

**110. J. V. Dubsky und W. D. Wensink:
Zur Kenntnis des Imino-di-isobutyronitrils.**

(Eingegangen am 10. April 1916.)

Die eingehende Untersuchung der direkten Nitrierung aliphatischer Iminoverbindungen sollte übertragen werden auch auf die Derivate des Imino-di-isobutyronitrils, $\text{NH} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{smallmatrix} \right)_2$, und besonders inter-

essierte uns das diesbezügliche Verhalten des Imino-di-isobutyroimids bzw. des 3.5 - Diketo - 2.2, 6.6 - tetramethyl - hexahydro - 1.4 - diazins, $\text{NH} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{NH}$. Das Imino-di-isobutyronitril wurde zuerst von A. Snessarew¹⁾ dargestellt durch kurzes Erhitzen des Nitrils der α -Amino-isobuttersäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CN}$, zum Sieden, worauf es auf einem Uhrglase ruhig stehen gelassen, in 8—10 Stunden völlig erstarren soll. Wir versuchten, das Imino-di-isobutyronitril durch Einwirken von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid auf das salzsaure Amino-isobuttersäurenitril zu erhalten, entsprechend der Darstellungsmethode des Iminodipropionitrils²⁾, $\text{NH}(\text{CH}[\text{CH}_3] \cdot \text{CN})_2$. Die Umsetzung findet bei den beschriebenen Arbeitsbedingungen nicht statt; man erhält nur eine erhöhte Ausbeute des α -Amino-isobuttersäurenitrils. Zur Darstellung des α -Aminonitrils haben wir auch die folgende Methode benutzt: Das Aceton wird mit der molekularen Menge flüssiger Blausäure versetzt und einige Tropfen konzentrierten Ammoniaks zugefügt; unter heftiger Erwärmung bildet sich das Cyanhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$, weshalb man gut kühlen muß. Durch Einleiten der entsprechenden Gewichtsmenge Ammoniak in das Cyanhydrin, unter Abkühlung, wird es in das Aminonitril umgewandelt. Das Reaktionsprodukt läßt man einen oder einige Tage stehen, um es alsdann der fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Nach zweibis dreifacher Fraktionierung erhält man bei 145—160° die Hauptfraktion des Aminonitrils. Dieses Aminonitril, in einem offenen Gefäße ca. 15 Minuten zum Sieden erhitzt, gibt Ströme von Ammoniak ab, unter großem Materialverlust; beim Ausgießen auf Uhrgläser erhält man nach 2—3 Tagen das Iminonitril als lange, farblose Nadeln, die bei 48° schmelzen. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht. Während Spuren des Aminonitrils auf einem Uhrglase sehr rasch erstarren, ist es recht schwierig, größere Mengen des Materials darzustellen. Die

¹⁾ J. pr. [2] 89, 363 [1914].

²⁾ B. 40, 1014 [1907]; 41, 2061 [1908].

Darstellungsweise des Aminonitrils aus dem Cyanhydrin haben wir deshalb bevorzugt, um sicher zu sein, daß wir vollkommen reines Aminonitril erhalten, da seine Überführung in das Iminonitril mit großen Verlusten verbunden ist; jedoch auch die Reinigung des Aminonitrils über das chlorwasserstoffsäure Salz nach Snessarew ergab keine bessere Ausbeute an Iminonitril. Reines Aminonitril (Sdp. 53—65° bei 20 mm) verschlossen aufbewahrt, zeigte nach einem Monat einige Kryställchen des Iminonitrils. So leicht es ist, das Aminonitril in kleiner Menge auf einem Uhrglas in die Iminoverbindung zu überführen, so schwer ist es, größere Mengen davon darzustellen.

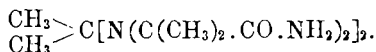
Noch größere Schwierigkeiten bereitete uns die Verseifung dieses Nitrils. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man als Reaktionsprodukt das α -Amino-isobuttersäure-anhydrid, $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$, als schöne, glänzende Nadelchen, die sublimieren, ohne zu schmelzen¹⁾. Auch die Verseifung mit 20 proz. wäßriger Schwefelsäure in der Kälte ergab dasselbe Tetramethyldiketopiperazin; mit Natriumnitrit in saurer Lösung läßt es sich leicht überführen in das Nitrosoderivat²⁾. Ganz anders verläuft die Verseifung mit konzentrierter Salzsäure und mit Bariumhydroxyd; das Imino-di-isobutyronitril wird zu α -Aminoisobuttersäurenitril aufgespalten, und als Verseifungsprodukt erhält man die α -Aminoisobuttersäure. N. Schlesinger³⁾ konstatierte ebenfalls, daß die Verseifung der Nitrile der Äthylen-bis- α -iminosäuren mit HCl nicht zum Ziele führt; statt der Verseifung findet eine Spaltung der Nitrile in die Ausgangsprodukte — HCN, Keton bzw. Aldehyd und Diamin — statt. Die Verseifung verlief jedoch glatt bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure bzw. durch Eintragen des Nitrilhydrochlorids in ein Gemisch von konzentrierter H_2SO_4 und rauchender Salzsäure unter Kühlung und Umschütteln. Während das Iminodiacetonitril, $\text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{CN})_2$, sich glatt, quantitativ verseifen läßt, bereitet die Verseifung des Imino-di-propionitrils schon Schwierigkeiten durch Aufspaltung des Nitrils und Bildung von Alanin; das Imino-di-isobutyronitril läßt sich dagegen nach den bisher ausgeführten Vorversuchen kaum verseifen. Die Verseifungsmethode mit alkalischer Wasserstoffsuperoxyd-Methode⁴⁾ ergab uns wohl ein Verseifungsprodukt der erwünschten Art, jedoch in einer so kleinen Ausbeute, daß wir auf eine nähere Begründung seiner Konstitution vorläufig verzichten müssen. Die Analyse der aus einer Chloroformlösung mit Petroleum-

¹⁾ A. P. N. Franchimont und H. Friedmann, R. 27, 192 [1908]; C. 1908, II, 39; S. Gabriel, B. 44, 57 [1911].

²⁾ Gattermann, B. 32, 1118 [1899]. ³⁾ C. 1915, II, 73.

⁴⁾ B. 18, 355 [1885]; J. pr. [2] 52, 431 [1895].

äther niedergeschlagenen Kryställchen, die einen unscharfen Schmelzpunkt von 155—162° zeigen, stimmt gut überein mit $C_{19}H_{38}O_4N_6$; demnach bildet sich in erster Phase das Diamid, $NH[C(CH_3)_2.CO.NH_2]_2$, und darauf wirkt das durch Spaltung der größten Menge des Nitrils gebildete Aceton ein, unter Bildung der neuen Verbindung:



Wenn man das Iminonitril in absolute Salpetersäure einträgt, löst es sich darin glatt auf; wird die Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich nichts ab. Beim Neutralisieren der Lösung mit Krystallsoda scheidet sich feinkrystallinischer, weißer Schaum ab. Dieser wurde abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert. Die wäßrige Mutterlauge ergab noch mehr des Körpers durch Ausäthern. Der Schmelzpunkt der Substanz ist 48° und spricht dafür, daß unverändertes Iminonitril vorliegt; auch ein gemischter Schmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial verbleibt derselbe. Während Imino-di-essigsäurenitril, $NH(CH_2.CN)_2$, und Imino-di-propionitril, $NH[CH(CH_3).CN]_2$, die entsprechenden Nitramine liefern, verbleibt Imino-di-isobutyronitril beim Eintragen in wasserfreie Salpetersäure bei gleichen Arbeitsbedingungen unverändert.

Experimenteller Teil.

Tetramethyl- α -iminoacetonitril oder Imino-di-isobutyronitril, $NH[C(CH_3)_2.CN]_2$.

Die Ausgangsverbindung für die Synthese dieses Iminonitrils, das Nitril der α -Aminoisobuttersäure, erhielten wir nach den beiden folgenden Methoden in guter Ausbeute.

a) 110 g Ammoniumchlorid werden mit 116 g Aceton und 300 ccm Äther übergossen und unter Abkühlung und Turbinieren eine Lösung von 140 g Kaliumcyanid in 220 ccm Wasser zufließen gelassen und 4—7 Stunden geschüttelt. Die hellgelbe, ätherische Lösung wird abgehoben und die wäßrige Schicht noch zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung, mit Pottasche getrocknet und im Vakuum bei 51—52° und 15 mm destilliert, ergab das reine α -Aminonitril in guter Ausbeute.

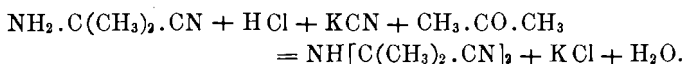
Zur weiteren Reinigung kann man das Nitril in das chlorwasserstoffsäure Salz überführen und dieses durch Waschen mit Äther von dem Oxynitril befreien¹⁾, durch die berechnete Menge KOH zersetzen, das reine Aminonitril in Äther aufnehmen, mit Kaliumcarbonat trocknen und nochmals im Vakuum destillieren. Bei den späteren Arbeits-

¹⁾ A. Snessarew, J. pr. [2] 89, 363 [1914].

versuchen lernten wir auf diese umständliche Reinigung verzichten, denn auch das reinste Aminonitril bereitet Schwierigkeiten beim Übergang in das Iminonitril.

b) 19 g Aceton werden unter Abkühlung mit Kochsalz-Kältegemisch mit 8 g flüssiger Blausäure versetzt und einige Tropfen Ammoniak zugegeben; unter starker Selbsterwärmung wird das Acetoncyanhydrin gebildet¹⁾. Sobald die Reaktion abgelaufen ist, werden unter Abkühlung etwa 7 g NH_3 eingeleitet und einen Tag stehen gelassen, verschlossen, bei Zimmertemperatur. Das erhaltene Aminonitril wird im Vakuum destilliert bei 50° und 20 mm; das frisch destillierte Aminonitril hat einen campherähnlichen Geruch, der jedoch nach kurzem Stehen verschwindet, und die Flüssigkeit riecht bald nur nach Ammoniak und etwas Blausäure. Bei den meisten Destillationen des Aminonitrils verbleibt im Destillationskolben ein dickflüssiger Rückstand, der bald zu gelblichen Kryställchen des Iminonitrils erstarrt. Man kann den Arbeitsgang noch insofern vereinfachen, daß man die Blausäure direkt als Gas in Aceton einleitet, das mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt wurde und stark abgekühlt wird; dennoch ist wohl die erste Arbeitsmethode, mit Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid, vorzuziehen.

c) Zur Darstellung des Iminonitrils wurde versucht, das nach der ersten Arbeitsmethode gewonnene Aminonitril, durch Einwirken von Salzsäure, KCN und Aceton, in dasselbe überzuführen, entsprechend der Reaktionsgleichung:



Zu der abgekühlten Lösung ließ man unter Turbinieren 200 g (176 ccm) konzentrierte Salzsäure zufließen, versetzte das Reaktionsprodukt mit 116 g Aceton und ließ wieder unter Turbinieren eine Lösung von 140 g Kaliumcyanid in 220 ccm Wasser zufließen. Nach achtstündigem Schütteln wurde die ätherische Schicht abgehoben und die wäßrige Schicht noch zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und im Vakuum bei ca. 60° und 14 mm, nach dem Abdestillieren des Äthers, fraktioniert, ergab nur eine erhöhte Ausbeute des Aminonitrils. In die getrocknete ätherische Lösung trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, erhält man ein gelbweißes Salz, das beim Trocknen auf Ton schöne, fast weiße Blättchen darstellt. Der Zersetzungspunkt 143° spricht dafür, daß chlorwasserstoffsäures α -Amino-isobuttersäurenitril vorliegt²⁾; denn das HCl-

¹⁾ A. J. Ulée, B. 39, 1856 [1906].

²⁾ Gulewitsch, B. 39, 1181 [1906]; A. Snessarew, J. pr. [2] 89, 364 [1914].

Imino-di-isobutyronitril schmilzt bei 104—105°. Der Destillationsrückstand von etwa 200 g Aminonitril ist braungelb gefärbt und erstarrt innerhalb einiger Stunden zu einem Krystallbrei. Ausbeute 15 g Iminonitril.

10 g Aminonitril am Rückflußkühler etwa 15 Minuten erhitzt, geben starke Ammoniak-Entwicklung; im Kühler hat sich ein festes, zerfließliches Salz angesammelt, wahrscheinlich Ammoniumcyanid. Sobald die Ammoniak-Entwicklung nachläßt, wurde ein Teil des erhitzten Produkts in Äther gelöst und in das chlorwasserstoffsaurer Salz übergeführt. Der Zersetzungspunkt des schneeweißen Körpers, 147—148°, spricht dafür, daß unverändertes Aminonitril vorliegt. Das hellgelbe Reaktionsprodukt erstarrt nicht, auch bei mehrtägigem Stehen an der Luft; nach völligem Verdunsten 0.2 g schneeweiße Blättchen vom Schmp. 48° erhalten.

10 g Aminonitril, in einem kleinen Becherglas 4 Minuten über freier Flamme erhitzt, hinterlassen 2 g eines dunkelgelben, angenehm riechenden, dicken Öls, das nach drei Tagen zu einem Krystallbrei erstarrt; dieser, auf Ton abgepreßt, ergibt schneeweiße Krystalle vom Schmp. 48°. Ausbeute 0.5 g.

2 g Aminonitril auf ein großes Uhrglas ausgegossen, ergaben nach 2 Tagen eine kleine Menge der Krystalle des Iminonitrils, indem alles erstarrte; der größte Teil des Aminonitrils hat sich verflüchtigt.

100 g Aminonitril im Vakuum, am Rückflußkühler viele Stunden erhitzt, erstarren nicht beim Ausgießen in eine Schale, selbst nach mehrtägigem Stehen; auch stundenlanges Erhitzen am offenen Rückflußkühler bewirkt die Umwandlung nicht.

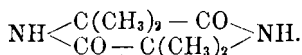
Nach vielen, vielfach variierten Arbeitsmethoden erwies sich die folgende Arbeitsweise als die beste: Das erhaltene Rohprodukt des Aminonitrils wird sofort bei gewöhnlichem Druck fraktioniert; den Vorlauf bis 140° trennt man gesondert ab. Die zweite Fraktion, die zwischen 140—165° übergeht, wird eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt und auf Uhrgläser ausgegossen. Nach zwei Tagen ist alles zu einem Krystallbrei erstarrt. 100 g Aminonitril ergeben etwa 50 g der höheren Fraktion, diese etwa 10 g festes Iminonitril. Der Vorlauf läßt sich durch Destillation noch auf die höhere Fraktion verarbeiten, besonders nach einstündigem Erhitzen am Rückflußkühler.

Noch vorteilhafter gestaltet sich die Arbeitsweise, indem man bei gewöhnlichem Druck bis 140° und dann im Vakuum destilliert. Das Vakuumdestillat wird bei gewöhnlichem Druck am Rückflußkühler eine halbe Stunde erhitzt, dann nochmals im Vakuum destilliert und die hohe Fraktion stets auf Uhrgläser zur Krystallisation ausgegossen.

Verseifen des Imino-di-isobutyronitrils.

a) Mit Schwefelsäure.

2 g Nitril wurden in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (4:1 Tl. H₂O) in der Kälte gelöst. Am folgenden Tage das Reaktionsprodukt noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt; er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schöne, glänzende Nadelchen, die bei 210° noch nicht schmelzen, aber wohl sublimieren:



0.1784 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.1318 g H₂O. — 6.225 mg Sbst.: 0.904 ccm N (18°, 726 mm). — 0.1765 g Sbst.: 27.0 ccm N (23°, 723 mm).

C₈H₁₄N₂O₂. Ber. C 56.47, H 8.20, N 16.47.

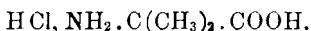
Gef. » 56.68, » 8.26, » 16.27, 16.77.

Die Verseifung mit der wenig verdünnten Schwefelsäure ergab statt des Imino-di-isobutyroamids das innere Anhydrid, das Tetramethyldiketopiperazin; dasselbe Resultat erhält man auch beim Verseifen des Nitrils mit 20-proz. Schwefelsäure in der Kälte.

b) Mit Salzsäure.

2 g Nitril werden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen; das Nitril geht allmählich in Lösung. Nach 48 Stunden wird das Reaktionsprodukt bei milder Temperatur eingeengt zur Trockne; bei einzelnen Versuchen wurde vor dem Einengen die Lösung mit Wasser verdünnt.

Das sich zuerst abscheidende Ammoniumchlorid wurde abgesaugt, die Mutterlauge weiter eingeengt, im Vakuum der Trockenrückstand über Kalk vollkommen getrocknet und mit 20 ccm absolutem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung zur Trockne eingeengt, ergab ein gelbes Salz, das aus 3 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert wurde. Die erhaltenen weißen Krystalle — 0.6 g — wurden über Kalk und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Die getrocknete Substanz ist stark hygroskopisch und sieht verwittert, amorph aus.



11.350 mg Sbst.: 14.475 mg CO₂, 6.59 mg H₂O. — 11.015 mg Sbst.: 1.013 ccm N (15°, 724 mm). — 0.1066 g Sbst.: 0.1091 g Ag Cl.

C₄H₁₀NO₂Cl. Ber. C 34.40, H 7.17, N 10.00, Cl 25.40.

Gef. » 34.78, » 6.50, » 10.37, » 25.32.

Die Verseifung wurde noch vielfach variiert, stets war das Reaktionsprodukt unter Abspaltung von Aceton und Blausäure die Aminoisobuttersäure.

c) Mit Bariumhydroxyd.

2 g Iminonitril wurden mit einer Lösung von 8 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser in der Siedehitze verseift, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Nach der Zugabe der berechneten Menge Schwefelsäure und Abfiltrieren des Bariumsulfats wurde die Lösung zur Krystallisation eingeeengt; man erhält schöne, große Krystalle von süßem Geschmack, also Amino-isobuttersäure. Mit frisch dargestelltem Kupferhydroxyd gekocht, erhält man schöne, tief violette Krystallblätter.

4.685 mg Sbst.: 0.441 ccm N (16°, 726 mm).

$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2)_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.62.

d) Mit Wasserstoffsuperoxyd.

2 g Iminonitril wurden in 20 ccm Alkohol und 180 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm einer 33-proz. Perhydraulösung und 5 ccm *n*-KOH versetzt und 24 Stunden bei 40–60° stehen gelassen. Dann wurden zur Neutralisation 5 ccm *n*-H₂SO₄ zugefügt und alles bei derselben milden Temperatur eingedampft. Der farblose Rückstand wurde mit Methylalkohol ausgekocht und die erhaltenen kleinen, glänzenden Blättchen auf Ton abgepreßt.

Durch Auflösen in Chloroform und Niederschlagen mit Petroleumäther erhält man schöne Kryställchen, die einen unscharfen Schmelzpunkt von 155–162° zeigen. Ausbeute 0.15 g.

4.160 mg Sbst.: 8.405 mg CO₂, 3.265 mg H₂O. — 0.0883 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 726 mm). — 2.415 mg Sbst.: 0.437 ccm N (16.5°, 716 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. C 55.10, H 9.20, N 20.30.

Gef. » 55.10, » 8.78, » 19.87, 20.1.

Zürich und Utrecht. Chemisches Universitätslaboratorium.