

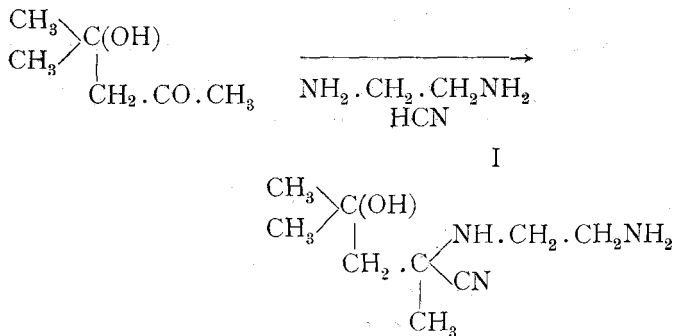
Anhydridbildung bei einer Diaminomonooxysäure

von

Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Februar 1913.)

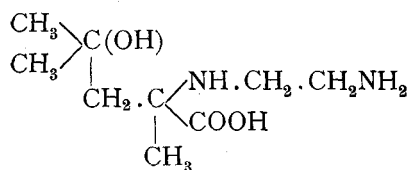
Der eine von uns hat vor einiger Zeit nachgewiesen, daß durch Verseifung der bei der Behandlung des Diacetonalkohols mit Cyankalium und Chlorammon, beziehungsweise Methylamin- sowie Dimethylaminchlorhydrat entstehenden Oxyaminonitrile sich Aminolaktone¹ erhalten lassen, später in Gemeinschaft mit Fr. Bum² diese Aminolaktone eingehender untersucht und die gleiche Reaktion auch mit dem Äthylaminchlorhydrat ausgeführt. Wir haben nunmehr versucht, an Stelle der genannten Monoamine ein Diamin, und zwar das Äthylen-diamin für diese Umsetzung heranzuziehen. Es war zu erwarten, daß hier ein Diaminomonooxysäurenitril (I) und durch dessen Verseifung eine Diaminomonooxysäure (II) entstehen müßte.



¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie 1908; 509 u. f.

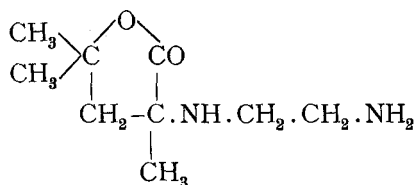
² Monatshefte für Chemie 1909; 729 u. f.

II

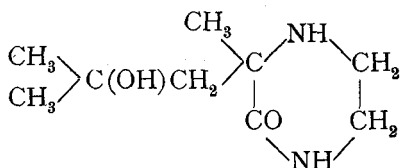


Die Säure II könnte nun einerseits als γ -Oxysäure Wasser unter Laktonbildung (III) abspalten, andererseits ein laktamartiges Anhydrid (IV) liefern.

III

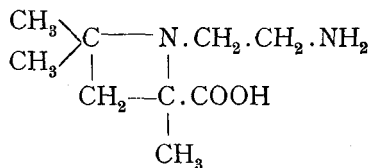


IV

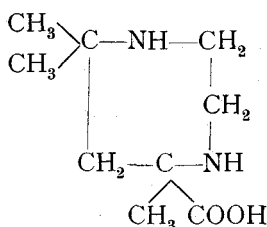


Zwei andere Formen der Anhydrierung, bei denen ein Vierring (V), beziehungsweise ein Siebenring (VI) sich bilden müßte, erschienen a priori wenig wahrscheinlich.

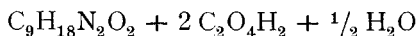
V



VI



Wir haben gefunden, daß Äthylendiaminbichlorhydrat (1 Mol) mit Diacetonalkohol (1 Mol), Cyankalium (1 Mol) und Ätzkali (1 Mol) sich in wässriger Lösung umsetzen. Wir haben nach erfolgter Verseifung des Cyanids aus dem Reaktionsgemisch einen in konzentrierter Pottaschelösung unlöslichen Körper $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, also ein Diaminomonooxysäureanhydrid in guter Ausbeute gewinnen können. Die Substanz ist eine starke Base. Wir haben ein Pikrat der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ und ein saures Oxalat der Zusammensetzung



dargestellt.

Darstellung und Eigenschaften des Körpers $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$.

1 Mol frisch destillierten Diacetonalkohols sowie 1 Mol Äthylendiaminbichlorhydrat werden in einer dickwandigen Stöpselflasche mit wenig Wasser vermischt. Dazu fügt man eine Lösung von 1 Mol Ätzkali und 1 Mol Cyankalium in wenig Wasser. Beim Umschütteln tritt Erwärmung ein; nun wird im Wasserbade 5 bis 6 Stunden auf 60° erwärmt und die Lösung sodann zum Zwecke der Verseifung des gebildeten Nitrils mit überschüssiger rauchender Salzsäure versetzt. Man dampft zur Trockene ein, zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus, filtriert das Chlorkalium und Chlorammonium ab und verdunstet die alkoholische Lösung im Wasserbade. Der Rückstand wird mit konzentrierter Pottaschelösung übersättigt; hierbei scheidet sich ein dickes Öl ab, das bald größtenteils erstarrt.

Man saugt die Substanz ab, wäscht mit Äther nach und krystallisiert schließlich aus siedendem Alkohol um. Beim Abkühlen und Eindunsten der alkoholischen Lösung des Rohproduktes fällt der Körper krystallinisch aus; die gefärbte Mutterlauge wird mit Äther angerührt und die hierbei entstandene Fällung auf Tontellern abgesaugt. In Äther ist die Substanz fast unlöslich, in Wasser löst sie sich leicht mit stark alkalischer Reaktion. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man schöne prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 174° .

- I. 0·1215 *g* Substanz gaben 0·2583 *g* CO₂ und 0·1017 *g* H₂O.
 II. 0·2355 *g* Substanz gaben 0·5030 *g* CO₂ und 0·2096 *g* H₂O.
 III. 0·2190 *g* Substanz gaben 0·4670 *g* CO₂ und 0·1927 *g* H₂O.
 IV. 0·1204 *g* Substanz gaben bei 22° C. und 740 *mm* Barometerstand 16·4 *cm*³ trockenen Stickstoff.
 V. 0·2179 *g* Substanz gaben bei 21° C. und 745 *mm* Barometerstand 29·8 *cm*³ trockenen Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₂
	I	II	III	IV	V	
C	57·98	58·25	58·16	—	—	58·00
H	9·36	9·95	9·84	—	—	9·76
N	—	—	—	15·34	15·56	15·05

Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Siedepunktserhöhung in Alkohol (Konstante für Alkohol = 1150).

- I. 0·3506 *g* Substanz gaben in 20 *cm*³ Alkohol (spez. G. 0·7988) 0·15° Siedepunktserhöhung.
 II. 0·3015 *g* Substanz gaben, in der gleichen Menge Alkohol gelöst, 0·14° Siedepunktserhöhung.
 III. 0·5816 *g* Substanz gaben 0·23° Siedepunktserhöhung.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

M.....	Gefunden			Berechnet für C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₂
	I	II	III	
	168	156	182	186

Pikrinsäureverbindung.

Man fügt zu einer gesättigten wässrigen Lösung der Substanz in der Hitze Pikrinsäure so lange zu, bis die Reaktion neutral ist. Beim Erkalten scheidet sich ein braunes, schweres Öl ab, das erst langsam beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt. In heißem Wasser ist das Pikrat sehr leicht löslich; der ausgeschiedene braune Kuchen wird mit wenig warmem Alkohol, in dem er sehr leicht löslich ist, aufgenommen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Pikrat in krümeligen Kryställchen ab. Es beginnt beim Erhitzen bei 140° unter Dunkelfärbung zu erweichen und schmilzt bei 154° vollständig zu einer dunkelbraunen Schmelze.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·2080 *g* Substanz gaben 0·3337 *g* CO₂ und 0·0990 *g* H₂O.
 II. 0·1838 *g* Substanz gaben 0·2934 *g* CO₂ und 0·0848 *g* H₂O.
 III. 0·2668 *g* Substanz gaben bei 22° und 747 *mm* Barometerstand 40·8 *cm*³ trockenen Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ ·C ₆ H ₃ N ₃ O ₇
C	43·75	43·53	—	43·34
H	5·32	5·16	—	5·10
N	—	—	17·39	16·88

Saures Oxalat.

Die wässrige Lösung der Base wird mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung gefällt; hierbei scheidet sich das Oxalat krystallinisch aus. Es ist in Wasser namentlich bei erhöhter Temperatur ziemlich löslich und wird durch überschüssigen Alkohol wieder ausgefällt. Das neutrale Oxalat besitzt jedenfalls wenig Neigung zur Krystallisation. Man bekommt beim genauen Neutralisieren konzentrierter wässriger Lösungen der Base mit Oxalsäure nur dickliche Flüssigkeiten, aus denen nichts auskrystallisiert und auch Alkohol nichts ausfällt. Erst auf Zusatz von alkoholischer Oxalsäurelösung fällt das saure

Oxalat wieder aus. Dasselbe krystallisiert in wohlausgebildeten Täfelchen, die auch aus gesättigter wässriger Lösung sich schön abscheiden. Das Oxalat schmilzt bei 160° unter Zersetzung.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1770 g Substanz gaben 0·2674 g CO_2 und 0·0991 g H_2O .
- II. 0·1985 g Substanz gaben 0·3040 g CO_2 und 0·1131 g H_2O .
- III. 0·2930 g Substanz gaben bei 24° und 756 mm Barometerstand $19\cdot3 \text{ cm}^3$ Stickstoff.
- IV. 0·3953 g Substanz gaben bei 24° und 748 mm Barometerstand $26\cdot8 \text{ cm}^3$ Stickstoff.
- V. 0·4140 g Substanz gaben nach der Fällung mit CaCl_2 in essigsaurer Lösung beim Glühen des Calciumoxalates 0·1259 g CaO .

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
C ...	41·20	41·77	—	—	—	41·57
H ...	6·26	6·35	—	—	—	6·19
N ...	—	—	7·53	7·67	—	7·47
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ —	—	—	—	—	48·76	47·98

Wir haben bisher nicht entschieden, ob unserem Anhydrid $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ die Struktur des Diaminolaktones (II) oder die Struktur des Laktames (IV) zukommt.