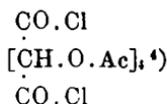


333. Otto Diels und Fritz Löflund: Über Tetraacetyl-schleimsäurechlorid, -azid und dessen Zerfall in der Wärme.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1914.)

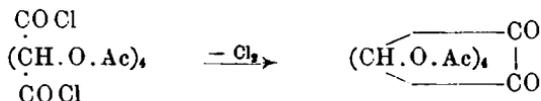
Die von Maquenne¹⁾ und Zd. Skraup²⁾ studierte Tetraacetyl-schleimsäure läßt sich mit Phosphorpentachlorid in eine beständige und schön krystallisierte Verbindung von der Formel $C_{14}H_{16}O_{10}Cl_2$ ³⁾ überführen, die sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als neutrales Chlorid der Tetraacetyl-schleimsäure,



zu erkennen gibt.

Von diesem hofften wir durch Ringschluß in die hydroaromatische Reihe und schließlich zum Inosit zu gelangen.

Allein die zunächst in Angriff genommenen Versuche, diese Metamorphose durch Enthlogenierung:



zu bewirken, sind vorläufig resultatlos verlaufen.

Auch ein zweiter Weg, der sich uns vom Azid der Tetraacetyl-schleimsäure zu bieten schien, hat bisher noch nicht zum Ziele geführt. Trotzdem möchten wir bereits heute einige Beobachtungen mitteilen, die bei dieser Untersuchung gemacht wurden.

Die Überführung des Tetraacetyl-schleimsäurechlorids in das Azid bietet keine Schwierigkeiten. Sie gelingt entweder über das Hydrazid oder zweckmäßiger durch Umsetzung seiner Acetonlösung mit Natriumazid.

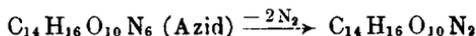
Das Azid krystallisiert ausgezeichnet und zerfällt beim Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel unter lebhafter Gasentwicklung, und zwar werden hierbei von den im Molekül vorhandenen 6 Stickstoffatomen nur 4 abgespalten. Als Reaktionsprodukt läßt sich eine

¹⁾ Bl. [2] 48, 720 [1887]. ²⁾ M. 14, 488 [1893].

³⁾ Vergl. auch E. Jacoby: Darstellung und Eigenschaften des Tetraacetyl-schleimsäurechlorids. Inaugural-Dissertation, Berlin 1907.

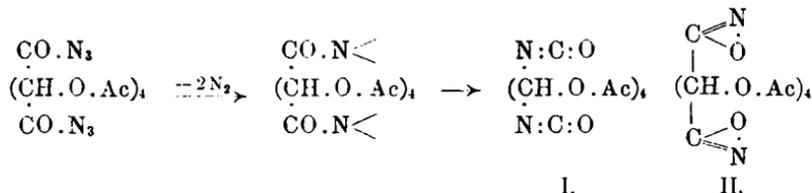
⁴⁾ Ac bedeutet Acetyl.

beständige, vortrefflich kristallisierende Substanz isolieren, die zwei Atome Stickstoff enthält:

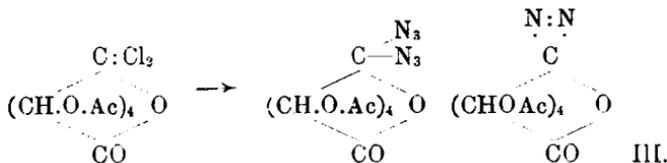


und deren Entstehung auf verschiedene Weise interpretiert werden kann.

Die Erfahrungen, die man bei dem Zerfall zahlreicher, einfacher Säureazide gemacht hat, sprechen vor allem für die Bildung eines Isocyanats (I), weniger für die Annahme eines Nitriloxys (II):



Dagegen muß man noch die Möglichkeit ins Auge fassen, daß sich das Azid von einem unsymmetrischen Chlorid der Tetraacetylschleimsäure herleitet, und in diesem Falle könnte man für das Zerfallsprodukt die Formel (III) diskutieren:



Allerdings verhehlen wir uns nicht, daß die Eigenschaften und die Stabilität der fraglichen Verbindung weder mit dieser Auffassung, noch mit der Annahme eines Isocyanats oder Nitriloxys im Einklang zu stehen scheinen.

Wenn wir trotz dieser Unsicherheit wagen, die vorliegenden Beobachtungen mitzuteilen, so geschieht es, weil wir vermuten, daß die drei neuen Abkömmlinge der Schleimsäure für weitere Synthesen recht geeignete Ausgangsmaterialien vorstellen, deren eingehende Untersuchung wir uns vorbehalten möchten, ebenso wie die Bearbeitung der entsprechenden Derivate der Alloschleimsäure.

Tetraacetyl-schleimsäurechlorid.

5 g reine Tetraacetyl-schleimsäure (Schmp. 245°) werden mit 6.5 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid und 50 g reinem Acetylchlorid in einer gut schließenden Flasche eine Stunde lang auf der Maschine geschüttelt. Nachdem meistens vorübergehend eine klare Lösung entstanden ist, beginnt alsbald die Abscheidung von feinen, weißen Kristall-

nadeln, die ungefähr nach 1 Stunde beendet ist. Das Chlorid wird rasch abgesaugt, mit Petroläther zur Verdrängung des Acetylchlorids gewaschen und bildet nach dem Trocknen kleine, seidenglänzende Nadeln. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Analyse wurde die Substanz rasch aus trockenem Aceton umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1955 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.3013 g Sbst.: 0.2071 g AgCl.

C₁₄H₁₆O₁₀Cl₂. Ber. C 40.48, H 3.85, Cl 17.15.
Gef. » 40.32, » 3.73, » 16.98.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 179–180°.

Sie ist in der Wärme leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol. Das Chlorid besitzt keinerlei Geruch und hält sich an der Luft unzersetzt wochenlang. Beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien wird es unter Bildung von Schleimsäure verseift.

Umwandlung des Tetraacetyl-schleimsäurechlorids in das -hydrazid und -azid.

40 g feingepulvertes Tetraacetyl-schleimsäurechlorid werden unter guter Kühlung in eine Mischung von 20 g Hydrazinhydrat und 20 ccm Wasser in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion, die anfangs ziemlich lebhaft ist, wird allmählich träger und man muß durch kräftiges Rühren für möglichst gute Durchmischung der Reaktionsmasse sorgen. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser verdünnt, das gebildete Hydrazid abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute beträgt etwa 30 g.

Das so gewonnene Produkt bildet nach dem Trocknen ein weißes, äußerst feines Pulver, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden konnte.

Um über seine Zusammensetzung Aufschluß zu erhalten, wurde daher direkt das Rohprodukt verwendet, das durch mehrtägiges Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd zur Analyse vorbereitet war.

0.1345 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 773.6 mm).

C₁₄H₂₂O₁₀N₄. Ber. N 13.7. Gef. N 13.1.

Zur Verwandlung in das Azid werden 5 g des fein gepulverten Hydrazids in einer starkwandigen Flasche in 50 ccm Alkohol (95%) suspendiert und unter Eiskühlung und kräftigem Umschütteln gasförmige salpetrige Säure (aus Arsenrioxyd und Salpetersäure [1.3]) eingeleitet. Das Hydrazid verwandelt sich hierbei allmählich in einen flockigen, die ganze Flüssigkeit erfüllenden Niederschlag. Sobald diese Umwandlung völlig beendet ist, fügt man etwa das gleiche Volumen Wasser hinzu, filtriert den Niederschlag auf der Nutsche und preßt ihn schließlich auf Ton ab. Die Ausbeute an diesem bald weiß,

bald gelblich gefärbten Produkt beträgt 2—2.5 g. Zur Reinigung wird es mit warmem Chloroform behandelt, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat mit der 3—4-fachen Menge Petroläther versetzt. Der hierbei nach einiger Zeit ausfallende, flockig krystallinische Niederschlag wird abfiltriert und aus wäßrigem, siedendem Äthylalkohol (3 Tle. Alkohol, 1 Tl. Wasser) umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1741 g Sbst.: 0.2502 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1175 g Sbst.: 20.0 ccm N (21°, 772 mm).

C₁₄H₁₆O₁₀N₆. Ber. C 39.25, H 3.74, N 19.63.
Gef. » 39.19, » 3.95, » 19.59.

Das reine Azid krystallisiert aus Äthylalkohol in schönen, langen Prismen, die nach dem Trocknen eine weiche, lockere Masse bilden. Auch in Methylalkohol und Aceton löst es sich leicht in der Wärme, in Chloroform schon in der Kälte.

Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es unter Rauchentwicklung und beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt es sich bei etwa 108°, der Rückstand erstarrt dann wieder und schmilzt zum zweiten Male bei 139°.

Darstellung des Azids aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Natriumazid.

10 g Tetraacetyl-schleimsäurechlorid werden in 150 ccm vorher zum Sieden erhitztem, reinem Aceton gelöst und sofort mit einer Lösung von 5 g Natriumazid in 50 ccm Aceton und 20 ccm Wasser vermischt. Dabei beobachtet man die Abscheidung eines weißen, teils pulverigen, teils schmierigen Produkts und gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb. Man erhitzt dann etwa 2—3 Minuten auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden, kühlt in Eis und fügt ca. 250 ccm Wasser hinzu. Hierbei gehen Kochsalz und überschüssiges Natriumazid in Lösung und gleichzeitig trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung eines weißen, feinkrystallinischen Niederschlages. Dieser wird nach etwa halbstündigem Aufbewahren in Eis abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Ausbeute 6 g.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt möglichst schnell in 230 ccm siedendem Alkohol gelöst, und man erhält dann beim Abkühlen ca. 2.8 g eines in hübschen Nadeln krystallisierenden Produkts, das nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Zersetzungspunkt 108° zeigt.

Überführung des Azids C₁₄H₁₆O₁₀N₆ in eine Verbindung C₁₄H₁₆O₁₀N₂.

2 g reines Azid werden mit 4 ccm Malonester langsam erwärmt. Dabei setzt gegen 60° eine schwache Gasentwicklung ein, die bei etwa 80° lebhaft wird, und allmählich entsteht eine klare Lösung. Auch dann hält die Gasentwicklung noch einige Zeit an und wird

durch langsame Temperatursteigerung schließlich auf 110° beendet. Die Lösung wird dann in Eis gekühlt, die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Essigester umgelöst, woraus sie sich beim Erkalten in schönen, großen Prismen ausscheiden. Die Ausbeute beträgt 1.2 g. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz unter gleichzeitiger Gelbfärbung bei 139°. Zur quantitativen Bestimmung der bei der Zersetzung des Azids abgespaltenen Gasmenge wurde in einem Kölbchen vorsichtig eine kleine Menge Azid in der eben beschriebenen Weise in Malonester zersetzt und der entweichende Stickstoff in der bei quantitativen Stickstoffbestimmungen üblichen Weise im Azotometer aufgefangen.

0.2370 g Sbst.: 31.4 ccm N (20°, 752 mm).

4N. Ber. N 13.09. Gef. N 12.97.

Dieses Ergebnis wurde durch die Analyse der aus Essigester umkrystallisierten und über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz bestätigt.

0.1463 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 0.2907 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 759.3 mm). — 0.1696 g Sbst.: 11.0 ccm N (23°, 768 mm).

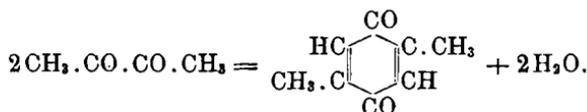
C₁₄H₁₆O₁₀N₂. Ber. C 45.16, H 4.30, N 7.53.
Gef. » 45.26, 45.22, » 4.51, 4.23, » 7.77, 7.37.

334. Otto Diels, W. M. Blanchard und H. v. d. Heyden: Über Eigenschaften, Struktur und Derivate des dimeren Diacetyls.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1914.)

Diacetyl wird bekanntlich äußerst leicht von Alkalien kondensiert. Dabei entsteht nach den Beobachtungen von v. Pechmann¹⁾ als Endprodukt der Reaktion *p*-Xylochinon:



¹⁾ B. 21, 1417 [1888]; R. Otte und H. v. Pechmann, B. 22, 2115 [1889].