

Anilin-Verbindung des *aci*-2,6-Dinitro-hydrochinon-4-acetats.

0.97 g Anilin und 2.42 g Diacetat werden in je 50 ccm Alkohol warm gelöst. Aus der roten Mischung kommt die Verbindung in orangen Nadeln heraus, welche bei 120° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}H_{13}O_7N_3$. Ber. C 50.2, H 3.9, N 12.5.

Gef. » 50.0, » 4.1, » 12.8.

Das von Hesse und auch von Nietzki beschriebene angebliche gelbe Diacetat (Schmp. 96°) ist demnach als das Monoacetat anzusprechen. Das wahre, von mir hergestellte Diacetat (Schmp. 135—136°) ist weiß und besitzt total abweichende Eigenschaften.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Oktober 1913.

440. Wilhelm Traube und Arthur Lazar:
Über Tetraamino-adipinsäure und β,β' -Diamino- α,α' -dioxy-
adipinsäure¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1913.)

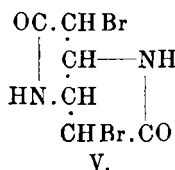
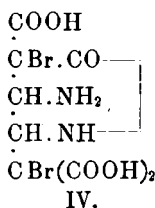
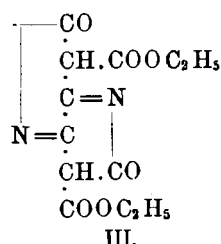
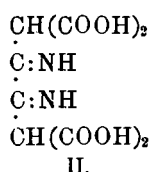
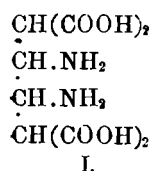
Der eine von uns hat vor längerer Zeit²⁾ die β,β' -Diamino-adipin- α,α' -dicarbonsäure (I) durch Reduktion der β,β' -Diimino-adipin- α,α' -dicarbonsäure (II) dargestellt, welche letztere in Gestalt ihres Ester-dilactams (III) durch Anlagerung von zwei Molekülen Malonsäureester an ein Dicyan-Molekül gewonnen worden war.

Die β,β' -Diamino-adipin- α,α' -dicarbonsäure konnte einerseits durch Abspaltung von Kohlendioxyd in die β,β' -Diamino-adipinsäure selbst übergeführt werden, andererseits ließ sie sich, da sie noch zwei den ursprünglichen Malonester-Molekülen angehörige reaktionsfähige Wasserstoff-Atome besaß, direkt bromieren. Hierbei entstand, indem neben der Bromierung eine Lactambildung einherging, das Monolactam der α,α' -Dibrom- β,β' -diamino-adipin- α,α' -dicarbonsäure (IV). Beim Kochen mit Mineralsäuren verlor letztere Verbindung zwei Moleküle Kohlensäure und ein Molekül Wasser und

¹⁾ Vergl. Arthur Lazar, Inauguraldissertation, Berlin 1912.

²⁾ W. Traube, B. 35, 4121 [1902].

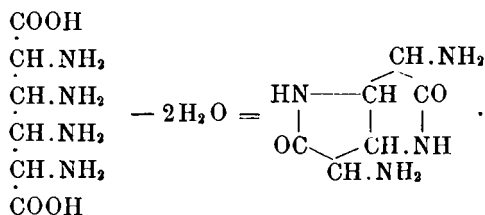
ging in das Dilactam der α, α' -Dibrom- β, β' -diamino-adipinsäure (V) über.



Schon damals wurde versucht, das Brom der beiden zuletzt genannten Verbindungen durch Hydroxyl zu ersetzen; doch waren alle dahin zielenden Bemühungen fehlgeschlagen.

Wir haben diese Versuche jetzt wieder aufgenommen, und es ist uns nunmehr gelungen, das Brom jener Verbindungen nicht nur gegen Hydroxyl, sondern auch gegen Amin und substituiertes Amin auszutauschen.

Erhitzt man das α, α' -Dibrom- β, β' -diamino-adipinsäure-dilactam mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 105°, so erhält man in guter Ausbeute die Tetraamino-adipinsäure in Gestalt ihres schön krystallisierenden Dilactams:



Wie aus der Analyse der Salze hervorgeht, ist dieses Tetraamino-adipinsäure-dilactam eine zweisäurige Base, deren Salze mit Mineralsäuren meist gut krystallisieren.

Die freie Tetraamino-säure aus ihrem Doppellactam darzustellen, gelang nicht, was deshalb bemerkenswert ist, als das früher beschriebene Doppellactam der β, β' -Diamino-adipinsäure durch Alkalien sich

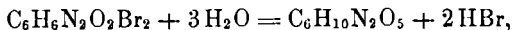
unschwer zur freien Diaminosäure aufspalten ließ¹⁾. Es ist wohl möglich, daß in einer alkalischen Lösung ihres Lactams die Tetra-aminosäure selbst enthalten ist; versucht man sie aber aus dieser Lösung zu isolieren, so tritt sofort wieder Anhydrierung ein, zu welcher die Säure mit ihren vier Aminogruppen offenbar besonders disponiert ist, im Gegensatz zu der β, β' -Diamino-adipinsäure, bei der die Lactambildung nach W. Köhl²⁾ erst beim Erhitzen auf 150° erfolgt.

Das Dilactam der Tetraamino-adipinsäure entsteht auch — wenn gleich in schlechter Ausbeute — bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf das α, α' -Dibrom- β, β' -diamino-adipin- α, α' -dicarbonsäure-monolactam. Mäßigt man die Einwirkung des Ammoniaks auf diese zuletzt genannte Verbindung, so entsteht, indem nur ein Bromatom gegen Amin ausgetauscht und gleichzeitig zwei Moleküle Wasser und ein Molekül Kohlendioxyd abgespalten werden, das α, β, β' -Triamino- α' -brom-adipin-monocarbonsäure-dilactam, $C_7H_8N_3O_4Br$. Die Stellung des Carboxyls in dieser Verbindung, die sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze bildet, ist noch nicht ermittelt.

Etwas komplizierter als die Einwirkung des Ammoniaks verläuft diejenige des Dimethylamins auf die Dibrom-diamino-adipinsäure bzw. ihr Lactam.

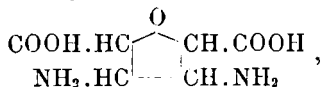
Wendet man eine etwa 45-prozentige Lösung des Amins an, so entstehen neben einander zwei Produkte, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit sehr leicht von einander trennen lassen. Die leichter lösliche, durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Verbindung ist das Analogon des obigen Tetraamino-adipinsäure-dilactams, nämlich das α, α' -Tetramethyltetraamino-adipinsäure-dilactam. Es ist also hier einfacher Austausch des Broms gegen den Rest des Dimethylamins erfolgt.

Die schwerer lösliche Verbindung ist nach folgender Gleichung entstanden:



d. h. es ist kein Dimethylamin-Rest in das Molekül des Adipinsäure-Derivats eingetreten, sondern es hat neben einer Anlagerung von Wasser lediglich Austausch des Broms gegen Hydroxyl bzw. gegen Sauerstoff stattgefunden.

Der entstehende Körper muß als ein Furan-Derivat, und zwar als β, β' -Diamino-tetrahydrofuran- α, α' -dicarbonsäure,



¹⁾ B. 35, 4125 [1902].

²⁾ B. 36, 173 [1903].

aufgefaßt werden. Seine Bildung dürfte in der Weise vor sich gehen, daß zunächst unter dem Einfluß der hier wie ein wäßriges, fixes Alkali wirkenden Aminlösung neben einer Aufspaltung beider Lactamringe eines der beiden Bromatome gegen Hydroxyl ausgetauscht wird und daß diese Hydroxylgruppe sodann mit dem von ihr aus in γ -Stellung befindlichen Brom unter Bromwasserstoff-Abspaltung und Schließung des Furan-Ringes reagiert. Man könnte auch annehmen, daß gleich beide Bromatome des bromierten Lactams durch Hydroxyl ersetzt werden und daß darauf die Bildung des Furanringes unter Wasserabspaltung erfolge, analog z. B. dem Übergange der Schleimsäure in Dehydro-schleimsäure beim Erhitzen mit Salzsäure. Doch ist ein solcher Verlauf der Reaktion wohl weniger wahrscheinlich, da die Entstehung des Furankörpers in obigem Versuch schon in der Kälte erfolgt.

Behandelt man die in Rede stehende Verbindung mit rauchender Salpetersäure, so werden vier Wasserstoff-Atome aboxydiert und eine Carboxylgruppe abgespalten, an deren Stelle eine Nitrogruppe tritt.

Diese unter Verlust von Wasserstoff verlaufende Reaktion spricht besonders dafür, daß es sich um ein Derivat eines hydrierten Ringkörpers, eben des tetrahydrierten Furans handelt, welches von der hier auch oxydierend wirkenden Salpetersäure in ein Derivat des Furans selbst übergeführt wird. Bei Zugrundelegung einer anderen, an und für sich sonst möglichen Formel für den Körper $C_6H_{10}N_2O_3$ dürfte diese Eliminierung von Wasserstoff kaum zu deuten sein.

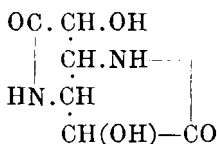
Die Diamino-tetrahydrofuran-dicarbonsäure steht strukturell in naher Beziehung zur Isozuckersäure, die eine Dioxy-tetrahydrofuran-dicarbonsäure von noch nicht ermittelter Konfiguration ist. Es gelang uns nicht, die Diamino-tetrahydrofuran-dicarbonsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine Dioxy-tetrahydrofuran-dicarbonsäure überzuführen, wenn auch bei dieser Reaktion lebhaftere Entwicklung von Stickstoff zu beobachten war.

Der einfache Austausch der beiden Bromatome des β,β' -Diamino- α,α' -dibrom-adipin- α,α' -dicarbonsäure-monolactams sowie des Diamino-dibrom-adipinsäure-dilactams gegen Hydroxyle gelingt bei Verwendung von Alkalien nicht; es entsteht hierbei zwar Bromalkali, doch tritt nebenher immer eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung der Substanzen unter Ammoniak-Entwicklung ein.

Es wurde schließlich gefunden, daß das zwei Atome Silber enthaltende Silbersalz des ersten der beiden oben erwähnten bromhaltigen Körper beim längeren Erwärmen mit Wasser das Brom als Bromsilber abspaltet und dabei in einen äußerst leicht löslichen

bromfreien Körper übergeht. Dieser selbst konnte nicht in kristallisiertem Zustande gewonnen werden, doch geht aus der Analyse seines kristallisiert erhaltenen sauren Silbersalzes unzweifelhaft hervor, daß er in nächster Beziehung zur β, β' -Diamino- α, α' -dioxypipin-dicarbonsäure steht. Er stellt offenbar deren Monolactam dar.

Erhitzt man diese nicht kristallisierende Verbindung, so erfolgt Abspaltung von Kohlendioxyd, und es verbleibt im Rückstande eine aus heißem Wasser in schönen Krystallen sich ausscheidende Substanz der Zusammensetzung $C_6H_8N_2O_4$. Die Verbindung enthält also zwei Moleküle Wasser weniger als die gesuchte Diamino-dioxyadipinsäure und ist jedenfalls deren Dilactam:



Weniger wahrscheinlich ist es, daß sie das δ -Dilacton der Säure ist, da wohl anzunehmen ist, daß ein Lactonring, wenn er gebildet worden wäre, unter dem Einflusse einer in γ -Stellung zum Carbonyl befindlichen Aminogruppe in einen Lactamring übergehen würde, in Analogie der Bildung eines Amids aus dem Ester.

Daß die Verbindung nicht auch etwa ein Furanderivat, etwa ein Lactam der obigen Diamino-tetrahydrofuran-dicarbonsäure ist, welches die gleiche atomistische Zusammensetzung besäße, geht wohl daraus hervor, daß die beiden Verbindungen nicht in einander übergehen.

Es wurden sehr zahlreiche Versuche gemacht, durch Einwirkung von salpetriger Säure unter irgend welchen Bedingungen das Diamino-dioxyadipinsäure-lactam in eine Tetraoxyadipinsäure überzuführen, doch hatte keiner derselben Erfolg. Die Aminogruppen erwiesen sich als wenig angreifbar durch das Reagens, und das Gleiche war der Fall bei den Aminogruppen des Tetraaminoadipinsäure-dilactams.

Experimentelles.

Die beiden als Ausgangsmaterialien für die folgenden Versuche dienenden Verbindungen, das α, α' -Dibrom- β, β' -diaminoadipin- α, α' -dicarbonsäure-monolactam und das α, α' -Dibrom- β, β' -diaminoadipinsäure-dilactam wurden im allgemeinen nach den Angaben von W. Traube dargestellt¹⁾. Der Kürze halber sollen

¹⁾ Von den Vorschriften W. Traubes wurde nur in einem Punkte abgewichen. Es wurde die Diaminoadipin-dicarbonsäure aus der mit Natriumamalgam reduzierten Lösung des Diaminoadipin-dicarbonsäureester-lactams

diese beiden Verbindungen im Folgenden als »Brom-monolactam« und »Brom-dilactam« bezeichnet werden.

Tetraamino-adipinsäure-dilactam.

10 g »Bromdilactam« werden mit der 20-fachen Gewichtsmenge alkoholischen Ammoniaks im Einschlußrohr unter beständigem Schütteln allmählich auf 105° erwärmt. Man hält 1—2 Stunden auf dieser Temperatur und läßt dann abkühlen. Sodann trennt man den entstandenen krystallinischen Niederschlag, der der Hauptsache nach aus dem Tetraamino-adipinsäure-dilactam besteht, von der gelbgefärbten Flüssigkeit, und wäscht ihn mit Alkohol und Äther aus. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 4.5 g, d. h. 81% der Theorie.

Zur Reinigung wird es mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle behandelt, filtriert und das Filtrat von der Kohle noch heiß mit siedendem Alkohol versetzt, in dem die neue Substanz unlöslich ist. Beim Erkalten scheidet sich das Tetraamino-adipinsäure-dilactam in kurzen, dicken Nadelchen aus, die häufig sternförmig angeordnet sind. Zur Analyse wurde es zweimal auf diese Weise behandelt.

0.1727 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.0897 g Sbst.: 25.4 ccm N (16°, 753 mm).

C₆H₁₀N₄O₂. Ber. C 42.35, H 5.88, N 32.94.

Gef. » 42.05, » 5.91, » 32.62.

Man erhält das durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Sulfat des Dilactams, wenn man zu dessen wäßriger Lösung verdünnte Schwefelsäure fügt. Für die Analyse wurde das Sulfat noch einmal mit Ammoniak aufgenommen, darauf mit Schwefelsäure ausgefällt und nach dem Absaugen mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Darauf wurde es bei 100° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1404 g Sbst.: 0.1383 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.0713 g Sbst.: 12.8 ccm N (19.5°, 768 mm). — 0.0905 g Sbst.: 0.0783 g BaSO₄.

C₆H₁₀N₄O₂, H₂SO₄. Ber. C 26.86, H 4.48, N 20.52, S 11.94.

Gef. » 26.87, » 4.70, » 20.81, » 11.89.

Eine Löslichkeitsbestimmung des Sulfats ergab Folgendes: Aus 25 ccm einer heiß gesättigten Lösung des Salzes konnten durch Bariumchlorid 0.0389 g BaSO₄ ausgefällt werden; d. h., daß 100 Tle. siedenden Wassers nur 0.177 Tle. des Sulfats zu lösen vermögen.

Viel leichter löslich ist das Nitrat, welches in Blättchen krystallisiert.

0.1718 g Sbst.: 0.1552 g CO₂, 0.0615 g H₂O. — 0.1022 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 768 mm).

nicht durch Schwefelsäure, sondern durch Zusatz etwa der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure abgeschieden. Man erhält auf diese Weise die Diaminosäure gleich in viel größerer Reinheit, namentlich frei von anorganischen Verunreinigungen, und auch in besserer Ausbeute.

$C_6H_{10}N_4O_2, 2HNO_3$. Ber. C 24.33, H 4.05, N 28.37.

Gef. » 24.64, » 4.00, » 27.96.

Noch leichter löslich ist das Chlorhydrat. Man gewinnt es durch Anreiben der trocknen Base mit verdünnter Salzsäure in farblosen, prismatischen Nadelchen.

Das Chloroplatinat ist schwer löslich in Wasser und kristallisiert aus 10-prozentiger Salzsäure in hexagonalen Pyramiden oder Rhomboedern. Das schwer lösliche Pikrat entsteht durch Mischen von 1 Mol. der wäßrigen Lösung der Base mit 2 Mol. Pikrinsäure und kristallisiert aus viel heißem Wasser in farrenkraut-ähnlichen Gebilden.

Tetraamino-adipinsäure-dilactam und Kaliumcyanat.

0.7 g des Chlorhydrats des Tetraamino-adipinsäure-dilactams werden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt und eine ebenfalls heiße, wäßrige Lösung von 0.5 g Kaliumcyanat zugegeben und die Flüssigkeit dann kurz aufgeköcht. Bald beginnt sich das Reaktionsprodukt, in welchem die beiden Aminogruppen des Dilactams in zwei Harnstoff-Gruppen übergeführt sind, in farblosen Nadeln auszuschcheiden. Der Doppelharnstoff löst sich selbst in heißem Wasser sehr schwer und fast gar nicht in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Von konzentrierter Salzsäure wird er gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Für die Analyse wurde er auf diese Weise gereinigt. Er enthält ein Molekül Krystallwasser.

0.2271 g Sbst.: 0.2920 g CO_2 , 0.1088 g H_2O . — 0.1388 g Sbst.: 37.1 ccm N (18.5° , 747 mm).

$C_8H_{12}N_6O_4 + H_2O$. Ber. C 35.01, H 5.11, N 30.65.

Gef. » 35.08, » 5.36, » 30.36.

α, β, β' -Triamino- α' -brom-adipin-monocarbonsäure-dilactam.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 g »Brommonolactam« mit der 20-fachen Gewichtsmenge alkoholischen Ammoniaks im Einschlußrohr während 3—4 Stunden unter fortwährender Bewegung auf $80-90^\circ$ erhitzt. Nach dem Abkühlen besteht der Rohrinhalt aus einer gelblichen Flüssigkeit, in welcher ein voluminöser Niederschlag suspendiert ist. Dieser wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Er stellt ein Ammoniumsalz dar, ist aber fast frei von Bromammonium. Man nimmt ihn in wenig heißem Wasser auf, behandelt die Lösung mit Tierkohle, filtriert und säuert das Filtrat mit 50-prozentiger Essigsäure an, worauf nach kurzer Zeit das Triamino-brom-adipinsäure-lactam in Nadeln sich abscheidet.

0.2053 g Sbst.: 0.2076 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1272 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1255 g Sbst.: 0.0946 g AgBr.

C₇H₈N₃O₄Br + 1½ H₂O. Ber. C 27.54, H 3.61, N 13.77, Br 26.23.

Gef. » 27.58, » 3.68, » 13.93, » 26.40.

Im Vakuum auf 109° erhitzt, verliert die Substanz ihr gesamtes Kristallwasser.

0.1184 g Sbst.: 0.0102 g H₂O.

1½ Mol. Wasser. Ber. H₂O 8.8. Gef. H₂O 8.3.

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

0.1950 g Sbst.: 0.2141 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1082 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 767 mm). — 0.1486 g Sbst.: 0.0994 g AgBr.

C₇H₈O₄N₃Br. Ber. C 30.21, H 2.87, N 15.10, Br 28.77.

Gef. » 29.95, » 2.93, » 14.86, » 28.47.

In Alkohol und ähnlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich. Bei 280° verkohlt er, ohne zu schmelzen.

Gibt man zur heißen, wäßrigen Lösung des Körpers eine ebenfalls heiße, verdünnte Lösung von Silbernitrat, so kristallisiert alsbald das Silbersalz in feinen, farblosen Nadeln aus. Auch das Bariumsalz ist aus ammoniakalischer Lösung mit Bariumchlorid fällbar.

Andrerseits erhält man Säure-Salze, wenn man die Verbindung mit der betreffenden Mineralsäure bis zur Lösung erwärmt und die Lösung stehen läßt. Das auf diesem Wege dargestellte Bromhydrat ist in überschüssiger Säure schwer löslich und läßt sich aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkristallisieren, wobei es in Prismen erhalten wird. In wäßriger Lösung spaltet es sofort Bromwasserstoff ab; durch Alkohol wird aus einer solchen Lösung wieder das freie Lactam gefällt.

Behandelt man eine heiße Lösung des Triamino-brom-adipincarbonensäure-dilactams mit Zinkstaub, so wird es entbromt; der dabei entstehende halogenfreie Körper wurde noch nicht eingehender untersucht.

β, β' -Diamino- α, α' -tetrahydrofuran-dicarbonensäure.

Übergießt man 20 g »Bromdilactam« in einem gut verschließbaren Gefäß mit 400 ccm einer etwa 45-prozentigen, wäßrigen Lösung von reinem Dimethylamin, so verändert es sich innerhalb von 4–5 Tagen sichtlich und geht teilweise in Lösung. Der verbleibende Rückstand, dessen Gewicht etwas weniger als die Hälfte desjenigen des Ausgangsmaterials beträgt, stellt, wie oben angegeben wurde, die Diamino-tetrahydrofuran-dicarbonensäure dar. Diese ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem Wasser — mit alkalischer Reaktion — leichter löslich. Von verdünnten Säuren wird sie leicht aufgenommen und aus der sauren Lösung durch Ammoniak und Alkalien wieder ausgefällt. Beim Abkühlen der heißen, wäßrigen Lösung kristalli-

siert der Körper in undeutlich ausgebildeten, tetragonalen Prismen aus. Zur Analyse wurde er auf diese Weise gereinigt.

0.1764 g Subst.: 0.2378 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1055 g Subst.: 0.1465 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1416 g Subst.: 19.00 ccm N (19°, 750 mm).

C₆H₁₀N₂O₅. Ber. C 37.89, H 5.26, N 14.76.
Gef. » 37.86, 37.87, » 5.09, 5.25, » 15.19.

Von Alkohol und ähnlichen organischen Lösungsmitteln wird die Diamino-furfuran-dicarbonsäure nur wenig gelöst. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie bei 210° sich gelb zu färben und schmilzt bei 230° unter totaler Zersetzung.

Gibt man zu der trocknen Substanz verdünnte Salpetersäure, so geht sie zunächst in Lösung, doch geseht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei des Nitrats. Dieses ist das verhältnismäßig am schwersten lösliche Salz des Furankörpers; die Salze mit den meisten anderen Mineralsäuren sind ihrer Zerfließlichkeit halber schwer rein darzustellen. Das durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigte Nitrat bildet federförmige Krystalle, die sich bei 180° stürmisch zersetzen.

0.1780 g Subst.: 0.1848 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.1334 g Subst.: 20.1 ccm N (19°, 741 mm).

C₆H₁₀N₂O₅, HNO₃. Ber. C 28.44, H 4.34, N 16.61.
Gef. » 28.29, » 4.05, » 16.89.

Übergießt man 0.5 g der Diamino-tetrahydrofurfuran-dicarbonsäure mit 1 ccm rauchender Salpetersäure, so geht sie unter stürmischer Reaktion in Lösung. Wenn sich keine Gase mehr entwickeln, erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten, wonach die Flüssigkeit alsbald zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, welche wie oben auseinandergesetzt wurde, die α -Nitro- β , β' -diamino-furan- α' -carbonsäure darstellen, werden auf Ton von überschüssiger Säure befreit und zur Reinigung zweimal aus Wasser umkrystallisiert, in dem sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich sind.

0.1612 g Subst.: 0.1884 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1210 g Subst.: 23.9 ccm N (22°, 756 mm).

C₅H₅N₂O₅. Ber. C 32.08, H 2.67, N 22.34.
Gef. » 31.87, » 2.90, » 22.27.

Der Nitrokörper reagiert in wäßriger Lösung schwach sauer, löst sich leicht in ätzenden Alkalien, aber nicht in Ammoniak und fällt aus den alkalischen Lösungen auf Zusatz von Mineralsäuren wieder aus. Er krystallisiert aus Wasser in feinen Nadelchen, die zu sternförmigen Gebilden vereinigt sind. Über 300° erhitzt, zersetzt er sich plötzlich unter Ausstoßung roter Dämpfe und Verkohlung, ohne zu schmelzen.

Es gelang nicht, die Aminogruppen der Diamino-tetrahydrofuran-dicarbonsäure durch Einwirkung salpetriger Säure in Hydroxylgruppen überzuführen und so zu einem Isomeren der Isozuckersäure zu gelangen. Es trat wohl lebhaft Stickstoff-Entwicklung ein, es resultierte aber, unter welchen Bedingungen man die salpetrige Säure auch anwendete, immer ein hygroskopischer, nicht zu reinigender Sirup. Wahrscheinlich besteht die Reaktion nicht nur in einer Eliminierung des Stickstoffes, sondern auch in gleichzeitiger Oxydation, wie ja auch in ähnlicher Weise die rauchende Salpetersäure neben ihrer nitrierenden auch eine oxydierende Wirkung auf den in Rede stehenden Furankörper ausübt. Auch die Überführung des letzteren in Dehydro-schleimsäure und Brenzschleimsäure beim Erhitzen seines phosphorsauren Salzes, wobei sich hätte Ammoniak abspalten sollen, gelang bisher nicht. Erfolglos waren auch die Versuche, die beiden Carboxyle des Körpers abzuspalten und so ein Diamino-tetrahydrofuran zu erhalten.

• α, α' -Tetramethyltetraamino-adipinsäure-dilactam.

Die bei der Einwirkung des Dimethylamins auf das »Bromdilactam« resultierende Lösung wird, nachdem man sie von der als Niederschlag entstandenen Diamino-tetrahydrofuran-dicarbonsäure getrennt hat, auf dem Wasserbade zur Entfernung des nicht verbrauchten Amins, welches man zweckmäßig wiedergewinnt, auf etwa 60—70 ccm eingedampft. Läßt man die so erhaltene Flüssigkeit einige Tage in flachen Gefäßen an der Luft stehen, so scheiden sich reichliche Mengen prachtvoll ausgebildeter rhombischer Krystalle des Tetramethyl-tetraamino-adipinsäure-dilactams aus. Sie sind zunächst dunkelgelb gefärbt, werden aber beim Umkrystallisieren aus Wasser völlig farblos.

Die Analysen der Substanz geben auf die Formel der tetramethylierten Tetraamino-adipinsäure selbst stimmende Zahlen, doch liegt offenbar nicht die Säure selbst, sondern ihr Dilactam in Verbindung mit zwei Molekülen Krystallwasser vor, welches im Vakuum bereits bei 100° entweicht.

0.1995 g Sbst.: 0.3361 g CO₂, 0.1513 g H₂O. — 0.1893 g Sbst.: 36.0 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₀H₁₈N₄O₂ + 2H₂O. Ber. C 45.80, H 8.39, N 21.37.

Gef. » 45.95, » 8.48, » 21.33.

0.2634 g Sbst. verloren bei 100° im Vakuum 0.0356 g an Gewicht.

2 Mol. H₂O. Ber. 14.31. Gef. 13.63.

Eine Stickstoffbestimmung der wasserfreien Substanz ergab:

0.1214 g Sbst.: 26.5 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₀H₁₈N₄O₂. Ber. N 24.79. Gef. N 24.57.

Der Körper beginnt sich bei 243° zu verfärben und schmilzt bei 252° unter völliger Zersetzung. Er löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Die wäßrige Lösung zeigt alkalische Reaktion.

Wurde eine Lösung des Körpers mit einer wäßrigen Barytlösung gekocht und die Lösung nach dem Ausfällen des Baryts eingedampft, so erhielt man das unveränderte Ausgangsmaterial wieder; die freie Tetramethyltetraamino-adipinsäure ließ sich in fester Form also ebenso wenig gewinnen wie die nicht methylierte Tetraamino-adipinsäure.

Das Chlorhydrat des Tetramethyltetraamino-adipinsäure-dilactams krystallisiert aus der salzsauren Lösung desselben nach Zusatz von Alkohol allmählich aus und wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält es auf diese Weise in feinen langen Nadeln, die zu büschelartigen Aggregaten zusammentreten.

0.1166 g Sbst.: 0.1633 g CO_2 , 0.0643 g H_2O . — 0.1518 g Sbst.: 24.7 ccm N (19° , 759 mm). — 0.1849 g Sbst.: 0.1774 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Ber. C 40.13, H 6.69, N 18.73, Cl 23.74.

Gef. » 39.91, » 6.45, » 18.69, » 23.73.

Das Pikrat erhält man, wenn man die heiße, wäßrige Lösung des Lactams mit heißer, verdünnter Pikrinsäurelösung mischt. Es krystallisiert dann langsam in sechsseitigen Blättchen in quantitativer Ausbeute aus. Zur Analyse wurde es einmal aus Wasser umkrystallisiert.

0.1143 g Sbst.: 0.1542 g CO_2 , 0.0381 g H_2O . — 0.0941 g Sbst.: 16.5 ccm N (27° , 763 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 36.66, H 3.88, N 19.46.

Gef. » 36.79, » 3.73, » 19.46.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid krystallisiert das ebenfalls schwer lösliche Chloroplatinat in rechteckigen Tafeln. Das Sulfat bildet rhombische Prismen, das Oxalat lange prismatische Nadeln.

Die Ausbeuten an dem Furfuranderivat und dem Tetraaminosäure-dilactam bei der Einwirkung des Dimethylamins auf das »Bromdilactam« schwanken je nach der Konzentration der Aminlösung. Die besten Ausbeuten an dem ersteren Produkt werden erzielt, wenn die Konzentration, wie oben angegeben, 45 Gew.-Proz. beträgt und das 20-fache Volumen angewendet wird. Mit schwächeren Lösungen verläuft die Reaktion fast quantitativ zugunsten des Tetraaminosäure-dilactams.

β, β' -Diamino- α, α' -dioxy-adipinsäure-dilactam.

Zur Gewinnung dieser Verbindung geht man, wie schon erwähnt, von dem zwei Atome Metall enthaltenden Silbersalze des »Brommonolactams« aus. Man gewinnt das Salz, wenn man die letztgenannte Verbindung in heißem — jedoch nicht kochendem — Wasser löst und der Lösung darauf die berechnete Menge Silbernitratlösung zu-

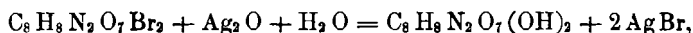
fügt. Man läßt rasch erkalten, saugt das auskrystallisierte Salz ab und wäscht es mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Das Salz enthält so dargestellt, wie aus der Analyse hervorgeht, bereits geringe Mengen Bromsilber, von denen es sich durch Umkrystallisieren nicht befreien läßt, da hierdurch nur die Bildung weiterer Mengen von Silberbromid herbeigeführt wird.

0.1759 g Sbst. gaben beim Fälln mit Bromwasserstoffsäure 0.1071 g Ag Br. — 0.1083 g Sbst. gaben bei der Halogen-Bestimmung nach Carius 0.0688 g Ag Br.

$C_8H_8N_2O_7Ag_2Br_2$. Ber. Br 26.10, Ag 34.95.

Gef. » 27.03, » 34.98.

Zur Verarbeitung auf die bromfreie Verbindung wird das Silbersalz, welches hierfür nicht erst getrocknet zu werden braucht, in einem offenen Kolben während 5—6 Stunden mit der 20-fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt. Hierbei scheidet sich annähernd die theoretisch berechnete Menge Bromsilber ab. Saugt man die Flüssigkeit noch heiß von diesem ab, so krystallisieren nach einiger Zeit in farblosen Nadeln kleine Mengen eines von Brom völlig freien Silbersalzes aus, welches die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_9Ag$ besitzt, d. h. die ihm zugrunde liegende Säure enthält an Stelle der beiden Bromatome des als Ausgangsmaterial dienenden »Brommonolactams« zwei Hydroxylgruppen,



das Silbersalz ist demnach also ein Salz des α, α' -Dioxy- β, β' -diamino-adipin- α, α' -dicarbonsäure-monolactams.

0.1558 g Sbst.: 0.1411 g CO_2 , 0.0335 g H_2O . — 0.1909 g Sbst.: 11.00 ccm N (20°, 771 mm). — 0.1374 g Sbst.: 0.0520 g AgCl.

$C_8H_8N_2O_9Ag$. Ber. C 24.93, H 2.35, N 7.27, Ag 28.05.

Gef. » 24.70, » 2.41, » 6.70, » 28.48.

Das Filtrat von diesem eben geschilderten Silbersalze enthält noch geringe Mengen Silber. Entfernt man diese vermittels Schwefelwasserstoffs und dampft das Filtrat von Schwefelsilber ein, so erhält man einen fast farblosen, in Wasser äußerst leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen Rückstand, der nicht in krystallisierten Zustand überführbar war, und der noch geringe Mengen Brom enthält.

Denselben nicht krystallisierenden — in diesem Falle aber völlig bromfreien — Rückstand erhält man nun auch aus dem eben beschriebenen Silbersalze $C_8H_8N_2O_9Ag$ nach Ausfällen des Silbers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats vom Silbersulfid, woraus unmittelbar folgt, daß in der nicht krystallisierenden Substanz die α, α' -Dioxy- β, β' -diamino-adipin- α, α' -dicarbonsäure in Gestalt ihres Monolactams vorliegt.

Erhitzt man den Körper entweder in wäßriger Lösung oder aber besser in trockenem Zustande im offenen Gefäß auf etwa 180°, wobei man für jeden einzelnen Versuch nur etwa 1 g anwendet, so verliert er Kohlensäure und Wasser und es verbleibt ein dunkel gefärbter Rückstand, der sich ohne weiteres umkrystallisieren läßt.

Man löst ihn hierfür in nicht zu viel heißem Wasser, behandelt die Lösung mit Tierkohle und filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich alsdann große tetragonale Prismen mit aufgesetzten Pyramiden aus, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich sind. Wie aus der Analyse hervorgeht, ist die Verbindung nach der Formel $C_6H_8N_2O_4$ zusammengesetzt und stellt nach den oben gegebenen Auseinandersetzungen das Dilactam der β, β' -Diamino- α, α' -dioxo-adipinsäure dar.

0.1861 g Sbst.: 0.2850 g CO_2 , 0.0779 g H_2O . — 0.2013 g Sbst.: 29.2 ccm N (21°, 751 mm).

$C_6H_8N_2O_4$. Ber. C 41.86, H 4.65, N 16.22.

Gef. » 41.71, » 4.68, » 16.33.

441. D. Vorländer und Ernst Mittag: Über Triphenyl-thiocarbinol.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1913.)

Das Triphenylcarbinol ist trotz der drei Phenyle nicht stärker sauer als ein aliphatischer Alkohol; es löst sich nicht in Alkalilauge auf. Dagegen hat es die Neigung zur Abtrennung des Hydroxyls, die basischen Eigenschaften, in höherem Grade als andre tertiäre Alkohole. Diese Verhältnisse entsprechen einer früher abgeleiteten Regel¹⁾, nach welcher die reaktive Wirkung der ungesättigten Gruppen auf anliegende Radikale in bestimmtem Abstände ein Maximum aufweist: der Wasserstoff des Hydroxyls im Triphenylcarbinol ist nicht sauer, weil die ungesättigten Phenyle sich in 4.5-Stellung zum Wasserstoff befinden $\overset{5}{(C=C)}-\overset{4}{C}-\overset{3}{O}-\overset{2}{H}$, während das Maximum gewöhnlich Phenyl

bei beliebigen Elementen E in 3.4-Stellung $\overset{4}{E}=\overset{3}{E}-\overset{2}{E}-\overset{1}{H}$ gelegen ist. Das Hydroxyl aber wird beim Triphenylcarbinol leicht abgetrennt, weil

¹⁾ Vorländer, A. 320, 67 [1902] und 345, 251 [1906]; B. 34, 1633 u. 1637 [1901]; 35, 1845 [1902].