

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. Dubsky: 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,

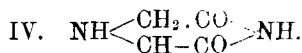
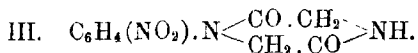
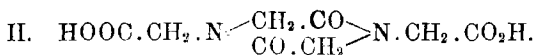
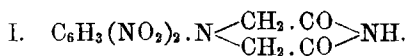
<sup>1)</sup> R. 16, 386 [1897].

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

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

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

daß ein Gemisch des Di- und Trinitroderivats vorliegt. Die Einwirkung absoluter Salpetersäure führte zur völligen Verharzung der Imide. Vollkommen unverändert verbleibt bei der Nitrierung mit absoluter Salpetersäure, auch in der Siedehitze, die 2.5-Diketo-hexahydro-1.4-diazin-1.4-diessigsäure (II.) Als normales Nitrierungsprodukt ergab das 2.5-Diketo-1-phenyl-hexahydro-1.4-diazin ein schwefelgelbes Mononitroderivat (III.).

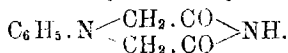


$\text{C}_6\text{H}_5$

Die Versuche zur Darstellung des 3.5-Diketo-2-phenyl-hexahydro-1.4-diazins (IV.) führte nicht zum positiven Ergebnis, da der Ringschluß beim  $\alpha$ -Phenyl-iminodiacetamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , nicht gelang.

#### Versuche.

##### 3.5-Diketo-1-phenyl-hexahydro-1.4-diazin,



(Experimentell ausgeführt von St. Izdebska-Domanska).

a) C. A. Bischoff<sup>1)</sup> erhielt das Phenylimid schon im Jahre 1889 durch Erhitzen von Anilin und Chlor-acetamid zu gleichen Molekeln auf ca. 120—130°. Die Temperatur steigt dabei plötzlich von 115° auf 200°. Mäßigt man dagegen die Temperatur durch rechtzeitiges Kühlen, so wird eine in Alkalien unlösliche Substanz erhalten, die, aus 50-proz. wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, farblose Prismen liefert, die bei 158° schmelzen.

Dieser Versuch wurde von uns mehrmals ohne Erfolg wiederholt, da die Arbeitsangaben recht dürftig sind; erst später gelang es uns, zu zeigen, daß die Reaktion ganz anders verlaufen muß, je nachdem größere oder kleinere Quantitäten zum Versuch genommen werden.

2.5 g Anilin und 2.5 g Chlor-acetamid wurden vermischt und im Paraffinbade erhitzt. Bei der Badtemperatur 120° steigt plötzlich die Temperatur des Reaktionsgemisches bis auf 210°, um alsdann allmählich zu fallen. Als das Bad 140° erreicht hatte, war auch das Reaktionsgemisch auf dieselbe Temperatur gesunken. Bei weiterem

<sup>1)</sup> B. 22, 1809 [1889].

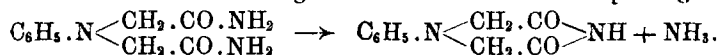
Erhitzen des Bades bis 170° steigt auch die Temperatur des Reaktionsproduktes gleichmäßig an; die Reaktion ist demgemäß abgelaufen. Das erhaltene Produkt bildet beim Abkühlen eine spröde, braungelbe, leimartige Masse. Diese ergab, aus heißem Wasser umkrystallisiert, einen graugelben Körper, der mit 50-proz. kaltem Alkohol gewaschen und aus heißem 50-proz. Alkohol umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen gelblich-weißen Krystalle schmelzen bei 156°.

Das Phenylimid kann auch aus Brom-acetamid und Anilin erhalten werden <sup>1)</sup>. Das leicht zugängliche Chlor-acetamid ist aber wohl vorzuziehen.

b) Es ist uns gelungen, das Phenylimid auch aus dem entsprechenden Diamid,  $C_6H_5.N(CH_2.CO.NH_2)_2$ , durch Vakuumsublimation zu erhalten. Das Brom-acetamid wurde erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Brom-acetylbromid in Benzollösung <sup>2)</sup>, und dieses nach C. A. Bischoff <sup>3)</sup> mit Anilin zu dem Phenyliminodiacetamid kondensiert.

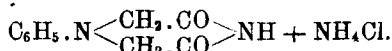
Als das Diamid im Ölbade bis zum Schmelzen erhitzt und dann sofort herausgenommen wurde, bildete sich eine klare, rote Flüssigkeit, die zu einer seidenglänzenden, strahlig-kristallinischen Masse erstarrte. Diese ergab beim Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 225°, also unverändertes Diamid.

Wird das Diamid im Apparat von R. Kempf <sup>3)</sup> der Vakuumsublimation unterworfen, so schmilzt es unter Blasenbildung zu einer braunen Masse zusammen; bei 250° (Temperatur des Luftbades) und 18 mm trat die Sublimation ein. Es bildet sich ein schwach gelbes Sublimat vom Schmp. 157°; in der Birne verbleibt eine schwarzbraune, kohlige Masse. Die Vakuumsublimation des Diamids führt also zu dem Imid unter Ringschluß und Ammoniak-Abspaltung:



Die Ausbeute ist gering.

c) Die besten Ausbeuten ergab uns eine neue Synthese des Imids aus Phenyl-glykolamid,  $C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH_2$ , und Chlor-acetamid:  $C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH_2 + Cl.CH_2.CO.NH_2 =$



Das Chlor-acetamid wurde dargestellt nach R. Scholl <sup>4)</sup> aus Chloressigester <sup>5)</sup> und Ammoniak. Das Phenyl-glykolamid wurde nach C. A.

<sup>1)</sup> B. 30, 2310 [1897].

<sup>2)</sup> A. Neumann, A. 129, 260 [1864]; C. A. Bischoff, B. 30, 2311 [1897].

<sup>3)</sup> B. 39, 3722 [1906].

<sup>4)</sup> B. 29, 2417 [1896].

<sup>5)</sup> M. Conrad, A. 188, 218 [1877].

Bischoff dargestellt aus Anilin, Chlor-acetamid und Natriumacetat<sup>1)</sup>. Bischoff erwähnt nicht, was für Natriumacetat verwendet wurde; wasserhaltiges Natriumacetat bewirkt während des Verlaufs der Reaktion heftiges Stoßen, und deshalb ist geschmolzenes Natriumacetat vorzuziehen.

18.6 g Anilin, 18.8 g Chlor-acetamid und 16.4 g geschmolzenes Natriumacetat wurden im Paraffinbade erhitzt. Bei 105° des Bades beginnt das Gemisch zu sieden, trotzdem es noch nicht vollständig geschmolzen ist. Die Temperatur des Gemisches steigt rasch auf 120—140°. Man erhitzt so lange, bis das Bad 130° erreicht hat; die Temperatur des Gemisches bleibt konstant bei 140—145°. Das Reaktionsprodukt wurde herausgenommen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das Phenyl-glykolamid bildet weiße Blättchen vom Schmp. 133°.

1.5 g Phenyl-glykolamid (1 Mol.) und 0.94 g Chlor-acetamid (1 Mol.) wurden im Ölbad erhitzt. Das Gemisch schmilzt bei 100°; das Bad wurde solange erwärmt, bis das Reaktionsgemisch die Temperatur von 170° erreicht hatte, wobei die Temperatur langsam anstieg; die erhaltene klare rote Lösung erstarrte beim Herausnehmen zu einer braunroten glasigen Masse. Sie wurde mit etwas Wasser ausgekocht, der Rückstand dekantiert und in 50-proz. heißem Alkohol gelöst. Die braune Lösung ergab beim Abkühlen im Eiswasser bräunlich-gelbe Blättchen; diese wurden abgesaugt, mit kaltem 50-proz. Alkohol gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, gewaschen und an der Luft getrocknet. Gelblich-weiße Blättchen, die bei 159° schmelzen.

0.1336 g Sbst.: 0.3089 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O. — 0.1044 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 722 mm). — 0.0790 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 724 mm)<sup>2)</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 63.12, H 5.30, N 14.70.

Gef. » 63.05, » 5.90, » 14.94, 14.90.

Einwirkung absoluter Salpetersäure<sup>3)</sup> auf das Phenylimid.

1 g Phenylimid wurde in die zehnfache Menge mit Kältegemisch abgekühlter absoluter Salpetersäure langsam eingetragen. Das Imid löste sich unter Zischen zu einer braunroten Flüssigkeit auf; erst zum Schluß beobachtet man nitrose Dämpfe. Die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, einige Stunden stehen gelassen und der gelbe, amorphe Körper abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Produkt ist ein gelber Körper, der sich bei 105° unter

<sup>1)</sup> B. 22, 1809 [1889].

<sup>2)</sup> Diese Analysen wurden schon vor mehreren Jahren ausgeführt, als die vereinfachte Mikro-Elementaranalyse in Zürich noch nicht eingeführt war.

<sup>3)</sup> R. 16, 386 [1897].

Aufschäumen und Bräunung zu zersetzen beginnt. Leicht löslich in Essigäther, Aceton, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Ligroin und heißem Eisessig. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Äther und Wasser.

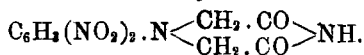
Zur Analyse wurde die lufttrockne Substanz zuerst über Phosphorpentoxid, später sehr vorsichtig auf 70° erhitzt, wobei ein Gewichtsverlust von 4.66% konstatiert wurde; die trockne Substanz ist stark elektrisch.

0.1017 g Sbst.: 0.1613 g CO<sub>2</sub>. — 0.1049 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 729 mm).

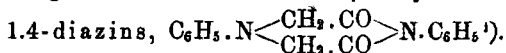
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 42.86, N 20.05.

Gef. • 43.25, > 19.59.

Es liegt demnach ein Dinitroprodukt vor:



Darstellung des 3.5-Diketo-1.4-diphenyl-hexahydro-



(Experimentell ausgeführt von M. Spritzmann.)

- a) Phenyl-iminodiessigsäure-monoanilid<sup>1)</sup>,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N(CH<sub>2</sub> · COOH) · CH<sub>2</sub> · CO · NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

bildet sich beim allmählichen Erhitzen von gleichen Molekülen Phenylimino-diessigsäure und Anilin, im Ölbad auf 170—180°; es findet hierbei geringe Kohlensäure-Abspaltung statt. Die Reaktion ist beendet, wenn die geschmolzene Masse wieder kristallinisch erstarrt.

Die Krystallmasse ist zum größten Teil in Ammoniumcarbonat löslich, und durch Salzsäure wird die erhaltene Säure flockig ausgefällt. Dieses Produkt wurde direkt weiter verarbeitet auf das Imid; das Monoanilid, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigt den Schmp. 215°, während Hausdörfer 211—213° angibt.

b) 3 g Phenylimino-diessigsäure-monoanilid, ca. 5 g Benzol und 5 g Essigsäure-anhydrid wurden in ein auf 150—160° erhitztes Ölbad gebracht und am Rückflußkühler etwa 3 Stunden erhitzt, bis alles geschmolzen war. Das Benzol hat nur den Zweck, die Verharzung zu verhindern. Die noch heiße Masse wurde mit Äther übergossen, gut durchgeschüttelt und nun von den schmierigen Produkten abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, mit Ammoniumcarbonat gewaschen und zuletzt mit Knochenkohle wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine Produkt schmilzt bei 152—153°.

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und A. Hausdörfer, B. 23, 1990 [1890].

<sup>2)</sup> A. Hausdörfer, B. 22, 1799 [1889].

Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das  
Diphenyl-imino-diessigsäure-imid.

0.5 g des Imids wurden langsam in 5 ccm absoluter Salpetersäure eingetragen, unter Kühlung mit Eiswasser. Das Imid löste sich mit roter Farbe auf. Die Lösung wurde auf Eis gegossen und sofort fällt ein gelber Niederschlag aus, der auf Ton abgepreßt, über Schwefelsäure, später über Phosphorpenoxyd getrocknet wurde. Bei 130° bräunt sich die Substanz und schmilzt bei 160—163°.

5.74 mg Sbst.: 10.27 mg CO<sub>2</sub>, 1.68 mg H<sub>2</sub>O. — 5.17 mg Sbst.: 0.762 ccm N (20°, 716 mm). — 5.3 mg Sbst.: 0.772 ccm N (19°, 719 mm).

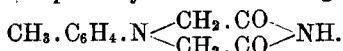
C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.93, H 3.37, N 15.75.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. » » 47.88, » 2.74, » 17.47.

Gef. » 48.80, » 3.27, » 16.22, 16.11.

Die Analysenresultate sprechen dafür, daß ein Gemisch eines Di- und Trinitroderivates vorliegt.

Darstellung des *p*-Tolyl-iminodiessigsäure-imids<sup>1)</sup>,

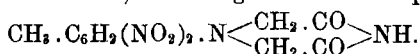


10 g *p*-Toluidin und 10 g Chlor-acetamid wurden erhitzt; bei 85° trat freiwillige Temperaturerhöhung ein, die durch Kühlung des Gefäßes gemäßigt wurde. Nachdem weiter auf 150° 1½ Stunden erhitzt wurde, erstarrte die heiß ausgegossene Reaktionsmasse zu einem braunroten Glase. Dieses wurde zerkleinert, mit Wasser wiederholt ausgekocht und das im Wasser Unlösliche mit Alkohol übergossen. Während eine dunkelgefärbte Beimengung in Lösung ging, hinterblieb ein weißes Pulver.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde dasselbe in farblosen, stark glänzenden Schuppen erhalten. Schmp. 190—192°  
4.09 mg Sbst.: 0.513 ccm N (19°, 721 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 13.72. Gef. N 13.91.

Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das *p*-Tolyl-imino-diessigsäure-imid, Bildung des Dinitroproduktes



0.5 g des Imids wurden langsam in 5 ccm absolute Salpetersäure eingetragen unter Kühlung mit Eiswasser. Das Imid löste sich mit roter Farbe auf. Die Lösung wurde auf Eis gegossen und sofort fällt ein gelber Niederschlag aus, der auf Ton abgepreßt wurde und über Schwefelsäure und Phosphorpenoxyd tagelang getrocknet wurde.

<sup>1)</sup> B. 30, 2472 [1897]; C. A. Bischoff beobachtete den Schmp. 195°.

Bei 80° beginnt die Substanz unter Bräunung zu sintern, ist bei 90° braun gefärbt und gibt bei ca. 110° eine braungelb-schäumende Schmelze.

4.28 mg Sbst.: 7.11 mg CO<sub>2</sub>, 1.73 mg H<sub>2</sub>O. — 4.71 mg Sbst.: 0.815 ccm N (18°, 719 mm). — 4.94 mg Sbst.: 0.857 ccm N (17°, 720 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 44.9, H 4.08, N 19.06.

Gef. » 45.3, » 4.52, » 19.16, 19.34.

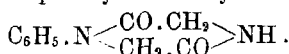
Verhalten der 2.5-Diketo-hexahydro-1.4-diazin-1.4-diessigsäure (II.) gegen absolute Salpetersäure<sup>1)</sup>.

0.5 g der Substanz wurden in 5 ccm absoluter Salpetersäure eingetragen. In der Kälte löst sich die Verbindung nicht auf; beim Erhitzen geht sie in Lösung über.

Etwa 2 Drittel der Salpetersäure wurden verdampft über direkter Flamme, wobei ein weißer Körper ausfällt, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Zersetzungspunkt 280—290°.

Die ursprüngliche Substanz zeigt denselben Zersetzungspunkt, der gemischte Schmelzpunkt ist ebenfalls derselbe, folglich blieb das 2.5-Diketo-diazin beim Eintragen in absolute HNO<sub>3</sub> unverändert.

2.5-Diketo-1-phenyl-hexahydro-1.4-diazin,



(Experimentell ausgeführt von Ch. Gränacher.)

Diesen Körper stellten wir dar nach der Vorschrift von H. Leuchs und W. Manasse<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetyl-phenylglycin.

10 g Chloracetyl-phenylglycin (dargestellt durch Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf Phenyl-glycin<sup>3)</sup>) wurden mit 50 ccm wäßrigem, konzentriertem Ammoniak vermischt und in einer kleinen Druckflasche 1 Stde. auf dem Wasserbade auf 100° erhitzt. Die etwas braun gefärbte Reaktionsmasse wurde dann abgekühlt und die Flasche geöffnet. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks auf dem Wasserbade hinterblieb ein fester Rückstand, der dann aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 4.5 g. Perlmutterglänzende Blättchen, die bei 245° schmelzen.

Der Körper ist leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, sehr

<sup>1)</sup> Das Präparat verdanken wir Hrn. Prof. Dr. Blankema (Leiden), dem wir auch an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit unseren Dank bezeugen möchten.

<sup>2)</sup> B. 40, 3241 [1907]; C. 1907, II 974.

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 40, 429; Ph. Ch. 10, 639; Beilstein, II 429.

schwer in kaltem Wasser und unlöslich in Essigester, Äther, Ligroin und Benzol.

Die analysierte Substanz wurde im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet.

9.61 mg Sbst.: 22.15 mg CO<sub>2</sub>, 4.94 mg H<sub>2</sub>O. — 4.08 mg Sbst.: 0.539 ccm N (17°, 720 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.

Gef. » 63.15, » 5.75, » 14.73.

### Nitro-2.5-Diketo-1-phenyl-hexahydro-1.4-diazin (III).

1 g 2.5-Diketo-1-phenyl-hexahydro-1.4-diazin wurden allmählich in 3 ccm absoluter Salpetersäure, die durch Eis gut gekühlt war, in kleinen Portionen eingetragen, wobei nur zuletzt die Bildung geringer Mengen Stickoxyde beobachtet werden konnte. Nachdem alles eingetragen war, wurde die Lösung auf Eis gegossen, wobei sofort der Nitrokörper als gelbes, amorphes Pulver ausfiel. Die mit viel Wasser verdünnte Lösung filtrierte man ab und wusch den Niederschlag mit Alkohol und Äther, bis keine Salpetersäure mehr nachgewiesen werden konnte.

Dieses Rohprodukt wurde nun aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei es beim Erkalten zum Teil krystallinisch, zum größeren Anteil aber amorph ausfiel.

Das Nitro-2.5-Diketo-1-phenyl-hexahydro-1.4-diazin bildet schwefelgelbe Nadelchen, die den Schmp. 247—252° besitzen. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol.

Ein Versuch, das 1-Phenyl-2.5-diketo-piperazin mit absoluter Salpetersäure zu kochen, ergab nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure auf dem Wasserbade ein vollständig verharztes Produkt.

5.32 mg Sbst.: 9.99 mg CO<sub>2</sub>, 1.95 mg H<sub>2</sub>O. — 4.35 mg Sbst.: 0.695 ccm N (19°, 718 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 51.06, H 3.83, N 17.88.

Gef. » 51.20, » 4.10, » 17.71.

### Versuche zur Darstellung des 3.5-Diketo-2-phenyl-hexahydro-1.4-diazins (IV).

(Experimentell ausgeführt von W. D. Wensink und Ch. Gränacher.)

a) Phenyl-amino-acetonitril<sup>1)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(CN).NH<sub>2</sub>.

130 g Benzaldehyd<sup>2)</sup> wurden mit der nötigen Menge flüssiger Blausäure (1 Mol.) vermischt und einige Tropfen alkoholischer Am-

<sup>1)</sup> B. 13, 381, 2119 [1880]; 14, 1967 [1881]: A. J. Ul'tée, B. 39, 1856 [1906].

<sup>2)</sup> Frisch destilliert.



moniaklösung zugefügt. Die Bildung des Cyanhydrins erfolgt unter stürmischem Aufkochen der Reaktionsmasse, und deshalb wurde mit Kochsalz-Kältegemisch gut gekühlt. Nach einigen Augenblicken ist die heftig verlaufende Reaktion zu Ende, und nach dem Abkühlen wurden 50 ccm Alkohol zugefügt und die nötige Menge Ammoniak (1 Mol.) eingeleitet, um das gebildete Cyanhydrin in das Phenyl-amino-acetonitril zu überführen. Nach 48-stündigem Stehen im geschlossenen Kolben ist die ganze Reaktionsmasse erstarrt zu schönen Blättchen des Aminonitrils, die bei 55° schmelzen.

b) Phenyl-glycin-amid,  $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$ .

25 g des rohen Amino-nitrils wurden mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei sofort eine Reaktion stattfindet; das Nitril wird nicht aufgelöst, aber augenblicklich erstarrt die ganze Masse. Nach 1 Stde. wurde abgesaugt und die Mutterlauge mit Alkohol ausgefällt, wodurch die Ausbeute an dem salzsauren Säureamid erhöht wurde. Das chlorwasserstoffsäure Salz,  $HCl, NH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ , bildet weiße, kleine Krystalle, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, sich über 200° bräunen, ohne zu schmelzen.

10 g des salzsauren Salzes werden in wäßriger, kalter Lösung mit der theoretisch notwendigen Menge frisch gefällten Silberoxyds behandelt, wobei schöne, weiße Krystalle des Säureamids erhalten werden beim Einengen der Mutterlauge vom abgeschiedenen Silberchlorid. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt die Verbindung bei 132°.

c)  $\alpha$ -Phenyl-iminodiessigsäureamid,  
 $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ .

Die Versuche, das erhaltene Säureamid mit Chloracetamid zu kondensieren, führten sämtlich zu negativem Erfolg. 0.9 g des Säureamids wurden mit 0.68 g (1 Mol.) Chloracetamid 1 Stde. auf 135° erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser ausgezogen. Die alkoholische Lösung ergab einen zähen, braunen Sirup; die wäßrige Lösung ergab schöne Kryställchen, die sich als das chlorwasserstoffsäure Säureamid (s. o.) erwiesen.

0.2420 g Sbst.: 30.0 ccm N (15°, 771 mm). — 0.4196 g Sbst.: 0.3273 g AgCl.

$HCl, C_8H_{10}ON_2$  (186). Ber. Cl 18.82, N 15.1.  
 Gef. » 19.2, » 14.7.

Diese Kondensation wurde unter verschiedenen Arbeitsbedingungen wiederholt, z. B. bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie entwässertem Natriumacetat, Pyridin, aber stets wurden nur negative Resultate erzielt.

Deshalb wurde als Ausgangsmaterial für das  $\alpha$ -Phenyl-iminodiessigsäureamid der von Stadnikoff<sup>1)</sup> dargestellte Ester,  $RO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2R$ , gewählt.

<sup>1)</sup> B. 41, 4364 [1908].

13.9 g HCl-Glykokollester wurden mit 10.6 g Benzaldehyd, 6.5 g Kaliumcyanid, 40 ccm Äther und 10 ccm Wasser versetzt und in einer Flasche stark geschüttelt<sup>1)</sup>. Nach 10-tägigem Stehen wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit 100 ccm Salzsäure (1.15) einige Stunden gekocht und dann eingedampft. Die zurückgebliebene Masse wurde etwa 4 Stdn. mit 150 ccm absolutem Alkohol und 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde neutralisiert, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung sorgfältig mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und der Ester im Vakuum fraktioniert destilliert.

Der reine Ester wurde in einer Einschmelzröhre bei Zimmer-temperatur 4 Wochen der Einwirkung von überschüssigem, bei 0° gesättigtem, methylalkoholischen Ammoniak ausgesetzt. Das Reaktionsprodukt sind feine, schneeweiße Kryställchen, die bei 152—153° schmelzen.

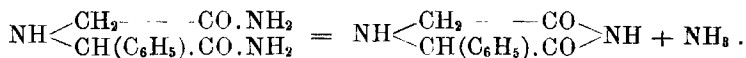
7.415 mg Sbst.: 15.905 mg CO<sub>2</sub>, 4.445 mg H<sub>2</sub>O. — 4.410 mg Sbst.: 0.785 ccm N (17.5°, 724 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.0, H 6.2, N 20.29.

Gef. » 58.5, » 6.6, » 19.98.

#### Sublimationsversuch des $\alpha$ -Phenyl-iminodiessigsäure-diamids.

Es war beabsichtigt, das 3.5-Diketo-2-phenyl-hexahydro-1.4-diazin herzustellen gemäß dem Schema:



Je 0.2—0.3 g des Diamids wurden in einem kleinen Sublimationsapparat nach R. Kempf bei ca. 15 mm Druck möglichst rasch auf 220° erhitzt und ca. 10 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Es sublimierte eine minimale Menge eines gelblichen, krystallinischen, klebrigen Körpers, der sich in Alkohol leicht löste. Trotzdem mehrere Sublimationen hinter einander ausgeführt wurden, blieb die Ausbeute so minimal, daß das Sublimat nicht untersucht werden konnte. Der stark verkohlte Rückstand löste sich in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht zu einer tief dunkel gefärbten Flüssigkeit, beim Verdampfen des Alkohols hinterblieb nur ein harziger Rückstand.

Infolge der Schwierigkeit, größere Mengen des Diamids darzustellen, wurden die Sublimationsversuche aufgegeben.

Zürich und Utrecht, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Leider konnten wir die Reaktion nicht im Sonnenlicht ausführen, und deshalb ist der Verlauf nicht so günstig gewesen.