

190. N. Schlesinger: Über Äthylen-bis-[iminosäuren].

[Aus dem Organ. Labor. der städt. Volksuniversität Schanjawsky in Moskau.]

(Eingegangen am 3. Mai 1912.)

Vor einiger Zeit beschrieb¹⁾ ich die Gewinnung des Äthylen-bis-[α -imino-isobuttersäurenitrils] durch Einwirkung von Äthylendiamin-hydrochlorid und Cyankalium auf Aceton und seine Verseifung zur entsprechenden Bis-imino-säure. Im Folgenden sollen einige weitere Säuren dieser Reihe beschrieben werden.

Die Bildung des Nitrils aus Äthylendiamin-hydrochlorid, Cyankalium und der Carbonylverbindung erfolgt meist sehr rasch, leichter als die Bildung der entsprechenden Aminonitrile (bei Anwendung von Ammoniumchlorid), was sehr wahrscheinlich durch die größere Basizität des Äthylendiamins gegenüber Ammoniak zu erklären ist. Dementsprechend gelang es mir, auch das Äthylen-bis-[α -imino-diphenyl-essigsäurenitril], $(C_6H_5)_2C(CN).NH.CH_2.CH_2.NH.C(CN)(C_6H_5)_2$, darzustellen, während das entsprechende α -Amino-diphenyl-essigsäurenitril nach der Angabe von W. Wiekmann²⁾, die auch ich bestätigen kann, sich auf diesem Wege (d. h. aus Benzophenon und Cyanammonium oder Cyankalium und Ammoniumchlorid) überhaupt nicht gewinnen läßt.

Die Verseifung der erhaltenen Nitrile bot zuerst, im Gegensatz zu derjenigen des Äthylen-bis-[α -imino-isobuttersäurenitrils], einige Schwierigkeiten, denn ähnlich gewissen, von Stadnikoff³⁾ beschriebenen Iminosäure-nitrilen, erleiden sie beim Erhitzen mit wäßrigen Säuren vollständige Hydrolyse unter Rückbildung der zu ihrer Synthese angewendeten Komponenten (Blausäure, Äthylendiamin, Carbonylverbindung), während in der Kälte rauchende Salzsäure ohne merkliche Wirkung ist. Ihre Verseifung gelingt aber mit Ausnahme der des Benzophenon-Derivats, leicht unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure. Auch der Nitrilester der *symm.*-Diphenyl-imino-diessigsäure von Stadnikoff konnte auf solche Weise zur Säure $C_6H_5.CH(CO_2H).NH.CH(CO_2H)(C_6H_5)$ glatt verseift werden, worüber ich demnächst in anderem Zusammenhange zu berichten hoffe.

Alle von mir erhaltenen Bis-imino-säuren sind im freien Zustande amorphe, in den üblichen Solvenzien unlösliche Pulver, deren Molekulargröße aus diesem Grunde nicht zu bestimmen war. Hervorzuheben ist, daß ihre (meist) flüssigen Ester normale Refraktionswerte besitzen, während die Iminosäureester bekanntlich optische Depressionen aufweisen, was offenbar auf der Wirkung der beiden in den Imino-

¹⁾ B. 44, 1135 [1911]. ²⁾ B. 39, 1200 [1906]. ³⁾ B. 41, 4364 [1908].

säuren dem Stickstoff nahe gelegenen negativen Carboxylgruppen beruht.

Experimenteller Teil.

1. Äthylen-bis-[α -imino-phenyl-essigsäure].

Nitril, $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$. Zu seiner Darstellung werden 13.4 g Äthylendiamin-hydrochlorid ($\frac{1}{10}$ Mol) und 14.0 g Kaliumcyanid (ca. $\frac{2}{10}$ Mol) in möglichst wenig Wasser gelöst, mit dem gleichen Volumen Methylalkohol verdünnt und mit 22 g Benzaldehyd (ca. $\frac{2}{10}$ Mol) auf einmal versetzt — für einige Sekunden erfolgt klare Lösung, dann aber beginnt sofort unter sehr starker Wärmeentwicklung die Abscheidung eines schweren Öls, das nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrt, während sich weitere Mengen des Nitrils beim Stehen über Nacht ausscheiden. Ausbeute an mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschenem, ganz reinem Nitril 28 g (ber. 29 g). Zur Analyse wurde es aus Benzol umkrystallisiert.

0.2130 g Sbst.: 0.5859 g CO_2 , 0.1231 g H_2O . — 0.1094 g Sbst.: 19.3 ccm N (22° , 740 mm).

$C_{18}H_{18}N_4$ (290.2). Ber. C 74.48, H 6.25, N 19.31.
Gef. » 75.01, » 6.42, » 19.44.

Dieses Nitril ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol, es schmilzt ohne Zersetzung bei $122-123^\circ$.

Das farblose salzsaure Salz, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die trockne benzolische Lösung des Nitrils, hat keinen konstanten Schmelzpunkt, zersetzt sich aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr unter Bildung einer roten Flüssigkeit bei ca. $148-154^\circ$.

0.2335 g Sbst.: 0.1837 g AgCl.

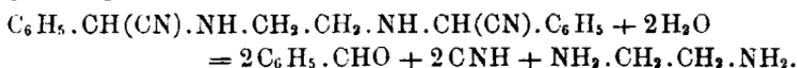
$C_{18}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 19.52. Gef. Cl 19.46.

Um die Spaltung durch verdünnte Säuren zu verfolgen, wurde unter anderen folgender Versuch durchgeführt:

9.68 g reines, umkrystallisiertes Nitril wurden in einem Rundkolben mit 100 ccm 10-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt — die etwa entweichenden Gase passierten (nach dem Rückflußkühler) eine Waschflasche mit Wasser und wurden dann in einem Gasometer aufgefangen — ihre Analyse ergab, daß sie aus gewöhnlicher Luft bestanden, der keine nennenswerten Mengen Kohlenoxyd oder Kohlensäure beigemischt waren. Das Waschwasser enthielt sehr viel Blausäure. Der Kolbeninhalt wurde der Dampfdestillation unterworfen und aus dem Destillat auf übliche Weise 5.67 g Benzaldehyd vom Sdp. $176-181^\circ$ erhalten (ber. 7.08 g). Der Destillationsrückstand wurde alkalisch gemacht, wieder im Dampfstrom destilliert und das mit Salzsäure angesäuerte Destillat zur Trockne einge-

dampft — es hinterblieben 4.8 g Äthylendiamin-hydrochlorid, das bei der trocknen Destillation mit Ätznatron 2.7 g Diamin vom Sdp. 114–120° ergab (ber. 2.9). Da aus dem alkalischen Destillationsrückstande noch etwas Diamin durch Benzoylierung gewonnen wurde, so beträgt die gesamte Ausbeute an Hydrochlorid über 5.0 g (ber. 6.4 g).

Aus diesem (und anderen) Versuchen folgt, daß wäßrige Säuren folgende Spaltung des beschriebenen Nitrils bewirken:



Dieselbe Spaltung wurde auf analogem Wege auch bei allen übrigen Nitrilen der Bis-imino-säuren von mir festgestellt (auch beim früher beschriebenen Aceton-derivat).

Säure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zur Verseifung wurden 15 g Nitril in eine eisgekühlte Mischung von 100 g reiner Schwefelsäure und 20 ccm rauchender Salzsäure unter starkem Schütteln eingetragen. Nach einer Stunde erfolgte klare Lösung. Nach dreitägigem Stehen wurde sie in das halbe Gewicht Wasser eingegossen — es bildete sich sofort ein Niederschlag, der sich aber beim Erhitzen rasch löste; es wurde 1 Stunde gekocht, dann verdünnt, filtriert und mit Soda neutralisiert, die ausfallende Säure abgesaugt und mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute über 60% der Theorie, auf Nitril berechnet.

Zur Analyse muß die Säure viele Male in Soda gelöst und durch schwaches Ansäuern wieder ausgefällt werden. Analyse der so gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz.

0.1695 g Sbst.: 0.4082 g CO_2 , 0.0964 g H_2O . — 0.2471 g Sbst.: 18.6 ccm N (18.5°, 758 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ (328.2). Ber. C 65.81, H 6.15, N 8.53.

Gef. » 65.68, » 6.37, » 8.67.

Diese Säure ändert sich nicht irgendwie merklich beim Erhitzen auf 250°. Sie löst sich leicht in Soda, sehr schwer aber in verdünnten Säuren. Dennoch konnte ihr äußerst schwer lösliches Chlorhydrat durch Umkrystallisieren aus Salzsäure in glänzenden Nadeln erhalten werden. Von viel kochendem Wasser wird es unter Rückbildung der freien Säure zersetzt.

0.2294 g Sbst.: 11.41 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl}$ (401.2). Ber. Cl 17.67. Gef. Cl 17.63.

Das in üblicher Weise aus freier Säure und Kupfercarbonat dargestellte Kupfersalz wurde zur Analyse aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert; es ist hellblau, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

0.1510 g Sbst.: 0.0308 g CuO .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$. Ber. Cu 16.31. Gef. Cu 16.30.

Methylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zu seiner Gewinnung wurden 5 g salzsaure Bisiminosäure

mit 300 ccm absolutem Methylalkohol unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade bis zur Lösung gekocht, über Nacht stehen gelassen und nach kurzem Aufkochen filtriert, das Filtrat im Vakuum vom Methylalkohol befreit und auf bekannte Weise eine trockne ätherische Lösung des freien Esters hergestellt. Nach Vertreiben des Äthers im Vakuum wurde das rückständige Öl drei Wochen im Dunkeln über Schwefelsäure aufbewahrt.

0.2502 g Sbst.: 0.6189 g CO₂, 0.1534 g H₂O.

C₂₀H₂₄N₂O₄ (356.2). Ber. C 67.38, H 6.80.

Gef. » 67.46, » 6.87.

$d_4^{20} = 1.1501$, $n_D^{20} = 1.5448$. C₂₀H₂₄N₂O₄. Mol.-Ref. Ber. 98.12. Gef. 97.88.

Der Ester ist strohgelb, äußerst zähflüssig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, er kann selbst im Vakuum nicht destilliert werden.

Äthylester, C₆H₅.CH(CO₂C₂H₅).NH.CH₂.CH₂.NH.CH(CO₂C₂H₅).C₆H₅. In derselben Weise dargestellt wie der Methylester, nur daß hier, bei Anwendung von 10 g salzsaurer Bisiminosäure und 300 ccm absolutem Alkohol, auch bei längerem Kochen keine Lösung erfolgte und daher nach der Veresterung der gesamte Kolbeninhalt, ohne Trennung des Ungelösten, eingedampft und auf freien Ester verarbeitet wurde.

0.2514 g Sbst.: 0.6314 g CO₂, 0.1682 g H₂O.

C₂₃H₂₈N₂O₄ (384.2). Ber. C 68.75, H 7.36.

Gef. » 68.48, » 7.50.

$d_4^{20} = 1.1091$, $n_D^{20} = 1.5320$. C₂₃H₂₈N₂O₄. Mol.-Ref. Ber. 107.34. Gef. 107.34.

Auch dieser Ester wurde gelb gefärbt erhalten, er ist sehr zähflüssig, jedoch weniger als der vorhergehende. Wie jener, kann er nicht destilliert werden, er zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

Das salzsaure Salz dieses Esters entsteht beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff durch seine ätherische Lösung. Es ist ein in Wasser leicht lösliches, krystallinisches, farbloses Pulver.

0.2102 g Sbst.: 9.18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₂₃H₂₈N₂O₄, 2 HCl. Ber. Cl 15.50. Gef. Cl 15.50.

2. Äthylen-bis-[α -imino-propionsäure].

Nitril, CH₃.CH(CN).NH.CH₂.CH₂.NH.CH(CH₃).CN. 6.65 g Äthylendiamin-hydrochlorid ($\frac{1}{30}$ Mol.-Gew.) wurden mit 5 ccm Wasser und einer Lösung von 5.5 g Acetaldehyd (über $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) in 100 ccm Äther übergossen und unter sorgfältigster Kühlung (Kältemischung) mit einer Lösung von 6.8 g Cyankalium in 13 g Wasser tropfenweise versetzt. Nach 24 Stunden wurde der Äther abgegossen, der Rückstand zweimal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, alle Ätherauszüge über Natriumsulfat getrocknet und durch Einleiten von trockenem

nem Chlorwasserstoff das Chlorhydrat des Äthylen-bis-[α -iminopropionitrils] gefällt. Ausbeute 99 % der Theorie (auf Diamin berechnet).

0.1502 g Sbst.: 0.1806 g AgCl.

$C_8H_{14}N_4, 2HCl$ (239.0). Ber. Cl 29.65. Gef. Cl 29.69.

Dieses Salz ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, bei der Sättigung seiner wäßrigen Lösung mit Chlorwasserstoff fällt es ganz unverändert aus (obige Analyse bezieht sich auf ein so umkrystallisiertes Präparat). Es ist also schwer verseifbar und kann sogar in kleinen Mengen durch Lösen in rauchender Salzsäure bei 60° und Abdampfen im Vakuum zum Teil unzersetzt zurückerhalten werden (aus 0.5 g zurückgewonnen 0.25 g mit 29.87 % Cl).

Säure, $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_3$. Da längeres Erhitzen mit wäßrigen Säuren und sogar Erhitzen im Rohr auf 110° mit rauchender Salzsäure auch bei diesem Nitril im wesentlichen keine Verseifung, sondern vollständige Hydrolyse in Blausäure, Diamin und Aldehyd bewirkt, so konnten nur unter folgenden Bedingungen einigermaßen befriedigende Ausbeuten an Bisimino-säure erzielt werden:

6.0 g salzsaures Nitril werden in kleinen Portionen und unter sehr starker Kühlung in ein abgekühltes Gemisch von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm rauchender Salzsäure eingetragen, wobei sich alles rasch löst. Am nächsten Tage wird $\frac{1}{3}$ Gewicht Wasser zugegeben, gekocht, mit Wasser verdünnt und die entstandene Säure durch genaue (weil in Säuren leicht löslich!) Neutralisation (gegen Methylorange als Indicator) ausgefällt. Ausbeute an roher Säure ca. 26 % der Theorie (auf Nitril berechnet).

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in ihr sehr leicht lösliches Chlorhydrat übergeführt; letzteres bildet farblose, zugespitzte Nadeln und zersetzt sich im zugeschmolzenen Capillarrohr ganz unscharf gegen 214°.

0.3298 g Sbst.: 23.63 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$C_8H_{16}N_2O_4, 2HCl$. Ber. Cl 25.57. Gef. Cl 25.40.

Die aus dem Chlorhydrat durch genaue Neutralisation zurückgewonnene, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Säure ist amorph, unlöslich in allen neutralen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkalien oder Säuren und schmilzt unter völliger Zersetzung bei ca. 262° (verschieden, je nach der Art des Erhitzens).

0.2671 g Sbst.: 31.2 ccm N (18°, 766 mm).

$C_8H_{16}N_2O_4$ (204.2). Ber. N 13.72. Gef. N 13.60.

Das auf übliche Weise aus der freien Säure und Kupfercarbonat bereitete Kupfersalz ist blau, mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Methylalkohol.

0.2694 g Sbst.: 0.0878 g CuO.

$C_8H_{14}N_2O_4, Cu$ (265.8). Ber. Cu 23.93. Gef. Cu 23.67.

Äthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$. 5 g Säure wurden mit 200 ccm Alkohol unter den für den Äthylendis- $[\alpha$ -imino-isobuttersäureester] von mir früher angegebenen Bedingungen nach E. Fischer verestert. Der erhaltene, mehrmals im Vakuum fraktionierte Ester war farblos, ziemlich dünnflüssig, besaß nur sehr schwachen Geruch und siedete konstant bei 170° (14 mm). Dennoch muß er noch nicht ganz rein gewesen sein, wie die Analyse beweist.

0.1425 g Sbst. 0.2908 g CO_2 , 0.1165 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4$ (260.2). Ber. C 55.34, H 9.31.

Gef. » 55.65, » 9.16.

Der ungenügenden Reinheit ist auch die geringe beobachtete optische Depression zuzuschreiben:

$d_4^{20} = 1.0297$, $n_D^{20} = 1.4483$. Mol.-Ref. Ber. 68.46. Gef. 67.68.

Der Ester ist leicht löslich in Äther, weniger löslich in Wasser

3. Äthylendis- $[\alpha$ -imino- α -phenyl-propionsäure].

Nitril, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$. 6.65 g Äthylendiamin-hydrochlorid und 7 g Cyankalium wurden in 35 ccm Wasser gelöst und mit 12 g Acetophenon und 60 ccm Methylalkohol versetzt — es erfolgte klare Lösung, aus der das allmählich sich bildende Nitril auskristallisierte (in einem Versuche fiel es als Öl aus, welches aber sofort beim Schütteln krystallinisch erstarrte). Nach 24 Stunden wurde es abfiltriert, mit Methylalkohol und Äther nachgewaschen und lufttrocken analysiert.

0.2338 g Sbst.: 36.2 ccm N (18.3° , 759 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4$ (318.2). Ber. N 17.61. Gef. N 17.86.

Dieses Nitril kristallisiert in dünnen, schiefwinkligen Platten, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol und Äther. Es schmilzt bei 108 – 109° nicht unzersetzt, selbst wenn man rasch erhitzt. Ausbeute 78 % der Theorie (auf Diamin).

Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_3$. Zur Verseifung wurden 14.4 g Nitril allmählich unter Kühlung in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, dann wurden, immer unter starker Kühlung, 55 ccm rauchender Salzsäure zugegeben und die erhaltene Lösung stehen gelassen. Nach 6 Tagen enthielt sie feste, weiße Krusten, die aber nach Zusatz von 1 Volumen Wasser sofort in Lösung gingen. Nach 1-stündigem Kochen wurde die Säure durch Neutralisation gefällt. Ausbeute 13 g (80 % der Theorie auf Nitril berechnet).

Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in das krystallinische Chlorhydrat übergeführt, welches letzteres unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aceton, löslich in Salzsäure und Methylalkohol ist und aus den sauren Lösungen durch Wasserzusatz sofort gefällt wird.

0.3170 g Sbst.: 14.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (429.2). Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.33.

Die freie Säure wurde durch Neutralisation einer salzsauren Lösung des analysierten Chlorhydrats als weißes, amorphes Pulver gefällt und mit Wasser, Methylalkohol und Äther gewaschen. Zur Analyse wurde sie bei schließlich 155° getrocknet, wobei sie sich oberflächlich nach orange färbte, ohne jedoch völlige Gewichtskonstanz erreicht zu haben.

0.2275 g Sbst.: 0.5584 g CO_2 , 0.1433 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (356.2). Ber. C 67.38, H 6.80.

Gef. » 66.94, » 7.06.

Ein Teil der Säure wurde durch Kochen mit Wasser und Kupfercarbonat und wiederholtes Ankochen des Niederschlags mit neuen Wassermengen in das ziemlich schwer lösliche Kupfersalz übergeführt. Es ist kornblumenblau und wird selbst von reiner konzentrierter Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen.

0.1535 g Sbst.: 0.0286 g CuO .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{Cu}$ (417.8). Ber. Cu 15.22. Gef. Cu 14.89.

Es muß hervorgehoben werden, daß, zum Unterschied von allen anderen, von mir dargestellten Bis-imino-säuren, nur diese aus Acetophenon gewonnene Säure unfähig zu sein scheint, Ester zu bilden, wenigstens nach der üblichen Methode von E. Fischer.

So wurden in einem von meinen Versuchen 5 g sorgfältigst getrocknete Säure mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde über $6\frac{1}{2}$ Stunden im starken Chlorwasserstoffstrom gekocht, das nicht in Lösung Gegangene abgesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet: es wurden so 4.4 g Chlorhydrat der Säure zurückgewonnen, das sowohl nach den Eigenschaften, als durch die Analyse identifiziert wurde.

0.2543 g Sbst.: 11.61 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

Ber. für die Säure 16.52, für den Ester 14.61. Gef. Cl 16.20.

Auch aus der alkoholischen Lösung konnte auf üblichem Wege keine Spur Ester erhalten werden.

4. Äthylen-bis- $[\alpha$ -imino-diphenyl-essigsäure].

Nitril, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CN})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CN})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Zum Unterschiede von den bisher beschriebenen Nitrilen bildet sich dieses Nitril nur sehr träge und in schlechter Ausbeute. Auch gelang mir bisher seine Verseifung nicht.

Darstellung: Zu einer filtrierten Lösung von 6.65 g Äthylen-diamin-hydrochlorid und 7.0 g Cyankalium in 30 ccm Wasser wurde eine Lösung von 16.4 g Benzophenon in 100 ccm Methylalkohol ge-

gossen, darauf wurden noch 25 ccm Wasser und 175 ccm Methylalkohol zugegeben, filtriert und die klare Lösung im Sonnenlichte (am Fenster) stehen gelassen. Über Nacht hatte sich ein kleiner Krystallbüschel abgeschieden, und die Krystallisation dauerte weitere fünf Wochen fort. Das hierauf abgesogene Nitril wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0.3074 g Sbst.: 0.9146 g CO₂, 0.1687 g H₂O.

C₃₀H₂₆N₄ (442.2). Ber. C 81.41, H 5.93.

Gef. » 81.14, » 6.15.

Dieses Nitril schmilzt ganz unscharf bei 158—163° unter voller Zersetzung.

Auch Diketone sind befähigt, Bis-imino-nitrile zu liefern. Darüber, sowie über Bis-imino-säuren mit entfernteren Iminogruppen, hoffe ich demnächst berichten zu können.

Zum Schlusse ist es mir ein Bedürfnis, meinem hochgeehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. N. Zelinsky, für seine nützlichen Ratschläge und die mir stets bewiesene Güte meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

191. K. Feist: Über das Tannin.

[Mitteilung aus der Pharmazeutisch-chemischen Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums (Prof. Naumann) zu Gießen.]

(Eingegangen am 4. Mai 1912.)

Die Frage nach der Konstitution des Tannins ist dadurch in ein neues Stadium getreten, daß es E. Fischer und K. Freudenberg¹⁾ gelungen ist, eine Verbindung aus Gallussäure und Glucose herzustellen, die tanninähnliche Eigenschaften besitzt. Eine Stütze für die glucosidische Natur des Tannins glaube ich²⁾ vor einigen Jahren erbracht zu haben, als ich in türkischen Galläpfeln die Anwesenheit einer krystallisierten Verbindung, die sich in je ein Molekül Gallussäure und Glucose spalten ließ, auffinden und sie auch in Handelstanninen von der gleichen Provenienz nachweisen konnte.

Unter gleichen Bedingungen habe ich dann auch aus chinesischen Galläpfeln einen krystallisierten Körper erhalten, dessen weitere Be-

¹⁾ B. 45, 915 [1912].

²⁾ Naturforscherversammlung, Cöln 1908. Ch. Z. 1908, 918.