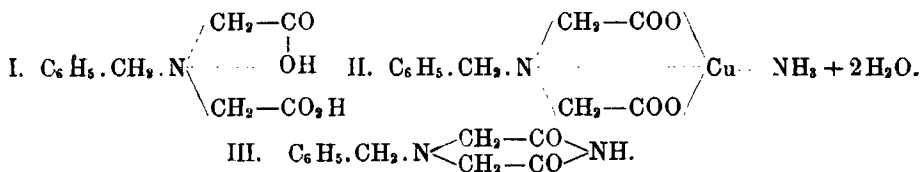


297. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der Diketo-piperazine,
 XI. Mitteilung¹⁾: E. Dingemans: 3.5-Diketo-1-benzyl-[hexa-
 hydro-1.4-diazin].

(Eingegangen am 17. August 1921.)

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Diazins, das man auch als [Benzyl-imino]-diacetimid bezeichnen könnte, war das Imino-diacetonitril, $\text{NH}(\text{CH}_2.\text{CN})_2$. Die Benzylierung gelingt am besten bei allmählicher Zugabe des Imino-nitrils zu erhitztem Benzylchlorid, bei Gegenwart von Pyridin. Das [Benzyl-imino]-diacetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_2.\text{CN})_2$, bildet prachtvolle Krystalle, die bei 45.5° schmelzen.

Beim Verseifen des Nitrils mit Bariumhydroxyd erhält man die bei 198° sich zersetzende [Benzyl-imino]-diessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$, die sich als eine einbasische Säure verhält, entsprechend der Formel I.



Bemerkenswert ist, daß die Benzylimino-säure selbst mit 2 Mol. KOH nur das Monokaliumsalz ergibt, analog der Imino-diessigsäure $\text{NH}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$.

Das blaßblaue Kupfersalz gibt mit 1 Mol. Ammoniak ein azurblaues Additionsprodukt²⁾ II. Mit Salzsäure bezw. Salpetersäure erhält man die entsprechenden salzartigen Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2 \dots \text{HX}$. Da uns die Isolierung eines Anhydrids nicht gelang, haben wir die Säure in den Dimethylester, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, und diesen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in das Diamid übergeführt. Dasselbe [Benzyl-imino]-diacetamid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{N}(\text{CH}_2.\text{CO}.\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, erhielten wir auch beim Verseifen des Nitrils mit Wasserstoffperoxyd. Das Diamid schmilzt bei 159° und kann durch Sublimation in das bei 107° schmelzende [Benzyl-imino]-diacetimid (III) übergeführt werden.

Versuche.

Darstellung des Imino-diacetonitrils³⁾.

50 g Hexamethylentetramin werden mit 600 ccm einer 10-proz. Blausäure-Lösung übergossen; das Urotropin geht bald

¹⁾ Vergl. X. Mitteilung: B. 52, 225 [1919].

²⁾ J. V. Dubsky und M. Spritzmann: J. pr. [2] 96, 112 [1917].

³⁾ A. 278, 229 [1894]: R. 27, 292 [1908].

in Lösung. Im Laufe von 1 Stde. wird das Reaktionsprodukt allmählich mit 25 ccm einer 23-proz. Salzsäure in Anteilen versetzt, um das entstehende Ammoniak zu binden. Nun läßt man das Gemisch 24 Stdn. in einem Gefäß stehen, das mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. Das auskrystallisierte Imino-diacetonitril wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 65 g. Umkrystallisiert aus Alkohol, erhält man perlmutt-glänzende Lamellen. Schmp. 78°.

[Benzyl-imino]-diacetonitril.

a) Äquivalente Mengen Imino-diacetonitril (15 g) und Benzylchlorid (20 g) werden 7 Stdn. bei 140–150° im Ölbad erhitzt. Die erhaltene verkohlte Masse wird in Wasser ausgegossen, nachher aus Alkohol umkrystallisiert, wobei man weiße Krystalle erhält. Schmp. 44.5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

b) Dieselben Mengen von Iminonitril und Benzylchlorid werden mit 12 g Pyridin (1 Mol.) 3 Stdn. auf 120° erhitzt. Die dunkelbraune, sirupöse Masse wird in Wasser gegossen, der ausgefallene braune Stoff aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist schwierig, das [Benzyl-imino]-diacetonitril farblos zu erhalten, da auch die Behandlung mit Tierkohle wenig hilft. Am besten wird die braune Substanz mit wenig Wasser versetzt und mit Äther extrahiert; der ätherische Rückstand wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. So gereinigtes [Benzyl-imino]-diacetonitril kann direkt weiter verarbeitet werden. Die Ausbeute ist sehr klein. Das Imino-diacetonitril scheint bei dieser Temperatur sich zu zersetzen.

c) Bei den späteren Versuchen wurden 15 g Imino-diacetonitril, 20 g Benzylchlorid und 12 g Pyridin am siedenden Wasserbad 5 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die braune, dickflüssige Masse in Wasser ausgegossen und der unlösliche Anteil aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 7 g (etwa 25 %). Schmp. 44.5°. Schöne prismatische Krystalle.

d) Merkwürdigerweise versagte später auch diese Arbeitsweise für längere Zeit; trotz vielfacher Änderungen der Darstellungsart wurde stets unverändertes Imino-diacetonitril zurückgewonnen. Dies führte zum Ausarbeiten folgender Methode:

20 g Benzylchlorid werden auf siedendem Wasserbad erhitzt und allmählich 15 g Imino-diacetonitril und 12 g Pyridin in kleinen Portionen eingetragen und zwar stets sukzessive etwas Imino-diacetonitril und dann wieder etwas Pyridin. Sobald alles eingetragen war, bildete das Reaktionsprodukt eine braune Masse. Nach weiterem 2-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die braunschwarze dickflüssige Masse in Wasser gegossen, gut geschüttelt, das unlösliche Benzylnitril abgesaugt, mit Äther extra-

hiert, die Ätherlösung filtriert und nach Verdunsten des Äthers das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Das Ausziehen mit Äther und das Umkrystallisieren aus Alkohol wurden zweimal wiederholt. Ausbeute: 35–40 %.

Das [Benzyl-imino]-diacetonitril besitzt ein großes Krystallisationsvermögen. Die letzten Mutterlaugen ergaben häufig die schönsten, prismatischen Krystalle von größeren Dimensionen. Es schmilzt bei 45–45.5° und bleibt bei stundenlangem Erhitzen auf 100° unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Petroläther; sehr leicht löslich in Toluol. Das Nitril zeigt schwach alkalische Reaktion.

17.40 mg Sbst.: 3.49 ccm N (15°, 750 mm). — 7.87 mg Sbst.: 1.56 ccm N (15°, 759 mm).

$C_{11}H_{11}N_3$. Ber. N 22.7. Gef. N 22.93, 22.92.

Salzsäures [Benzyl-imino]-diacetonitril.

2 g Benzyl-nitril werden in Äther gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure versetzt. Sofort fällt ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der sich als unverändertes Benzyliminonitril erwies. Hingegen erhält man das Chlorhydrat beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffgases in die stark abgekühlte ätherische Lösung des Nitrils. Das feine, amorphe Präzipitat wird abgesaugt, im Vakuum über Kalk auf Ton getrocknet und bald analysiert:

16.69 mg Sbst.: 2.83 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{11}H_{11}N_3, HCl$. Ber. N 18.96. Gef. N 19.3.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 105°, ist unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen mit Äther geht es langsam als freies Nitril in Lösung; beim Umkrystallisieren erhält man deshalb Krystalle vom Schmp. 52° und von nur schwacher Chlor-Reaktion. Nach einigen Tagen verliert das Chlorhydrat das Molekül Salzsäure völlig.

Die Analyse gibt nach 24 Stdn. folgende Zahlen:

16.44 mg Sbst.: 3.02 ccm N (15°, 750 mm) = 21.1 N. — 251.2 mg Sbst.: 112.3 mg AgCl = 11.06 Cl; Theoric: 16.00 Cl.

[Benzyl-imino]-diessigsäure.

40 g krystallisiertes Bariumhydroxyd werden in 400 ccm Wasser gelöst, und in die siedende Lösung langsam, innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. 10 g Benzyl-nitril eingetragen. Das Reaktionsprodukt wird 5 Stdn. im Sieden erhalten, bis kein Ammoniak sich mehr entwickelt. Nach der Zugabe der berechneten Menge Schwefelsäure wird das ausgefällte Bariumsulfat abgesaugt, das Filtrat eingedampft. Beim Verreiben der konz. Lösung wird der erhaltene Rückstand fest. Die so erhaltene rohe Säure schmilzt bei 176°

und wird in guter Ausbeute erhalten. Zur Reinigung wird die Säure in das Kupfersalz übergeführt. Die Rohsäure wird in wenig Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und die entsprechende Menge CuSO_4 -Lösung zugeführt. Die azurblaue Lösung scheidet nach wenigen Minuten ein hellblaues, feinkrystallinisches Präzipitat aus, das abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird, bis die SO_4 -Ionen-Reaktion verschwindet. Das Kupfersalz wird in viel Wasser suspendiert und mit H_2S . zersetzt. Das Filtrat ergibt beim Einengen feine, weiße, verfilzte Nadeln der freien Säure. Abgesaugt und auf Ton getrocknet, schmelzen dieselben bei $197\text{--}198^\circ$ unter Zersetzung. Bei 105° getrocknet, ergibt die Säure keinen Gewichtsverlust, enthält also kein Krystallwasser. Die Reaktion der Verbindung ist stark sauer, und auch der Geschmack ausgesprochen sauer. In heißem Wasser ist die Säure leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Diese Lösungen ergeben jedoch keine Krystalle beim Verdunsten. Die Substanz ist löslich in Aceton, Eisessig, heißem Essigsäure-anhydrid; unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol.

Bei der Titration der Säure mit Alkali zeigt es sich, daß die Benzylimino-säure sich als eine einbasische Säure verhält, da 187.5 mg Säure 8.58 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (Indicator Phenol-phthalein) benötigen. Theoretisch sollten 187.5 mg Substanz einer einbasischen Säure 8.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH verbrauchen. Eine zweibasische Säure würde hingegen 16.8 ccm erfordern. Demgemäß ist die Benzylimino-säure als eine einbasische Säure (I.) zu formulieren.

5.10 mg Sbst.: 0.28 ccm N (15° , 760 mm). — 7.20 mg Sbst.: 0.39 ccm N (15° , 760 mm). — 4.56 mg Sbst.: 9.93 mg CO_2 , 2.54 mg H_2O . — 4.70 mg Sbst.: 10.18 mg CO_2 , 2.42 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Ber. C 59.2, H 6.18, N 6.27.

Gef. „ 59.4, 59.07, „ 5.83, 5.72, „ 6.38, 6.37.

Bemerkenswert ist, daß die Benzylimino-säure selbst mit 2 Mol. KOH nur das Monokaliumsalz ergibt. 1 Mol. Säure wird mit 2 Mol. KOH versetzt. Die stark alkalische Lösung wird eingedampft und zum Krystallisieren stehen gelassen. Die erhaltenen Krystalle werden abgesaugt, gewaschen und getrocknet.

105.3 mg Sbst.: 33.0 mg K_2SO_4 . — 130.1 mg Sbst.: 41.7 mg K_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{K}$. Ber. K 14.94. Gef. K 14.00, 14.36.

Zinksalz: 2 g Benzylimino-säure werden in Wasser gelöst, mit Natronlauge neutralisiert und dann eine wäßrige Lösung von 2.6 g $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{ aq}$ zugeführt. Nach einigen Minuten scheidet sich ein weißes, fein krystallinisches Salz aus, welches nach 24 Stdn. abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Das lufttrockene Salz wird bei 105° getrocknet. Es zeigt keinen Gewichtsverlust.

100 mg Sbst.: 28.4 mg ZnO. — 22.16 mg Sbst.: 0.985 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{11}H_{11}NO_4Zn$. Ber. N 4.89, Zn 22.8.

Gef. „ 5.10, „ 22.8.

Das Zinksalz ist in Wasser schwer löslich, aber leichter als das Kupfersalz. Zur Reinigung kann das Zinksalz mit absol. Alkohol ausgekocht werden.

Kupfersalz: 3 g Säure werden in wäßriger Lösung mit Lauge neutralisiert und dann mit 33 g einer wäßrigen Lösung von krystallisiertem Kupfersulfat versetzt. Die azurblaue Lösung scheidet bald ein blaßblaues, feinkrystallinisches Salz aus. Dasselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei 105° zeigt es keinen Gewichtsverlust.

250 mg Sbst.: 54.4 mg CuO. — 12.4 mg Sbst.: 0.495 ccm N (15°, 750 mm). — 19.66 mg Sbst.: 0.805 ccm N (14°, 751 mm).

$C_{11}H_{11}NO_4Cu$. Ber. Cu 22.18, N 4.92.

Gef. „ 21.7, „ 4.58, 4.72.

Ammoniak-Additionsverbindung des Kupfersalzes: Aus einer ammoniakalischen Lösung des Kupfersalzes krystallisiert nach einiger Zeit diese Additionsverbindung in schönen, azurblauen Krystallen aus.

103.4 mg Sbst.: 11.2 mg H₂O. — 103.4 mg Sbst.: 23.9 mg CuO. — 19.6 mg Sbst.: 1.44 ccm N (14°, 751 mm). — 21.46 mg Sbst.: 1.64 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{11}H_{18}N_2O_6Cu$. Ber. 2 Mol. H₂O 10.68, Cu 18.69, N 8.31.

Gef. „ 10.83, „ 18.43, „ 8.46, 8.76.

Aus warmem Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, verliert es Ammoniak, und das unlösliche Kupfersalz wird zurückgebildet.

Salpetersäure [Benzyl-imino]-diessigsäure: 0.5 g Säure werden unter Abkühlen in 3 ccm verd. Salpetersäure (1:1) gelöst. Das sich sofort abscheidende salpetersaure Salz wird abgesaugt, in wenig Wasser gelöst und über konz. Schwefelsäure krystallisieren gelassen. Schöne, weiße Nadeln; Schmp. 117° unt. Zers.

13.11 mg Sbst.: 1.07 ccm N (13.5°, 769 mm). — 8.83 mg Sbst.: 0.71 ccm N (13°, 776 mm). — 132.8 mg Sbst. benötigen 9.21 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH (Indicator Phenol-phthalein); ber. für die zweibasische Säure: 9.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_{11}H_{13}NO_4, HNO_3$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.67, 9.61.

Die Benzylimino-säure kann auch in verd. Salpetersäure 1:10 aufgelöst werden. Läßt man diese Lösung im Vakuum-Exsiccator, so erhält man zu strahlenförmigen Aggregaten vereinigte, feine harte Nadeln.

19.27 mg Sbst. (lufttrocken): 1.7 ccm N (15°, 750 mm) = 10.12 N. — 16.64 mg Sbst. (lufttrocken): 1.465 ccm N (15°, 751 mm) = 10.10 N.

Das salpetersaure Salz ist leicht löslich in Wasser, in warmem Methyl- und Äthylalkohol; unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroleumäther.

Salzsaure [Benzyl-imino]-diessigsäure: 2 g Benzylimino-säure werden in 4 ccm verd. Salzsaure gelöst, und die Lösung mit konz. Salzsaure überschichtet. Das salzsaure Salz krystallisiert sofort aus. Nach mehrstündigem Stehen wird es abgesaugt und an der Luft getrocknet. Der Zer-

setzungspunkt liegt bei 197°, er entspricht also zufällig dem Schmelzpunkte der Benzylimino-säure. Der Schmelzpunkt der beiden gemischten Verbindungen lag bei 170°. Beim Erhitzen auf 105° zeigt das Chlorhydrat keinen Gewichtsverlust. 100 mg Substanz benötigen zur Neutralisation 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, ber 7.7 ccm.

18.42 mg Sbst.: 0.91 ccm N (14.5°, 750 mm). -- 7.11 mg Sbst.: 0.33 ccm N (14°, 775 mm).

$C_{11}H_{13}NO_4, HCl$. Ber. N 5.39. Gef. N 5.63. 5.51.

Eine zweite gute Darstellungsweise für die Verbindung besteht in dem zweistündigen Kochen des Nitrils mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler. Dann wird zur Trockene eingedampft, die freie Säure mit Toluol ausgezogen. Die salzsaure Benzylimino-säure ist leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Salzsaurer [Benzyl-imino]-diessigsäure-dimethylester.

20 g Nitril werden in 65 ccm Methylalkohol gelöst, worauf man in die siedende Lösung am Rückflußkühler 4 Std. trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Das Filtrat von abgedehntem Ammoniumchlorid krystallisiert nur sehr schwierig, so daß es nicht gelingt, das vollkommen reine salzsaure Salz zu fassen. Die erhaltenen Krystalle, aus Methylalkohol umkrystallisiert, mit eiskaltem Wasser und mit Äther gewaschen (um etwa anwesendes NH_4Cl , resp. Nitril zu entfernen), ergaben bei der Analyse noch zu viel Stickstoff:

9.43 statt 4.87 N, und 13.4 statt 12.3 Cl.

Wahrscheinlich ist dem Ester etwas salzsaures Nitril oder Diamid beigemischt. Dieser rohe salzsaure Ester schmilzt bei 210°, ist leicht löslich in warmem Wasser, etwas schwerer löslich in Methylalkohol, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Ausgehend von der salzsauren Benzylimino-säure, wurde ferner versucht, durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die methylalkoholische Suspension den reinen salzsauren Ester zu erhalten. Aber in diesem Falle wollte das Reaktionsprodukt nicht krystallisieren.

[Benzyl-imino]-diessigsäure-dimethylester.

20 g Nitril werden wie eben beschrieben verarbeitet, das Filtrat von abgedehntem Ammoniumchlorid im Vakuum vom überschüssigen Alkohol und Chlorwasserstoffgas befreit, mit wenig Wasser verdünnt, unter starker Kühlung mit Kalilauge neutralisiert und der freie Ester mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird kurze Zeit über Pottasche, längere Zeit über geschmolzenem Natriumsulfat stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man den Ester als eine lichtgelbe, dicke Flüssigkeit von amin-ähnlichem Geruch. In Wasser ist der Ester unlöslich und bläut rotes Lackmuspapier. Leider kann der Ester durch Vakuum-Destillation nicht gereinigt werden. Bei 8 mm und

bei 220° beginnt er unter starker Bräunung zu sieden. (10.10 mg Subst.: 0.560 ccm N (15°, 765 mm) = 6.48 % N, ber. 5.57 % N), jedoch kann der Ester direkt zur Weiterverarbeitung auf das Diamid gebraucht werden.

Dasselbe Verfahren, in absol. alkoholischer Lösung ausgeführt, ergibt [Benzyl-imino]-diessigsäure-diäthylester als eine bräunliche, gelbe, dicke Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften, wie sie der Methylester aufweist. 4.45 mg roher Ester: 0.230 ccm N (15°, 765 mm) = 6.04 % N, ber. 5.05 % N.

Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf den salzsauren Imino-diessigsäure-diäthylester erhält man den Mono-äthylester, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Ein analoger Versuch mit der zähen Masse des salzsauren Diäthylesters der Benzyliminosäure ergab in alkoholischer Lösung zunächst viel Ammoniumchlorid und schließlich das Diamid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ vom Schmp. 159°

[Benzyl-imino]-diacetamid.

a) 2 g [Benzyl-imino]-diacetonitril werden in 50 ccm Alkohol gelöst, 75 ccm einer 3-proz. Wasserstoffperoxydlösung und 5 ccm $n/1$ -KOH-Lösung zugefügt und 10 Stdn. auf dem Wasserbade bei 40° erwärmt. Dann wird das Reaktionsprodukt mit 5 ccm $n/1$ -Säure neutralisiert und bei 40° verdunsten gelassen. Die erhaltene gelbweiße Substanz schmilzt bei 147°. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Wasser resp. Alkohol erhält man neben einem amorphen Stoff glänzende Nadelchen. Beim Zusatz von etwas Wasser und nachherigem schwachen Erwärmen gelingt es, die Nadelchen in Lösung zu bringen und durch Filtration der warmen Lösung von dem amorphen Stoff zu trennen. Bei wiederholter Umkrystallisation erhält man schöne, glänzende, etwas gelblich gefärbte Nadeln. Ausbeute: 0.4 g. Schmp. 157°.

52.7 mg Subst. (lufttrocken): 4.5 mg H_2O bei 105° = 8.5% H_2O ; ber. das Diamid + 1 Mol. H_2O = 7.5%. — 8.21 mg getrocknet. Subst.: 1.375 ccm N (16°, 758 mm) = 19.34% N; ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ = 19.0% N.

b) Der freie Dimethylester wird mit einer bei 0° gesättigten methylalkoholischen Lösung von Ammoniak vermischt. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsprodukt mit einem Kryställchen Diamid versetzt; sodann beginnt die Lösung sofort Diamid abzuschcheiden. Dasselbe wird nun scharf abgesaugt und aus Wasser resp. Methylalkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge wird nochmals mit trockenem Ammoniakgas abgesättigt. Sie ergibt noch etwas Diamid. Aus 10 g Ester erhält man 6 $\frac{1}{2}$ g Diamid. Aus der

wäßrigen Lösung umkrystallisiert, enthält das Diamid ein Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 159°. Die methylalkoholische Lösung ergibt das wasserfreie Diamid, das erst bei 166° schmilzt. Erst über 200° spaltet das Diamid Ammoniak ab. Die wäßrige Lösung des Diamids reagiert schwach alkalisch. Das Diamid ist in Chloroform, Benzol, Äther, Äthylacetat und Petroläther unlöslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

65.5 mg Sbst.: 4.8 mg Gewichtsverlust = 7.35% H₂O. — 104.6 mg Sbst.: 8.3 mg Gewichtsverlust = 7.53% H₂O. — Ber. für ein Mol.: 7.5% H₂O.

5.11 mg wasserfreie Sbst.: 0.835 ccm N (15°, 765 mm).

C₁₁H₁₅N₃O₂. Ber. 19.0% N. Gef. 19.13% N.

Salzsaures [Benzyl-imino]-diacetdiamid: a) Reines Diamid wird in wenig warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure überschichtet. Beim Abkühlen scheiden sich feine Nadelchen ab, die scharf abgesaugt und an der Luft getrocknet, bei 208° schmelzen. Beim Auskochen des salzsauren Diamids mit Alkohol, um vorhandenes freies Diamid zu entfernen, erhält man als unlöslichen Rückstand das salzsaure Salz, das bei 222° unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse spricht für 1 Mol. Krystallwasser.

70.1 mg Sbst.: 4.8 mg H₂O, 36.0 mg AgCl. — 9.54 mg Sbst.: 1.205 ccm N (13°, 760 mm).

C₁₁H₁₅N₃O₂, HCl + H₂O. Ber. H₂O 6.53, Cl 12.88, N 15.24.

Gef. „ 6.84, „ 12.64, „ 14.78.

b) Reines Diamid wird in wenig Methylalkohol gelöst und die Lösung mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Das salzsaure Salz schlägt sich in feinen Nadeln nieder. Dieselben werden abgesaugt, mit absol. Alkohol ausgekocht, abgesaugt, getrocknet. Das lufttrockene Salz zeigt bei 105° keinen Gewichtsverlust, es liegt also das wasserfreie Chlorhydrat vor.

236.5 mg Sbst.: 130.5 mg AgCl. — 162.5 mg Sbst.: 90.4 mg AgCl. — 4.71 mg Sbst.: 0.645 ccm N (11°, 765 mm). — 6.04 mg Sbst.: 0.830 ccm N (15°, 765 mm).

C₁₁H₁₅N₃O₂, HCl. Ber. Cl 13.78, N 16.3.

Gef. „ 13.61, 13.73, „ 16.08, 16.08.

Das salzsaure Diamid ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

[Benzyl-imino]-diacetimid (III).

0.2 g Diamid werden in dem Sublimationsapparat von Kempf 2 Stdn. bei 180—190° und 8 mm Druck erhitzt. Das Sublimat ist gelbweiß und schmilzt bei 106°. Das Imid, das als ein 3.5-Diketo-1-benzyl-[hexahydro-1.4-diazin] zu bezeichnen ist, reagiert fast neutral, ist schwer löslich in kaltem, leichter

löslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äthylacetat, Chloroform, Petroläther, Äther, Toluol und Benzol beim Erwärmen.

8.64 mg Sbst.: 1.01 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.88.

Zürich, Utrecht und Groningen, Chemische Universitätslaboratorien.

298. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der Diketo-piperazine, XII. Mitteilung: E. Hoher: Versuche zur Darstellung des 3.5 Diketo-1-benzoyl-[hexahydro-1.4-diazins].

(Eingegangen am 17. August 1921.)

Das [Benzoyl-imino]-diessigsäurenitril, $C_6H_5.CO.N(CH_2.CN)_2$, unser Ausgangsmaterial, wurde zuerst von J. R. Bailey und D. F. Snyder dargestellt¹⁾. Entsprechend ihren Angaben schmilzt das Nitril bei 131—132°. Mit Wasserstoffperoxyd gelang es nicht, das Nitril zu verseifen; mit Bariumhydroxyd entsteht fast ausschließlich das [Benzoyl-imino]-diessigsäure-monoamid, $C_6H_5.CO.N(CH_2.CO_2H)(CH_2.CO.NH_2)$, neben geringen Mengen der [Benzoyl-imino]-diessigsäure²⁾. Das Imino-diacetonitril ergab bei analoger Verseifung nur die Imino-diessigsäure.

Durch Benzoylieren des Imino-diessigsäure-esters wurde der Benzoylester, $C_6H_5.CO.N(CH_2.CO_2CH_2)_2$, erhalten, als Prismen vom Schmp. 73—76°. Mit Bariumhydroxyd wird der Ester zu der entsprechenden zweibasischen Säure, $C_6H_5.CO.N(CH_2.CO_2H)_2 + H_2O$, verseift, die mit 1 Mol. Wasser krystallisiert und bei 88—90° schmilzt. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak wurde der Ester in das [Benzoyl-imino]-diacetamid übergeführt; dasselbe Produkt erhielt P. Bergell, als er das Imino-diacetamid benzoylierte³⁾. Das Diamid schmilzt bei 225—227° und wurde mit $\frac{1}{1}$ -Kalilauge von Bergell in das Monoamid vom Schmp. 191° übergeführt. Alle Versuche, durch Ammoniak-Abspaltung aus dem Diamid, bezw. durch Wasserabspaltung aus dem Monoamid, das gesuchte Imid, $C_6H_5.CO.N\langle\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix}\rangle NH$, zu erhalten, ergaben vorläufig negative Resultate.

¹⁾ Am. Soc. 37, 940 [1915]; C. 1915, II 70.

²⁾ H. 99, 155 [1917].

³⁾ H. 97, 305 [1916].