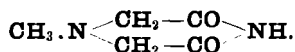


96. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der direkten Nitrierung
aliphatischer Iminoverbindungen.

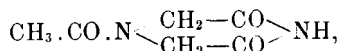
I. Mitteilung: Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das
3.5-Diketo-1-methyl-hexahydro-1.4-diazin,



(Experimentell ausgeführt von J. Petters.)

(Eingegangen am 17. März 1916.)

Das eigentümliche Verhalten des 3.5-Diketo-1-nitro-hexahydro-1.4-diazins ¹⁾, $\text{NO}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \text{NH}$, das wir in der Folge kurz als Nitroimino-diacetimid bezeichnen wollen, führte uns zu dem eingehenden Studium der Einwirkung wasserfreier Salpetersäure auf die Imino-diessigsäure und deren Derivate. A. P. N. Franchimont und J. V. Dubsky ¹⁾ zeigten schon 1912 die direkte Nitrierung dieser Iminoverbindungen und beobachteten, daß die Substitution des Wasserstoffs der NH-Gruppe durch NO_2 bei dem Imino-diacetonitril, $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$ und dem Imino-diacetimid, $\text{NH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \text{NH}$, schon in der Kälte, bei dem Imino-diessigsäureester, $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3)_2$, und der freien Säure $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H})_2$, erst in der Siedehitze der absoluten Salpetersäure erfolgt. Die Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das Acetylimino-diacetimid in der Kälte,



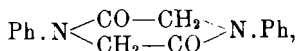
zeigte, daß es zum größten Anteil unverändert verbleibt; dies spricht dafür, daß die Nitrogruppe bei dem Nitroimino-diacetimid am Stickstoff sitzt. Ganz anders verläuft die Reaktion bei dem Methylimino-diacetimid; in der Kälte erhält man kein bestimmtes Reaktionsprodukt. In der Siedehitze der Salpetersäure erhält man prachtvolle Blättchen der Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$, die wir als 2.3.5.6-Tetraketo-1-methylhexahydro-1.4-diazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} - \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} - \text{CO} \end{array} \text{NH}$, ansehen ²⁾. Bekanntlich haben P. W. Abenius und C. A. Bischoff ³⁾ schon 1889 die Bil-

¹⁾ Koninklijke Akademie te Amsterdam, Sitzung vom 29. Juni 1912.

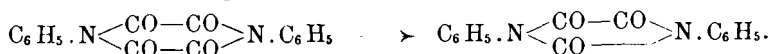
²⁾ Die Arbeit wurde plötzlich unterbrochen durch die Militärpflicht meines Mitarbeiters, so daß wir uns entschlossen, schon jetzt über unsere Ergebnisse kurz zu berichten.

³⁾ J. pr. [2] 40, 428 [1889]: 41, 79 [1890]: 47, 187 [1893]; B. 25 2955 [1892].

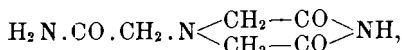
dung der Tetraci-piperazine durch Oxydation von 2.3-Diaci-piperazine, $\text{Ph.N} \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{N.Ph}$, oder 2.5-Diaci-piperazine:



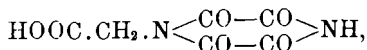
mit Chromsäure in der Kälte konstatiert; durch weitere Oxydation konnte der leichte Übergang der Tetraci-piperazine in substituierte Parabansäuren wahrgenommen werden:



Für die Bildung eines Tetraketo-diazins spricht auch der von uns, in Mitarbeit von Frl. W. D. Wensink, beobachtete Übergang des 3.5-Diketo-1-acetamid-hexahydro-1.4-diazins:



in die 2.3.5.6-Tetraketo-hexahydro-1.4-diazin-1-essigsäure:



über den wir in der auf S. 1041 folgenden Abhandlung berichten. Die eingehendere Bearbeitung dieses Arbeitsgebiets soll bald die Bildung der Tetraci-piperazine aus den 3.5-Diaci-piperazinen mehr begründen.

Experimenteller Teil.

Methylimino-diessigsäure-methylester, $\text{CH}_3.\text{N}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$.

41 g Dimethylsulfat (1 Mol.) wurden tropfenweise mit 48 g Imino-diessigsäuremethylester¹⁾, $\text{NH}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, versetzt. Im Beginne wurde der Ester rasch zugegeben; sobald die Temperatur 110° erreicht ist, wurde langsam, unter stetem Umschütteln der Ester zugefügt, so daß die Temperatur von 110° nicht überschritten wird. Die erhaltene halbfeste Reaktionsmasse wurde unter Abkühlung in Wasser gelöst, die Lösung mit Äther überschichtet und langsam unter starker Kühlung mit einer Lösung von 69 g K_2CO_3 versetzt. Die nunmehr alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde durch Zusatz von gekörntem Kaliumcarbonat dickflüssig gemacht und unter kräftigem Umschütteln ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde 15 Minuten mit gekörnter Pottasche getrocknet, die filtrierte Lösung mehrere Stunden stehen gelassen über geschmolzenem Natriumsulfat, unter öfterem Umschütteln. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 28 g Rohester. Dieser, im Vakuum destilliert, geht konstant bei 114.5—115.5° und 13 mm über. Ausbeute an reinem Ester: 22 g.

¹⁾ W. J. A. Jongkees, R. 27, 300 [1908].

Methylimino-diacetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ ¹⁾.

22 g des reinen Esters wurden in absolutem Methylalkohol gelöst, die Lösung unter Kühlung mit dem doppelten Volumen Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt wurde, versetzt. Beim Vermischen färbte sich das Reaktionsgemisch sofort gelblich. Nach 12-stündigem Stehen im verschlossenen Kolben ist die Flüssigkeit farblos geworden und beginnt, schöne, glänzende Krystalle abzuscheiden. Nach 48-stündigem Stehen wurden die Krystalle abgesaugt; Ausbeute 13 g.

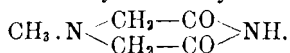
Die Mutterlauge ergab beim Verdunsten noch 4.5 g Diamid. Das Diamid, aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, scheidet sich beim Erkalten in schönen Krystallen ab. Im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet man bei 160° beginnendes Zusammensintern der Substanz, bei 169° klare Schmelze, wobei Gasbläschen aufsteigen. Beim Herausnehmen erstarrt die Schmelze und schmilzt glatt bei 168—169°, wobei wieder Gasbläschen aufsteigen.

0.0949 g Sbst.: 0.1436 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.0983 g Sbst.: 24.7 ccm N (17°, 755.5 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (145). Ber. C 41.38, H 7.64, N 29.05.

Gef. » 41.27, » 7.70, » 28.84.

3.5-Diketo-1-methyl-hexahydro-1.4-diazin²⁾,



1 g des Methylimino-diacetamids wurde in dem Sublimationsapparat von R. Kempf³⁾ rasch erhitzt auf 200—210° bei 17—18 mm Druck und bei dieser Temperatur ca. 10 Minuten konstant erhalten. Bei 166° des Luftbades beobachtet man Schmelzen, das bei 200° rasch in ein starkes Aufblähen der Schmelze übergeht; unter förmlichem Sieden entwickelt sich Ammoniak. Es hinterbleibt nur ein minimaler Rückstand, der etwas verkohlt ist. Ausbeute: 0.8 g Sublimat.

Das Sublimat wurde in siedendem Essigäther aufgenommen; ungelöst bleibt eine Spur Diamid. Beim Verdunsten des Essigäthers erhält man das Imid in gelblichen Kryställchen. Das Imid ist leicht löslich in Aceton, auch in der Kälte, löslich in heißem Chloroform, kaltem Wasser, schwer löslich in Äther. Mehrmals aus Aceton und siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, erhält man weiße, glänzende Krystalle, die bei 105—106° schmelzen, nach vorhergehendem Sintern der Substanz bei 100°.

¹⁾ A. P. N. Franchimont und J. V. Dubsky, Koninklijke Akademie te Amsterdam, Sitzung vom 29. Juni 1912.

²⁾ A. P. N. Franchimont und J. V. Dubsky, l. c.

³⁾ B. 39, 3722 [1906].

0.1252 g Sbst.: 0.2163 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 23.8 ccm N (18.5°, 769 mm).

C₅H₈N₂O₂ (128). Ber. C 46.88, H 6.29, N 21.94.

Gef. » 47.12, » 6.48, » 22.35.

Der Sublimationsrückstand ist Diamid vom Schmp. 166°.

2 g des Imids wurden in Methylalkohol gelöst und tropfenweise mit der nötigen Menge konzentrierter Salpetersäure versetzt. Sofort scheidet sich das salpetersaure Imid quantitativ ab. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol säurefrei, mit Äther trocken gewaschen. Zur Reinigung wurden 2.5 g des salpetersauren Imids in 5 ccm konzentrierter Salpetersäure gelöst und die filtrierte Lösung durch vorsichtigen Zusatz von absolutem Alkohol, unter Abkühlung und Umschwenken der Lösung ausgefällt; auf Zusatz von Äther wird die Ausfällung vollständig. Das Produkt wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. Die feinen, schneeweißen Nadeln zeigen bei 130° eintretende Zersetzung, deren Verlauf abhängig ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens.

0.1098 g Sbst. benötigten 12.3 ccm der 0.2176-n NaOH (1000 ccm = 1.841 g NaOH). (Indicator: Methylorange); Theorie erfordert 12.5 ccm. — 0.1198 g Sbst.: 23.0 ccm N (18°, 756.4 mm).

HNO₃, C₅H₈N₂O₂. Ber. N 22.05. Gef. N 22.40.

Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das Imid.

1 g des salpetersauren Imids wurde in 10 ccm absoluter Salpetersäure eingetragen, in der es sich glatt auflöst. Die Lösung wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt und so etwa $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit abgekocht. Die Lösung wird auf ein Uhrglas gegossen und im Vakuum über Kalk und Ätzkali stehen gelassen. Schon beim Erkalten scheiden sich schöne Kryställchen aus; das erhaltene Produkt wurde mit Wasser säurefrei gewaschen, mit Alkohol und Äther getrocknet. Im Schmelzpunktsröhrchen verfärbt sich die Substanz über 200° und beginnt sich bei 280° zu zersetzen. Am Platinspatel langsam erhitzt, sublimiert die Substanz.

6.47 mg Sbst.: 9.05 mg CO₂, 1.84 mg H₂O. — 7.29 mg Sbst.: 10.18 mg CO₂, 1.89 mg H₂O. — 4.850 mg Sbst.: 0.780 ccm N (18°, 716 mm). — 0.0842 g Sbst.: 13.5 ccm N (19.5°, 720 mm).

C₅H₄N₂O₄ (156). Ber. C 38.46, H 2.56, N 17.94.

Gef. » 38.08, 38.15, » 2.90, 3.18, » 17.76, 17.77.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.