

390. N. Zelinsky und N. Schlesinger: Synthese einer Pyrrolin-carbonsäure.

(Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.)

[Vorläufige Mitteilung.]

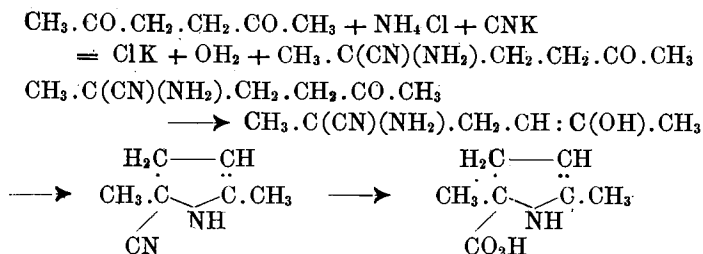
(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Vor kurzem wurde von N. Zelinsky und Stadnikoff¹⁾ gezeigt, daß Ketone und Aldehyde unter bestimmten Bedingungen leicht mit Cyankalium und Ammoniumchlorid in Reaktion treten. Es erschien uns interessant, zu prüfen, inwiefern diese äußerst einfache Darstellungsmethode der α -Aminosäuren auch auf Diketone ausgedehnt werden kann, und als erstes Untersuchungsobjekt wählten wir Acetonyl-aceton und *p*-Diketoexamethylen (s. folgende Abhandlung).

Zur Darstellung der erwarteten Diamino-dicarbonssäure wurden 11.4 g Acetonylacetone ($\frac{1}{10}$ Mol.) zu einer wäßrigen Lösung von 13 g Cyankalium ($\frac{2}{10}$ Mol.) und 10.6 g Ammoniumchlorid ($\frac{2}{10}$ Mol.) gegeben, wobei eine kaum wahrnehmbare Selbsterwärmung stattfand. Nach 17-stündigem Stehen in der Kälte war noch ein deutlicher Blausäuregeruch vorhanden, weshalb das Reaktionsgemisch bis auf 60° in einer Druckflasche während vier Stunden erhitzt wurde. Hierauf wurde es unter sorgfältiger Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, ca. 1½ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, auf einem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Auszug wurde nach Entfernung des Alkohols sukzessive mit feuchtem Silberoxyd und mit Schwefelwasserstoff behandelt und aus der so gewonnenen Lösung der freien Aminosäure mittels feuchtem Kupferoxydhydrat deren Kupfersalz dargestellt, welches letzteres nach Abdampfen des Wassers in undeutlich krystallinischer Form erhalten wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gelingt es, ein hellblau gefärbtes, gut krystallisiertes Salz zu isolieren, während ein anderes grünes, gummiartiges, zerfließliches Kupfersalz in der Mutterlauge zurückbleibt — letzteres wurde nicht näher untersucht. Das so gewonnene hellblaue Kupfersalz ist äußerst leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Bei der trocknen Natronkalkdestillation lieferte es eine braune Flüssigkeit von ausgesprochenem Pyrrolgeruch, welche die bekannte Fichtenspanreaktion in ganz besonders schöner Weise zeigte — ein Umstand, der vermutlich darauf hindeutet,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1722 [1906].

tete, daß die Reaktion in folgender Weise unter Ringschließung und Bildung der α, α' -Dimethyl-pyrrolin- α -carbonsäure stattgefunden hatte:



In Anbetracht der bekannten Paalschen Pyrrolsynthese hat diese Deutung des Reaktionsverlaufs nichts unwahrscheinliches an sich; auch wurde sie von der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Kupfersalzes unterstützt:

0.0805 g Sbst.: 0.0180 g CuO. — 0.1753 g Sbst.: 0.3141 g CO₂, 0.0949 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 746 mm). — 0.1868 g Sbst.: 13.2 ccm N (15°, 738 mm).

(C₇H₁₀O₂N)₂Cu. Ber. C 48.91, H 5.88, N 8.18, Cu 18.38.

Gef. » 48.86, » 6.01, » 7.80, 8.03, » 17.87.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten des Kupfersalzes bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff: letzterer trübt die neutralen Lösungen des Salzes auch bei noch so langem Einleiten nicht im geringsten, wogegen die sauren Lösungen sofort gefällt werden. Auf solchem Wege wurde das Chlorhydrat der freien Säure als ein in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslicher Sirup erhalten, der bei langem Stehen zu schönen strahligen Aggregaten langer Nadeln erstarrte.

Um nun das als erstes Reaktionsprodukt auftretende Monoaminoketonitril zu fassen, haben wir zu einer wäßrigen Lösung von 5.3 g Ammoniumchlorid und 11.4 g Acetonylaceton (je $\frac{1}{10}$ Mol.) unter starker Kühlung tropfenweise eine abgekühlte wäßrige Lösung von 6.2 g Cyankalium (etwas weniger als $\frac{1}{10}$ Mol.) zugegossen und das Reaktionsgemisch nach einigem Stehen mit Äther gut ausgeschüttelt. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das sorgfältig im Vakuum fraktioniert wurde. Die Hauptfraktion siedete bei 108° (unter 17 mm) Die Ausbeuten waren sehr gut.

Ein anderer Versuch zur Darstellung des Monoaminoketonitrils wurde in der Weise gemacht, daß 22 g Cyankalium und 18.4 g Ammoniumchlorid mit Ligroin überschichtet und mit 20 g Acetonylaceton und 1 g Wasser versetzt wurden; hiernach wurde das Ganze auf einer Schüttelmaschine 3 Stunden geschüttelt und die untere ölige Schicht mit Äther aufgenommen. Das auf

diese Weise in ebenso guter Ausbeute gewonnene Öl ist mit dem obigen identisch.

Die Fraktion 107° (16 mm) wurde analysiert:

0.2799 g Sbst.: 54.8 ccm N (21.5°, 741 mm). — 0.1539 g Sbst.: 28.5 ccm N (16°, 763 mm). — 0.1635 g Sbst.: 31.2 ccm N (17.5°, 759 mm).

$C_7H_{10}N_2$. Ber. N 22.89. Gef. N I. 21.6, II. 21.68, III. 22.12.

$C_7H_{12}N_2O$. Ber. » 20.00.

Die Präparate I und II wurden in Ligroinlösung, Präparat III in wäßriger Lösung bereitet. In allen dreien lag somit ein Gemisch des Monoaminoketonitrils und seines der Enolform entsprechenden Anhydrids vor. Daß aber das analysierte Öl tatsächlich ein Amino-ketonitril enthielt, geht ganz unzweideutig aus seinem Verhalten gegen Semicarbazidchlorhydrat hervor, mit dem es ein sowohl in Wasser als in Alkohol sehr schwer lösliches Semicarbazon liefert. Letzteres wurde zur Analyse aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert:

0.1246 g Sbst.: 39.7 ccm N (18.5°, 732 mm).

$C_8H_{12}N_5O$. Ber. N 35.57. Gef. N 35.75.

Verseift man das rohe Aminonitril mit Salzsäure, so erhält man wieder die freie Säure, deren Kupfersalz seinem Verhalten nach mit dem oben beschriebenen identisch ist und gleich jenem von Semicarbazid nicht gefällt wird.

0.1700 g Sbst.: 0.0380 g CuO.

$(C_7H_{10}O_2N)_2Cu$. Ber. Cu 18.38. Gef. Cu 17.86.

Wir sind damit beschäftigt, die freie α, α' -Dimethylpyrrolin- α -carbonsäure selbst näher kennen zu lernen und von ihr zum entsprechenden Pyrrolinderivat überzugehen.

391. N. Zelinsky und N. Schlesinger: Über 1,4-Diamino-hexahydroterephthalsäure..

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Zur Darstellung des Diaminonitrils aus 1,4-Cyclohexandion wurden 21.6 g dieses Diketons ($\frac{2}{10}$ Mol.) und 25 g Ammoniumchlorid (etwas mehr als $\frac{4}{10}$ Mol.) in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konz. Lösung von 26 g Cyankalium ($\frac{4}{10}$ Mol.) versetzt, wobei sehr starke Selbsterwärmung eintrat. Nach dem Erkalten krystallisiert das Diaminonitril in weißen, glänzenden, fett anzufühlenden Schuppen aus, die, ohne zu schmelzen, sich gegen 193° zersetzen. Der Körper ist äußerst unbeständig, wird schon von kaltem