazins in wenig absoluter Salpetersäure auf Eis erhält man es in feinen, glänzenden Krystallblättchen, die bei 235° beginnen, unter Braunfärbung an der Wandung zu schmelzen.

3.856 mg Sbst.: 5.932 mg CO<sub>2</sub>, 1.406 mg H<sub>2</sub>O. — 5.530 mg Sbst.: 0.838 ccm N (19°, 718 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.35, H 3.53, N 16.47.  
Gef. » 41.95, » 4.08, » 16.71.

Darstellung des *N,N'*-Carbonyl-bis-äthylloxamids,  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH.CO.CO.NH)<sub>2</sub>CO.

1.16 g Äthyl-oxamid wurden in 300 ccm trockenem Benzol gelöst und dann 2.5 g Oxalylchlorid zugesetzt und 2 Stdn. am Wasserbad erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelblich, wobei Chlorwasserstoff in großer Menge entwich. Nach 2-stündigem Erhitzen war die Chlorwasserstoffentwicklung beendigt und beim Abkühlen schied sich ein schwach gelbliches Krystallpulver ab; es wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert und zeigt dann bei 175° beginnendes Schmelzen, bei 187° klare Schmelze.

6.120 mg Sbst.: 9.41 mg CO<sub>2</sub>, 3.505 mg H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 3.815 mg Sbst.: 0.742 ccm N (18°, 724 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 41.85, H 5.46, N 21.72.  
Gef. » 41.95, » 6.40, » 21.73.

Analog sollte die Einwirkung von Methyl-oxamid auf Oxalylchlorid versucht werden; diese Versuche scheiterten aber an der Unlöslichkeit des Methyl-oxamids.

Mit Oxamid reagiert das Oxalylchlorid beim Erhitzen am Wasserbad ohne Lösungsmittel gar nicht. Der gleiche Versuch wurde im Einschmelzrohr mit 2.6 g Oxamid und 4 g Oxalylchlorid bei 200° wiederholt. Nach 2-stündigem Erhitzen wurde das Rohr geöffnet, wobei Chlorwasserstoff in großer Menge entwich. Das an der Oberfläche gebräunte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser behandelt, wobei starkes Aufschäumen beobachtet wurde. Das rotbraune Filtrat ergab beim Einengen und Umkrystallisieren aus Alkohol größere, glänzende Blättchen neben einem rötlichen Rückstand. Der Körper zeigt die Reaktionen der Parabansäure; der feste Rückstand des Röhreninhalts ergab unverändertes Oxamid.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Die zu hohen H-Werte rühren daher, daß beim Eintragen des Schiffchens das Verbrennungsrohr längere Zeit offen blieb und Feuchtigkeit eindringen konnte.