

und langsamen Zersetzlichkeit des Moleküls wegen durchaus unscharf, das Erweichen beginnt von etwa 210° an.

Lässt man das Gallacetein längere Zeit im Exsiccator liegen, so verliert es einen Theil seines Krystallwassers.

0.1551 g Sbst.: 0.3465 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. C 60.37, H 4.40.

Gef. » 60.90, » 4.25.

In Bezug auf die färberischen Eigenschaften des salzsauren, entalkylierten Salzes C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.HCl + H<sub>2</sub>O ist bemerkenswerth, dass es auf chromgebeizter Wolle violetter als Alizarinbraun färbt und in dieser Färbung eine ebenso gute Fixirung zeigt wie dieses. — Auf Alaunbeize ist die Echtheit geringer, die Blutechtheit deutlich erkennbar schlechter.

#### 124. Hermann Leuchs: Ueber die Glycin-carbonsäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Februar 1906.)

Das Carbaethoxylglycin lässt sich mit Hilfe von Thionylchlorid leicht in das entsprechende Säurechlorid überführen, das durch seine Umsetzungen<sup>1)</sup> als solches charakterisirt ist, wenn schon seine Analyse nicht angeführt worden ist. Das flüssige Chlorid kann nämlich nicht durch Destillation gereinigt werden, da es sich dabei zersetzt. Den Grund dieser Zersetzung habe ich darin gefunden, dass unter Abspaltung von Chloräthyl die Bildung eines Körpers erfolgt, der als intramolekulares Anhydrid der Glycincarbonsäure aufzufassen ist und dem daher folgende Strukturformel zukommt:



Man kann diese Substanz in einer Ausbeute von 30 pCt. der Theorie erhalten, wenn man das Carbäthoxylglycylchlorid längere Zeit auf 70° erwärmt, etwa 70 pCt. aber erzielt man durch Verwendung des Carbomethoxylglycylchlorides, bei dem die reactionsfähigere Methylgruppe bei niederer Temperatur eine glattere Umsetzung bewirkt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Anhydrids der Glycincarbonsäure gegen Wasser. Bei 0° löst es sich darin auf ohne merkbare Veränderung; erst beim Erwärmen auf etwa 15° erfolgt Ent-

<sup>1)</sup> E. Fischer und E. Otto, diese Berichte 36, 2106 [1903].

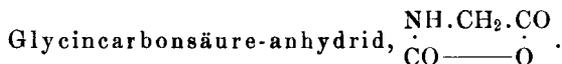
wickelung von Kohlensäure, während in der Lösung sich reines Glycin befindet.

Verreibt man hingegen die Substanz mit wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt sofort Abspaltung von Kohlensäure ein, und es bleibt ein in Wasser fast unlöslicher Körper zurück, der nach der Analyse ein Anhydrid des Glycins, jedoch nicht Diketopiperazin ist, und der vielleicht identisch ist mit dem von Balbiano und Trasciatti<sup>1)</sup> durch Erhitzen des Glycins mit Glycerin oder dem von Curtius<sup>2)</sup> aus der Biuretbase erhaltenen Anhydrid.

Man hat bisher vergeblich versucht, vom Carbäthoxylglycin aus, z. B. durch vorsichtige Verseifung, zu Salzen der Glycincarbonensäure zu gelangen. Leicht gelingt dies auf dem Umwege über ihr Anhydrid. Man braucht es nur bei 0° in die berechnete Menge Barytwasser einzutragen, und sofort krystallisirt das schwer lösliche Salz der gesuchten Säure aus.

Vor kurzem hat M. Siegfried<sup>3)</sup> eine Darstellungsweise für die Salze der Carboxylaminosäuren angegeben: Einwirkung von Kohlensäure auf die erdalkalische Lösung der Aminosäuren. Ein auf diesem Wege erhaltenes Baryumsalz war völlig identisch mit dem aus dem Anhydrid gewonnenen.

Sollte die Einwirkung des Wassers auf das Anhydrid in derselben Weise vor sich gehen, wie die des Alkalis, d. h. zuerst Aufrichtung des Anhydridsauerstoffs erfolgen, so wäre in der kalten, wässrigen Lösung die reine, freie Glycincarbonensäure als vorhanden anzunehmen.



Man löst 20 g Carbäthoxylglycin bei 40° in 20 ccm Thionylchlorid auf, verdampft dann den Ueberschuss des Chlorids unter stark vermindertem Druck und erhitzt den schwach gelb gefärbten Rückstand gleichfalls im Vacuum eine Stunde im Bade auf 80—85°. Unter lebhafter Gasentwicklung färbt sich die Masse röthlich, und es erfolgt eine Abscheidung von Krystallen. Diese werden zur Entfernung unveränderten Carbäthoxylchlorids mit Aether ausgewaschen und aus 15 Theilen heissem Essigester umgelöst. Die Ausbeute beträgt 30 pCt. der Theorie. Für die Analyse war über Schwefelsäure getrocknet worden.

0.1867 g Sbst.: 0.2457 g CO<sub>2</sub>, 0.0511 g H<sub>2</sub>O. — 0.1844 g Sbst.: 22.5 ccm N (23°, 768 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2323 [1900].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1284 [1904].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für physiol. Chem. 44, 85.

$C_3H_3O_3N$ . Ber. C 35.64, H 2.97, N 13.86.

Gef. » 35.89, » 3.04, » 13.91.

In einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie wird die Substanz erhalten, wenn man das Carbomethoxyglycylchlorid in der gleichen Weise behandelt. Nur die Temperatur des Bades muss etwas niedriger, nämlich  $70^\circ$ , sein.

Der Carbomethoxyglycinester wird aus salzsaurem Glycinester und chlorkohlensaurem Methyl in der üblichen Weise<sup>1)</sup> bereitet. Er wird so in einer Ausbeute von 85 pCt. der Theorie als farb- und geruchloses Oel erhalten, das unter 13 mm Druck bei  $127-129^\circ$  (corr.) siedet, mit den meisten Lösungsmitteln sich mischt und nur in Wasser ziemlich schwer, in Petroläther schwer löslich ist.

0.1846 g Sbst.: 14.0 ccm N ( $19^\circ$ , 768 mm).

$C_6H_{11}O_4N$ . Ber. N 8.7. Gef. N 8.8.

Zur Darstellung des Carbomethoxyglycins löst man den Ester in einem Mol.-Gew. Normalnatronlauge auf, fügt nach einer Stunde das Säureäquivalent zu und dampft im Vacuum zur Trockne ab. Durch Extraction des Rückstandes mit Aether und Fällen der concentrirten Lösung mit Petroläther gewinnt man das krystallisirte Carbomethoxyglycin in einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde es aus Aether umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1849 g Sbst.: 0.2436 g  $CO_2$ , 0.0340 g  $H_2O$ .

$C_4H_7O_4N$ . Ber. C 33.09, H 5.26.

Gef. » 35.93, » 5.05.

Die Substanz schmilzt bei  $95-96^\circ$  (corr.); ist sie sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Chloroform, sehr schwer in Petroläther. Sie krystallisirt aus Aether in Form von Nadeln.

Glycincarbonsäureanhydrid besitzt keinen Schmelzpunkt, es entwickelt beim Erhitzen auf  $100^\circ$  Kohlensäure. Aus Essigester krystallisirt es in Form kurzer sechsseitiger Prismen. Es hat einen bitteren Geschmack. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich; beim Kochen entweicht Kohlensäure, und gleichzeitig scheidet sich ein unlöslicher Körper aus.

Ziemlich leicht löst es sich in eiskaltem Wasser mit saurer Reaction; beim Erwärmen auf  $15^\circ$  erfolgt Zerfall in Kohlensäure und Glykocoll, das aus der Lösung isolirt werden kann.

Verreibt man hingegen das Anhydrid mit der doppelten Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt sogleich Gasentwicklung ein, ohne dass Lösung erfolgt. Es bildet sich vielmehr als feinpulvriger Niederschlag derselbe, in allen gewöhnlichen Solventien unlösliche Körper, der auch beim Kochen mit Alkohol wie beim Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1681 [1896].

hitzen entsteht. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 12 mm Druck und 135° gab er Analysenzahlen, die auf ein Anhydrid des Glykocolls stimmen.

0.1806 g Sbst.: 0.2766 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 33.6 ccm N (26°, 768 mm).

(C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>ON)<sub>x</sub>. Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.55.

Gef. • 41.80, » 5.30, • 24.20.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt. Mit Natronlauge unter Zugabe von Kupfersalz übergossen, geht sie sehr langsam in Lösung, und dabei tritt die Biuretfärbung auf.

Sie löst sich leicht in concentrirter Salzsäure. Wasser scheidet daraus ein Product ab, das sich in heissem Wasser ziemlich leicht, jedoch nicht klar löst starke Biuretfärbung giebt und etwa 4 pCt. Chlor enthält, also vielleicht das Hydrochlorat eines Polyglycylglycins ist. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure führt das Glycincarbon-säureanhydrid in salzsauren Glycinester über, während Barytwasser bei 0° das Salz der Glycincarbon-säure liefert. Seine Darstellung wurde derart ausgeführt, dass 1 g des Anhydrids in 40 ccm eiskalte Barylösung, die 2 g Baryt enthielt, eingetragen wurde. Es erfolgte sofort Lösung und alsbald wieder Abscheidung des in Nadeln krystallisirten Salzes. Nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser betrug seine Menge 2.2 g.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthielt noch 1 Molekül Krystallwasser, welches auch bei 105° nur zum dritten Theil auszutreiben war, völlig aber erst durch Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 105° und 12 mm Druck.

0.2634 g Sbst.: 0.0181 g H<sub>2</sub>O. — 0.2040 g Sbst.: 0.1738 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ba + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.62, Ba 50.44.

Gef. » 6.87, » 50.15.

Das Salz löst sich bei 0° in nicht zu wenig Wasser klar auf; die Lösung reagirt stark alkalisch und scheidet beim Erwärmen Baryumcarbonat aus.

Zum Vergleich habe ich das Baryumsalz der Glycincarbon-säure nach der Methode von M. Siegfried hergestellt. Es zeigte dieselben Eigenschaften, insbesondere krystallisirte es gleichfalls mit einem Molekül Krystallwasser<sup>1)</sup>, das völlig nur durch Trocknen in der oben angegebenen Weise auszutreiben war. Für die Analyse war über Schwefelsäure getrocknet worden.

<sup>1)</sup> Im vorletzten Heft der Berichte (S. 398) giebt M. Siegfried eine Analyse des auf gleiche Weise bereiteten Salzes an, nach der es, bei 85° getrocknet, kein Krystallwasser enthalten würde.

0.2303 g Sbst.: 0.0162 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ba + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 6.62. Gef. H<sub>2</sub>O 6.80.

0.2211 g trockne Sbst.: 0.2020 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ba. Ber. Ba 54.00. Gef. Ba 53.84.

Anhangsweise gebe ich die Beschreibung des Baryumsalzes der Glycylglycin-carbonsäure von Emil Fischer, das ich hergestellt hatte, um es mit einem aus Glycylglycin nach der Methode von M. Siegfried erhaltenen Salz zu vergleichen. Dieses Letztere hat auch Siegfried vor kurzem<sup>1)</sup> dargestellt.

Es ist nicht deutlich krystallisiert und in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung scheidet sehr rasch Baryumcarbonat aus; sie reagiert auch gegen Curcuma stark alkalisch. Dagegen ist das isomere Salz gleich schwer löslich in kaltem wie heissem Wasser (etwa in 90 Theilen); die Lösung reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch, nicht aber gegen Curcuma, ist beim Kochen beständig und scheidet das Salz in Form von Nadeln aus, die lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.3639 g Sbst. (über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 105°, 12 mm): 0.0380 g H<sub>2</sub>O. — 0.3050 g Sbst.: 0.2054 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Ba. 2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 10.38, Ba 39.55.

Gef. » 10.44, » 39.67.

Die Isomerie, die von E. Fischer<sup>2)</sup> bei dem Carbäthoxyglycylglycinester und dem Carbamidglycylglycinamid aufgefunden worden ist, besteht demnach auch bei der Glycylglycincarbonsäure.

## 125. Richard Möhlau: Notiz über Doppelsalze des Palladichlorids mit cyclischen Nitrilen.

(Eingegangen am 26. Februar 1906.)

Durch Gutbier<sup>3)</sup> sind verschiedenartige Doppelsalze des Palladichlorids und Palladobromids mit primären und secundären aromatischen Aminen beschrieben worden.

Einer schon vor Jahren gemachten Beobachtung zufolge lassen sich gewisse cyclische Nitrile mit Palladichlorid zu intensiv farbigen, in Alkohol und Wasser sehr schwer, in Aether unlöslichen Doppelsalzen vereinigen. Dieselben werden beim Erwärmen mit Salzsäure unter Chlorentbindung verändert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 399 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2096 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 2105, 2107, 3869 [1905].