

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 drei lag somit ein Gemisch des Monoaminoketonitrils und seines der Enolform entsprechenden Anhydrids vor. Daß aber das analysierte Öl tatsächlich ein Amino-keto-nitril 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 umkristallisiert:

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

$C_8H_{15}N_5O$. 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 kristallisiert 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

Wasser zersetzt und kann deswegen aus heißem Wasser nur unter starker Zersetzung umkristallisiert werden. In Äther und anderen organischen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich. Zur Analyse wurde deswegen ein nicht umkristallisiertes, sondern bloß mit Eiswasser, Alkohol und Äther chlorfrei gewaschenes und über Schwefelsäure getrocknetes Präparat verwendet.

0.1143 g Sbst.: 34.3 ccm N (22°, 742 mm).

$C_6H_8(CN)_2(NH_2)_2$. Ber. N 34.18. Gef. N 33.07.

Zwecks Verseifung wurde das Diaminonitril in kleinen Portionen in eisgekühlte, konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, nach zweitägigem Stehen bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, mit sehr viel Wasser versetzt und die klare Lösung stark eingedampft. Nach dem Erkalten schied sich das schwefelsaure Salz der gesuchten Diaminosäure in borstigen Drusen langer Nadeln aus, die zur Analyse zweimal aus verdünnter Schwefelsäure umkristallisiert wurden.

0.1446 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1478 g Sbst.: 0.1132 g $BaSO_4$.

$C_6H_8(CO_2H)_2(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$. Ber. N 9.35, S 10.67.
Gef. » 9.30, » 10.52.

Das so erhaltene schwefelsaure Salz schmilzt selbst bei 285° nicht und scheint hierbei auch sonst keine Veränderung zu erleiden. In Säuren ist es leicht löslich, von Wasser wird es zum Teil aufgenommen, zum größeren Teil aber hydrolytisch, unter Bildung der freien Diaminosäure, gespalten. Bequemer lässt sich diese letztere aus ihren Salzen durch genaue Neutralisation erhalten.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Diaminosäure.

0.0925 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 754 mm). — 0.0920 g Sbst.: 0.1586 g CO_2 , 0.0585 g H_2O .

$C_8H_{14}O_4N_2$. Ber. C 47.44, H 7.00, N 13.89.
Gef. » 47.01, » 7.06, » 13.93.

Die 1.4-Diamino-hexahydro-terephthalsäure bildet ein in Wasser, Alkohol, Äther und anderen neutralen organischen Solvenzien unlösliches Krystallpulver, das ohne Veränderung bis auf 295° und höher erhitzt werden kann. In Eisessig ist sie fast unlöslich, leicht löslich hingegen in Mineralsäuren, in Ätzkali, Ätznatron und in wäßrigem Ammoniak, aus welch letzterem sie bequem umkristallisiert wird. Ein Platinchloriddoppelsalz konnte nicht erhalten werden; an seiner Stelle schied sich stets nur das schön krystallisierende Chlorhydrat der Diaminosäure aus.

Aus den Mutterlaugen der umkristallisierten Diaminosäure gelang es einmal, ca. 0.2 g einer anderen, leicht in Wasser löslichen und von Semicarbazidchlorhydrat fallbaren Säure zu gewinnen, welche, ihrem Stickstoffgehalt

nach zu urteilen, die dem 1.4-Cyclohexandion entsprechende Ketoaminosäure sein könnte.

0.1370 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 751 mm).

$C_6H_8O(NH_2)(CO_2H)$. Ber. N 8.91. Gef. N 9.74.

Der Versuch aber, diese vermutliche Ketomonoaminosäure in größerer Menge darzustellen, ging fehl, da als Hauptprodukt der Einwirkung von Cyankalium und Ammoniumchlorid auf 1.4-Cyclohexandion, unabhängig von den angewendeten relativen Mengen der Ingredienzen, stets die oben beschriebene 1.4-Diaminohexahydrotetraphthalsäure auftaute.

**392. N. Zelinsky und N. Schlesinger:
Über 1.4-Dioxy-hexahydro-terephthalsäure.**

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1907.)

Gelegentlich der Darstellung einer Diaminosäure aus 1.4-Cyclohexandion (s. voranstehende Abhandlung) schien es uns geboten, auch die entsprechende, in freiem Zustande bisher unbekannte Dioxsäure zu gewinnen.

Zur Herstellung des Dioxynitrils wurden zu einer wäßrigen Lösung von 13.0 g Cyankalium ($\frac{2}{10}$ Mol.) und 10.8 g Cyclohexandion ($\frac{4}{10}$ Mol.) langsam, aber ohne Kühlung 20 ccm rauchender Salzsäure (ca. $\frac{2}{10}$ Mol.) gegeben und die nach zwei Tagen von einer geringen Menge harziger Substanz abfiltrierte Lösung gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Verdampfen des Äthers hinterbliebene Rückstand wurde auf einer Tonteller gebracht, dann zur Analyse aus heißem Wasser rasch umkristallisiert und mit Alkohol und Äther nachgewaschen.

0.1225 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 757 mm).

$C_6H_8(OH)_2(CN)_2$. Ber. N 17.31. Gef. N 16.93.

Das so erhaltene Cyanhydrin ist in reinem Zustande in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol und Äther, während das von Baeyer und Noyes¹⁾ in einer etwas anderen Weise dargestellte Cyanhydrin in kaltem Wasser schwer löslich war, sehr leicht aber von Alkohol und leicht von Äther aufgenommen wurde. Auch schnielt dieses Cyanhydrin unter Zersetzung bei 180°, während das unsige bei 152—154°, ebenso unter Zersetzung, schmilzt.

Das rohe Cyanhydrin wurde mit Äther gewaschen und dann versetzt. Zu diesem Zwecke wurde es unter sorgfältiger Kühlung und in kleinen Portionen in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen,

¹⁾ Diese Berichte 22, 2176 [1889].