

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

2230. Stähler, A., Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. 3, II. Allgemeiner Teil: Physikochem. Bestimmungen. Leipzig 1914.
2269. Thumm, K., Abwasserreinigungsanlagen, ihre Leistungen und ihre Kontrolle vom chem.-praktischen Standpunkt. Berlin 1914.
2270. Stark, J., Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. Leipzig 1914.
2271. Skwortzow, Ir., Entstehung und Bau der verschiedenen Arten des Stoffes. — Kurze Einleitung in die neue Chemie. Kiew 1914 (russisch).

In der Sitzung wurde folgender Vortrag gehalten:

J. Meisenheimer, O. Finn, J. Neresheimer, W. Schneider:
Über Chinuclidine. — Vorgetragen von Hrn. J. Meisenheimer.

Der Vorsitzende:
G. Kraemer.

Der Schriftführer:
J. Meisenheimer.

Mitteilungen.

339. N. Schlesinger: Über Äthylen- und Pentamethylenbis-[α -iminosäuren].

[Aus dem Petersburger Polytechnikum.]

(Eingegangen am 6. Juni 1914.)

Wie früher von mir mitgeteilt¹⁾ wurde, besitzen die Äthylen-bis-[α -iminosäuren] ganz auffallende Eigenschaften, denn erstens sind sie alle unlöslich in Wasser und andren neutralen Solvenzien, und zweitens können die ihnen entsprechenden Nitrile nicht auf übliche Weise mittels Salzsäure, sondern, wenn überhaupt, nur mittels konzentrierter Schwefelsäure verseift werden. Dieses von den Aminosäuren so erstaunlich abweichende Verhalten legte den Gedanken nahe, daß es sich hier um die Wirkung der im Molekül der Äthylen-bis-[α -iminosäuren], $RR'C(CO_2H).NH.CH_2.CH_2.NH.C(CO_2H)RR'$ und ihrer Nitrile zweimal wiederkehrenden Lagerung von Iminosäure und negativer Gruppe in gegenseitiger 1.5-Stellung handle. Die theoretische Begründung dieser Ansicht möchte ich einer späteren Mitteilung vor-

¹⁾ N. Schlesinger, B. 44, 1135, [1911] und 45, 1486 [1912].

behalten, zu ihrer experimentellen Prüfung aber war die Darstellung von Bis-aminosäuren mit anderer relativer Lage der basischen und sauren Gruppen notwendig. Die im experimentellen Teil beschriebenen Pentamethylen-bis-[α -aminosäuren] entsprechen vollkommen meinen Erwartungen, denn die nach der Methode von Hrn. Prof. N. Zelinsky dargestellten Nitrile ließen sich leicht durch Salzsäure verseifen und lieferten hierbei Säuren, die sämtlich in Wasser löslich, zum Teil sogar äußerst löslich waren. Im experimentellen Teil befindet sich auch die Beschreibung einiger neuer Äthylen-bis-[α -aminosäuren] und ihrer Derivate.

Experimenteller Teil.

1. Äthylen-bis-[α -imino-octansäure].

Nitril, $C_6H_{13}.CH(CN).NH.CH_2.CH_2.NH.CH(CN).C_6H_{13}$.

Zu seiner Darstellung werden 7.0 g Äthylendiamin-hydrochlorid und 7.5 g Kaliumcyanid in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol gelöst und mit 12.0 g Önanthol versetzt; unter starker Erwärmung bildet sich eine leichte Ölschicht des Nitrils. Nach 5 Tagen wird mit 500 ccm Wasser verdünnt, dreimal mit je 100 ccm ausgeäthert und die mit Natriumsulfat getrocknete und filtrierte ätherische Lösung des Nitrils unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß mit Chlorwasserstoffgas gefällt. Das Absaugen des gebildeten Chlorhydrats ist äußerst mühsam. Zur Analyse wurde es mit Äther lange gewaschen und über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Ausbeute an hellgelbem Pulver 18.0 g (ber. 19.0 g).

0.3354 g Subst.: 17.64 ccm $1/10$ -n. $AgNO_3$.

$C_{18}H_{34}N_4$, 2 HCl (379.30). Ber. Cl 18.68. Gef. Cl 18.64.

Amid, $C_6H_{13}.CH(CO.NH_2).NH.CH_2.CH_2.NH.CH(CO.NH_2).C_6H_{13}$.

Die Verseifung des Nitrils verläuft bei dieser Bis-[iminosäure] noch schwerer als bei den früher von mir beschriebenen. Es wurde aus diesem Grunde bei den ersten Verseifungsversuchen an Stelle der gesuchten Säure ganz unerwartet deren Amid erhalten.

Bei diesen Versuchen wurde das Nitril-chlorhydrat in kleinen Portionen unter starker Kühlung in das dreifache Gewicht reiner Schwefelsäure eingetragen und die erhaltene klare Lösung nach zweitägigem Stehen unter Kühlung tropfenweise mit 150 ccm rauchender Salzsäure verdünnt, ungeachtet des hierbei entstandenen Niederschlages am Rückflußkühler gekocht, der Niederschlag abgesaugt (36 g) und aus alkoholischer Salzsäure krystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle waren aber von einem dunklen, zähen, klebrigen Öl durchtränkt, das auf mechanischem Wege nicht zu entfernen war. Nur durch oft wiederholtes, sehr zeitraubendes Umkrystallisieren aus alkoholischer

Salzsäure und aus Aceton gelang es mir schließlich, 4.0 g eines annähernd reinen, krystallinischen, farblosen Amid-chlorhydrats zu gewinnen.

0.1268 g Sbst.: 5.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$, 2HCl. Ber. Cl 17.07. Gef. Cl 16.63.

Um das freie Amid zu gewinnen, wurde das analysierte Salz in wäßrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge titrierter Natriumcarbonatlösung gefällt und das ausgeschiedene Amid mit Wasser chlorfrei gewaschen, dann mit wenig (!) absolutem Alkohol und Äther nachgespült. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol war das Amid rein.

0.1699 g Sbst.: 0.3929 g CO_2 , 0.1727 g H_2O . — 0.1477 g Sbst.: 0.3409 g CO_2 , 0.1501 g H_2O . — 0.1966 g Sbst.: 28.2 ccm N (15°, 740 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2$ (342.4). Ber. C 63.08, H 11.21, N 16.37.

Gef. > 63.07, 62.95, > 11.39, 11.39, > 16.35.

Das Amid schmilzt unter Rotfärbung und Zersetzung bei 175.6 — 176.6°, ist löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Säure, $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$.

Die vollständige Verseifung des Nitrils gelingt nur bei sehr langem Kochen, aber selbst hierbei scheint ein Teil des Amids der weiteren Verseifung zu entgehen (s. w. u.). Es wurde, wie folgt, verfahren:

Die, wie beim Amid angegeben, hergestellte Lösung des Nitrils in konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure wurde über 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, das ungelöst gebliebene abgesaugt, bei 80° unter Wasser mit Soda genau neutralisiert, nochmals abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in Alkali gelöst, durch Neutralisieren wieder gefällt, chlorfrei gewaschen, und nun aus einem Gemisch von Methylalkohol und rauchender Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat gewonnen, welches letzteres noch einmal aus demselben Gemisch umkrystallisiert wurde. Beim Versuche, das Chlorhydrat bei 120° auf Gewichtskonstanz zu bringen, verlor es einen Teil der Salzsäure. Zur Analyse wurde es deshalb nochmals aus Methylalkohol und wenigen Tropfen rauchender Salzsäure umkrystallisiert, mit Äther gut gewaschen, gepulvert und für 5 Minuten in einen Raum von 115° gebracht.

0.1712 Sbst.: 8.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 . — 0.1982 g Sbst.: 12.7 ccm N (16°, 740 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$, 2HCl (417.3). Ber. Cl 16.99, N 6.71.

Gef. > 16.88, > 7.27.

Die freie Säure wurde erhalten durch Neutralisieren der Methylalkohollösung des eben beschriebenen Chlorhydrats mit der berechneten Menge titrierter Sodalösung, sorgfältiges Auswaschen zuerst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser, mit viel heißem Alkohol (zur Entfernung etwaiger Spuren von Amid) und Äther.

0.1877 g Sbst. (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet): 0.4181 g CO₂,
0.1789 g H₂O. — 0.2133 g Sbst.: 16.1 ccm N (15.0°, 757 mm).

C₁₈H₁₆N₂O₄. Ber. C 62.71, H 10.55, N 8.13.
Gef. > 62.76, > 11.04, > 8.81.

Man ersieht aus dieser Analyse, daß der Säure eine Spur Amid beigemischt blieb. Die Säure ist unlöslich in neutralen Solvenzien, löslich hingegen in Alkalien.

2. 2,3-Diphenyl-piperazin-2,3-dicarbonssäure (cyclische Bis-[iminosäure]).

Nitril, C₆H₅.C(CN)————C(CN).C₆H₅.
NH.CH₂—CH₂.NH

In eine filtrierte Lösung von 6.7 g Äthylendiamin-hydrochlorid und 7.0 g Kaliumcyanid in 35 ccm Wasser wurden 10.0 g Benzil eingetragen und sofort 50 ccm Methylalkohol (acetonfrei!) zugegossen, wegen der energischen Reaktion mußte gekühlt werden. Nach 24 Stunden wurde viel Wasser zugegossen, das auskrystallisierte Nitril abgesaugt, mit Wasser chlorfrei gewaschen, zur Beseitigung einer öligen Substanz mit Äther verrieben, abermals abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 50% der Theorie. Zur Analyse wurden 3 g Nitril so rasch als möglich aus 70 ccm siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, abgesaugt, mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.2578 g Sbst.: 0.7054 g CO₂, 0.1470 g H₂O.

C₁₈H₁₆N₄ (288.2). Ber. C 74.95, H 5.61.
Gef. > 74.63, > 5.09.

Dieses Nitril schmilzt unter Zersetzung bei 123° zu einer trüben Flüssigkeit, ist löslich in heißem Methyl- oder Äthylalkohol, jedoch wirken diese beiden Lösungsmittel zersetzend.

Unter Umständen wird aus der alkoholischen Lösung des beschriebenen Nitrils beim Krystallisieren eine Substanz vom scharfen Schmp. 248—249° erhalten, deren Analyse auf die empirische Formel: Nitril + 1 Mol. Alkohol deutete.

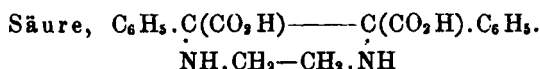
0.2232 g Sbst.: 0.5861 g CO₂, 0.1274 g H₂O. — 0.1657 g Sbst.: 0.4347 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₁₈H₁₆N₄ + C₂H₆O (334.2). Ber. C 71.81, H 6.65.
Gef. > 71.62, 71.55, > 6.40, 6.48.

Auch aus Methylalkohol wurde ein entsprechend zusammengesetzter Körper erhalten.

0.1637 g Sbst.: 25.4 ccm N (21°, 757 mm).

C₁₈H₁₆N₄ + CH₄O. Ber. N 17.50. Gef. N 17.60.



Zur Verseifung wurde das Nitril (5.6 g) unter Kühlung in ein Gemisch von 30 g reiner Schwefelsäure und 2.0 g Wasser eingetragen und stehen gelassen. Nach 9 Tagen wurde die klare Lösung mit 5 ccm Wasser verdünnt und bis zur Lösung des hierbei entstandenen Niederschlages vorsichtig erwärmt, dann weitere 30 ccm Wasser zugegossen und unter Rückfluß gekocht. Durch Neutralisieren mit Soda wurde nun die freie Säure ausgefällt und zur Reinigung öfters aus alkalischer Lösung durch Neutralisieren umgefällt. Schließlich wurde die Säure durch Lösen in Salzsäure in ihr Chlorhydrat verwandelt, welches letzteres in schönen Büscheln kleiner Nadeln auskristallisierte. Die mit Methylalkohol und Äther gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysiert.

0.1604 g Sbst.: 8.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, 2HCl (399.2). Ber. Cl 17.76. Gef. Cl 17.91.

Das Salz ist schwer löslich in verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser, offenbar infolge der hierbei eintretenden Hydrolyse.

Es gelang nicht, die Säure aus dem Chlorhydrat in analysenreinem Zustande zu erhalten. Die Darstellung geschah durch Neutralisation, Waschen der hierbei ausgeschiedenen Säure und Trocknen über Schwefelsäure. Die Säure ist amorph, leicht löslich in Alkalien.

0.2146 g Sbst.: 0.5162 g CO_2 , 0.1222 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (326.2). Ber. C 66.21, H 5.57.

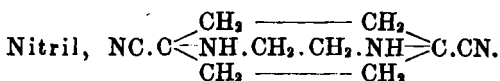
Gef. > 65.60, > 6.38.

Das auf übliche Weise durch Kochen mit Kupferhydroxyd gewonnene Kupfersalz ist hellblau, außerordentlich schwer löslich selbst in siedendem Wasser (1 g erfordert ca. 250 ccm), unlöslich in Alkohol und scheint sich beim Kochen der wäßrigen Lösung zu zersetzen.

0.1383 g Sbst.: 0.0265 g CuO.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}$. Ber. Cu 16.40. Gef. Cu 16.02.

3. Bicyclische Bis-[iminosäure].



Zu seiner Gewinnung wurde zu einer filtrierten Lösung von 1.4-Cyclo-hexandion (5.6 g) in Wasser (30 ccm) eine ebenfalls filtrierte Lösung von 7.0 g Cyankalium und 7.0 g Äthylendiamin-hydrochlorid in 35 ccm Wasser gegossen. Unter sehr starker Erwärmung erfolgte hierbei sofort die Ausscheidung eines fast weißen Niederschlages; letzterer wurde nach mehreren Tagen abgesaugt, mit Wasser,

Methylalkohol und Äther gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0.2525 g Subst.: 0.5626 g CO₂, 0.1704 g H₂O.

C₁₀H₁₄N₄ (190.2). Ber. C 63.09, H 7.43.

Gef. » 62.93, » 7.56.

Ausbeute über 7.0 g (Theorie 9.5 g). Das Nitril zersetzt sich vollständig gegen ungefähr 110°, ist unlöslich in Wasser, Methylalkohol, Äther, Benzol, verdünnter Salzsäure.

Die Verseifung des Nitrils mißlang, denn beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure tritt Spaltung unter Rückbildung der Ausgangsprodukte (also Diamin, Diketon, Blausäure) ein, und es wurden über 50% der Theorie an reinem Äthylendiamin (in Form von Dibenzoyläthylendiamin vom Schmp. 251—252°) zurückgewonnen; beim Verseifen mittels konzentrierter Schwefelsäure wurde allerdings eine geringe Menge Säure erhalten, die sich als unlöslich in Wasser erwies und ein äußerst leicht lösliches Chlorhydrat lieferte, aber dieses war noch unrein und die weitere Reinigung verbot sich wegen der äußerst geringen Ausbeute. Dieses negative Resultat darf wohl der hohen Spannung in den beiden achtgliedrigen Ringen des Nitrils (s. Formel auf S. 2410) und der daraus entstehenden Säure zugeschrieben werden.

4. Pentamethylen-bis-[α -imino-iso-buttersäure].

Nitril, (CH₂)₅C(CN).NH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH.C(CN)(CH₂)₅.

Zu seiner Darstellung wurden 7.5 g Cyankalium und 9.0 g Cadaverin-hydrochlorid mit 2.5 ccm Wasser übergossen, 7.2 g allerreinstes Aceton zugegossen, kräftig geschüttelt und 100 ccm Äther zugefügt, alles unter Eiskühlung. Nach 48 Stunden wurde der Äther abgossen, die Salzmasse in Wasser gelöst, ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten der filtrierten ätherischen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure erhält man das Nitril sofort rein.

0.2489 g Subst.: 0.6007 g CO₂, 0.2278 g H₂O.

C₁₂H₂₄N₄ (236.24). Ber. C 66.05, H 10.24.

Gef. » 65.82, » 10.26.

Das Nitril ist krystallinisch, farblos, äußerst löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser und schmilzt bei 46—47°.

Nitril-chlorhydrat. Zur Gewinnung der Säure ist es bequemer, in die, wie oben angezeigt, getrocknete und filtrierte ätherische Nitriillösung trocknes Chlorwasserstoffgas einzuleiten, wobei das Chlorhydrat in guter Ausbeute (12 g, ber. 15.4 g) erhalten wird. Zur

Analyse wurde es mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.2220 g Sbst.: 0.2118 g AgCl.

$C_{13}H_{24}N_4, 2HCl$. Ber. Cl 22.92. Gef. Cl 23.59.

Das Salz ist farblos, in Wasser sehr leicht löslich.

Säure, $(CH_3)_2C(CO_2H).NH.(CH_3)_2.NH.C(CO_2H)(CH_3)_2$.

Zur Darstellung der Säure wird das rohe Nitril-chlorhydrat mit 50 ccm rauchender Salzsäure übergossen, die Lösung erfolgt sehr rasch. Nach 24 Stunden wird die farblose klare Lösung mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, gekocht und zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst, alles Chlor durch Silberhydroxyd, alles Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und nun die freie Säure durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, was aber, wegen der Leichtlöslichkeit dieser Säure, nur unter großem Materialverlust möglich ist. Schließlich wurde die Säure mit Alkohol und Äther gereinigt und analysiert (lufttrocken).

0.2352 g Sbst.: 0.4576 g CO_2 , 0.2058 g H_2O . — 0.5114 g Sbst. verloren bei 105° 0.0330 g.

$C_{13}H_{26}N_2O_4 + H_2O$ (292.3). Ber. C 53.36, H 9.68, H_2O 6.16.

Gef. » 53.06, » 9.80, » 6.45.

Das Kupfersalz dieser Säure beansprucht besonderes Interesse, insofern es, im Gegensatz zu demjenigen der Äthylen-bis-[α -imino-iso-buttersäure], durch Wasser äußerst leicht hydrolytisch gespalten wird, so daß ein normales Salz $C_{13}H_{24}N_2O_4Cu$ bisher überhaupt nicht in fester Form gefaßt werden konnte. Dieses Verhalten bietet eine neue Bestätigung für die Richtigkeit der bekannten¹⁾ Ansichten von Hrn. Prof. Tschugaeff über die Bedeutung der Gliederzahl bei der Schließung auch solcher Ringe, an deren Zustandekommen sich neben Hauptvalenzen ebenfalls Nebenvalenzen beteiligen.

Beim Kochen einer wäßrigen Lösung der Pentamethylen-bis-[α -imino-iso-buttersäure] mit überschüssigem Kupferhydroxyd entsteht eine dunkelblaue Lösung, welche nur bei sehr starkem Einengen undeutlich krystallinische Krusten absetzt. Obgleich letztere im feuchten Zustande blau sind, liefern sie beim Waschen mit Alkohol und Äther eine fast farblose, etwas rosige Substanz, welche in Wasser mit der charakteristischen blauen Farbe des Kupfersalzes leicht löslich ist, wenig Kupfer enthält (z. B. in einem Falle 1.7% Cu) und nichts andres sein kann als eine mit wenig Kupfersalz verunreinigte Säure (feste Lösung?). Nach langen, vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, eine anscheinend einheitliche Verbindung von 1 Mol. Säure

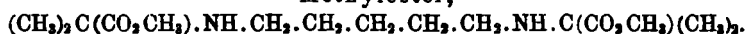
¹⁾ Man vergl. z. B. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Dritte Auflage [1913], S. 345—346.

mit 3 Mol. Salz auf die Weise darzustellen, daß die letzte wäßrige Mutterlauge des Kupfersalzes in 150 ccm 80-prozentigen Alkohols gelöst, filtriert, im Vakuum über Schwefelsäure stark konzentriert, vom ausgefallenen rosa Körper abgesaugt und, mit absolutem Alkohol verdünnt, im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampft wurde: hierbei fiel kein rosa gefärbter Körper mehr aus, sondern es hinterblieb eine dunkelblaue, krystallinische Masse.

0.5024 g Sbst. verloren bei 115° 0.0291 g. 0.1460 g Sbst.: 0.2432 g CO₂, 0.1068 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 0.0217 g Cu O.

C₁₃H₂₆N₂O₄ + 3 C₁₃H₂₄N₂O₄Cu (1281.8). Ber. C 48.68, H 7.56, Cu 14.88.
Gef. • 48.24, • 8.01, • 15.01.

Methylester,



Die Darstellung geschah nach der üblichen Methode von E. Fischer aus 5.0 g Säure und 250 ccm Methylalkohol. Der Ester wurde durch fünfmalige Vakuumdestillation gereinigt. Sdp.₁₄ 193°.

0.1027 g Sbst.: 0.2247 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₁₅H₃₀N₂O₄ (302.32). Ber. C 59.54, H 10.02.
Gef. • 59.67, • 10.10.

Der Ester stellt ein leicht bewegliches, wasserhelles, geruchloses Öl dar, welches sich in Alkohol, Äther und Wasser leicht löst und stark alkalisch reagiert. Unerwartet war mir die merkliche optische Depression, weshalb die Dichte und der Brechungsexponent wiederholt bestimmt wurden. $d_4^{20} = 1.0035$, $n_D^{20} = 1.4538$. Mol.-Ref. ber. 82.28, gef. 81.55.

5. Pentamethylen-bis-[α -imino-propionsäure], CH₃.CH(CO₂H).NH.(CH₂)₅.NH.CH(CO₂H).CH₃.

Diese Säure soll hier ihrer schweren Zugänglichkeit halber nur vorläufig beschrieben werden. Das Nitril bildet sich glatt, aber die Verseifung liefert viel harzige Produkte. Die Säure wurde aus wäßrigem Alkohol krystallisiert. Sie ist äußerst wasserlöslich. Analysiert wurde lufttrockne Substanz. Wasserfrei schmilzt die Säure auch über 300° noch nicht.

0.1711 g Sbst.: 0.3153 g CO₂, 0.1429 g H₂O. — 0.5286 g Sbst. verloren bei 108° 0.0328 g.

C₁₁H₂₂N₂O₄ + H₂O (248.26). Ber. C 49.95, H 9.17, H₂O 6.82.
Gef. • 50.26, • 9.36, • 6.21.

6. Pentamethylen-bis-[α -imino-phenyl-essigsäure]. Nitril, C₆H₅.CH(CN).NH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH.CH(CN).C₆H₅.

In eine filtrierte Lösung von 9.0 g Cadaverin-hydrochlorid und 7.5 g Cyankalium in 60 ccm Wasser und 45 ccm Methylalkohol

(acetonfrei!) wurde eine Lösung von 11.0 g Benzaldehyd in 15 ccm Methylalkohol gegossen, wobei nur schwache Erwärmung wahrzunehmen war. Nach 11-tägigem Stehen wurde das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen, der Rest des Reaktionsgemisches mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert und alle ätherischen Auszüge zusammen wie üblich, auf Nitril-chlorhydrat verarbeitet. Ausbeute 20.0 g (ber. 20.3).

0.2015 g Sbst.: 0.1462 g AgCl.

$C_{21}H_{24}N_4, 2HCl$ (405.2). Ber. Cl 17.48. Gef. Cl 17.93.

Das Salz ist löslich in Wasser und Methylalkohol. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarrohr zersetzt es sich bei ca. 141° unter Gasbildung und Gelbfärbung. Im Gegensatz zum Äthylen-bis-[α -imino-phenyl-essigsäurenitril] läßt sich dieses Nitril leicht sowohl durch konzentrierte Schwefelsäure als auch durch rauchende Salzsäure verseifen. Durch einen speziellen Versuch wurde festgestellt, daß sich hierbei allenfalls Spuren von Benzaldehyd zurückbilden.

Säure,

$C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_5$.

Darstellung: Das rohe Nitril-chlorhydrat wird mit 200 ccm rauchender Salzsäure übergossen; die Lösung erfolgt rasch. Nach 24 Stunden wird gekocht (etwa 2 Stunden), dann zur Trockne verdampft, in Wasser gelöst, mit Soda genau neutralisiert, eingedampft und auf dem Wasserbade sehr sorgfältig getrocknet; letzteres ist für die Ausbeute von großer Bedeutung. Das erhaltene staubige Pulver wird mit 100 ccm Wasser verrieben, abgesaugt, dann chlorfrei gewaschen und mit Alkohol und Äther nachgespült. Ausbeute ca. 14.0 g (ber. 13.5 g). Zur Analyse muß die Säure einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden. Präparat I wurde über Schwefelsäure, II bei 105° getrocknet.

0.2386 g Sbst.: 0.5927 g CO_2 , 0.1543 g H_2O . — 0.2439 g Sbst.: 0.6065 g CO_2 , 0.1560 g H_2O .

$C_{21}H_{26}N_2O_4$ (370.3). Ber. C 68.05, H 6.84.

Gef. > 67.74, 67.81, > 7.24, 7.16.

Diese Säure ist krystallinisch, sehr schwer löslich sogar in siedendem Wasser (etwa $3\frac{1}{2}$ g im Liter), unlöslich in Alkohol und Äther, schmilzt nicht beim Erhitzen auf 300°.

Das Sulfat der Säure, erhalten durch Lösen der Säure in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen zur Krystallisation, ist äußerst löslich, krystallisiert schwer, aber in schönen Formen. Zur Analyse wurde es mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.2100 g Sbst.: 0.0944 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{26}N_2O_4, H_2SO_4$. Ber. S 6.85. Gef. S 6.50.

Das Chlorhydrat der Säure wurde aus dem weiter unten beschriebenen Äthylester durch Verseifung mit verdünnter Salzsäure (Präparat I) und Um-

krystallisieren aus Salzsäure und Waschen mit Alkohol und Äther erhalten (Präparat II). Analyse der lufttrocknen Substanz:

0.1588 g Sbst.: 6.85 g $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.1930 g Sbst.: 8.29 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₂₁H₂₅N₂O₄, 2HCl + H₂O. Ber. Cl 15.37. Gef. Cl 15.29, 15.23.

Die Krystallwasser-Bestimmung mißlang, weil hierbei (105°) ein Teil der Salzsäure mit abgespalten wurde. Das Salz ist äußerst löslich in Wasser.

Das Kupfersalz wurde durch Kochen eines innigen Gemisches von Säure und überschüssigem Kupferhydroxyd mit 80-prozentigem Alkohol dargestellt und aus demselben Solvens umkrystallisiert. Das Salz ist in absolutem Alkohol unlöslich, von Wasser wird es offenbar zersetzt, denn es löst sich in Wasser ebenfalls nicht, während es in 80-prozentigem Alkohol, allerdings sehr schwer, löslich ist. Es besitzt eine hellblaue Farbe und enthält Krystallwasser.

0.1711 g Sbst. verloren bei 110° 0.0132 g und lieferten 0.0289 g CuO.

C₂₁H₂₄N₂O₄Cu + 2H₂O. Ber. H₂O 7.70, Cu 13.58.

Gef. » 7.71, » 13.50.

Äthylester-chlorhydrat. Es wurden 7 g analysierte Säure mit 250 ccm absolutem Alkohol übergossen, im Chlorwasserstoff-Gasstrom 3 Stunden lang gekocht, der Alkohol im Vakuum bei nicht mehr als 60° (Badtemperatur) teilweise abgetrieben, gekühlt und das auskrystallisierte Chlorhydrat abgesaugt, mit Äther gewaschen, 5 Min. bei 150° getrocknet und analysiert. Das Salz ist in Wasser leicht löslich.

0.1486 g Sbst.: 6.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₂₅H₃₁N₂O₄, 2HCl (499.28). Ber. Cl 14.20. Gef. Cl 14.31.

Freier Äthylester,

C₆H₅.CH(CO₂C₂H₅).NH.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.NH.CH(CO₂C₂H₅).C₆H₅.

Die Bereitung geschah durch Lösen des eben beschriebenen Chlorhydrats in 10 Teilen Wasser, vorsichtiges Zersetzen der mit Äther überschichteten und stark gekühlten Lösung mit Sodalösung und Ausäthern unter Kaliumcarbonat-Zugabe. Die ätherische Esterlösung wurde zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert, der Äther vorsichtig auf dem Bade vertrieben und der Rückstand zwei Wochen lang über Schwefelsäure stehen gelassen.

Der auf diese Weise als nicht sehr zähes, hellgelbes Öl erhaltene Ester war rein, wie folgende Analyse beweist.

0.1161 g Sbst.: 0.2985 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₂₅H₃₄N₂O₄ (426.3). Ber. C 70.37, H 8.04.

Gef. » 70.12, » 8.16.

Der Ester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, kann nicht destilliert werden und besitzt normale Refraktion: $d_4^{20} = 1.0775$, $n_D^{20} = 1.5247$. Mol.-Ref. ber. 121.15, gef. 121.18.

Methylester, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot C_6H_5$.

Die Darstellung war genau dieselbe, wie beim Äthylester.

0.1140 g Sbst.: 0.2905 g CO_2 , 0.0804 g H_2O .

$C_{23}H_{40}N_2O_4$ (398.2). Ber. C 69.31, H 7.61.

Gef. » 69.50, » 7.91.

Dieser Ester wurde als hellgelbes Öl von so dickflüssiger Konsistenz erhalten, daß man das ihn enthaltende Gefäß in umgekippter Lage stehen lassen konnte. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und kann nicht destilliert werden. Obschon bei Zimmer-temperatur sehr trübe, klärt sich der Ester beim Erwärmen. Dennoch erwies sich die für 20.0° bestimmte Refraktion als normal: $d_4^{20} = 1.1087$, $n_D^{20} = 1.5353$. Mol.-Ref. ber. 111.93, gef. 111.87.

7. Äthylen-bis-[α -imino-isobuttersäure].

Zum Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen der Pentamethylen-Reihe wurden noch einige Verbindungen der schon früher beschriebenen (loc. cit.) Äthylen-bis-[α -imino-isobuttersäure] neu gewonnen.

Nitril, $(CH_3)_2C(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CN)(CH_3)_2$.

Es wurde erhalten durch langsames Verdunsten der, wie früher beschrieben, bereiteten ätherischen Lösung; schöne, schiefe Platten, löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Schmp. 55–56°.

0.2230 g Sbst.: 0.5040 g CO_2 , 0.1892 g H_2O .

$C_{10}H_{18}N_4$ (194.18). Ber. C 61.79, H 9.34.

Gef. » 61.64, » 9.51.

Das Nitril-Sulfat wird erhalten beim Schütteln der ätherischen Nitrillösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure. Unlöslich in Wasser, Methylalkohol.

0.3865 g Sbst.: 0.3001 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{18}N_4, H_2SO_4$. Ber. S 10.96. Gef. S 10.67.

Methylester, $(CH_3)_2C(CO_2CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CO_2CH_3)(CH_3)_2$.

Auf übliche Weise wurden 11.7 g Säure mit 200 ccm Methylalkohol verestert, wobei geschüttelt werden mußte. Nach Abtreibung des Methylalkohols im Vakuum hinterblieb das Esterchlorhydrat, welches zur Analyse mit Alkohol (nicht Methylalkohol! s. u.) und Äther gewaschen wurde (10.5 g).

0.3018 g Sbst.: 18.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$C_{19}H_{24}N_2O_4, 2HCl$. Ber. Cl 21.28. Gef. Cl 21.46.

Dieses Salz ist löslich in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol.

Der freie Ester wurde aus dem Chlorhydrat nach E. Fischer gewonnen. Schon ohne Destillation, durch bloßes Verdampfen der ätherischen Lösung über Schwefelsäure, wird er fast rein erhalten.

0.3150 g Sbst.: 30.2 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{12}H_{21}N_2O_4$. Ber. N 10.77. Gef. N 11.23.

Der Ester ist krystallinisch, schmilzt scharf bei 39–40°, Sdp._{ss} 170°. Auch bei Luftdruck kann er, wenigstens teilweise, unzersetzt destilliert werden.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. N. Zelinsky. Es ist mir ein dringendes [Bedürfnis, meinem hochgeehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine beständige Güte mir gegenüber auszusprechen.

Petersburg, 20. Mai alt. St. 1914.

340. Th. Zerewitinoff: Über Pyridin als Lösungsmittel bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen mittels Methylmagnesiumjodid. V.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1914.)

A. P. Tanberg bezweifelt neuerdings¹⁾ die Möglichkeit der Anwendung des Pyridins als Lösungsmittel bei der Bestimmung der Hydroxylgruppen mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid. Er hat ein technisches Pyridin als Lösungsmittel bei Bestimmung der Hydroxylgruppen im α -Naphthol benutzt und dabei ein doppelt so großes Gasvolumen bekommen, als die Theorie verlangt. Ferner hat der genannte Forscher blinde Versuche mit 3 verschiedenen Marken Pyridin angestellt (zwei dieser Präparate wurden von Kahlbaum, eins von Baker & Adamson Company bezogen); er fand, daß nach Zusammenbringen von Pyridin (10–15 ccm) mit einer Lösung des Methylmagnesiumjodids (5–10 ccm) in allen drei Fällen (bei gewöhnlicher Temperatur) sich sofort ein Gas in sehr beträchtlichen Mengen (27.6–60.9 ccm) zu entwickeln anfängt.

Diese Gasentwicklung konnte auf zweierlei Weise erklärt werden: 1. von der amyliätherischen Lösung des Methylmagnesiumjodids könnte das überschüssige Jodmethyl nicht vollständig entfernt sein;

¹⁾ Am. Soc. 86, 335 [1914].