

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome
und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und
Acetamids**

Steinkopf, Wilhelm

1910

a-Methazonsäureanhydrid

[urn:nbn:de:bsz:31-270696](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270696)

stoff und Ligroin. — Die wäßrige und die alkoholische Lösung geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die in alkoholischer Lösung nach einiger Zeit in Oliv umschlägt. — Beim Erwärmen der Substanz mit Wasser oder verdünntem Alkali tritt Geruch nach Phenylcarbylamin auf. Erwärmen mit Säuren liefert Anilin und Hydroxylamin; letzteres wurde durch die Bildung von Benzhydroxamsäure beim Schütteln mit Benzoylchlorid in essigsaurer Lösung nachgewiesen. — Salpetrige Säure liefert einen gelben, Wolle intensiv anfärbenden Körper, der sich in Alkalien mit schöner, violetter Farbe löst.

Ein Versuch, ein acetyliertes Amidin durch Einwirkung von Anilin auf den Acetylkörper zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Durch die alkalische Wirkung des Anilins wurde der Acetylrest abgespalten und es resultierte nichtacetyliertes α -Hydroxamoxalphenylamidin.

α -Methazonsäureanhydrid, $C_4H_4N_4O_4$.

3 g völlig trockene Methazonsäure¹⁾ werden im Laufe von etwa 20 Minuten in 12 g konzentrierte Schwefelsäure, die sich in einem weiten Reagenzglas befindet, unter Schütteln gegeben, worin sie sich auflösen. Durch Wasserkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur der Lösung stets zwischen 30° und 40° beträgt. Ist alles eingetragen, so läßt man zur Beendigung der Reaktion noch eine Viertelstunde lang in Wasser von Zimmertemperatur stehen und gießt dann in etwa 30 ccm Eiswasser. Sofort fällt ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Wasser, wobei ein längeres Erhitzen durchaus zu vermeiden ist, in Form schöner, derber Kristalle vom Schmelzpunkt 168° vorliegt.

0,1048 g Substanz gaben 0,1073 g CO₂ und 0,0247 g H₂O.

0,1481 g Substanz gaben 42,3 ccm N bei 22° und 766 mm.

Berechnet für C ₄ H ₄ O ₄ N ₄ :		Gefunden:
C	27,91	27,93 %
H	2,33	2,62 „
N	32,56	32,61 „

Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton nach der Siedemethode: ($k = 18,32$).

0,2736 g Substanz in 16,68 g Aceton gaben = 0,167°.

Berechnet für C ₄ H ₄ O ₄ N ₄ :		Gefunden:
M	172	180.

¹⁾ Mehr Methazonsäure auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam.

Der Körper ist in Alkohol, Aceton und heißem Wasser leicht, in Äther ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig und in Chloroform und Benzol gar nicht löslich. Auf dem Spatel in die Flamme gebracht, verbrennt er unter schwacher Verpuffung. Beim trocknen Erhitzen im Reagenzglas zersetzt er sich explosionsartig unter Feuererscheinung. In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist er leicht löslich, Säuren fällen ihn unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure tritt Abspaltung von Hydroxylamin ein (Nachweis durch die Bildung von Benzhydroxamsäure). Mit fuchsinschwefeliger Säure tritt beim Erwärmen der wäßrigen Lösung intensive Violettfärbung ein.

Natriumsalz: Die alkoholische Lösung von einem Molekül α -Methazonsäureanhydrid wird mit zwei Atomen Natrium versetzt. In demselben Maße, wie sich das Natrium auflöst, scheidet sich das Natriumsalz des Methazonsäureanhydrids in Form eines gelben Körpers aus, der abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wird. In trockenem Zustand explodiert er in der Flamme ziemlich heftig.

0,1375 g Substanz gaben 0,0865 g Na_2SO_4 .

0,1176 g Substanz gaben 0,0736 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Na}_2$:		Gefunden:
Na	21,29	20,38 20,27 %.

Beim Eintragen des Salzes in wenig verdünnte Salzsäure resultiert wieder α -Methazonsäureanhydrid. Die wäßrige Lösung gibt mit Natriumnitrit, Schwefelsäure und Alkali bei vorsichtigem Arbeiten unter guter Kühlung eine rote Färbung.

Silbersalz: α -Methazonsäureanhydrid wird in Äther gelöst und in die Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es fällt ein Ammonsalz in weißen Kristallen, das mit Eisenchlorid zuerst eine braune Färbung gibt, die bald heller wird, indem ein farbloser Körper ausfällt. Die wäßrige Lösung dieses Ammonsalzes gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag des Silbersalzes, das in trockenem Zustande auf der Flamme verpufft.

0,0935 g Substanz gaben 0,0470 g AgCl .

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{Ag}$:		Gefunden:
Ag	38,71	37,84 %.

Phenylhydrazon des α -Methazonsäureanhydrids,
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_4 \cdot \text{NNHC}_6\text{H}_5$.

Die wäßrige Lösung des α -Methazonsäureanhydridnatriums wird unter Kühlung mit einer Lösung von Phenyl Diazoniumchlorid versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Das ent-

stehende, feste Produkt, ein grünlich-gelber Körper, wird abfiltriert, mit Wasser mehrfach ausgewaschen und auf Ton gepreßt. Es läßt sich nicht kristallisieren, da es sich auch bei nur schwachem Erwärmen in allen Lösungsmitteln zersetzt. In verdünntem Natron ist es löslich mit rötlich-gelber Farbe; mit Säuren fällt es aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit oliv-grüner Farbe; Verdünnen mit Wasser läßt es wieder ausfallen. Wolle wird aus der warmen, wäßrigen Lösung gelb angefärbt. In der Flamme verbrennt es plötzlich, doch ohne Verpuffung.

Analyse des Rohproduktes:

0,0972 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_6$:	Gefunden:	
N	30,44	27,18 %.

Dibenzoylprodukt aus α -Methazonsäureanhydrid,
 $C_4H_2O_4N_4 \cdot (COC_6H_5)_2$.

1,45 g α -Methazonsäureanhydrid werden nach und nach in 5 g Benzoylchlorid eingetragen, das auf offener Flamme so erhitzt wird, daß eine ziemlich heftige Chlorwasserstoffentwicklung statthat. Hört die Chlorwasserstoffentwicklung trotz stärkeren Erhitzens auf, so läßt man die Flüssigkeit, in der schon etwas feste Substanz enthalten ist, erkalten, preßt den entstehenden, dicken Brei auf Ton und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Weiße Kriställchen vom Schmelzpunkt 184°—185°.

0,1014 g Substanz gaben 0,2106 g CO_2 und 0,0287 g H_2O .

0,1295 g Substanz gaben 16,7 ccm N bei 19° und 768 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{12}O_8N_4$:	Gefunden:	
C	56,84	56,63 %
H	3,16	3,15 „
N	14,73	14,98 „

Der Körper ist sehr wenig löslich in kaltem und ziemlich löslich in heißem Chloroform, Benzol und Toluol; in Wasser, Alkohol und Äther ist er auch in der Hitze unlöslich. Verdünntes Natron löst ihn nicht.

β -Methazonsäureanhydrid, $C_4H_4O_4N_4$.

10 g α -Methazonsäureanhydrid werden mit 30 ccm Wasser 7 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht und filtriert, das

Filtrat wird rasch abgekühlt und der dabei entstehende Niederschlag aus wenig Wasser unter Vermeidung längeren Erwärmens umkristallisiert. Man erhält 1,2 g β -Methazonsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 110° – 111° , der sich beim nochmaligen Umkristallisieren nicht mehr ändert. Der Körper ist so nicht ganz rein; um ihn völlig zu reinigen, muß man ihn in wenig verdünntem Natron lösen und mit verdünnter Salzsäure ausfällen. Er schmilzt dann bei 121° – 122° .

0,1113 g Substanz gaben 0,1131 g CO_2 und 0,0227 g H_2O .
 0,0874 g Substanz gaben 0,0898 g CO_2 und 0,0183 g H_2O .
 0,1290 g Substanz gaben 35,8 ccm N bei 18° und 765 mm.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_4$:		Gefunden:	
C	27,91	27,72	28,02 %
H	2,33	2,27	2,33 „
N	32,56	32,28	— „

Der Körper ist nicht sehr löslich in kaltem, sehr leicht aber in heißem Wasser und Alkohol; in Äther löst er sich auch in der Wärme wenig und in Chloroform und Benzol ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung gibt mit fuchsinschwefliger Säure in der Kälte eine schwache Violettfärbung, die schon bei schwachem Erwärmen intensiv wird. Mit Eisenchlorid entsteht eine braunrote Färbung.

Gegen wäßrige Natronlauge verhält sich der Körper wie eine einbasische Säure:

0,3471 g Substanz verbrauchten 20,65 ccm 10/n-Natronlauge.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4\text{Na} = 20,18$ ccm.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Anilin,
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3:\text{NC}_6\text{H}_5$.

Eine konzentrierte Lösung von einem Molekül α -Methazonsäureanhydrid und einem Molekül salzsauren Anilins in Wasser wird zum Sieden erhitzt, bis sich die nach einiger Zeit ausfallenden, gelben Flocken nicht mehr vermehren. Die Substanz schießt aus Alkohol in wunderschönen, goldgelben Kristallen vom Schmelzpunkt 122° an. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und ist auch in heißem Wasser nur wenig löslich. Wolle wird gelb angefärbt.

0,1006 g Substanz gaben 0,1898 g CO_2 und 0,0311 g H_2O .
 0,1716 g Substanz gaben 36,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_4$:	Gefunden:
C	51,72	51,47 %
H	3,45	3,44 „
N	24,14	24,47 „

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und o-Toluidin,
 $C_4H_3O_3N_3 \cdot NC_6H_4 \cdot CH_3$,

wird in gleicher Weise beim Kochen äquimolekularer Mengen von α -Methazonsäureanhydrid, o-Toluidin und Salzsäure gewonnen. Aus Alkohol schöne, gelbe Kriställchen vom Zersetzungspunkt 178° — 179° , die sich in Alkali mit gelber Farbe lösen. Der Körper ist wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht dagegen in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol; Wasser löst ihn auch in der Hitze nur wenig; in Äther ist er fast unlöslich. Wolle wird gelb angefärbt.

0,1009 g Substanz gaben 0,1972 g CO_2 und 0,0368 g H_2O .

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$:	Gefunden:
C	53,67	53,32 %
H	4,07	4,05 „

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und p-Toluidin,
 $C_4H_3O_3N_3 \cdot NC_6H_4 \cdot CH_3$,

wird in gleicher Weise wie die Orthoverbindung als gelber Körper erhalten, der aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 141° anschießt. Er ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. Wasser löst auch in der Wärme nur wenig. In verdünntem Alkali ist er mit gelber Farbe leicht löslich. Wolle wird orange angefärbt.

0,1302 g Substanz gaben 26,3 ccm N bei 21° und 761 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$:	Gefunden:
N	22,77	23,03 %

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Anthranilsäure, $C_4H_3O_3N_3 \cdot NC_6H_4 \cdot COOH$,

wird ebenso durch Erhitzen von α -Methazonsäureanhydrid und Anthranilsäurechlorhydrat in Form grün-gelber Flocken erhalten, die aus Alkohol in grün-gelben Kriställchen vom Zersetzungspunkt 226° kristallisieren. Die Substanz ist wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Wasser, Chloroform

und Benzol lösen auch in der Wärme nur wenig. Verdünntes Natron löst mit grün-gelber Farbe.

0,1135 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 17° und 769 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_3O_3N_4$:	Gefunden:
N	20,29	20,30 %.

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und p-Phenyldiamin, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4N:C_4H_3O_3N_3$,

wird ebenso aus α -Methazonsäureanhydrid und p-Phenyldiaminchlorhydrat erhalten. Dabei scheidet sich zuerst ein gelblicher Körper aus, der dann über Orange in Rot übergeht. Vielleicht entspricht der gelbe Körper der Formel $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4NH_2$, der durch weitere Einwirkung von Methazonsäureanhydrid dann den roten von der Form $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4N:C_4H_3O_3N_3$ bildet.

Aus Nitrobenzol kommt der Körper in ganz kleinen, roten Kristallen heraus. Bei etwa 200° beginnen diese sich dunkel zu färben; bei langsamem Erhitzen sind sie bei 285° noch nicht geschmolzen; bei raschem Erhitzen zersetzen sie sich bei etwa 220° momentan unter Entwicklung eines weißen Rauches. — In Wasser und den gebräuchlichen organischen Solvenzien ist der Körper nur wenig löslich; Äthylbenzoat und Nitrobenzol lösen ihn in der Kälte wenig, beim Erhitzen ziemlich leicht. Verdünntes Alkali löst leicht mit rötlich-gelber Farbe Wolle wird orange angefärbt.

0,0810 g Substanz gaben 0,1298 g CO_2 und 0,0212 g H_2O .

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6N_8$:	Gefunden:
C	43,52	43,71 %
H	2,59	2,91 „

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und m-Phenyldiamin, $C_4H_3O_3N_3:NC_6H_4N:C_4H_3O_3N_3$,

entsteht aus α -Methazonsäureanhydrid und m-Phenyldiaminchlorhydrat als grünlich-gelber Körper, der aus heißem Nitrobenzol als gelber, amorpher Körper ausfällt. Bei 216° zersetzt er sich sehr plötzlich unter Entwicklung eines weißen Rauches. Der Körper ist stark elektrisch. Außer in heißem Nitrobenzol ist die Substanz in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich; verdünntes Alkali löst sie mit grün-gelber Farbe.

0,0605 g Substanz gaben 0,0968 g CO₂ und 0,0150 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₃ N ₃ :	Gefunden:
C	43,52	43,63 %
H	2,59	2,76 „

Produkt aus Methazonsäureanhydrid und Wasser,
C₃H₃O₃N₃.

2 g α -Methazonsäureanhydrid werden mit 10 ccm Wasser 20 Minuten lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; beim Erkalten entsteht ein zu Boden sinkendes Öl, das ausgeäthert wird. Der Äther wird mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und abgedunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das durch Destillation auch im Vakuum nicht zu reinigen ist, da es sich auch bei schwachem Erwärmen zersetzt.

In alkoholischer Lösung gibt das Öl mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Salpetrige Säure und Alkali liefert die rote Farbe der nitrolsauren Salze. — Die ätherische Lösung des Öles gibt beim Einleiten von trockenem Ammoniak ein Ammonsalz, das beim Aufbewahren sich unter Ammoniakentwicklung zersetzt und daher zur Analyse untauglich war. — Mit Eisenchlorid gibt die Lösung des Ammonsalzes in Wasser einen rotbraunen, mit Kupferacetat einen olivgrünen Niederschlag; Silbernitrat und Bleiacetat liefern gelbliche Fällungen.

Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes mit Phenyl diazoniumchlorid entsteht ein Hydrazone, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol in orange-gelben Kriställchen erhalten wird, die bei 131° schmelzen.

0,0756 g Substanz gaben 0,1278 g CO₂ und 0,0206 g H₂O.
0,0930 g Substanz gaben 24,9 ccm N bei 22° und 761 mm.

	Berechnet für C ₉ H ₇ O ₃ N ₅ :	Gefunden:
C	46,34	46,12 %
H	3,00	3,03 „
N	30,04	30,39 „

Aus der Analyse des Hydrazons ergibt sich die Zusammensetzung des Ausgangskörpers als C₃H₃O₃N₃. — Dasselbe Hydrazone wird erhalten, wenn man β -Methazonsäureanhydrid in möglichst wenig Ammoniak löst und dazu eine Lösung von Phenyl diazoniumchlorid fügt. Schmelzpunkt = 131°. Mischschmelzpunkt mit dem ersten Hydrazone = 131°.

0,0805 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 18,5° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_3N_3$:	Gefunden:
N	30,28 %.
30,04	

Das Hydrazon ist in verdünntem Alkali leicht löslich mit roter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird es ausgefällt, Wolle wird gelb angefärbt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide.

(Mitbearbeitet von C. Benedek, G. Kirchhoff und H. Grünupp.)

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochloracetamid.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chloracetamid ist schon von Wallach¹⁾ untersucht worden. Er erhielt dabei eine Flüssigkeit, die er nicht destillieren konnte, und die, wie er sagt, bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit Neigung zum Kristallisieren zeigte. Dieser kristallisierte Körper konnte seinem Chlorgehalt nach nicht analog den von Wallach aus Di- und Trichloracetamid erhaltenen Verbindungen sein. In der Tat liegt nach meinen Untersuchungen in der Flüssigkeit das Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid, und in dem kristallisierten Körper das Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid vor.

Monochloracetimidchlorid phosphorigsäuredichlorid,
 $CH_2Cl.CCl:N.POCl_2$.

In einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen werden äquimolekulare Mengen trockenen Chloracetamids und Phosphorpentachlorids innig gemengt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt langsam Reaktion ein, die durch Erwärmen auf 60° beschleunigt wird. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde entweicht kein Chlorwasserstoff mehr und es ist eine klare Flüssigkeit entstanden, die in einer Eiskochsalzkältemischung nicht erstarrt und sich beim Destillieren selbst im Vakuum zersetzt. Zur Analyse wurde daher das Rohprodukt verwendet.

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. 184, 30 (1877).