

309. J. V. Dubský: Zur Kenntnis der Diketo-piperazine (XIV. Mittel.¹⁾; experimenteller Mitarbeiter J. Trtílek).

(Eingegangen am 4. September 1933.)

Im Jahre 1916²⁾ haben wir die Einwirkung absol. Salpetersäure auf Derivate der α, α' -Imino-dipropionsäuren $\text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{.COOH}]_2$ beschrieben. Aus dem Monoamid und dem Diamid der Imino-dipropionsäure konnten wir durch Sublimation im Vakuum das Imino-dipropionimid (3,5-Diketo-2,6-dimethyl-hexahydro-diazin-(1,4)) erhalten, das zuerst von G. Ciamician und P. Silber in ihrer ausgezeichneten Arbeit über die Einwirkung von Blausäure auf Aldehyd-Ammoniak gefaßt wurde.

Einer Anregung von Prof. F. M. Jaeger folgend, versuchte ich, die Belichtungs-Versuche von Ciamician und Silber (äquimol. Mengen von Aldehyd-Ammoniak und 3-proz. Blausäure wurden $\frac{1}{2}$ Jahr belichtet) im organischen Laboratorium von Prof. Backer in Groningen (Holland) zu wiederholen, zwecks Darstellung größerer Mengen des Imino-dipropionimids. Drei Portionen von je 105 g Aldehyd-Ammoniak (schneeweißes Produkt von Kahlbaum, Sintern ab 92°, Schmp. bei 98°) wurden mit je 1500 ccm 3-proz. frisch dargestellter Blausäure-Lösung übergossen. Das Aldehyd-Ammoniak geht ohne sichtbare Erwärmung in Lösung, der Reaktionskolben wurde zugeschmolzen und der Lichtwirkung ausgesetzt im Freien vom 18. VII. 1919 bis 2. V. 1921. Drei weitere Portionen von je 35 g Aldehyd-Ammoniak und 500 ccm der Blausäure-Lösung wurden gleichzeitig der Sonnenwirkung ausgesetzt.

Merkwürdigerweise sind nur zwei Proben (die eine mit 105, die andere mit 35 g Aldehyd-Ammoniak) nach dem Ablauf der Belichtungs-Versuche hellgelb geblieben; die übrigen verfärbten sich schon nach einigen Stunden braungelb bzw. braunschwarz. Das hellgelbe Reaktionsprodukt hinterließ beim Verdunsten an der Luft 190 g eines Rückstandes, der beim Verreiben und Behandeln mit absol. Alkohol in der Kälte 70 g eines weißen, unlöslichen Produktes ergab, das bei 150–160° zu sintern begann und bei 205–210° schmolz.

Die braungelben Reaktionsprodukte ergaben beim Verdunsten 245 g Rückstand, der beim Digerieren mit absol. Alkohol 88 g eines gelblich-weißen, unlöslichen Produktes lieferte, das bei 140° sinterte, bei 150° zu schmelzen begann und erst bei 200° völlig geschmolzen war unter gleichzeitiger Zersetzung und Sublimation.

Die braunschwarzen Reaktionsprodukte ergaben 120 g Rückstand und beim Extrahieren in der Kälte mit absol. Alkohol 60 g eines braunen, im Alkohol unlöslichen, schmierigen Produktes. Die im Alkohol löslichen Anteile wurden vorläufig nicht weiter verarbeitet, da eine Trennung mit Äther nur zu einem in Alkohol-Äther löslichen und einem unlöslichen Anteil führte, die aber beide nur gummiartige, leimähnliche Substanzen und Verseifungsprodukte lieferten.

Die beiden im Alkohol unlöslichen, weißen Produkte erwiesen sich als unreines Imino-dipropionmonoamid, verunreinigt mit etwas Diamid und Alanin. Unsere Versuche, zuerst das reine Monoamid darzustellen und durch Sublimation desselben das Imid zu erhalten, führten zu schlechten

¹⁾ 13. Mittel. B. 54, 2674 [1921].²⁾ B. 49, 1045 [1916].

Ausbeuten. Vorteilhafter war es, das Rohprodukt direkt zu sublimieren im Vakuum-Sublimationsapparat von R. Kempf³⁾ bei 13–15 mm und 240–250°. Der Sublimations-Ofen wurde rasch auf diese Temperatur gebracht und bei derselben konstant erhalten, bis das Produkt sich zu bräunen begann, unter gleichzeitigem Sieden, wobei das farblose Sublimat sich gelb färbte. Am vorteilhaftesten ist es, kleinere Mengen von 1.5–2 g zu sublimieren; Ausbeute an Roh-imid 0.1–0.2 g, je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials.

Das nadelförmige, gelbliche Sublimat wurde umkrystallisiert aus heißem Methylalkohol; ungelöst verblieb ein Rückstand (Alanin), und beim Abkühlen der heiß filtrierte Lösung wurden glänzende, farblose Nadelchen des Imids erhalten. Die Restmutterlauge ergab einen gelben Sirup. Im Sublimationsgefäß verblieb ein brauner Rest, leicht löslich in Wasser; beim Auflösen in Alkohol verblieb ein weißes Pulver (Alanin), und beim Verdunsten der alkohol. Lösung erhielt man eine braune, klebrige Masse.

Das Imino-dipropionimid wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Methylalkohol als feine, weiße Nadelchen erhalten (Schmp. 188°).

Silbersalze des Imids: 0.142 g Imino-dipropionimid wurden in 5 ccm heißem Alkohol gelöst und $\frac{1}{1000}$ Mol., d. h. 0.169 g Silbernitrat, gelöst in 5 ccm warmem Alkohol zutropfen gelassen. Der voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen; am Licht schnelle Verfärbung: violett bis schwarz. Über 150° wird er dunkler und zersetzt sich bei 173–175°.

13.50 mg Sbst.: 5.76 mg Ag. — 8.74 mg Sbst.: 0.853 ccm N (19°, 738 mm).

$C_6H_9N_2O_2Ag$. Ber. Ag 43.18, N 11.20.

Gef. „ 42.67, „ 11.08.

Aus der Mutterlauge begannen bald sich schöne, weiße, glänzende Nadelchen abzuscheiden, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen (darin löslich!) und an der Luft getrocknet wurden. Gegen Licht sind sie stabiler als das erste Silbersalz. Beim Erhitzen über 150° schwärzen sie sich und zersetzen sich bei 192–196°. Qualitativ kann man NO_3' nachweisen.

23.21 mg Sbst.: 8.01 Ag. — 5.26 mg Sbst.: 0.603 ccm N (19°, 734 mm).

$C_6H_9N_2O_2Ag, HNO_3$. Ber. Ag 34.59, N 13.46.

Gef. „ 34.51, „ 12.94.

Quecksilbernitrat gibt mit der alkohol. Lösung des Imids einen weißen Niederschlag, der sich an der Luft gelb färbt.

Mai, 1933. Analyt. Institut d. Masaryk-Universität in Brünn.

³⁾ B. 39, 3722 [1906].