

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

II. Mitteilung. W. D. Wensink¹⁾: Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das 3.5-Diketo-1-acetamidhexahydro-1.4-diazin, H₂N.CO.CH₂.N<
CH₂-CO>NH.

((Eingegangen am 17. März 1916.)

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Diketo-piperazins bildet das Nitrilo-acetonitril, N(CH₂.CN)₃, das wir entsprechend den Angaben von W. Eschweiler²⁾, jedoch in etwas veränderter Arbeitsweise, leicht erhalten konnten. Durch Verseifen mit konzentrierter Salzsäure erhält man die Triglykolamidsäure in guter Ausbeute; diese wurde durch Kochen mit absolutem Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure in den Triäthylester, N(CH₂.CO₂C₂H₅)₃, übergeführt. Der Ester, in ammoniakalischen Alkohol eingetragen, ergab das Triglykolamidsäure-amid, N(CH₂.CO.NH₂)₃, als farblose, glänzende Blättchen vom Zersetzungspunkt 205—206°. Durch vorsichtiges Erhitzen des Säureamids, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird 1 Mol. Ammoniak abgespalten unter Bildung von 3.5-Diketo-1-acetamid-hexahydro-1.4-diazin, H₂N.CO.CH₂.N<
CH₂-CO>NH. Das salpetersaure Salz dieses Imids, in wasserfreie Salpetersäure eingesetzt, ergibt nach mehrtätigem Stehen die 2.3.5.6-Tetraketo-hexahydro-1.4-diazin-1-essigsäure, HOOC.CH₂.N<
CO-CO>NH, als schöne, glänzende Blättchen vom Zersetzungspunkt 230—240°.

Sowohl die Bestimmung des Molekulargewichts, als auch die Hydrolyse des Körpers beim Kochen mit Wasser zu Ammoniak, Oxalsäure und Glykokoll, stützen die angenommene Konstitution der Verbindung.

Experimenteller Teil.

Nitrilo-acetonitril, N(CH₂.CN)₃.

100 g Hexamethylentetramin werden in 700 ccm Wasser gelöst und 320 g Kaliumcyanid (95 %) zugefügt. Zu der Lösung lässt man langsam unter Kühlung mit Eiswasser und Turbinieren 900 ccm rau-

¹⁾ Der größte Teil dieser Arbeit wurde von Fr. W. D. Wensink selbstständig auf meine Anregung im Organ.-chem. Labor. der Universität Utrecht ausgeführt.

²⁾ W. Eschweiler, A. 278, 233, 239 [1894].

chende Salzsäure zufließen. Wenn das Ganze über Nacht stehen gelassen wird, so ist das Nitril auskristallisiert, mit etwas Kaliumchlorid verunreinigt. Ausbeute ca. 80 g.

Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man weiße Nadeln, die bei 125° schmelzen.

Triglykolamidsäure, $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H})_3$.

10 g Nitril wurden in 50 ccm rauchender Salzsäure gelöst; unter starker Erwärmung geht das Nitril in Lösung, und deshalb wurde die Flüssigkeit etwas mit Wasser gekühlt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das gleiche Volumen Wasser zugefügt und einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit noch mehr Wasser verdünnt, und die in Wasser sehr schwer lösliche Säure kristallisiert in prachtvollen, großen Krystallen vom Zersetzungspunkt 242° aus.

Triglykolamidsäure-triäthylester, $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_3$.

10 g Säure, 10 g absoluter Alkohol und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht; dann ist alles gelöst, der Alkohol wird zum Teil abdestilliert, die Flüssigkeit mit Sodalösung versetzt bis zur alkalischen Reaktion und ausgeäthert. Die getrocknete ätherische Lösung ergab nach dem Abjagen des Äthers den Triäthylester als eine dicke Flüssigkeit, die bei 193° und 18 mm Druck übergeht. Ausbeute 6 g.

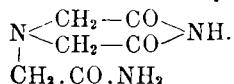
Nitriolo-triacetamid, $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_3$.

Die alkoholische Lösung des Esters wurde mit trocknem Ammoniak bei 0° gesättigt oder der Ester in alkoholischem Ammoniak gelöst. Nach ein bis zwei Tagen kristallisiert das Säureamid in farblosen, glänzenden Blättchen aus, die einen Zersetzungspunkt von 205—206° zeigen. Aus Wasser umkristallisiert, erhält man prachtvolle, große, wasserfreie Krystalle.

0.1899 g Sbst.: 48.0 ccm N (14°, 757 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. N 29.87. Gef. N 29.94.

3.5-Diketo-1-acetamid-hexahydro-1.4-diazin,

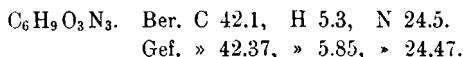


Das fein gepulverte Säureamid wird auf 200—205° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist; beim Abkühlen erhält man eine braune, durchscheinende Masse. Aus Wasser umkry-

stallisiert, ergeben sich braune Kräckchen, die bei 213° schmelzen. Das Säureamid muß stets in kleiner Menge zersetzt werden und womöglich am Boden des Kölchens in einer dünnen Schicht ausgebrettet sein; eine Steigerung der Temperatur bewirkt sofort die Verkohlung der ganzen Masse.

Durch öfteres Umkristallisieren aus Essigsäure und Wasser, sowie durch Entfärbeln mit Tierkohle, erhält man farblose, ziemlich große Krystallaggregate. Schmp. 215—216°. Eine Mischung mit dem Säureamid zeigt schon bei 185° Zersetzung.

0.2080 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.2045 g Sbst.: 42.1 ccm N (15°, 764 mm).



Das Imid, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Alkohol unter stetem Reiben der Glaswand versetzt, gibt schöne, glänzende Blättchen des salpetersauren Salzes, die sich bei ca. 128° zersetzen.

0.1648 g Sbst. benötigen 7.0 ccm NaOH (0.101-n) = 0.0445 g HNO₃.

Ber. für 1 Mol. HNO₃ der Verbindung C₆H₉O₃N₃, HNO₃: 0.0444 g.

Einwirkung absoluter Salpetersäure¹⁾ auf das Imid.

Das freie Imid, in wasserfreie Salpetersäure eingetragen, bewirkt nach kurzer Zeit unter starker Gasentwicklung und Erwärmung eine heftige Reaktion; es ist deshalb vorteilhafter, das salpetersaure Imid in die absolute Salpetersäure einzutragen.

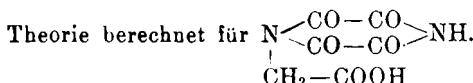
3 g salpetersaures Imid werden allmählich, unter Kühlung mit Eis und Kochsalz in 20 ccm wasserfreier Salpetersäure gelöst, die schwach braune Lösung wird einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und die Salpetersäure im Vakuum destilliert, wobei starke Entwicklung nitroser Dämpfe stattfindet. Aus dem Rückstand kristallisiert ein fast farbloses Produkt aus, das sich über 200° langsam zersetzt. Aus Eisessig oder konzentrierter Ameisensäure umkristallisiert, erhält man schöne, glänzende, gelblichweiße Blättchen, die sich unter Rotfärbung bei 230—240° zersetzen. Das Reaktionsprodukt ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol, Essigäther und Chloroform. In Wasser ist das Produkt leicht löslich. Beim Verdunsten gab die Lösung große Krystalle, die sich als Oxal-

¹⁾ R. 16, 386 [1897].

säure erwiesen haben. In wäßriger Lösung wird demnach die Substanz zersetzt.

Analyse des aus Eisessig bzw. Ameisensäure umkristallisierten Produktes:

0.2094 g Sbst.: 0.2769 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1921 g Sbst.: 23.1 ccm N (12.5°, 751 mm) — 0.1965 g Sbst.: 24.0 ccm N (15°, 750 mm).



$C_6H_4O_6N_2$. Ber. C 36.0, H 2.0, N 14.0.

Gef. » 36.06, » 2.52, » 14.23, 14.29.

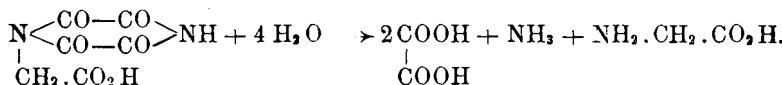
Die Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger-Riiber ergab in Aceton als Lösungsmittel:

0.7302 g Sbst. in 27.67 g Aceton: Siedepunktserhöhung 0.200°.

$$0.4117 \ggg 22.46 \ggg \dots \ggg 0.165^o$$

Ber. für $C_6H_4O_6N_2$ des Molekulargewichts = 200. Gef. 225, 190, 181.

Beim Kochen mit Wasser wird dieses Tetraketo-piperazin hydrolysiert zu NH_3 , Oxalsäure und Glykokoll:



Die Hydrolyse konnte beim Erhitzen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quantitativ verfolgt werden.

0.4106 g Sbst. ergaben unter Ammoniak-Entwicklung Calciumoxalat, das 0.2270 g Glührückstand — CaO — zurücklässt.

Das Ammoniak wurde in titrierter Säure aufgefangen; benötigt wurden 9.79 ccm 0.206-*n*. H₂SO₄ = 0.0343 g NH₃.

Ber. für 1 Mol. NH_3 8.5 % NH_3 . Gef. 8.35 %
 » » 2 » Oxalsäure 40.0 » Ca. » 39.53 »

Das Glykokoll wurde nur durch das Kupfersalz charakterisiert.

Zürich und Utrecht. Chem. Universitäts-Laboratorium.