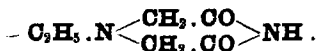
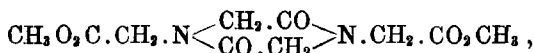


82. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der Diketo-piperazine.  
 IX. Mitteilung. F. Blumer: Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das 3.5-Diketo-1-äthyl-hexahydro-1.4-diazin,



(Eingegangen am 19. Juli 1918.)

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir den Imino-diessigsäureester, den wir zur Reinigung im Vakuum destillierten; dabei erhält man stets einen kleinen, zähflüssigen Rückstand, der, auf Tonplatten gestrichen, allmählich erstarrt und sich als ein Kondensationsprodukt von 2 Mol. Ester erwies:



also ein 2.5-Diketo-piperazin<sup>1)</sup>. Der Iminoester wurde mit Diäthylsulfat äthyliert und mittels alkoholischen Ammoniaks in das Diamid,  $C_2H_5.N(CH_2.CO.NH_2)_2$ , übergeführt, das wir durch Salzbildung charakterisiert haben. Bei der Vakuum-Sublimation des Diamids wird unter Ammoniak-Abspaltung das Imid gebildet; im Gegensatz zu dem Methylimid verändert sich das Äthylderivat beim längeren Liegen an der Luft.

Die Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das Äthylimid führt je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Reaktionsprodukten. Bei Verwendung größerer Mengen des Imids tritt, in einzelnen Fällen erst nach mehreren Stunden, eine heftige Reaktion ein unter Entwicklung nitroser Dämpfe<sup>2)</sup>. Die vorsichtige, mehrere Wochen andauernde Einwirkung absoluter Salpetersäure führt zu einer Verbindung  $C_4H_5O_5N$ , die wahrscheinlich ein Zerfallsprodukt des Keto-piperazins darstellt.

#### Versuche.

Imino-diessigsäure-dimethylester,  $NH(CH_2.CO_2CH_3)_2$ .

Der chlorwasserstoffsäure Iminoester wurde dargestellt einerseits aus der chlorwasserstoffsäuren Imino-diessigsäure,  $HCl, NH(CH_2.CO_2H)_2$ , durch Einwirkung von absolutem Methylalkohol und trock-

<sup>1)</sup> Später stellten wir den Ester direkt aus dem Nitril dar durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung des Nitrils; der Destillationsrückstand dieses Esters erwies sich als Imino-diacetonitril (gemäß der Analyse und dem Schmelzpunkt), das jedoch aus Benzol in einer anderen Krystallform (prachtvollen, langen Nadeln) krystallisiert.

<sup>2)</sup> Leider waren wir genötigt, diese Arbeit zu unterbrechen, und so konnten wir diese Reaktionsprodukte vorläufig nicht näher charakterisieren.

nem Chlorwasserstoffgas<sup>1)</sup>, andererseits durch direkte Veresterung des Imino-diacetonitrils<sup>2)</sup>.

Der freie Rohester wurde zur Reinigung im Vakuum destilliert, wobei ein brauner, harziger Rückstand im Destillierkolben verbleibt. Derselbe wurde längere Zeit auf einer Tonplatte im Exsiccator über Chlorcalcium stehen gelassen, wobei sich die harzigen Verunreinigungen in die Tonplatte hineinziehen. Die erhaltenen, fast farblosen Kristalle wurden aus Benzol umkristallisiert und schmelzen bei 96—97°.

7.290 mg Subst.: 12.530 mg CO<sub>2</sub>, 3.785 mg H<sub>2</sub>O. — 4.820 mg Subst. 0.470 ccm N (19.5°, 726 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 46.51, H 6.18, N 10.85.  
Gef. » 46.87, » 5.81, » 10.87.

Die Analyse, sowie das Verhalten sprechen dafür, daß der in der Einleitung formulierte 2,5-Diketo-piperazin-*N,N'*-diessigsäure-dimethylester<sup>3)</sup> vorliegt.

Äthylimino-diessigsäure-dimethylester,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Zu 63 g des reinen Iminoesters läßt man unter ständigem Schütteln 60 g Äthylsulfat langsam zufließen. Das Gemisch wird dickflüssig und erwärmt sich auf 60°; durch 3-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Reaktion zu Ende geführt. Das braune Reaktionsprodukt wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit viel Äther überschichtet. Zu der mit Kältegemisch abgekühlten Lösung läßt man eine konzentrierte Lösung von 120 g Kaliumcarbonat zutropfen, wobei stets das Reaktionsgemisch tüchtig geschüttelt wird. Alsdann wird festes, gekörntes Kaliumcarbonat zugesetzt, bis die wäßrige Schicht dickflüssig geworden ist und der freie Ester mit viel Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die abgegossene ätherische Lösung wird kurze Zeit mit Pottasche und hierauf mehrere Stunden mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Es ist wichtig, daß gut getrocknet wird, da sonst bei der Reinigung durch Vakuumdestillation ein zu großer Rückstand erhalten wird. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 62 g Rohester, die bei der Vakuumdestillation, bei 111—113° und 8 mm Druck, 50 g des reinen Esters ergeben. Auch bei dieser Vakuumdestillation erhält man einen braunen Rückstand, der beim Abpressen auf Ton und längerem Stehenlassen eine schöne, kristallisierte Verbindung ergab.

<sup>1)</sup> A. Jongkees, R. 27, 307 [1908].

<sup>2)</sup> J. V. Dubsy und Ch. Gränacher, B. 50, 1693 [1917].

<sup>3)</sup> A. Jongkees, R. 27, 307 [1908] beschreibt den analogen Äthylester, der bei 80° schmilzt.

Aus Äther umkrystallisiert, erhält man spießförmige Krystalle, die bei 77° schmelzen. Aus Benzol krystallisierte diese Verbindung in langen, prachtvollen Nadeln aus.

7.890 mg Sbst.: 14.840 mg CO<sub>2</sub>, 3.605 mg H<sub>2</sub>O. — 2.350 mg Sbst.: 0.936 ccm N (21°, 727 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 50.51, H 5.26, N 44.21.

Gef. » 51.29, » 5.11, » 44.23.

Die Analysenresultate sprechen dafür, daß die Verbindung Imino-diacetonitril ist<sup>1)</sup>.

Äthylimino-diessigsäureamid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.N(CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

50 g des Äthylesters werden mit dem doppelten Volumen, bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol versetzt. Am besten läßt man die Lösung in einer verschlossenen Flasche mehrere Tage im Eisschrank stehen. An den Wandungen bilden sich schöne, glänzende Krystalle des Diamids, welche abgesaugt werden. Die Ausbeute kann durch nochmaliges Einleiten von Ammoniak in die filtrierte Lösung vergrößert werden. Die Ausbeute beträgt beim längeren Stehenlassen im Eisschrank ca. 30 g des unreinen Diamids. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol; nur ganz reines Produkt, das bei 137—140° schmilzt, darf zur Darstellung des Imids verwendet werden.

5.835 mg Sbst.: 9.755 mg CO<sub>2</sub>, 4.505 mg H<sub>2</sub>O. — 3.125 mg Sbst.: 0.731 ccm N (17°, 732 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (159). Ber. C 45.28, H 8.18, N 26.41.

Gef. » 45.60, « 8.62, » 26.52.

Löst man das Äthylimino-diacetamid in absolutem Alkohol und versetzt die noch warme Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure, so scheidet sich beim Schütteln, fast momentan, das salzsaure Salz, HCl.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, in feinen Krystallnadelchen ab, die bei 206—208° schmelzen.

3.825 mg Sbst.: 0.745 ccm N (20°, 725 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl (195.5). Ber. N 21.5. Gef. N 21.64.

Versetzt man die absolut-alkoholische Lösung des Äthylimino-diacetamids mit einigen Tropfen Salpetersäure, so fällt beim Schütteln das salpetersaure Salz, HNO<sub>3</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, in feinen Nadeln aus, die bei 172° unter Braunfärbung schmelzen.

4.300 mg Sbst.: 0.993 ccm N (20°, 725 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> (222). Ber. N 25.23. Gef. N 25.71.

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich enthielt schon der Imino-diessigsäureester dies Nitril gelöst; dies langnadelige Nitril erhält man leicht aus dem salzsauren Nitril und ammoniakalischem Methylalkohol beim völligen Eindunsten des Reaktionsproduktes und Umkrystallisieren aus Benzol.

Äthylimino-diessigsäure-imid,  $C_2H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle NH$ .

Zur Darstellung des Imids wird reines Diamid in dem Sublimationsapparat von R. Kempf<sup>1)</sup> erhitzt. Die Verwendung des unreinen Diamids zur Sublimation erniedrigt beträchtlich die Ausbeute an Sublimat. Man arbeitet am besten in Portionen zu je 1 g Diamid, das rasch auf 250° erhitzt wird, bei 10 mm Druck und erhält die Schmelze 15 Minuten bei dieser Temperatur. Das Sublimationsprodukt, das manchmal aus schönen, schneeweißen Nadelchen besteht, wird aus Äther umkrystallisiert; der noch warme Reaktionsrückstand wird ebenfalls mit trockenem Äther ausgezogen, um das vorhandene, gebildete Imid herauszulösen. Der ausgeätherte Sublimationsrückstand wird nochmals bis 300° erhitzt in dem Sublimationsapparat; nach dem Ausäthern bleibt nur noch wenig einer schwarzen Substanz zurück.

Die Ätherauszüge werden fast vollständig abgedunstet, wobei sich weiße, feinfilzige Krystallmassen abscheiden, die auf Ton abgepreßt werden. Ausbeute aus 1 g Diamid beträgt bis 0.7 g Imid.

Die beste Reinigung des Imids wird erzielt durch Umkrystallisieren aus Ligroin. Schmp. 74°.

8.170 mg Sbst.: 15.115 mg CO<sub>2</sub>, 5.565 mg H<sub>2</sub>O. — 4.545 mg Sbst.: 0.812 ccm N (18°, 710 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (142). Ber. C 50.67, H 7.09, N 19.71.

Gef. » 50.46, » 7.62, » 19.58.

Löst man das Imid in absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit wenig konzentrierter Salzsäure, so scheiden sich nach kurzem Stehen quadratische, feine Blättchen ab. Durch Zusatz von Äther wird eine bessere Ausbeute erzielt.

3.355 mg Sbst.: 0.465 ccm N (20°, 726 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl (178.5). Ber. N 15.71. Gef. N 15.43.

Es liegt demnach die Verbindung HCl, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N  $\left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle NH$  vor.

Versetzt man die methylalkoholische Lösung des Imids mit der entsprechenden Menge konzentrierter Salpetersäure, so scheidet sich das salpetersaure Imid, HNO<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)N[CH<sub>2</sub>.CO]<sub>2</sub>NH, nach einiger Zeit in glänzenden Krystallnadelchen plötzlich ab. Schmelzpunkt bei 145—148; jedoch tritt schon bei 130° Bräunung ein.

3.505 mg Sbst.: 0.641 ccm N (17, 726 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 20.49. Gef. N 20.57.

<sup>1)</sup> B. 39, 3722 [1906]; Ch. Z. 30, 1250 [1906].

Einwirkung absoluter Salpetersäure<sup>1)</sup> auf das Äthyl-  
imino-diacetimid.

0.5 g des salpetersauren Imids wurden in 10 ccm absoluter Salpetersäure eingetragen; schon in der Kälte erfolgte Lösung. Die Lösung wurde 14 Tage im Kölbchen im Exsiccator über Ätzkalk und Ätznatron stehen gelassen, erst dann auf ein Uhrglas ausgegossen und mehrere Wochen in demselben Vakuumexsiccator zur Trockne eindunsten gelassen. Der Reaktionsrückstand wurde auf Ton scharf abgepreßt und aus Eisessig zweimal umkrystallisiert. Man erhält kleine, weiße Kryställchen, die sich bei 98° graubläulich verfärben und sich beim weiteren Erhitzen zersetzen. Nach längerem Aufbewahren der Substanz im Exsiccator über Kalk verfärbt und zersetzt sich die Substanz erst oberhalb 100°. Die Verbindung ist löslich in absolutem Äthylalkohol, zeigt jedoch beim Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel teilweise Zersetzung unter dunkler Verfärbung der Substanz.

8.310 mg Sbst.: 9.85 mg CO<sub>2</sub>, 2.95 mg H<sub>2</sub>O. — 3.44 mg Sbst.: 0.275 ccm N (16°, 729 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N (147). Ber. C 32.64, H 3.40, N 9.54.  
Gef. » 32.34, » 3.97, » 9.06.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

**33. J. V. Dubskey: Zur Kenntnis der Diketo-piperazine.**  
**X. Mitteilung.**

(Experimentelle Mitarbeiter: St. Izdebska-Domanska,  
M. Spritzmann, W. D. van Lier-Wensink, Ch. Gränacher).

(Eingegangen am 19. Juli 1918.)

St. Izdebska-Domanska<sup>2)</sup> untersuchte das 3.5-Diketo-1-phenyl-hexahydro-1.4-diazin, dessen Synthese<sup>3)</sup> wir wesentlich verbessern und klarlegen konnten. Das Nitrierungsprodukt dieses Phenylimids ist ein Dinitroderivat (I.), das vollkommen stabil ist. Analog verhält sich auch das *p*-Tolylimid, das beim Eintragen in absolute Salpetersäure<sup>4)</sup> ein entsprechendes gelbes Dinitroprodukt ergibt. Die Nitrierung des *N,N'*-Diphenylimids lieferte jedoch kein einheitliches Reaktionsprodukt; die Analysendaten sprechen dafür,

<sup>1)</sup> R. 16, 386 [1897].

<sup>2)</sup> Dissertation, Zürich 1915.

<sup>3)</sup> B. 22, 1809 [1889].

<sup>4)</sup> R. 16, 386 [1897].