

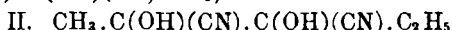
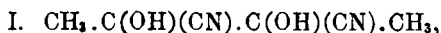
238. Otto Diels und Hajime Otsuki:

Über die Nitrile der Diamino-dimethyl- und Diamino-methyl-äthyl-bernsteinsäure und ihr Verhalten bei der Verseifung.

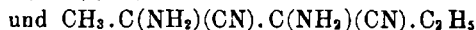
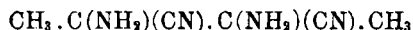
[Aus dem Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

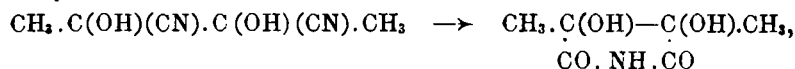
Die Cyanhydrine des Diacetyls¹⁾ (I) und des Acetyl-propionyls (II):



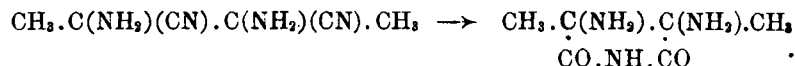
lassen sich, wie aus der vorliegenden Mitteilung hervorgeht, durch Behandlung mit Ammoniak in die Nitrile der entsprechenden Diamino-säuren:



umwandeln, deren Verseifung zu einem unerwarteten Resultate führte. Man konnte hierbei neben der Bildung der zugehörigen, freien Diamino-säuren auch noch einen Reaktionsverlauf erwarten, wie er sich bei den zwei isomeren Diacetyl-cyanhydrinen abspielt. Diese verwandeln sich nämlich, wie früher gezeigt wurde²⁾, bei vorsichtiger Verseifung in cyclische Imide:



und ebenso hätten aus den Amino-nitrilen analog gebaute Verbindungen mit 2 Aminogruppen entstehen können:



Allein das Experiment führte zu einem wesentlich anderen Resultate: Die beiden erwähnten Nitrile werden von Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak leicht angegriffen und in zwei wohlcharakterisierte Verbindungen von den empirischen Formeln:



übergeführt.

Von ihren Eigenschaften ist zunächst die ungemein feste Bindung des Halogens besonders hervorzuheben, das gegen die üblichen Reagenzien völlig resistent ist. Erst bei der Behandlung der Substanzen mit Salpetersäure tritt ein völliger Zerfall des Moleküls ein und hierbei bemerkt man den stechenden Geruch eines Halogen-

¹⁾ B. 45, 2946 [1912].²⁾ loc. cit. 2951.

nitromethans, dessen Bildung darauf hindeutet, daß das Halogen an Kohlenstoff gebunden ist.

Die Verbindungen besitzen ferner einen ausgesprochen basischen Charakter, der in der Bildung schön krystallisierender Salze mit Säuren zum Ausdruck kommt; und da sie beide bei der Einwirkung von salpetriger Säure in entsprechende, nicht mehr basische Oxyverbindungen:



übergehen, so wird man in ihrem Molekül eine Aminogruppe anzunehmen haben.

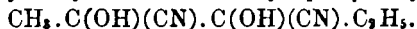
Auch in den Oxyverbindungen ist das Halogen so fest gebunden, daß sein Ersatz gegen andere Atome oder Komplexe bis jetzt ebenso wenig gelungen ist, wie bei den Aminoderivaten.

Sehr leicht lassen sich dagegen die Oxykörper methylieren, wobei man die überraschende Beobachtung macht, daß bei der Methylierung mit Diazomethan und Dimethylsulfat zwei isomere Monomethyläther entstehen.

Es wäre verfrüht, das bis jetzt vorliegende experimentelle Material zu weitgehenden Schlüssen zu verwerthen, und wenn sich auch für die neuen Verbindungen ohne Schwierigkeit Strukturformeln aufstellen lassen, die den bis jetzt gefundenen Tatsachen gerecht werden, so möchten wir diese doch erst dann mittheilen, wenn die weiteren experimentellen Beobachtungen jeden Zweifel an ihrer Richtigkeit ausschließen.

Da diese Untersuchung wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials zeitraubend und mühsam ist, so richten wir an die Fachgenossen die Bitte, uns die weitere Bearbeitung dieses Gebiets überlassen zu wollen.

Dicyanhydrin des Acetyl-propionyls,



Zu einer Lösung von 13.5 g wasserfreier Blausäure in 40 ccm absolutem Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, fügt man zunächst 2 g Acetyl-propionyl und 3 Tropfen einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Kaliumcarbonat hinzu. Dabei gerät die Flüssigkeit durch die Reaktionswärme ins Sieden und die gelbe Farbe des Diketons verschwindet. Man trägt dann langsam weitere 18 g Acetylpropionyl ein und überläßt die Reaktionsflüssigkeit 24 Stdn. sich selbst. Hierauf verdunstet man die Ätherlösung im Vakuum, streicht den dickbreiigen Rückstand auf Ton und trocknet ihn möglichst vollkommen im Vakuum.

Die Menge dieses Rohprodukts, das gegen 60° zu sintern beginnt und bei 66—67° geschmolzen ist, beträgt etwa 24 g.

Zur Reinigung wird es am besten mehrmals mit reichlichen Quantitäten Chloroform gewaschen und getrocknet. Zur Analyse wurde es zweimal aus Äther umgelöst und über Phosphorpentoxyd von jeder Spur von Feuchtigkeit befreit. Die Ausbeute geht durch diese Reinigungsoperationen auf 10 g zurück.

0.1895 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.1143 g H₂O. — 0.1466 g Sbst.: 23.1 ccm N (18°, 766 mm).

C₇H₁₀O₂N₂. Ber. C 54.54, H 6.49, N 18.18.

Gef. » 54.38, » 6.70, » 18.26.

Die Verbindung bildet kleine Krystalltafeln, die bei 76° schmelzen. Sie ist hygroskopisch und sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, fast unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Benzol.

Höhereschmelzende Form.

5 g völlig reines, bei 76° schmelzendes Acetylpropionyl-dicyanhydrin werden mit 6 ccm starker Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) 5 Minuten auf 120° erhitzt und sofort wieder in Eis gekühlt. Die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem dicken Brei von Krystallen, die auf Ton abgepreßt und im Vakuum getrocknet werden.

Dieses Rohprodukt, dessen Menge etwa 3.5 g beträgt, beginnt beim Erhitzen gegen 100° zu sintern und schmilzt bei 103°. Es läßt sich gleichfalls durch Umkrystallisieren aus Äther und Trocknen zur Analyse vorbereiten.

0.1532 g Sbst. (im Vakuum über P₂O₅ getrocknet): 0.3061 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 26.1 ccm N (18°, 759 mm).

C₇H₁₀O₂N₂. Ber. C 54.54, H 6.49, N 18.18.

Gef. » 54.49, » 6.59, » 18.30.

Abgesehen vom Schmelzpunkt, unterscheidet sich diese Verbindung in keiner Beziehung wesentlich von der niedriger schmelzenden Form.

Methyl-äthyl-diamino-bernsteinsäurenitril,



20 g Acetylpropionyl-dicyanhydrin (Schmp. 76°) werden in 60 ccm möglichst konzentriertem, wäßrigem Ammoniak in der Kälte gelöst und 2 Tage bei 0° sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit nimmt während dieser Zeit eine deutlich gelbe Färbung und eine grüne Fluoreszenz an. Sie wird in einem Scheidetrichter mit 120 ccm 33-prozentiger Kalilauge versetzt und dreimal mit je 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden durch Destillation von der Hauptmenge des Äthers befreit und der Rest bei Zimmertemperatur abgedunstet. Der dickflüssige Rückstand wird auf 0° abgekühlt und die erstarrte Masse auf Ton abgepreßt, getrocknet und aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Die Menge des Rohprodukts beträgt 7.1 g und sein Schmelzpunkt liegt bei 66–67°, nachdem es bereits von etwa 59° zu sintern begonnen hat.

Zur Analyse wurde ein Produkt verwendet, das noch zweimal aus siedendem Wasser umgelöst und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet war:

0.1563 g Sbst.: 0.3160 g CO₂, 0.1087 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 48.9 ccm N (20.5°, 765 mm).

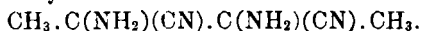
C₇H₁₂N₄. Ber. C 55.26, H 7.89, N 36.84.

Gef. » 55.14, » 7.73, » 36.73.

Die Verbindung bildet hexagonale Täfelchen oder Nadelchen und schmilzt bei 68°. Sie ist fast unlöslich in Petroleumäther und Benzol, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, während sie von Äther etwas weniger leicht aufgenommen wird.

Dieselbe Substanz wird auch durch Behandlung des bei 104° schmelzenden Cyanhydrins gewonnen, und zwar entstehen aus 5 g des letzteren 2.7 g.

Dimethyl-diamino-bernsteinsäurenitril.



20 g Diacetyl-cyanhydrin (Schmp. 110°) werden in 100 ccm möglichst konzentriertem wäßrigem Ammoniak gelöst und 2 Tage im Eisschrank sich selbst überlassen. Auch hierbei beobachtet man eine allmählich sich vertiefende Gelbfärbung der Lösung, außerdem kommt es aber bei diesem Versuche zu einer weißen, krystallinischen Abscheidung. Sie wird abgesaugt und das Filtrat nach Zusatz von 200 ccm 33-prozentiger Kalilauge dreimal mit je 300 ccm Äther ausgeschüttelt. Aus diesem ätherischen Extrakt läßt sich in der bei dem vorhergehenden Versuch beschriebenen Weise ein Produkt abscheiden, das auf Ton getrocknet und aus möglichst wenig siedendem Wasser umgelöst, bei 160—163° schmilzt, nachdem es von etwa 150° gesintert hat.

Die aus der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit ausgefallenen Krystalle werden mit etwa der zehnfachen Menge lauwarmem Wasser behandelt: Rückstand A, Lösung B. Aus der letzteren läßt sich durch Ausäthern, Verdampfen des Lösungsmittels und Umkrystallisation des Rückstandes noch eine zweite Portion der bei 160—163° schmelzenden Substanz herausarbeiten, so daß die Gesamtausbeute etwa 6.5 g beträgt.

Zur Reinigung wurde das Nitril noch zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1560 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.1032 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 52.2 ccm N (22.5°, 772 mm).

C₆H₁₀N₄. Ber. C 52.17, H 7.25, N 40.58.

Gef. » 52.10, » 7.35, » 40.43.

Die Verbindung bildet Tafeln oder Blättchen, die bei 166.5° schmelzen. In Bezug auf ihre sonstigen Eigenschaften ist sie dem aus Acetyl-propionyl entstandenen Nitril sehr ähnlich, nur ist sie etwas weniger löslich in den üblichen Lösungsmitteln als dieses.

Rückstand A wird in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder ausgefällt, filtriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und diese Behandlung nochmals wiederholt. Die Ausbeute beläuft sich auf nur 1.2 g.

0.2013 g Sbst.: 0.3598 g CO_2 , 0.1163 g H_2O . — 0.1710 g Sbst.: 42.5 ccm N (17° , 758 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_6$. Ber. C 48.64, H 6.75, N 28.47.

Gef. » 48.74, » 6.41, » 28.60.

Die Verbindung bildet kleine, tafelförmige Krystalle und schmilzt bei 234° unter Zersetzung. Sie ist nahezu unlöslich in Wasser, Kalilauge, Ammoniak und den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln. Von siedendem Nitrobenzol wird sie zwar aufgenommen, doch scheint sich dabei ein Teil zu zersetzen. Sie ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure, weniger leicht in verdünnter Schwefelsäure und Eisessig.

Verseifung des Methyl-äthyl-diamino-bernsteinsäurenitrils zu der Verbindung: $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}$.

5 g des Nitrils werden mit 15 ccm rauchender Salzsäure in einer gut verschlossenen Flasche kräftig durchgeschüttelt und dann bei einer Temperatur von 37° sich selbst überlassen. Der Niederschlag geht allmählich in Lösung und nach etwa 10 Stunden beginnen sich aus der völlig klaren Flüssigkeit Krystalle abzuschcheiden, deren Menge bei längerem Stehen zunimmt und die man nach 2 Tagen durch Filtration von der sauren Flüssigkeit trennt.

Sie werden alsdann in möglichst wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit Ammoniak übersättigt. Das hierbei sich abscheidende Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 4 g.

Aus der salzsauren Mutterlauge dieser Substanz läßt sich durch Behandlung mit Ammoniak noch eine Quantität von etwa 0.3 g derselben Verbindung ausfällen, so daß die Gesamtausbeute 4.3 g beträgt.

0.1680 g Sbst.: 0.3008 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.1694 g Sbst.: 31.6 ccm N (18° , 759 mm). — 0.1924 g Sbst.: 0.1611 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 48.99, H 5.83, N 24.49, Cl 20.68.

Gef. » 48.83, » 5.74, » 24.45, » 20.62.

Die Verbindung bildet feine, glänzende Nadeln und schmilzt bei 77.5° . Sie ist löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, leicht löslich in Methylalkohol und Chloroform. Von Alkalien, sowie Ammoniak wird sie nicht, dagegen sehr leicht von verdünnten Säuren aufgenommen. Das Chlorhydrat und Sulfat bilden prächtig krystallisierende Salze.

Verseifung des Dimethyl-diamino-bernsteinsäurenitrils zu der Verbindung: $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}$.

Die Verseifung der in der Überschrift genannten Verbindung spielt sich unter genau den gleichen Bedingungen und Erscheinungen ab, wie im vorigen

Abschnitt beschrieben worden ist und man erhält auch in diesem Fall eine Ausbeute von etwa 5.4 g aus 5 g des Ausgangsmaterials.

0.2176 g Sbst.: 0.3643 g CO_2 , 0.1002 g H_2O . — 0.1510 g Sbst.: 35.0 ccm N (15.5°, 756 mm). — 0.2031 g Sbst.: 0.1846 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 45.73, H 5.08, N 26.67, Cl 22.5.

Gef. » 45.65, » 5.12, » 26.76, » 22.47.

Diese Substanz besteht aus schönen, großen, glänzenden Nadeln, die bei 140.5° schmelzen. Die Eigenschaften sind denen der analogen Verbindung außerordentlich ähnlich, höchstens wäre zu konstatieren, daß ihre Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln eine etwas geringere ist.

Umwandlung der beiden Amine (Schmp. 77.5° und 140.5°) durch salpetrige Säure in die entsprechenden Oxyverbindungen: $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$.

1. 2 g des bei 77.5° schmelzendenamins werden in einem Gemisch von 3 ccm verdünnter Salzsäure (1.1) und 80 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit 10 ccm Kaliumnitrit-Lösung (1:4) unter Kühlung tropfenweise vermischt. Die Reaktion tritt sofort ein und unter stürmischer Gasentwicklung scheidet sich eine weiße, voluminöse Krystallmasse ab. Sie wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und zur völligen Reinigung aus siedendem Alkohol umgelöst. Ausbeute 1.4 g.

0.1814 g Sbst.: 0.3223 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1620 g Sbst.: 22.7 ccm N (19.5°, 775 mm).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. C 48.71, H 5.22, N 16.32.

Gef. » 48.56, » 5.23, » 16.23.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung bei 147°. Sie ist nahezu unlöslich in Wasser und Salzsäure, schwer löslich in Äther, leichter löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Essigester. Sie wird von Alkalien gelöst und kann dieser alkalischen Lösung durch Äther nicht entzogen werden.

2. Die Umwandlung des bei 140.5° schmelzendenamins in eine Oxyverbindung durch salpetrige Säure gelingt ebenso leicht und glatt, wie bei dem eben beschriebenen Versuch. Aus 2 g Amin werden 1.6 g des Umwandlungsproduktes erhalten.

0.1975 g Sbst.: 0.3281 g CO_2 , 0.0782 g H_2O . — 0.1871 g Sbst.: 28.7 ccm N (18°, 767 mm).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. C 45.44, H 4.42, N 17.67.

Gef. » 45.31, » 4.35, » 17.81.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 227°. Sie krystallisiert in glänzenden Nadeln, ist äußerst schwer löslich in Wasser, wenig löslich in Äther, wird aber von Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester und Benzol reichlich aufgenommen. — Bemerkenswert ist

die große Beständigkeit der beiden beschriebenen Stoffe gegen alle möglichen Agenzien.

Methylierungsprodukte der Verbindung: $C_6H_7ON_2Cl$.

A) Höher schmelzender Methyläther.

Wird eine Lösung von 1 g der Oxyverbindung (Schmp. 227°) in 4 ccm 10-prozentiger Kalilauge gelöst und mit 1 g Dimethylsulfat kräftig durchgeschüttelt, so erwärmt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit und es kommt zur Abscheidung eines Niederschlages. Nach völligem Erkalten wird das Reaktionsgemisch dreimal mit je 10 ccm Äther extrahiert, die Ätherextrakte vereinigt, bei Zimmertemperatur der Äther verdunstet und der Rückstand auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute beträgt 0.7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Methylalkohol umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1586 g Sbst.: 0.2829 g CO_2 , 0.0763 g H_2O . — 0.1415 g Sbst.: 19.5 ccm N (18°, 777 mm).

$C_7H_9ON_2Cl$. Ber. C 48.71, H 5.22, N 16.23.

Gef. > 48.65, > 5.34, > 16.21.

Die Verbindung bildet kleine Krystallnadeln, die bei 96° schmelzen, schwer löslich in Wasser sind, dagegen leicht von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden.

B) Niedrig schmelzender Methyläther.

In die nach Pechmanns Vorschrift¹⁾ aus 2 ccm Nitroso-methylurethan gewonnene ätherische Lösung von Diazomethan wird 1 g der Oxyverbindung in pulverisiertem Zustande eingetragen. Unter lebhafter Gasentwicklung tritt die Reaktion ein und schließlich entsteht eine völlig klare Lösung, die bei Zimmertemperatur eingedunstet wird. Der hinterbleibende Rückstand, dessen Menge 0.6 g beträgt, beginnt bei 46° zu sintern und schmilzt bei 53°. Zur Analyse wurde das Präparat aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1974 g Sbst.: 0.3526 g CO_2 , 0.0930 g H_2O . — 0.1638 g Sbst.: 22.5 ccm N (15°, 774 mm).

$C_7H_9ON_2Cl$. Ber. C 48.71, H 5.22, N 16.23.

Gef. • 48.72, > 5.23, > 16.30.

Die Verbindung schmilzt bereits bei 54—55°. Sie krystallisiert ausgezeichnet, ist ziemlich flüchtig und gleicht in den Verhältnissen der Löslichkeit dem höher schmelzenden Äther, nur wird sie von den entsprechenden Lösungsmitteln viel leichter aufgenommen.

¹⁾ B. 28, 855 [1895].