

31. J. V. Dubsky: Zur Kenntnis der Diketo-piperazine.
VIII. Mitteilung. F. Blumer: Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das Benzolsulfo-iminodiacetimid,



(Eingegangen am 19. Juli 1918.)

Johnson¹⁾ erhielt dieses Ketopiperazin aus dem Benzolsulfo-imino-acetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, und Chlor-essigsäureester durch Kondensation, bei Gegenwart von Natriumäthylat. Das erhaltene Kondensationsprodukt $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ erleidet beim schwachen Erwärmen mit Alkali Verseifung, unter gleichzeitigem Ringschluß. Wir versuchten, diese Verbindung, ausgehend vom Benzolsulfo-iminodiessigsäureester zu erhalten, der aus Benzolsulfochlorid und dem Iminoester leicht zugänglich ist. Der freie Benzolsulfo-iminoester reagiert mit alkoholischem Ammoniak unter Bildung des Diamids, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, das im Eisschrank nach einigen Tagen auskristallisiert. Leider gelang uns die Ammoniak-Abspaltung in diesem Diamid nicht; selbst das Erhitzen im Vakuum führte nicht zu dem Imid, sondern zu einem amorphen, schwarzen Körper, den wir noch nicht untersuchten, dessen Verhalten aber sehr an den früher erwähnten indigoiden Körper erinnert. So waren wir gezwungen, die Johnsonsche Darstellungsweise zu benutzen. Das Benzolsulfoimid, in kalte absolute Salpetersäure²⁾ eingetragen, bleibt merkwürdigerweise völlig unverändert; in der Siedehitze entsteht wahrscheinlich das Dinitroderivat des Tetra-ketopiperazins, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$, dessen Konstitution wir jedoch vorläufig nicht sicherstellen konnten.

Versuche.

Darstellung des Benzolsulfo-iminodiessigsäureesters,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_2$.

16 g Iminoester, $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ (1 Mol) wurden allmählich mit 8.8 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Benzolsulfochlorid unter Umschütteln versetzt, wobei sofort Temperatursteigerung beobachtet wird und der chlorwasserstoffsäure Ester HCl , $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ausfällt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Vollendung der Reaktion unter stetem Umrühren noch eine halbe Stunde auf 100° erhitzt; nach dem Erkalten wurde die gelbliche, zähflüssige Masse mehrmals mit Äther ausgeäthert, die

¹⁾ Am. 35, 56 [1906].

²⁾ R. 16, 386 [1897].

ätherische Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit, die bei längerem Stehen feine Nadelchen abscheidet. Die Nadeln, auf Ton gut abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen bei 55—57°; in Methylalkohol, Äther, Benzol sind die Nadeln leicht löslich, im kalten Äthylalkohol schwerer löslich.

Der Ester läßt sich leider nicht destillieren, denn selbst beim Vakuum von 10 mm ($t = \text{ca. } 200^\circ$) tritt Braunfärbung und Zersetzung ein. Die Analyse des Rohesters ergab:

6.505 mg Sbst.: 0.309 ccm N (17° , 722 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS}$ (301). Ber. N 4.66. Gef. N 5.31.

Der Rohester enthält demnach etwas Iminoester beigemischt.

Benzolsulfo-iminodiacetamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$.

Der rohe Benzolsulfoester wurde mit dem doppelten Volumen bei 0° mit Ammoniak gesättigten Methylalkohols versetzt und in einer verschlossenen Flasche mehrere Tage im Eisschrank stehen gelassen. Es schieden sich schöne, büschelförmige Krystalle ab, und die Lösung färbte sich mehr oder weniger braun. Die Krystalle wurden abfiltriert; die Mutterlauge ergab beim Verdunsten einen schmutzig-dunkelgrauen Niederschlag, der aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, in der Siedehitze umkrystallisiert wurde. Vorteilhafter ist es, den Ester nur einen Tag mit dem ammoniakalischen Alkohol stehen und dann die Lösung etwas verdunsten zu lassen; der erhaltene braune Krystallbrei wird mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen, wobei die braunen Verunreinigungen gelöst werden. Das ausgewaschene hellgraue Pulver wurde auf Ton getrocknet und aus Alkohol in der Siedehitze unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert.

Das Diamid bildet weiße Krystallnadeln, die löslich in Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Benzol sind. Schmp. 164°).

4.34 mg Sbst.: 0.604 ccm N (17° , 721 mm.) — 4.615 mg Sbst.: 0.653 ccm N (17° , 724 mm.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ (271). Ber. N 15.54. Gef. N 15.54, 15.86.

0.2 g Diamid wurden in dem VakuumsUBLIMATIONSAPPARAT von R. Kempf²⁾ bei 10 mm schnell auf 350° erhitzt. Man erhält nur eine Spur eines weißen Sublimats und unter Abgabe von Ammoniak einen schwarzen, kohligen Rückstand. Dieser ist in Alkali mit braunroter Farbe löslich; mit Salzsäure wird die Lösung völlig ausgefällt. Mehrmals mit Salzsäure umgefällt, ist der

¹⁾ Die C-H-Bestimmung ergab etwas zu hohe Werte, auch nach öfterem Umkrystallisieren; wahrscheinlich liegt eine Verunreinigung mit einer Spur des Imino-diacetamids vor, und deshalb dürfte auch der Schmelzpunkt zu niedrig sein.

²⁾ B. 39, 3722 [1906]; Ch. Z. 30, 1250 [1906].

Körper völlig schwarz. In konzentrierter Schwefelsäure ist er leicht löslich mit blauer Farbe.

0.1 g Diamid wurden 1 Stunde im Schmelzen erhalten, wobei etwas Ammoniak abgegeben wird. Die Schmelze ist schwarz geworden, aber sieht nicht zersetzt aus. Sie ist zum größten Anteil löslich in Alkali, mit schwach gelbbrauner Farbe; die Lösung scheidet aber auf Zusatz von Salzsäure nichts mehr aus. Im Wasser, heißem Alkohol ist die Schmelze ebenfalls unlöslich.

Der Mißerfolg der Sublimation zwang uns, das Imid nach der Methode von Johnson darzustellen.

9.800 mg Sbst.: 0.961 ccm N (17.5°, 721 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2S$ (254). Ber. N 11.06. Gef. N 10.95.

Einwirkung absoluter Salpetersäure¹⁾ auf das Imid.

0.5 g trocknes Imid wurden in 5 ccm absolute Salpetersäure allmählich eingetragen, wobei Lösung erfolgt, ohne heftige Reaktion. Beim Ausgießen der Lösung auf Eis scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und am Ton getrocknet wurde. Schmp. 197—198°.

4.910 mg Sbst.: 0.488 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2S$ (254). Ber. N 11.06. Gef. N 11.10.

Der Körper ist also identisch mit dem Ausgangsmaterial; in der Kälte findet keine Nitrirung statt.

1.7 g gut getrocknetes Imid wurden in einem kleinen Erlenmeyer-Kölbchen mit der zehnfachen Gewichtsmenge absoluter Salpetersäure übergossen; bei dieser größeren Substanzmenge trat nach einigem Stehen Entwicklung nitroser Dämpfe auf. Mit einer kleinen Flamme wurde die Lösung auf etwa $\frac{1}{2}$ des Volumens eingeeengt und im Vakuumexsiccator über Kalk und Ätznatron stehen gelassen. Das eingetrocknete Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig zweimal umkrystallisiert, wobei man schöne, weiße Krystalle erhält, die bei 116° zu sintern beginnen und bei 124° eine schäumende, gelbweiße Schmelze ergeben, die bei 130° klar wird.

4.260 mg Sbst.: 5.065 mg CO_2 , 2.095 mg H_2O . — 16.140 mg Sbst.: 19.080 mg CO_2 , 6.240 mg H_2O ²⁾. — 4.260 mg Sbst.: 0.559 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{10}H_4O_{10}N_4S$ (372). Ber. C 32.26, H 1.08, N 15.08.

Gef. » 32.24, 32.43, » 5.50, 4.32, » 14.58.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

¹⁾ R. 16, 386 [1897].

²⁾ Die Wasserbestimmungen sind eigentümlicherweise stets zu hoch ausgefallen, trotzdem die Substanz über Phosphorpentoxyd keine Gewichtsabnahme zeigt. Im Chlorcalcium-Exsiccator zerfließt das Produkt am Uhrglas und ergibt bei Zugabe von Wasser ein Öl, das nach einiger Zeit erstarrt und bei 51° schmilzt. Es gelang uns vorläufig nicht, diese Tatsachen aufzuklären.