

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

III. Mitteilung: Einwirkung absoluter Salpetersäure auf Derivate der Imino-dipropionsäuren, $\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H})_2$.

CH_3

[Experimentell ausgeführt von Frau Dr. St. Izdebska-Domanska und Frl. W. D. Wensink.]

(Eingegangen am 23. März 1916.)

Im Anschluß an die früheren Untersuchungen der direkten Nitrierung der Derivate der Imino-diessigsäure¹⁾, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, sind wir zum Studium der Derivate der Imino-dipropionsäuren übergegangen. In erster Linie interessierten wir uns für die Iminodipropionsäure vom Schmp. 235°, die zuerst eingehend G. Ciamician und P. Silber²⁾ in ihrer ausgezeichneten Arbeit über die Einwirkung von Blausäure auf Aldehyd-ammoniak untersuchten; diese Säure war für uns der Ausgangskörper zur Darstellung des Iminodipropioimids, $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$. G. Stadnikoff³⁾ lehrte eine bequemere Darstellungsweise dieser Säure durch Einwirkung von Kaliumcyanid und Acetaldehyd auf chlorwasserstoffsäures α -Amino-propionitril, $\text{HCl}, \text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$. Wir konnten diese Synthese insofern bedeutend vereinfachen, als wir auf die Isolierung des Aminopropionitrils von vornherein verzichteten und sofort Kaliumcyanid und Acetaldehyd einwirken ließen auf die wäßrige Lösung des in erster Phase entstehenden Aminonitrils. Auf diese Weise erhielten wir das Iminodipropionitril, $\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN})_2$, der niedriger schmelzenden Säure

CH_3

als prachtvolle, schneeweiße Nadeln, die bei 68° schmelzen. Merkwürdigerweise zeigt auch das isomere Nitril, das der höher schmelzenden Säure vom Schmp. 255° entspricht, denselben Schmelzpunkt. Durch Verseifen mit Bariumhydroxyd bzw. Salzsäure, erhielten wir aus dem Nitril nur die Säure vom Schmp. 235°; die Verseifung mit Baryt ergab stets große Mengen Alanin, ja in einzelnen Versuchen wurde nur das Alanin als Verseifungsprodukt erhalten. Wir bevorzugten deshalb die Verseifung mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte und nach Verdünnen mit gleichem Volumen Wasser, zweistündiges Erhitzen am Rückflußkühler. Die Trennung der salzsauren

¹⁾ A. P. N. Franchimont und J. V. Dubsky, Koninkl. Akademie te Amsterdam, Sitzung vom 29. Juni 1912; I. und II. Mitteilung: S. 1037 u. 1041 dieses Heftes der Berichte.

²⁾ B. 39, 3942 [1906].

³⁾ B. 40, 1014 [1907].

Iminodipropionsäure vom salzsauren Alanin gelang uns in ausgezeichneter Weise über das Zinksalz; das Iminodipropionsäure Zink ist schwer löslich in Wasser, das Zinksalz des Alanins ist leicht löslich. Trotzdem ist die Darstellung größerer Mengen reiner Iminodipropionsäure recht schwierig, da die Ausbeuten ungünstig sind. Die Säure bildet schöne, weiße Kryställchen vom Schmp. 235°. Die Verseifungsmethode mit Wasserstoffsuperoxyd nach Radziszewski¹⁾ ergab das Monoamid, $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO.NH}_2 \end{smallmatrix} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, leider ebenfalls in schlechter Ausbeute.

Die Säure wurde mit konzentrierter Schwefelsäure und Methylalkohol in den Methylester übergeführt, der bei 122—124° und 30 mm siedet.

Der Methylester, $\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, in ammoniakalischem Alkohol in der Kälte gelöst, ergab das Iminodipropioamid, $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO.NH}_2]_2$, in guter Ausbeute, als schöne weiße Kryställchen vom Schmp. 127°.

Das Iminodipropioamid, im Vakuum sublimiert²⁾, geht unverändert als Sublimat über; hingegen lieferte das Monoamid als Sublimat das Imid, wenn auch in kleiner Ausbeute. Das Diamid, mehrere Stunden im Schmelzen erhalten, ergibt neben dem Iminodipropioimid, $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$, das schöne Kryställchen vom Schmp. 186° bildet, einen zweiten Körper, der bei 200° zusammensintert und erst bei 207° schmilzt. Die Analyse entspricht einem Körper, der analoge Zusammensetzung haben muß wie das Diamid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$; vermutlich liegt diese Verbindung vor: $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N.NH}_4$.

Das Iminodipropionitril wurde charakterisiert durch die Darstellung des chlorwasserstoffsäuren Salzes, $\text{HCl} \cdot \text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CN}]_2$, das einen allmählichen Zersetzungspunkt von 137—143° besitzt, und des salpetersäuren Nitrils, das bei 100—103° vollkommen geschmolzen ist unter Zersetzung. Beim Eintragen des salpetersäuren oder auch des freien Nitrils in wasserfreie Salpetersäure³⁾ und Ausgießen der Lösung auf Eis erhält man das Nitroimino-dipropionitril, $\text{NO}_2 \cdot \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CN}]_2$.

Eigentümlicherweise erhielten wir ein einziges Mal, nämlich zu Beginn unserer Arbeit mit Frau Dr. Izdebska, dieses Nitronitril als prachtvolle, gelblichweiße, flimmernde Blättchen vom Schmp. 103°. Alle späteren Versuche ergaben uns stets ein Produkt, das schnee-

¹⁾ B. 17, 1289 [1884]; J. pr. [2] 52, 431 [1895].

²⁾ R. Kempf, B. 39, 3722 [1906].

³⁾ R. 16, 386 [1897].

weiße, schöne Blättchen bildet und bei 96° schmilzt. Der gemischte Schmelzpunkt wird auf $76\text{--}79^{\circ}$ erniedrigt, so daß hier die beiden isomeren Nitroderivate vorliegen. Hr. stud. phil. Ch. Gränacher stellte das Iminodipropionitril nach der Streckerschen Methode aus Aldehyd-ammoniak und Blausäure dar. Das aus Äther umkrystallisierte Nitril schmilzt bei 68° und ergab beim Eintragen in absolute Salpetersäure das Nitronitril vom Schmp. 96° . G. Ciamician und P. Silber¹⁾ haben beim Verseifen dieses Nitrils nur die Säure vom Schmp. 255° erhalten; wir erhielten merkwürdigerweise beim Verseifen des Nitrils nur die Säure vom Schmp. 235° in schönen Kryställchen. Der Schmelzpunkt der Säure blieb beim mehrmaligen Umkrystallisieren derselben konstant. Die Darstellung des Nitrils nach Urech²⁾ aus Kaliumcyanid, Aldehyd-ammoniak und Salzsäure ergab ebenfalls ein Nitril vom Schmp. 68° bzw. das Nitronitril vom Schmp. 96° . Die endgültige Aufklärung dieser Tatsachen beschäftigt noch meine Mitarbeiter und wir hoffen, bald mehr diesbezüglich zu berichten³⁾.

Die Iminodipropionsäure addiert 1 Mol. HNO_3 zu dem salpetersauren Salz von dem Zersetzungspunkt 140° ; wird hingegen die Säure in wasserfreie Salpetersäure eingetragen und die Lösung zum Sieden erhitzt, so erhält man die Nitroimino-dipropionsäure als prachtvolle, diamantglänzende Nadeln vom Zersetzungspunkt $175\text{--}180^{\circ}$. Im Gegensatz zu der einbasischen Imino-dipropionsäure reagiert die Nitrosäure zweibasisch; charakteristisch ist das Löslichkeitsverhältnis der Kupfer- und Zinksalze der beiden Säuren.

Imino-dipropionsäure bildet ein schwer lösliches Zinksalz und ein lösliches Kupfersalz; die Nitroimino-dipropionsäure bildet ein schwer lösliches Kupfersalz und ein lösliches Zinksalz⁴⁾.

Das Iminodipropioimid, in absolute Salpetersäure eingetragen, ergibt das entsprechende Nitramin, $\text{NO}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$, als feine Nadelchen, die einen unscharfen Zersetzungspunkt von $136\text{--}138^{\circ}$ zeigen. Auch in der Siedehitze der Salpetersäure erhält man nur das Mononitro-diketopiperazin; im Gegensatz zu dem Nitroimino-diacetimid, $\text{NO}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$, das in wäßriger Lösung so leicht den indigblauen, amorphen Körper abscheidet, ist diese Verbindung recht stabil.

¹⁾ B. 39, 3956 [1906].

²⁾ B. 6, 1113 [1873].

³⁾ Erst beim Abschluß dieser Arbeit sind uns beim Wiederholen der einzelnen Versuche diese Widersprüche begegnet und deshalb berichten wir nur vorläufig über dieselben.

⁴⁾ Die Löslichkeiten wurden von Hrn. stud. phil. M. Spritzmann ermittelt.

Das Iminodipropioimid mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit zum Sieden erhitzt, geht in das Acetylderivat, $\text{CH}_3\text{CO.N} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$, über, das bei 174° schmilzt; dieses, in wasserfreie Salpetersäure eingetragen, bleibt zum Teil unverändert, zum Teil wird die Acetylgruppe abgespalten und das Nitroderivat gebildet.

Experimenteller Teil ¹⁾.

I.

a) Darstellung des chlorwasserstoffsäuren α -Amino-propionitrils²⁾, $\text{HCl, NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$.

36 g Ammoniumchlorid, 300 ccm Äther und 26.4 g Acetaldehyd werden unter guter Abkühlung und Turbinieren mit einer Lösung von 40 g Kaliumcyanid in 100 ccm Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird vier Stunden geschüttelt und die Ätherschicht abgetrennt. Die wäßrige Schicht wird noch zweimal mit je 100 ccm Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mit geschmolzenem Calciumchlorid sorgfältig getrocknet und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas, unter gleichzeitigem Abkühlen, das chlorwasserstoffsäure Nitril ausgefällt. Es wird schnell abgesaugt und auf Ton über Kalk im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 22 g gelblichweißes, amorphes Pulver.

b) Darstellung des chlorwasserstoffsäuren α, α' -Imino-dipropionitrils³⁾, $\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN})_2$.

34 g chlorwasserstoffsäures α -Aminopropionitril werden mit 17 g Acetaldehyd und 600 ccm Äther übergossen und unter guter Kühlung und stetem Turbinieren eine Lösung von 26 g Kaliumcyanid langsam zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird vier Stunden geschüttelt, die Ätherschicht abgehoben und die wäßrige Schicht noch zweimal mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Lösungen werden gut getrocknet und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas, unter gleichzeitigem Abkühlen, das chlorwasserstoffsäure Nitril ausgefällt. Es wird schnell abgesaugt und auf Ton über Kalk im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 26 g gelblichweißes Pulver.

Zur Darstellung des analysenreinen chlorwasserstoffsäuren Nitrils wurde das Rohprodukt durch Auflösen in konzentriertem wäßrigem Ammoniak und öfters

¹⁾ Vergl. Izdebska, Dissert., Zürich 1915.

²⁾ G. Stadnikoff, B. **41**, 2061 [1908].

³⁾ G. Stadnikoff, B. **40**, 1014 [1907].

Ausziehen der ammoniakalischen Lösung mit Äther in das freie Nitril übergeführt; die ätherische Lösung, an der Luft verdunsten gelassen, hinterläßt prachtvolle, schneeweiße, dicke Nadeln des Iminodipropionitrils, die bei 68° glatt schmelzen.

Das reine Nitril wurde in trockenem Äther gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoffgas ausgefällt. Der Brei wird abgesaugt, abgepreßt und auf Ton über Kalk im Vakuum getrocknet. Man erhält so eine schneeweiße harte Kruste. Im Schmelzpunktröhrchen beobachtet man eine gelbe Färbung der Substanz über 100°, bei 137° beginnende und bei 143° vollkommene Zersetzung unter Gasentwicklung und Bräunung.

Das chlorwasserstoffsaurе Iminodipropionitril ist leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol:

0.1964 g Sbst. (Lufttr.): 46.2 ccm N (21°, 727 mm). — 0.1408 g Sbst.: 0.1257 g Ag Cl (nach Carius im Einschmelzrohr).

0.1028 g Sbst. benötigen zur Neutralisation 3.1 ccm $\frac{1}{2}$ NaOH (1 ccm = 0.008119 g NaOH); Indicator Phenolphthalein.

Die wäßrige Lösung des chlorwasserstoffsauren Nitrils, auf dem Wasserbade mit Silbernitratlösung ausgefällt, ergibt einen Niederschlag von Silberchlorid und Silbercyanid:

0.0626 g Sbst.: 0.1252 g Ag Cl + Ag CN. — 0.1031 g Sbst.: 0.2021 g Ag Cl + Ag CN.

HCl, $\text{NH}[\text{HC}(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}]_2$ (159.5). Ber. N 26.45, Cl 22.26, HCl 22.88.
Gef. » 26.13, » 22.08, » 23.00.

c) Darstellung des α, α' -Imino-dipropionitrils.

Die Darstellung größerer Mengen des chlorwasserstoffsauren Nitrils bezw. des freien Iminonitrils nach der soeben erwähnten Methode erwies sich in der Folge recht unvorteilhaft.

Das Iminodipropionitril ist nach der folgenden vereinfachten Synthese hingegen sehr leicht zugänglich:

110 g Ammoniumchlorid werden mit 300 ccm Wasser, 200 ccm Äther und 88 g Acetaldehyd übergossen und unter guter Kühlung und gleichzeitigem Turbinieren eine Lösung von 130 g Kaliumcyanid in 250 ccm Wasser langsam zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Dann läßt man unter Kühlung und Turbinieren 130 g Eisessig langsam zufließen, versetzt das gebildete essigsaurе Aminopropionitril wieder mit 88 g Acetaldehyd und läßt unter Kühlung und Turbinieren eine Lösung von 130 g Kaliumcyanid in 250 ccm Wasser langsam zufließen. Das Reaktionsgemisch wird nochmals 5 Stunden geschüttelt.

Die ätherische Schicht wurde im Scheidetrichter abgetrennt und verdunsten gelassen, wobei sie zu einem Krystallbrei von schönen Nadeln des freien Iminodipropionitrils erstarrt. Ausbeute 86—100 g.

Das Iminonitril aus Essigäther oder Äther umkrystallisiert, ergibt prachtvolle schneeweiße Nadeln, die bei 68° schmelzen. Beim¹ Herausnehmen erstarrt die Schmelze und zeigt wieder denselben Schmelzpunkt. Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigäther, Äther, weniger leicht löslich in kaltem Wasser.

0.0862 g Sbst. (lufttr.): 0.1846 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.0953 g Sbst. (lufttr.): 19.0 ccm N (19°, 728 mm). — 0.2561 g Sbst. (lufttr.): 47.7 ccm N (16°, 715 mm). — 0.1497 g Sbst. (lufttr.): 46.0 ccm N (20°, 727 mm).

NH(CH(CH₃)).CN)₂. Ber. C 58.53, H 7.31, N 34.14.

Gef. » 58.42, » 7.37, » 34.08, 34.24, 33.96.

Das Iminodipropionitril konnten wir auch nach dem Vorgange von A. Snessarew¹⁾ durch kurzes Erhitzen des freien α -Aminopropionitrils erhalten.

Das chlorwasserstoffsäure α -Aminopropionitril wurde verrieben und mit etwas trockenem Äther gewaschen, um das etwa vorhandene Oxynitril zu entfernen. Das nunmehr reine chlorwasserstoffsäure α -Aminonitril wurde mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, mit Äther übergossen und vorsichtig, unter starker Abkühlung, die nötige Menge Kaliumhydroxyd in konzentrierter Lösung zugefügt. Man trägt nun so lange gekörnte Pottasche ein, bis die wäßrige Schicht einen dicken Brei bildet, dekantiert die ätherische Lösung und zieht den Rückstand noch zweimal mit Äther unter kräftigem Schütteln aus. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden kurze Zeit mit gekörntem Kaliumcarbonat und mehrere Stunden über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das freie Aminonitril wurde im Vakuum bei 20 mm Druck destilliert; man erhält drei Fraktionen:

I. 60—80°, II. 80—120°, III. 120—125°.

Diese Resultate bestätigen die Angaben von M. Delépine²⁾, der zuerst konstatierte, daß das α -Aminonitril auch bei wiederholter Destillation stets in neue Fraktionen zerfällt.

Die einzelnen Fraktionen wurden jede für sich selbst fünf Minuten in einem Becherglase zum Sieden erhitzt; die farblosen Flüssigkeiten färben sich gelb bis braunrot. Das erhaltene Reaktionsprodukt auf einem Uhrglase stehen gelassen, erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Die Krystalle erwiesen sich als reines α, α' -Iminodipropionitril vom Schmp. 68°.

d) Darstellung des salpetersauren α, α' -Imino-dipropionitrils,
HNO₃, NH[CH(CH₃)).CN]₂.

α, α' -Iminodipropionitril wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Lösung im Vakuum über konzentrierte Schwefelsäure und Kalk verdunsten gelassen. Der erhaltene Krystallbrei wurde abgesaugt und auf Ton abgepreßt; erhalten schöne weiße Krystalle.

0.1046 g Sbst. (über H₂SO₄ getr.): 28.0 ccm N (16.0°, 731 mm).

C₆H₁₀N₄O₃. Ber. N 30.11. Gef. N 30.41.

¹⁾ J. pr. [2] 89, 361, 372 [1914]. ²⁾ Bl. [3] 29, 1178 [1903].

Die Substanz beginnt sich bei 85° gelb zu färben und ist bei 100—103° vollkommen geschmolzen unter Zersetzung. Beim Aufbewahren zersetzt sich das Präparat und zeigt einen viel niedrigeren Schmelzpunkt.

e) Darstellung des Nitro- α, α' -imino-dipropionitrils,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}]_2$.

Salpetersaures Iminonitril oder auch das freie Nitril wird in die fünffache Gewichtsmenge absoluter Salpetersäure langsam eingetragen unter Kühlung und die Lösung auf Eis gegossen. Ein gelbweißer Niederschlag des gebildeten Nitroproduktes scheidet sich ab. Er wird in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Das klare Gemisch ergab nach dem Verdunsten des Alkohols schöne, gelblichweiße, flimmernde Blättchen vom Schmp. 103°; jedoch schon bei 98—99° beobachtete man ein Zusammensintern der Substanz.

0.1245 g Sbst. (lufttr.): 0.1952 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1132 g Sbst. (lufttr.): 34.35 ccm N (19.5°, 722 mm).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 42.85, H 4.76, N 33.36.

Gef. » 42.77, » 4.99, » 33.70.

Alle späteren Versuche zur Darstellung des Nitronitrils, ausgehend vom Nitril nach den beschriebenen Methoden, sowie nach Urech¹⁾ und Strecker²⁾ ergaben beim Eintragen des Nitrils in wasserfreie Salpetersäure und Ausgießen der Lösung auf Eis schneeweiße, schöne Blättchen, die bei 96° glatt schmolzen. Beim Umkrystallisieren wird der Schmelzpunkt nicht erhöht; gemischter Schmelzpunkt mit dem obigen Nitronitril wird erniedrigt auf 76—79°.

II. Darstellung der α, α' -Imino-dipropionsäure,
 $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}]_2$.

a) Verseifen des Nitrils mit konzentrierter Salzsäure. Das Iminonitril wurde mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure übergossen; das Nitril geht allmählich in Lösung, im Beginn unter schwacher Selbsterwärmung, steigt die Temperatur zu hoch, ist zu kühlen. Innerhalb einer Stunde geht das Nitril in Lösung; diese nach mehrstündigem Stehen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und einige Stunden am Rückfluß im Sieden erhalten. Das Reaktionsprodukt wird eingedampft; zuerst scheidet sich Ammoniumchlorid ab und erst zum Schluß die chlorwasserstoffsäure Iminosäure. Der Trockenrückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei das Ammoniumchlorid ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung wird eingedampft, in heißem Wasser aufgenommen und mit überschüssigem Bleioxyd eine Zeitlang gekocht, heiß abfiltriert, das Filtrat mit

¹⁾ B. 6, 1113 [1873]. ²⁾ B. 39, 3956 [1906].

Schwefelwasserstoff ausgefällt und von abgeschiedenem Bleisulfid abfiltriert. Die erhaltene Iminodipropionsäure wurde eingedampft, der feste Rückstand mit etwas Alkohol verrieben, wobei die Verunreinigungen sich im Alkohol auflösen und eine gelb-weiße Masse zurückbleibt. Zur Reinigung wird die Säure in das Kupfersalz übergeführt.

3.5 g kristallisiertes Kupfersulfat (1 Mol.) werden in heißem Wasser aufgenommen und mit der heißen Lösung von 4.4 g $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{aq}$ vermischt (1 Mol.). Dem Gemisch wird sofort die wäßrige Lösung von 4.5 g der Iminodipropionsäure (2 Mol.) zugefügt und das Reaktionsprodukt einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das abgeschiedene BaSO_4 wird abfiltriert und die intensiv blau gefärbte Mutterlauge eingedampft. Das erhaltene blaue, krystallinische Krusten bildende Salz wird beim weiteren Trocknen am Wasserbade mehr grünstichig. Das Kupfersalz wurde verrieben, über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und mit absolutem Alkohol einige Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei die Verunreinigungen in den Alkohol übergehen. Das Kupfersalz wird abgesaugt, im Wasser gelöst, die Lösung mit H_2S ausgefällt, das klare Filtrat zur Trockne eingedampft. Die erhaltene Säure ist weiß, schön krystallinisch.

2 g der Säure in 5 ccm siedendem Wasser gelöst, ergaben beim Abkühlen schöne, zu Krystallaggregaten vereinigte Nadeln.

Die lufttrocknen, auf Ton abgepreßten Krystalle beginnen bei 230° zu sintern und zersetzen sich bei 235° unter Aufblähen der Substanz.

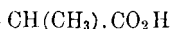
b) Verseifen des Nitrils mit Bariumhydroxyd. 12.3 g (0.1 Mol.) Iminodipropionitril und 59 g kristallisiertes Bariumhydroxyd wurden mit 1550 ccm heißem Wasser übergossen und etwa sechs Stunden erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. In die heiße Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet, nach ca. 15 Minuten nochmals zum Sieden erhitzt, um das gebildete Bicarbonat in das neutrale Bariumsalz zu überführen, absetzen lassen, dekantiert und filtriert; das Filtrat wurde eingedampft; man erhält halbkugelige Warzen und eine halbieste leimige Masse, die langsam fest und spröde wird. Die Masse fein verrieben ergab 9.3 g eines gelbweißen Pulvers.

Das erhaltene Bariumsalz wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt, vom Bariumsulfat abfiltriert, die erhaltene Säure durch Überführen in das Kupfersalz gereinigt. Das Kupfersalz wurde wie früher mit absolutem Alkohol ausgekocht, der unlösliche Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Lösung eingedampft. Der Rückstand aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiert ergab schöne Nadeln der Iminodipropionsäure; die Substanz zeigt bei 230° beginnendes Zusammensintern, bei $233\text{--}235^\circ$ Zersetzung unter Aufblähen und Bräunung der Substanz.

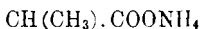
Die Verseifung des Iminodipropionitrils mit konzentrierter Salzsäure und mit Bariumhydroxyd führt zu derselben Säure vom Zersetzungspunkt $233\text{--}235^\circ$, denn auch ein gemischter Schmelzpunkt zeigt dasselbe Verhalten.

Zur Darstellung größerer Mengen der Iminodipropionsäure haben wir das Nitril mit konzentrierter Salzsäure verseift und die erhaltene

Säure durch Überführen in das Kupfersalz und sorgfältiges, häufiges fraktioniertes Krystallisieren gereinigt. Die Ausbeuten waren ungünstig, da die vollkommene Trennung der Iminodipropionsäure vom Alanin große Verluste bedingt. In heißem Wasser ist die Säure leicht löslich, beim Erkalten krystallisiert schon ein Teil der Säure aus, sie verträgt Erhitzen auf den Schmelzpunkt. Am vorteilhaftesten ist die folgende Trennungsmethode der Iminosäure vom Alanin: 20 g der salzsauren Iminosäure (Rohprodukt) werden in 50 ccm heißem Wasser gelöst, zu der abgekühlten Lösung 20 ccm konzentriertes Ammoniak zugefügt und alsdann eine heiße Lösung von 29 g krystallisiertem Zinksulfat in 50 ccm Wasser. Beim Abkühlen mit Eiswasser scheidet sich das unlösliche Zinksalz ab. Dasselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ausbeute: 8–9 g. Das Zinksalz in 1 l kaltem Wasser gelöst, mit H_2S ausgefällt, ergibt sofort ziemlich reine Säure. Den Alkalien gegenüber verhält sich die Säure einbasisch.



c) Saures Ammoniumsalz, NH_4



4 g Iminodipropionsäure wurden in Wasser gelöst und mit 8 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand erstarrt bald. Weißes Pulver. Ausbeute 4.4 g. Das Ammoniumsalz aus siedendem, wenig mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ergab beim Abkühlen und vorsichtigem Zufügen von Äther schöne, glänzende kleine Täfelchen.

Beim raschen Zufügen von Äther bildet sich ein Öl, das jedoch ebenfalls bald zu schönen Krystallen erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen.

0.1352 g Sbst. (lufttr.): 19.4 cm N (17°, 720 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. N 15.78. Gef. N 16.00.

Das Ammoniumsalz beginnt über 200° zu sintern und schmilzt bei 230–235°. Die wäßrige Lösung reagiert neutral auf Lackmus.

d) Neutrales Kupfersalz, $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2]_2\text{Cu}$. 5 g krystallisiertes Kupfersulfat (1 Mol.) wurden in 80 ccm warmem Wasser gelöst, die Lösung von 3.2 g Iminodipropionsäure (1 Mol.) in 50 ccm Wasser zugefügt, wobei die Farbe der hellblauen Lösung nach violettblau umschlägt. Bei Zugabe einer Lösung von 6.3 g krystallisiertem Barythydrat (1 Mol.) in 200 ccm Wasser erhält man sofort die Abscheidung von BaSO_4 , das nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade abfiltriert wurde. Das klare, violettblaue Filtrat wurde eingedampft, das blaue feste Salz in ca. 20 ccm heißem Wasser gelöst und filtriert. Schon beim Abkühlen erhält man einen feinkrystallinischen Niederschlag, das feuchte Salz wurde auf die Tonplatte gestrichen und dann über konzentrierter Schwefelsäure und bei 100° getrocknet. Blaugrünes Pulver.

0.1056 g Sbst.: 5.65 ccm N (18°, 724 mm). — 0.1354 Sbst.: 0.0478 g CuO .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4\text{Cu}$. Ber. N 6.29, Cu 28.56.

Gef. » 6.00, » 28.22.

Die wäßrige Lösung des Kupfersalzes reagiert neutral auf Lackmuspapier. 100 ccm Wasser lösen 5.96 g Salz auf bei 20°.

e) Neutrales Zinksalz, $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2]_2\text{Zn}$. Iminodipropionsäure wurde in stark verdünnter wäßriger Lösung mit überschüssigem Zinkcarbonat gekocht, das Filtrat gab beim Verdunsten das neutrale Zinksalz als ein weißes Pulver; mikroskopische, quadratische Täfelchen.

1 g des Salzes löst sich in ca. 100 ccm kaltem Wasser auf, in heißem Wasser scheint das Salz schwerer löslich zu sein, als in kaltem. 100 ccm Wasser lösen 0.7553 g Salz auf bei 20°.

In verdünnter Salzsäure, in Essigsäure löst sich das Zinksalz leicht auf.

0.1033 g Sbst. (lufttr.): 5.95 ccm N (17°, 729 mm). — 0.1327 g Sbst. (lufttr.): 0.0474 g ZnO .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4\text{Zn}$. Ber. N 6.23, Zn 29.13.

Gef. » 6.52, » 28.72.

Die wäßrige Lösung des Zinksalzes reagiert fast neutral: das rote Lackmuspapier wird kaum gebläut.

f) Neutrales Bariumsalz, $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2]_2\text{Ba}$. 1.61 g Iminodipropionsäure (1 Mol.) wurden in 40 ccm Wasser gelöst und zu einer Lösung von 3.15 g Bariumhydroxyd, kryst. (1 Mol.) in 360 ccm Wasser zugefügt und das Reaktionsprodukt 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann eingengt. Der erhaltene dünne Krystallbrei wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. In kaltem Wasser unlöslich.

0.1040 g Sbst. (lufttr.): 4.0 ccm N (17°, 728 mm). — 0.1028 g Sbst. (lufttr.): 0.0803 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4\text{Ba}$. Ber. N 4.72, Ba 46.35.

Gef. » 4.30, » 46.01.

Die wäßrige Lösung dieses neutralen Bariumsalzes reagiert Lackmus gegenüber ausgesprochen basisch.

g) Saures Bariumsalz, $\left(\text{NH} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COO} \end{array}\right)_2\text{Ba}$. 1.61 g Iminodipropionsäure werden in 40 ccm Wasser gelöst (2 Mol.), mit einer Lösung von 1.6 g Bariumhydrat kryst. (1 Mol.) in 80 ccm Wasser versetzt, das Reaktionsprodukt 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, die filtrierte Lösung am Wasserbade eingengt. Die erhaltene weiße Masse wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. In Wasser löst sich das Salz allmählich, jedoch leicht auf, die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmuspapier alkalisch, jedoch schwächer wie das andere Bariumsalz.

7.082 mg Sbst. (bei 110° getr.): 0.705 mg H_2O , 9.97 % H_2O . Die Theorie für 3 Mol. Wasser = 10.45 %.

Analyse der getrockneten Substanz:

6.377 mg Sbst.: 3.253 mg BaSO_4 . — 0.2066 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 725 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ba}$. Ber. N 6.08, Ba 29.79.

Gef. » 6.15, » 30.02.

h) Salpetersaure Iminodipropionsäure, $\text{HNO}_3, \text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3). \text{CO}_2\text{H})_2$. 1 g der Iminodipropionsäure wurde mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure 1:10 übergossen, wobei alles in Lösung geht. Die filtrierte Lösung über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen, ergab einen dicken Sirup, der nach langem Stehen über Kalk zu einer weißen, strahligen Masse erstarrt, die auf Ton scharf abgepreßt und im Vakuum getrocknet wurde. Die Substanz beginnt sich schon bei 125° zu zersetzen, der eigentliche Zersetzungspunkt liegt jedoch höher, bei 140° .

0.1123 g Sbst.: 12.6 ccm N (17° , 720 mm). — 0.1080 g Sbst.: 11.9 ccm N (17° , 726 mm). — 0.1006 g Sbst. benötigen 9.15 ccm 0.1-n. KOH.

1000 ccm = 5.616 g KOH, Phenolphthalein als Indicator; ber. für 2 Mol. KOH = 8.98 ccm 0.1-n. KOH.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.51, 12.39.

III. Darstellung der Nitroimino-dipropionsäure, $\text{NO}_2.\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}]_2$.

1 g der Iminodipropionsäure wurde in 10 ccm absoluter (100 %) Salpetersäure eingetragen, wobei sich die Säure langsam auflöst. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und etwa $\frac{2}{3}$ der Säure weggekocht. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum über Kalk und Ätzkali stehen gelassen. Allmählich erstarrte alles zu schneeweißen Krystallen. Ausbeute 0.8 g.

0.8 g der Säure wurden in 6 ccm heißem Wasser gelöst und zu der abgekühlten Lösung 6 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt. Beim Stehen auf einem Uhrglas wurden weiße Krystalle, zum Teil schön ausgebildete, dicke Nadeln erhalten.

Die Nitroiminosäure zeigt unter Aufblähen und Aufschäumen einen Zersetzungspunkt bei $175\text{--}180^\circ$. Sie ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton; etwas schwerer löslich in Essigester, Chloroform und Benzol; in kalter, konzentrierter Salzsäure kaum löslich, in kaltem Wasser löslich.

0.1012 g Sbst.: 0.1308 g CO_2 , 0.0434 g H_2O . — 0.1028 g Sbst.: 13.1 ccm N (19° , 708 mm).

0.1062 g Sbst. benötigen 10.2 ccm 0.1-n. KOH (1000 ccm = 5.616 g KOH). — 0.1924 g Sbst. benötigen 21.5 ccm 0.1-n. KOH (1000 ccm = 5.616 g KOH; Phenolphthalein als Indicator; ber. für 2 Mol. KOH = 10.3 ccm bzw. 21.6 ccm 0.1-n. KOH.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ (206). Ber. C 34.95, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 35.25, » 4.80, » 13.86.

Die Nitroimino-diessigsäure verhält sich demgemäß der Kalilauge gegenüber wie eine zweibasische Säure, so daß die basische Funktion des Stickstoffs durch die eingetretene Nitrogruppe vollkommen verdeckt wird.

a) Ammoniumsalz, $\text{NO}_2.\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{NH}_4)_2$. 2.4 g der Nitroiminosäure wurden in 30 ccm Wasser gelöst und überschüssiges Ammoniak

zugegeben. Das Reaktionsprodukt wurde auf dem Wasserbade verdunsten gelassen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Weiße Nadeln.

0.1204 g Sbst. (lufttr.): 24.2 ccm N (18°, 723 mm).

$C_6H_{16}N_4O_6$. Ber. N 23.33. Gef. N 22.90.

b) Natriumsalz, $NO_2 \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2]_2Na_2$. 1.7 g der Säure wurden mit überschüssigem NaOH neutralisiert und die erhaltene Lösung zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert, ergab eine weiße, krystallinische Kruste.

0.1146 g Sbst. (lufttr.): 11.3 ccm N (20°, 720 mm). — 0.1332 g Sbst. (lufttr.): 0.0736 g Na_2SO_4 .

$C_6H_8O_6N_2Na_2 + 1/2 H_2O$. Ber. N 10.84, Na 17.80.

Gef. » 10.89, » 17.91.

c) Kupfersalz, $NO_2 \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2]_2Cu$. Die wäßrigen Lösungen von 2 g Nitroiminosäure, 2.5 g Kupfersalz und 3.1 g krystallisiertem Bariumhydroxyd wurden vermischt und einige Stunden auf dem Wasserbade in stark verdünnter Lösung erhitzt, filtriert, das klare Filtrat zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Kupfersalz wurde in ca. 1000 ccm heißem Wasser gelöst, filtriert, nochmals eingedampft und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das erhaltene blaustichig grüne Kupfersalz ist in Wasser schwer löslich; 100 ccm Wasser lösen 0.4909 g Salz auf bei 20°.

0.1026 g Sbst. (bei 100° getr.): 9.9 ccm N (18°, 729 mm). — 0.1084 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.0314 g CuO.

$C_6H_8O_6N_2Cu$. Ber. N 10.46, Cu 23.76.

Gef. » 10.86, » 23.20.

d) Zinksalz, $NO_2 \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2]_2Zn$. 1.7 g Nitroiminosäure wurden in Wasser gelöst und überschüssiges Zinkcarbonat zugefügt. Das Filtrat gab nach Eindunsten eine weiße, glasartige, krystallinische Masse, die auf Ton getrocknet wurde.

0.1046 g Sbst. (lufttr.): 9.8 ccm N (17°, 730 mm). — 0.1040 g Sbst. (lufttr.): 0.0305 g ZnO.

$C_6H_8O_6N_2Zn$. Ber. N 10.40, Zn 24.15.

Gef. » 10.59, » 23.62.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral; das Zinksalz ist leicht löslich in Wasser.

e) Bariumsalz, $NO_2 \cdot N[CH(CH_3) \cdot CO_2]_2Ba$. 0.9 g der Säure wurden in wäßriger Lösung mit $BaCO_3$ neutralisiert, die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade verdunsten gelassen. Man erhält eine spröde, krystallinische Kruste.

0.1152 g Sbst. (lufttr.): 8.1 ccm N (19°, 719 mm). — 0.1033 g Sbst. (lufttr.): 0.0702 g $BaSO_4$.

$C_6H_8O_6N_2Ba$. Ber. N 8.21, Ba 40.29.

Gef. » 7.77, » 40.01.

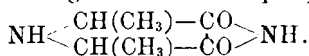
f) Calciumsalz, $\text{NO}_2 \cdot \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2]_2 \text{Ca}$. 1.7 g der Säure wurden in wäßriger Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert, die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade verdunsten gelassen, wobei man eine spröde, krystallinische Kruste erhält.

0.1127 g Sbst. (lufttr.): 11.5 ccm N (19° , 730 mm). — 0.1831 g Sbst. (lufttr.): 0.0493 g CaO.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}$. Ber. N 11.47, Ca 19.61.
Gef. » 11.45, » 19.26.

Die wäßrige Lösung reagiert neutral.

IV. Darstellung des Imino-dipropioimids¹⁾,



a) Imino-dipropionsäure-dimethylester, $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3]_2$.

10 g Iminodipropionsäure wurden zwei Stunden mit 50 ccm absolutem Methylalkohol und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt; dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand auf Krystallsoda gegossen. Die alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Pottasche, später mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man 7 g Rohester zurück, der bei $122-124^\circ$ und 30 mm siedet. Ausbeute: 5.5 g.

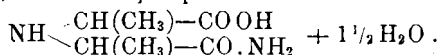
b) Imino-dipropionsäure-diamid, $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2]_2$.

10 g Ester wurden in 100 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol gelöst und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Verdunsten des Alkohols scheiden sich schöne Krystallblättchen des Diamids ab; die sirupöse Mutterlauge mit Alkohol und Äther niedergeschlagen und verrieben, ergab eine erhöhte Ausbeute des Diamids. Das direkt auskrystallisierte Produkt schmilzt bei 127° .

2.530 mg Sbst.: 0.582 ccm N (15.5° , 734 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 26.49. Gef. N 26.29.

c) Imino-dipropionsäure-monoamid,



10 g Iminodipropionitril wurden in 100 ccm Alkohol und 400 ccm einer 3-prozentigen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung gelöst und das Gemisch etwa 48 Stunden bei $30-40^\circ$ stehen gelassen. Das Reaktions-

¹⁾ Dieser Teil der Arbeit wurde experimentell ausgeführt von Frl. Wensink.

produkt wurde zur Trockne eingedampft, der sirupöse Rückstand mit etwas Alkohol verrieben und so erhält man 1.5 g des Monoamids. Es ist schwer löslich in Essigäther, Aceton, Chloroform; etwas löslicher in Methylalkohol. Aus verdünntem Alkohol oder Methylalkohol krystallisieren prachtvolle, flimmernde Blättchen aus. Schmp. 210°. Auch durch längeres Kochen kleinerer Mengen des Diamids in wäßriger Lösung erhält man das Monoamid.

0.0819 g Sbst.: 0.1154 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1098 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 721 mm).

C₆H₁₂O₃N₂ + 1½ H₂O. Ber. C 38.50, H 8.08, N 15.02.

Gef. » 38.42, » 8.46, » 15.25.

d) Imino-dipropioimid (3.5-Diketo-2.6-dimethyl-hexahydro-1.4-diazin), $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$.

1. Das Monoamid, in dem Sublimationsapparat von Kempf¹⁾ schnell bis 200° erhitzt, ergab bei steigender Luftbad-Temperatur bis etwa 250° ein Sublimat, das, aus Methylalkohol umkrystallisiert, Nadelchen vom Schmp. 180° lieferte. Durch Sublimation des Monoamids erhält man demnach das Imid, wenn auch in kleiner Ausbeute.

2. Das Diamid, auf dieselbe Weise sublimiert, ergibt als Sublimat unverändertes Diamid.

3. Das Diamid sechs bis acht Stunden im Ölbad auf 120—130° erhitzt, ergibt eine Schmelze, die beim Ausziehen mit Essigäther schöne weiße Nadelchen des Imids liefert, die sofort bei 178° schmelzen. Es ist vorteilhaft, das Diamid in kleineren Mengen zu erhitzen. Der in Essigäther unlösliche Rückstand wurde in heißem Methylalkohol gelöst; beim Abkühlen erhält man schöne Nadelchen, die bei 200° zusammensintern und bei 207° schmelzen.

Der in Essigäther lösliche Anteil ist das Iminodipropioimid²⁾; mehrmals aus Essigäther umkrystallisiert, erhält man schöne Kryställchen vom Schmp. 186°.

Die Analyse des in Essigäther unlöslichen Rückstandes ergab:

6.765 mg Sbst.: 11.33 mg CO₂, 4.785 mg H₂O. — 5.91 mg Sbst.: 1.402 ccm N (16°, 726 mm). — 3.305 mg Sbst.: 0.780 ccm N (16°, 728 mm).

C₆H₁₃O₂N₃. Ber. C 45.3, H 8.2, N 26.4.

Gef. » 45.67, » 7.91, » 26.70, 26.77.

Die minimale Ausbeute des Körpers läßt uns vorläufig nur vermuten, daß vielleicht diese Verbindung, $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH}_4$, vorliegt.

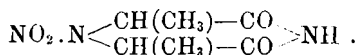
¹⁾ B. 39, 3722 [1906].

²⁾ B. 39, 3942 [1906].

V. Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das 3.5-Diketo-2.6-dimethyl-hexahydro-1.4-diazin.

a) Das Iminodipropioimid, in die zehnfache Gewichtsmenge wasserfreier Salpetersäure eingetragen, löst sich unter Zischen auf.

Die Lösung, über Kalk im Vakuum stehen gelassen oder auf dem Wasserbade eingedampft, ergibt einen krystallinischen Rückstand, der, mit einigen Tropfen Wasser gewaschen und auf der Tonplatte getrocknet, den Zersetzungspunkt $\pm 140^\circ$ zeigt. Das Nitrierungsprodukt, aus wäßrigem Methylalkohol von 60° umkrystallisiert, ergab feine Nadelchen, die, über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, einen wenig scharfen Zersetzungspunkt von $136-138^\circ$ zeigen, unter Aufblähen und Gelbfärben der Substanz. In kaltem Wasser sind die Krystalle kaum löslich; die heiße wäßrige Lösung reagiert neutral. Die Analyse erwies, daß ein Mononitroprodukt vorliegt:



5.305 mg Subst.: 7.515 mg CO_2 , 2.255 mg H_2O . — 2.080 mg Subst.: 0.406 ccm N (16.5° , 728 mm). — 2.730 mg Subst.: 0.548 ccm N (18° , 727 mm).

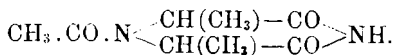
$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 38.50, H 4.85, N 22.48.

Gef. » 38.63, » 4.76, » 22.04, 22.52.

Auch in der Siedehitze der Salpetersäure erhält man denselben Körper vom Zersetzungspunkt $137-138^\circ$.

b) 0.1 g des Iminodipropioimids wurde mit 2 ccm Essigsäureanhydrid fünf Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Das Imid geht schnell in Lösung; die Lösung auf dem Wasserbade eingengt, den Rückstand mit etwas Essigäther verrieben, wobei er schnell fest und pulverig wurde. Die auf Ton abgepreßte Substanz zeigt den Schmp. 170° ; gemischter Schmelzpunkt mit dem Imid wird auf 135° erniedrigt. Aus kaltem Methylalkohol umkrystallisiert, wird der Schmp. auf 174° erhöht.

Die Analyse ergab, daß ein Monoacetylderivat vorliegt:



6.025 mg Subst.: 11.56 mg CO_2 , 3.205 mg H_2O . — 4.00 mg Subst.: 0.553 ccm N (15° , 728 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 52.2, H 6.5, N 15.2.

Gef. » 52.33, » 5.95, » 15.32.

0.05 g des Acetylimids, in 1 ccm wasserfreie Salpetersäure eingetragen und über Kalk im Vakuum verdunsten gelassen, ergaben einen Sirup, der bald schöne Krystalle absetzt; diese schmelzen scharf abgepreßt auf Ton bei etwa 130° . Gemischter Schmelzpunkt mit

dem Nitrokörper blieb unverändert, folglich sind diese Kryställchen eine kleine Spur des gebildeten Nitrokörpers.

Der sirupöse Rückstand, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, lieferte schöne Kryställchen, die bei 170° schmelzen. Das Acetylimid bleibt zum Teil unverändert, zum Teil wird die Acetylgruppe abgespalten und das Nitroderivat gebildet.

Zürich, Chem. Univers.-Laboratorium 1916.

99. Bruno Emmert: Über Verbindungen des Pyridins mit den Alkalimetallen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. April 1916.)

Wie ich vor einiger Zeit¹⁾ mitteilte, entsteht bei Einwirkung von Pyridin auf metallisches Natrium eine schwarzgrüne, an der Luft im höchsten Maße selbstentzündliche Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Na}, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Neuerdings habe ich gefunden, daß dieses Dipyridin-Natrium beim Erhitzen im Vakuum auf 130° leicht ein Molekül Pyridin abgibt und in eine tief braun gefärbte Verbindung übergeht, welche ich als Monopyridin-Natrium bezeichnen will. Der neue Körper besitzt die Selbstentzündlichkeit des Ausgangsmaterials. Es läßt sich aus ihm auch bei höheren Temperaturen kein weiteres Pyridin abdestillieren; bei $250\text{--}300^{\circ}$ tritt teilweise Verkohlung ein.

Dem Natrium sehr ähnlich verhält sich das Lithium. Mit Pyridin unter Luftabschluß zusammengebracht, färbt es dieses nach wenigen Stunden rotbraun, dann geht die Färbung allmählich in Blaugrün über. Das Lithium zerfällt dabei völlig. Wird das überschüssige Pyridin im Vakuum bei möglichst tiefer Temperatur abdestilliert, so hinterbleibt eine fast schwarze Lithiumverbindung von der Zusammensetzung $\text{Li}, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, welche ebenso wie die entsprechende Natriumverbindung bei etwa 130° in schwarzbraunes Monopyridin-Lithium, $\text{Li}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, übergeht. Die beiden Pyridin-Lithium-Verbindungen verkohlen, an die Luft gebracht, ohne sich zu entzünden.

Während Natrium und Lithium schon bei Zimmertemperatur so rasch mit Pyridin reagieren, daß die Addition bei 15° nach zwei Tagen beendet ist, geht die Umsetzung der Alkalimetalle mit höherem

¹⁾ B. 47, 2598 [1914].