

Menge weißer Nadeln aus, die beim Aufbewahren an der Luft nach mehr als drei Jahren nur ganz schwach gelblich und stellenweise grünlich werden. Manchmal fielen die Nadeln auch sofort nach dem Erkalten des Alkohols aus. Sie schmelzen bei 148—149°.

$C_{23}H_{32}N_2$. Ber. C 82.08, H 9.59.

Gef. » 81.67, » 9.39.

Der Körper (Ausbeute über 40% der Theorie) stellt somit die Leukobase des vermutlichen Hexahydromalachitgrüns vor. Jedoch konnte der Farbstoff aus der Leukobase weder mittels Bleisuperoxydpaste noch durch andere Oxydationsmittel in irgend greifbarer Menge erhalten werden. Es entstehen nur Spuren eines bläulich-grauen Pulvers.

Dieses negative Resultat beweist allerdings nicht, daß auch durch fernere Arbeiten die Existenzmöglichkeit von deutlich ausgeprägten Farbstoffen in der hexahydroaromatischen Reihe nicht erwiesen werden könnte.

424. N. Zelinsky und B. Arzibacheff: Über Hexahydrophenyl-glykokoll.

[Laborat. für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Durch die Synthese des Hexahydrophenylglykokolls beabsichtigen wir zu zeigen, daß die, von Zelinsky und Stadnikoff¹⁾ zur Gewinnung der α -Aminosäuren unlängst vorgeschlagene Methode auch bei den am Stickstoff substituierten Aminosäuren Anwendung finden kann, wobei es nur gilt, statt Chlorammonium das Chlorhydrat der betreffenden Base unter im übrigen gleichen Bedingungen zu gebrauchen.

Hexahydrophenyl-glykokoll, $C_6H_{11}.NH.CH_2.COOH$.

13.5 g ($\frac{1}{10}$ -Mol.) salzsaures Cyclohexylamin wurden in einer kleinen Druckflasche in wenig Wasser gelöst, 7.5 g ($\frac{1}{10}$ -Mol.) einer 40-prozentigen Formaldehydlösung zugegeben und dies Gemisch mit dem gleichen Volum Äther übergossen. Dann wurde unter Abkühlung mit Schnee und Eis und starkem Umschütteln eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 6.5 g ($\frac{1}{10}$ -Mol.) Cyankalium tropfenweise hinzugefügt. Zur Beendigung der Reaktion wurde die Druckflasche für 4 Stunden auf eine Schüttelmaschine gebracht. Danach wurde die etwas gelbliche Ätherschicht abgehoben, die untere Schicht noch

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

viermal mit Äther ausgezogen und der Auszug mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Die trockne ätherische Lösung wurde mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und auf solche Weise das entstandene Aminonitril als chlorwasserstoffsäures Salz ausgefällt. Dasselbe wurde abgesogen, mit Äther gewaschen und über Ätzkali getrocknet. Die rohe Substanz wog 16.5 g, was 93% der Theorie ausmacht.

Das Aminonitril-chlorhydrat wurde aus einem Gemisch von 1 Teil Essigester und 2 Teilen absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es scheidet sich dabei in farblosen, seideglänzenden Krystallen aus, die, über Schwefelsäure getrocknet, im geschlossenen Capillarrohr bei 193—194° unter Zersetzung schmolzen; zwischen 176—193° wird es rötlich.

0.1419 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 743.5 mm).

$C_8H_{15}N_2Cl$. Ber. N 16.03. Gef. N 15.84.

Das Aminonitril wurde auf folgende Weise verseift: 14.5 g des Salzes wurden, in rauchender Salzsäure gelöst, eine Stunde lang stehen gelassen, dann mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und während zwei Stunden gekocht. Die Lösung des Chlorhydrats der Aminosäure wurde auf dem Wasserbade abgedampft und der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen; dann wurde $\frac{1}{4}$ Volum Äther zugegossen, das ausgeschiedene Chlorammonium abgesogen, der Alkohol verjagt und das chlorwasserstoffsäure Salz der Säure mit Bleioxydhydrat bearbeitet; die Lösung wurde heiß filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser nachgewaschen. Die Bleisalz-lösung wurde eingeeengt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die wäßrige Lösung der Säure auf dem Wasserbade abgedampft. Es resultierten 9 g Säure, was, auf das Aminonitrilchlorhydrat berechnet, 69% der Theorie entspricht.

Hexahydrophenyl-glykokoll krystallisiert aus absolutem Äthylalkohol in farblosen, schneeweißen Drusen. Nach zweimaligem Krystallisieren schmilzt die Säure im geschlossenen Capillarrohr bei 227—228° (unter Zersetzung). Hexahydrophenylglykokoll reduziert bei anhaltendem Kochen gefälltes Silberoxyd, einen Silber Spiegel bildend.

0.1458 g Sbst.: 0.3274 g CO_2 , 0.129 g H_2O . — 0.1731 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 750 mm).

$C_8H_{15}O_2N$. Ber. C 61.08, H 9.62, N 8.93.

Gef. » 61.25, » 9.90, » 9.01.

Aus der Säure wurde durch Kochen mit Kupfercarbonat das Kupfersalz dargestellt, das in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich ist. Dies Salz krystallisiert aus heißem Wasser in grellblauen Körnern mit 1 Mol. Wasser $(C_6H_{11}.NH.CHO_2.CO_2)_2Cu + H_2O$.

0.1470 g des lufttrockenen Salzes verloren nach dem Erhitzen bei 140° bis zur Gewichtskonstanz (das Salz nimmt dabei eine violette Färbung an) 0.0070 g H_2O .

$(C_6H_{11}NH.CHO_2.CO_2)_2Cu + H_2O$. Ber. H_2O 4.57. Gef. H_2O 4.76.

0.100 g des wasserfreien Salzes gaben nach dem Glühen bis zur Gewichtskonstanz 0.0293 g CuO.

$(C_6H_{11}.NH_2.CH_2.COO)_2Cu$. Ber. Cu 16.75. Gef. Cu 16.72.

Hexahydrophenylglykokoll liefert eine

Nitrosoverbindung, $C_6H_{11}.N(NO).CH_2.COOH$.

1 g Säure wurde in wenig 10-proz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° tropfenweise mit Natriumnitritlösung (1 : 3) solange versetzt, als noch ein Niederschlag ausfällt. Die farblosen Krystalle wurden abgesaugt (das rohe Produkt wog 0.5 g) und aus warmem Wasser umkrystallisiert. Die farblosen, kleinen Nadeln der Nitrosoverbindung wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und schmolzen im geschlossenen Capillarrohr bei 117.5—118° unter Zersetzung. Sie zeigten die Liebermannsche Reaktion auf Nitrosoverbindungen.

0.1598 g Subst.: 21 ccm N (20°, 754 mm).

$C_8H_{14}O_3N_2$. Ber. N 15.07. Gef. N 14.91.

Der Versuch, vom Hexahydrophenylglykokoll durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat und nachfolgende Oxydation mittels eines Luftstromes zu einem Indigoderivate der Hexamethylenreihe überzugehen, ist uns nicht gelungen.

425. N. Zelinsky und D. Schwedoff: Ueber Hexahydrobenzoylessigester.

[Laborat. für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

In Anbetracht der Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters und Benzoylessigesters erschien uns ein Versuch, den Hexahydrobenzoylessigester zu synthetisieren, um ihn zu weiteren synthetischen Arbeiten in der Hexamethylenreihe zu benutzen, nicht ohne Interesse zu sein.

Zu 2.3 g fein zerstäubtem Natrium, das sich unter absolutem Äther befand, wurde allmählich ein Gemisch von 15.6 g hexahydrobenzoesaurem¹⁾ Äthyl und 8.8 g essigsäurem Äthyl hinzugegeben. Der Essigester wurde vor dem Versuch über Chlorcalcium getrocknet und dann zweimal über Natrium destilliert. Nach dem Zugießen der ersten Mengen des äquimolekularen Estergemisches zum Natrium konnte freiwillige Erwärmung beobachtet werden, gegen Ende des Versuchs geriet die Flüssigkeit sogar ins Sieden. Das weitere Erhitzen des Ge-

¹⁾ N. Zelinsky, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **34**, 434, 968 [1902].