denen die kritische Temperatur T_2^1 selbst aufserhalb T_1 und T_2 der Bestandtheile liegen kann. Bis jetzt ist jedoch ein sicheres Beispiel hierfür noch nicht bekannt.

Bekanntlich hat Landolt *) nachgewiesen, dafs die Brechungscoëfficienten von Gemengen zu denen der Bestandtheile in der Beziehung stehen

$$p \cdot \frac{n-1}{d} = p_1 \frac{n_1-1}{d_1} + p_2 \frac{n_2-1}{d_2} + p_3 \frac{n_3-1}{d_3} + \dots$$

wo p , n und d Gewicht, Brechungscoëfficient und Dichte des Gemenges p_1 , $p_2 \dots n_1$, $n_2 \dots d_1$, d_2 die entsprechenden Werthe der Bestandtheile bedeuten. Die Formel ist dieselbe wie die von Pawlewski.

Eberswalde. Laboratorium des Herrn Prof. Remelé.
Juli 1891.

Glycocoll und Derivate;

nach Versuchen von *B. Goldberg, Ph. Kunz* und
nach eigenen Versuchen,

mitgetheilt von *K. Kraut*.

(Eingelaufen den 15. August 1891.)

Meine letzte, vor 25 Jahren veröffentlichte Untersuchung über Derivate des Glycocolls **) mußte früher, als ich beabsichtigt hatte, abgebrochen werden, weil das Ausgangsmaterial, über das ich verfügte, verbraucht war. Bei Wiederaufnahme derselben war ich bestrebt, mit Umgehung der schwierig in ausreichender Menge zu beschaffenden Hippursäure, eine aus-

*) Pogg. Ann. **123**, 595. 1864.

) Diese Annalen **182, 172.

giebige Darstellungsweise des Glycocolls aus der Monochloressigsäure aufzufinden. Hierfür gaben die ältere Literatur und auf anderen Gebieten gewonnene Erfahrungen einige Anhaltspunkte.

Perkin und Duppa*) hatten 1858 aus der Bromessigsäure, Cahours**) hatte etwa gleichzeitig aus der Monochloressigsäure durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak oder durch in verdünntem Weingeist gelöstes Ammoniak Glycocoll erhalten. Es scheint nicht, daß sie dabei auf besondere Schwierigkeiten gestossen sind. Auch Volhard***), der das Ammoniak bei dieser Reaction durch Methylamin ersetzte, erhielt, indem er Monochloressigsäureäthylester mit viel überschüssigem wässerigem Methylamin auf 120 bis 130° erhitze, wenigstens als Hauptproduct Sarkosin. Wenn daher Heintz †) bei Anwendung von zur Zeit 125 g Monochloressigsäure, einer gewiß viel größeren Menge als seine Vorgänger verarbeiteten, hauptsächlich die bis dahin unbekannten Säuren, Di- und Triglycolamidsäure, und wenigstens zu Anfang so wenig Glycocoll erhielt, daß er einmal sagt, „gewöhnlich ist in der Lösung auch etwas Glycocoll (und Glycolsäure) vorhanden“ und ein zweitesmal „es ist mir gelungen, daraus etwas Glycocoll abzuscheiden“, so wird wahrscheinlich, daß durch die Bedingungen, unter denen er arbeitete, die Entstehung von Di- und Triglycolamidsäure in höherem Grade als bei den Versuchen seiner Vorgänger begünstigt und die Ausbeute an Glycocoll dementsprechend vermindert worden ist. Aus der Abhandlung von Heintz ist ersichtlich, daß er 1 Th. Monochloressigsäure in $13\frac{3}{4}$ bis $18\frac{1}{3}$ Th. Wasser löste, zu dieser verdünnten Lösung Ammoniak bis zur starken

*) Diese Annalen **108**, 112.

) Dasselbst **107, 148; **109**, 30.

***) Dasselbst **123**, 261.

†) Dasselbst **122**, 257; **124**, 297.

Uebersättigung hinzusetzte und die Lösung in einer Schale, also in einem offenen Gefäße kochte. Erst als die eingetretene Verdunstung ein Nachfüllen erforderte, setzte Heintz der inzwischen sauer gewordenen Flüssigkeit Wasser und so viel Ammoniak zu, dafs sie wieder stark alkalisch reagierte und kochte abermals, im Ganzen 24 Stunden. Heintz unterwarf also die Monochloressigsäure gleichzeitig der Einwirkung von viel Wasser und verhältnismäfsig wenig Ammoniak. Jedes Molekül Monochloressigsäure fand dabei häufig Gelegenheit in Glycolsäure, selten solche in Glycocoll überzugehen, bereits gebildetes Glycocoll konnte durch Monochloressigsäure oder Glycolsäure weiter verändert werden, falls diese Verbindungen unter den gegebenen Umständen auf einander einwirken. Beabsichtigte man die Darstellung von Glycocoll und wollte die Bildung anderer direct oder indirect aus der Monochloressigsäure entstehenden Producte möglichst vermeiden, so war hiernach die Anwendung von concentrirtem Ammoniak in grossem Ueberschufs um so mehr angezeigt, als meine früheren Versuche über Darstellung von Aethylendiamin *) erwiesen hatten, dafs die Gegenwart grofser Mengen Ammoniak die Erhaltung der zuerst entstehenden Base begünstigt.

100 g Monochloressigsäure wurden, in ihrem Gewicht Wasser gelöst, in überschüssiges Ammoniakwasser von 26,5 Volumprocent gegossen und die Lösung mit demselben Ammoniakwasser auf 1 Liter aufgefüllt. Nach $\frac{1}{2}$, 1, 4, 24, 72 Stunden wurden 10 cbcm der Mischung mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbersalpeter ausgefällt. Aus der Menge des erhaltenen Chlorsilbers ergab sich, dafs

14,2,	23,2	52,2	93,95	100 pC.
-------	------	------	-------	---------

der angewandten Monochloressigsäure in der angegebenen Zeit bei Zimmerwärme durch das Ammoniak unter Bildung

*) Diese Annalen **212**, 251.

von Chlormetall zersetzt waren. Das Filtrat des nach 72-stündigem Stehen erhaltenen Chlorsilbers trübte sich beim Kochen nicht mehr.

Die Bedeutung eines grossen Ammoniaküberschusses ist aus folgendem Versuch ersichtlich.

100 g Monochloressigsäure, in 50 cbcm Wasser gelöst, wurden in 180 cbcm Ammoniakwasser von 0,905 spec. Gewicht bei 14° gegossen. Nach 24 stündigem Stehen wurde das überschüssige Ammoniak abdestillirt. Aus dem Rückstande fiel Salzsäure Triglycolamidsäure, deren Gewicht nach dem Umkrystallisiren 16,65 g betrug. Hier waren auf 100 Monochloressigsäure statt der berechneten 36 g Ammoniak 43,4 g angewandt worden. Ein zweiter Versuch, bei dem die fünf-fache Menge Ammoniak zur Anwendung kam, lieferte 47 mg Triglycolamidsäure, also nur 0,28 pC. der obigen Menge.

Aus der ammoniakalischen Lösung wurde das Ammoniak abdestillirt. Als der Rückstand im Wasserbade verdampft wurde, hinterblieb ein wenig gefärbter, körnig krystallischer Rückstand. Da die Trennung des in ihm enthaltenen Glycocols vom Salmiak durch Weingeist sich als nicht genügend einfach erwies, haben wir das Glycocol in die Kupferverbindung übergeführt und dadurch eine leichte und sichere Trennung von den übrigen Verbindungen erreicht. Aus diesen Beobachtungen ist dann folgende Darstellungsweise hervorgegangen.

Man läßt in einen Ballon, der 12 bis 13 Liter Ammoniakwasser von 26,5 pC. enthält, die Lösung von 1 kg Monochloressigsäure in gleichviel Wasser eintropfen und rührt dabei mit einer Turbine. Es wird also jeder einfallende Tropfen Monochloressigsäure sofort im Ammoniakwasser vertheilt und dadurch der Einwirkung des schon gebildeten Glycocols möglichst entzogen. Nach 24 stündigem Stehen bläst man den größten Theil des überschüssigen Ammoniaks ab, dampft auf

dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks ein, kocht die rückständige Lösung mit frisch gefälltem Kupferoxyd und filtrirt. Aus der tief blauen Lösung kann ein großer Theil des Glycocollkupfers durch Krystallisation erhalten werden. Statt dessen kann man auch zur Trockene verdampfen, den Rückstand in 2 Liter Wasser lösen und 2 Liter wasserfreien Weingeist zusetzen. Bei diesem Verhältniß von Wasser und Weingeist wird nahezu alles Glycocollkupfer, aber noch kein Salmiak gefällt. Man filtrirt das Glycocollkupfer nach 24 Stunden ab und wäscht es nach einander mit Weingeist von 60, 80 und 90 pC. bis zum Verschwinden der Chlorreaction und bis der Weingeist ungefärbt abfließt, was gewöhnlich zusammenfällt.

Für viele Zwecke ist das Glycocollkupfer direct brauchbar, so z. B. zur Synthese der Hippursäure nach Baum. Um aus ihm Glycocoll zu gewinnen, löst man in Wasser, versetzt mit etwas frisch gefälltem Thonerdehydrat, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und kocht einige Minuten, worauf sich das Schwefelkupfer gut absetzt. Es wird mit heißem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats beim Kochen mit Kupferoxyd farblos bleibt. Das Thonerdehydrat hat sich als sehr zweckmäßiges Mittel erwiesen, um die Abscheidung des Schwefelkupfers zu befördern und zu verhindern, daß dasselbe in kolloidaler Form gelöst oder in der Flüssigkeit vertheilt bleibt. Seine Anwendung ist überflüssig, wenn man salzsaures Glycocoll darstellen will, also die vorher mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Glycocoll nach dem Einengen in farblosen Krystallen, nur als letzte Mutterlauge bleibt ein geringer syrupartiger Rest. Zuweilen enthielten die Krystalle eine kleine Menge einer Ammoniakverbindung. In diesem Falle kocht man die Lösung mit

Aetzkalk bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs, fällt den gelösten Kalk mit kohlensaurem Ammoniak und dampft wieder zum Krystallisiren ein. Die Ausbeute an Glycocoll beträgt 50 bis 55 pC. der theoretischen.

Die Mutterlauge des Glycocollkupfers enthält aufer Salmiak Di- und Triglycolamidsäure, bei sehr anhaltendem Kochen auch Kupferchlorid oder Kupferoxychlorid, daher sie dann mit Wasser einen hellblauen Niederschlag*) abscheidet, der wie Atacamit zusammengesetzt ist. Glycolsäure wurde nicht aufgefunden. Die Mengen des Glycocolls, der Di- und Triglycolamidsäure zusammen genommen, lassen erkennen, dafs ein 20 bis 30 pC. betragender Theil der Monochloressigsäure unter Bildung anderer, bis jetzt nicht beachteter Producte zerfällt. Der Wunsch, durch Auffindung und Untersuchung dieser Producte einen vollständigen Einblick in den Verlauf der Reaction zu gewinnen, hat mich verhindert, die mir seit Jahren bekannte Darstellungsweise des Glycocolls früher zu veröffentlichen**).

Es ist bereits erwähnt worden, dafs die chlorfreien Krystalle des erhaltenen Glycocolls mit Kalk Ammoniak entwickeln. Reines Glycocoll nimmt kein Ammoniak auf, weder beim Abdampfen mit Ammoniakwasser, noch beim Ueberleiten von gasförmigem Ammoniak. Der Gedanke, dafs anhängendes

*) Der Niederschlag hielt lufttrocken

	Berechnet		Gefunden
4 Cu	253,3	54,81	54,62
2 Cl	20,9	15,32	15,47
3 O	48	10,38	—
5 H ₂ O	20	19,47	—

CuCl₂, 3 CuO, 5 H₂O 462,2.

Atacamit hält 1 Mol. Wasser weniger (Gmelin's Handb. **3**, 645).

) Vergl. Mauthner und Suida, Monatshefte **11, 373 und Kraut, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2577.

Hexamethylenamin die Ammoniakentwicklung bedinge, wurde durch das Verhalten der Mutterlaugen des Glycocollkupfers nahe gelegt. Als nämlich diese Mutterlaugen zur Ausfällung des gelösten Kupferoxyds und Zerstörung des Salmiaks mit Barythydrat gekocht wurden, schied sich statt des erwarteten schwarzen Kupferoxydhydrats rothes Kupferoxydul aus. Die reducirende Substanz war nicht, wie anfangs vermuthet wurde, Glycolsäure, glycolsaures Kupferoxyd bildet unter diesen Verhältnissen kein Kupferoxydul. War sie Hexamethylamin, so mußte dieses aus Formaldehyd entstanden sein und bei Einwirkung des Ammoniaks ein Theil der Monochloressigsäure entweder direct in Salzsäure, Formaldehyd und Ameisensäure, oder in Glycolsäure und Salzsäure, dann weiter in Formaldehyd und Ameisensäure zerfallen sein. Eine solche Zersetzung der Glycolsäure unter dem Einfluß der Schwefelsäure ist schon von Heintz *) beobachtet und von mir **) bestätigt worden. Der Nachweis, daß viel überschüssiges Ammoniak in gleicher Weise wirkt und dadurch die Minderausbeute an Glycocoll verursacht, ist uns nicht vollständig gelungen.

Das Gemisch von Monochloressigsäure und überschüssigem Ammoniak läßt beim Destilliren mit dem Ammoniak einen Körper übergehen, der aus alkalischem Silberoxydammoniak einen Silberspiegel reducirt. Dagegen konnte durch Uebersättigen des Destillats mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Thioformaldehyd erhalten werden. Auch die Mutterlaugen des Glycocollkupfers lieferten bei der Destillation mit Schwefelsäure ein reducirendes Destillat, welches nach dem Entsäuern mit kohlensaurem Kalk und nochmaligem Destilliren seine Reduktionskraft bewahrt hatte. Aus dem Rückstande konnte ameisensaurer Kalk und ameisensaures

*) Diese Annalen **138**, 40.

) Dasselbst **258, 95.

Kupferoxyd dargestellt werden. Indefs wurde auch hier vergeblich versucht, etwa vorhandenes Formaldehyd durch Schwefelwasserstoff oder Phenylhydrazin nachzuweisen, oder durch Wasserstoffhyperoxyd in Ameisensäure überzuführen.

Auch über die Bedingungen, unter denen sich die allerdings nur in kleiner Menge auftretende Diglycolamidsäure bildet, bin ich in Zweifel geblieben. Diese Säure kann ein Zersetzungsproduct der Triglycolamidsäure sein, oder ein Product der Einwirkung von Monochloressigsäure oder Glycolsäure auf anfangs entstandenes Glycocol. Als Glycocol mit wässeriger Monochloressigsäure stundenlang gekocht wurde, krystallisirte beim Einengen halb-salzsaures Glycocol, aus der Mutterlauge wurde durch Kochen mit basisch-kohlensaurem Zinkoxyd ein Doppelsalz von Glycocol-Zink und glycolsaurem Zinkoxyd erhalten, nicht aber das von Heintz beschriebene unlösliche diglycolamidsaure Zinkoxyd. Diese beiden Punkte, der Verbleib eines Theils der Monochloressigsäure und die Bildung der Diglycolamidsäure bedürfen also weiterer Untersuchung.

Amidoessigsäure Salze. — Curtius *) ist durch einige Versuche über das Verhalten des Glycocols zu Natron und Baryt zu der Vorstellung gelangt, dafs „Salze des Glycins mit Metallen der Alkalien und alkalischen Erden überhaupt nicht existiren“. Wie die nachstehenden Beobachtungen zeigen, ist dieser Schlufs ohne Berechtigung.

Amidoessigsaurer Baryt. — Schon Horsford **) beobachtete, dafs durch Verreiben von Glycocol mit fein gepulvertem Barythydrat ***) eine halbflüssige Masse erhalten wird, die nach Zusatz von Wasser bei ruhigem Stehen Kry-
stalle absetzt, welche Glycocol und Baryt enthalten. Curtius,

*) Journ. f. pract. Chemie [2] **26**, 158; **37**, 161.

) Diese Annalen **60, 33.

***) Hier sind wohl Barytkrystalle gemeint.

der nach Horsford's Angabe gepulvertes Glycocoll mit der äquivalenten Menge „wasserhaltigen“ Barythydrats zusammenrieb, sah die trockne Masse nach wenig Augenblicken unter starker Abkühlung derartig flüssig werden, dafs sie filtrirt werden konnte. Da aber aus dem Filtrat im Vacuum neben Schwefelsäure in zwei Wochen keine Krystalle angeschossen waren, auch das entstandene farblose klebrige Harz wieder gelöst und verdunstet einen nicht krystallinischen Rückstand lieferte, so schliesst Curtius, dafs sich „auf diesem Wege kein Baryumsalz der Amidoessigsäure gewinnen läfst“. Er hatte bereits vorher aus einer „heifsen concentrirten Lösung von Glycocoll in Wasser mit Barythydrat“, wie es scheint durch Verdunsten an der Luft, nach Wochen Nadeln und einen harten zusammenhängenden Krystallkuchen erhalten. Er fand in demselben reichliche Mengen Baryt, aber auch kohlen-sauren Baryt und stellte fest, dafs die alkalische wässerige Lösung Glycocoll auskrystallisiren läfst. Gelegentlich der Darstellung von Glycocoll aus Hippursäure hatte Curtius beobachtet, dafs barythaltige Glycocolllösungen sich durch Kohlensäure nur theilweise vom Baryt befreien lassen und dafs Weingeist aus ihnen barythaltige Krystalle fällt, die durch Umkrystallisiren aus Wasser nahezu reines Glycocoll liefern. Aus diesen Beobachtungen ersieht man, dafs der amidoessigsäure Baryt eine in Wasser leicht lösliche, alkalisch reagirende Verbindung ist, die durch Wasser und durch Kohlensäure wenigstens theilweise zersetzt wird.

Löst man 1 Theil Glycocoll zusammen mit 2 Theilen Barytkrystallen in wenig Wasser und läfst die filtrirte Lösung in viel wasserfreien Weingeist fliefsen, so scheidet sich ein durchsichtiges *Oel* am Boden der Flasche ab. Nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit und dem wiederholten Abspülen mit Weingeist ist es zähflüssig geworden und läfst beim Trocknen eine glasige, zerreibliche, an der Luft feucht

werdende Masse, deren wässrige Lösung durch Kohlensäure gefällt wird, ohne dabei die alkalische Reaction oder allen Baryt zu verlieren.

Eine unbekannte Menge des *Oels* wurde in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Der kohlensaure Baryt wurde abfiltrirt, gewaschen, gegläht und gewogen. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen Glycocoll, welches beim Einäschern noch eine kleine Menge kohlensauren Baryt hinterliefs. Je nachdem man annimmt, dieser Baryt sei (a) als BaO oder (b) als BaCO₃ gelöst geblieben, berechnen sich aus dem Versuche die Verhältnisse von Glycocoll zu Baryt

wie 100 : 100,11 (a)

oder wie 100 : 103,33 (b),

während die Rechnung für die Verbindung (H₂N.CH₂.COO)₂Ba das Verhältnifs von 100 : 102,13 fordert.

Ueberläßt man dieses Oel mit der darüber stehenden weingeistigen Flüssigkeit einige Tage sich selbst, so erscheinen an den Wandungen und am Boden der Flasche Krystalle. Später erstarrt auch das Oel zum festen Krystallkuchen. Diese Ausscheidungen sind vierfach gewässerter amidoessigsaurer Baryt, falls in der Lösung auf 2 Mol. Glycocoll nahezu 1 Molekül oder mehr Baryt enthalten war, barytärmere Glycocolllösungen lassen ausserdem freies Glycocoll auskrystallisiren.

Der amidoessigsaurer Baryt bildet seidenglänzende Krystallschuppen, die bei etwa 42° schmelzen. Sie verlieren neben Schwefelsäure in wenigen Tagen 16,2 bis 18,3 pC. Wasser, der Rest des Krystallwassers konnte auch bei höherer Temperatur nicht vollständig ohne Zersetzung entfernt werden.

		(H ₂ N.CH ₂ .CO.O) ₂ Ba, 4 H ₂ O				
	Berechnet	a	b	c	d	e
BaO	42,88	42,45	42,63	42,41	42,01	41,95
2 N	7,84	—	7,73	—	7,90	7,79
4 H ₂ O	20,16	19,07	16,15	—	18,33	—

b und c Krystalschuppen, d und e Krystallkuchen. a wurde bei 110° getrocknet und färbte sich dabei gelb.

Amidoessigsaurer Strontian. — 20 g Glycocoll wurden zusammen mit 37 g Strontiankrystallen in 200 cbcm Wasser gelöst. Die filtrirte Lösung sonderte beim Einfließen in viel wasserfreien Weingeist ein durchsichtiges farbloses Oel ab, das erst nach tagelangem Stehen in einer Kältemischung krystallinisch erstarrte. Als irrthümlich bei einem zweiten Versuche weniger Strontian angewandt war, zeigten sich dagegen an den Wänden des Glases Krystalle von strontianfreiem Glycocoll. — Der Krystallkuchen wurde stark gepresst und sofort analysirt.

	Berechnet	Gefunden		
SrO	39,38	39,48	39,49	39,49
1½ H ₂ O	10,29	10,32	9,99	10,40
2N	10,67	10,48	10,63	—

Amidoessigsaurer Kalk. — Erhitzt man wässeriges Glycocoll mit überschüssiger Kalkmilch und filtrirt, so bleiben nach Abzug derjenigen Menge des Kalks, den das Wasser an und für sich lösen würde, auf 100 Theilen Glycocoll 38,2 Theile Kalk in Lösung, was dem Verhältniß von 2 Molekülen Glycocoll auf 1 Molekül Kalk entspricht (Rechn. 37,33). Im festen Zustande erhält man die Verbindung in gleicher Weise und unter gleichen Erscheinungen wie das Barytsalz. — Die Krystalle lösen sich in Wasser zur klaren, stark alkalischen Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen trübt und aus der durch Weingeist Kalkhydrat gefällt wird. Sie verlieren bei 105 bis 110° alles Wasser, auch das wasserfreie Salz löst sich klar in kaltem Wasser.

	Berechnet	Krystalle		
CaO	27,18	27,18	27,33	27,54
H ₂ O	8,74	7,64	8,82	8,71
N	13,59	14,10	13,88	13,85.

Amidoessigsäure Magnesia. — Sowohl *Magnesia usta*, wie frisch gefällte *Magnesia alba* lösen sich, die letztere unter lebhaftem Aufbrausen, in heissem wässerigen Glycocoll. Aus dem stark alkalischen Filtrat schiessen nach dem Einengen Krystalle an, die sich durch Umkrystallisiren reinigen lassen. Bei Anwendung von *Magnesia usta* halten dieselben :

$(\text{H}_2\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{O})_2.\text{Mg}, 2\text{H}_2\text{O}$			
	Berechnet	Krystalle	
MgO	19,23	19,55	19,33
2 N	13,46	13,70	
2 H ₂ O	17,31	16,59	16,90.

Die Krystalle verlieren den größten Theil ihres Wassers neben Schwefelsäure. Auch das so, oder bei 110° entwässerte Salz löst sich klar in Wasser. — Aus den mit *Magnesia alba* bereiteten Lösungen krystallisirten magnesia-ärmere Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, vielleicht nur Gemenge des obigen Salzes mit Glycocoll. Diese Lösungen werden durch Kohlensäure nicht gefällt.

Amidoessigsäures Zinkoxyd. — Frisch gefälltes basisch-kohlensaures Zinkoxyd löst sich beim Kochen mit wässerigem Glycocoll unter Entwicklung von Kohlensäure und bildet die bekannte, von *Dessaigues* mit Hülfe von Zinkoxyd dargestellte Verbindung.

$(\text{H}_2\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{O})_2\text{Zn}, \text{H}_2\text{O}$			
	Berechnet	Krystalle	
ZnO	35,06	34,82	
2 N	12,12	12,01	12,26
H ₂ O	7,79	7,89.	

Amidoessigsäures und glycolsäures Zinkoxyd. — Dieses Doppelsalz wurde bei den oben beschriebenen Versuchen zur Bildung der Diglycolamidsäure (a), oder aus gleichen Molekülen der einfachen Salze (b) erhalten. Es bildet harte, in kaltem Wasser schwerlösliche Krystalle, die neutral reagiren.

Beim Kochen seiner wässerigen Lösung wird Zinkoxyd ausgeschieden, das sich auf Zusatz von Glycocoll wieder löst.

Berechnet		Krystalle	
		a	b
ZnO	32,40	32,27	32,33
N	5,59	—	5,86
2 H ₂ O	14,40	14,54	14,32.

Die Vorstellung, daß die Metallverbindungen des Glycocolls nicht als wahre amidoessigsäure Salze, sondern als Metallammoniake anzusehen seien, ist, wie es scheint, zuerst im Neuen Handwörterbuch der Chemie *) aufgetaucht. Es heißt daselbst „Glycocoll kann im freien Zustande nur als Salz existiren“, es wird somit angenommen, daß die in sich geschlossene Gruppe $\text{H}_3\text{N}^{\text{V}}\text{CH}_2\text{CO.O}$ erst in den abgeleiteten Verbindungen zu der Amidosäure $\text{H}_2\text{N.CH}_2\text{CO.O.H}$ geworden ist. „Läßt man stärkere Basen auf Glycocoll einwirken, so entstehen basisch reagirende Salze, da in ihnen jetzt die Amidogruppe frei enthalten ist, z. B. $\text{H}_2\text{N.CH}_2\text{CO.O.K}$. Da jedoch Kupfer, Quecksilber und andere Schwermetalle den Wasserstoff des Ammoniaks zu vertreten vermögen, so ist es wahrscheinlich, daß Glycocollsilber und andere derartige Verbindungen nicht amidoessigsäure Salze, $\text{H}_2\text{N}^{\text{III}}\text{CH}_2\text{CO.O.Ag}$, sondern Metallamine, $\text{AgH}_2\text{N}^{\text{V}}\text{CH}_2\text{CO.O}$, sind.“ Hiermit nicht übereinstimmend ist Kolbe's Lehrbuch der organ. Chemie **) geneigt, dem Glycocoll-Silber oder -Zink die Formel $\text{MHN.CH}_2\text{CO.OH}$ zu geben, da alsdann die Bildung der Hippursäure leichter erklärbar werde, übrigens sei noch entgültig zu entscheiden, ob wirklich zwei Arten von amidoessigsäuren Salzen existiren.

*) Band 3, 446.

**) 2. Aufl. 1, 629.

Man wird hierfür nicht die alkalische Reaction des amido-essigsäuren Kalis anführen dürfen, da auch das Kupfer- und Zinksalz alkalisch reagiren. Auch nicht Dessaignes' Bildungsweise der Hippursäure, seit wir durch Baum-Baumann wissen, daß nicht nur wasserfreies Glycocollzink, sondern mit besonderer Leichtigkeit die alkalische Glycocollösung mit Chlorbenzoyl Hippursäure erzeugt. Also zwei Klassen von Glycocollmetallen brauchen wir nicht anzunehmen.

Curtius und Goebel*) haben sich der Auffassung des Kolbe'schen Lehrbuchs angeschlossen und vermuthen mit ihm, daß in den Verbindungen des Glycocolls mit den Schwermetallen „das Metall Wasserstoffatome des Amids ersetzt“. Weshalb der Wasserstoff des Kohlensäurewasserrestes den Metalloxyden gegenüber inactiv bleibt, haben sie nicht angegeben. Die Richtigkeit ihrer Vermuthung glauben sie durch Darstellung eines „Glycinäthylätherkupfers“ und der entsprechenden Methylverbindung erwiesen zu haben. Sie kochten die salzsauren Glycinäther, für die Curtius eine neue und bequeme Darstellungsweise gefunden hatte, längere Zeit mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat und gewannen aus dem dunkelblauen Filtrat durch Einengen auf dem Wasserbade, dann im Vacuum himmelblaue warzenförmige Krystalldrusen, die durch Umkrystallisiren aus kaltem Wasser gereinigt wurden. Die Aethylverbindung ist nach Curtius und Goebel

die Methylverbindung hält ein Molekül Wasser weniger. Neuerdings**) haben dann Curtius und Schulz mitgetheilt, daß das „Glycocolläthylkupfer“ den Gefrierpunkt des Wassers drei Mal, das „Glycocollmethylkupfer“ zwei Mal so

*) Journ. f. pract. Chemie [2] **37**, 161.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23, 3042.

stark erniedrigt, als man nach dem angenommenen Molekulargewicht erwarten durfte.

Da ich *) im Jahre 1865 die Erfahrung gemacht hatte, daß der Jodwasserstoff-Glycinäthylester durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser in Weingeist, Glycocoll und Jodsilber zerlegt wird, so durfte ich für die Angabe, daß Kupferoxydhydrat in vollständig anderer Weise wirkt, strengere Beweise erwarten, als Curtius und Goebel gegeben haben. Man erfährt aus ihrer Abhandlung nicht, in welcher Weise sie Aethyl oder Methyl in den Kupferverbindungen nachgewiesen haben, nicht wie sie die angeblich in kaltem Wasser leicht löslichen Krystalle von dem Kupferchlorid getrennt haben, das gleichzeitig aus der Reaction hervorging. Die analytischen Belege sind sehr dürftig und berichten von je einer Kupfer- und Wasserbestimmung, die mit 165 und 290 mg Substanz angestellt, stark abweichende Zahlen gaben (H_2O 10,96 und 8,62 statt 11,53 und 6,99).

Die Zersetzung des salzsauren Glycocollmethylesters und des entsprechenden Aethylesters beim Kochen mit Kupferoxyd entspricht genau der durch Silberoxyd bewirkten :

10 g salzsaurer Glycocollmethylester gaben bei der Destillation mit Wasser und überschüssigem Kupferoxyd 50 cbcm Destillat von 0,9921 spec. Gew. bei $20/20^0$. Mit der Annahme, daß ein vierprocentiger Methylalkohol zwischen $15,56$ und 20^0 dieselbe Ausdehnung erleidet, wie Weingeist von gleicher Stärke nach Mendelejeff **), berechnet sich das specifische Gewicht des Destillats für $\frac{15,56}{4^0}$ zu 0,9928 und

*) Diese Annalen **133**, 103.

**) Landolt und Börnstein's Tabellen 56.

der Procentgehalt an Methylalkohol nach der Tabelle von Dittmar und Fawsitt*) zu 4,1 pC., die erhaltene Menge somit zu 2,034 g statt der theoretisch geforderten 2,55 g. Das Destillat lieferte beim Kochen mit einer begrenzten Menge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure Ameisensäure, die durch ihr Reductionsvermögen und durch Ueberführung in das leicht krystallisirbare Kupfersalz erkannt wurde.

10 g salzsaurer Glycocoläthylester gaben bei der Destillation mit Wasser und überschüssigem Kupferoxyd 99,4265 g Destillat von dem spec. Gew. 0,9939 bei $\frac{23,9}{23,9}$. Das spec. Gew. bei $\frac{15_0}{15}$ ist alsdann nach Mendelejeff 0,99401, der Procentgehalt = 3,31 (Landolt's Tabellen 58a) und die erhaltene Menge des Weingeistes 3,291 g oder 32,91 pC. vom angewandten Aethylester. Die oben gegebene Gleichung erfordert 32,98 pC.

Der Aethylalkohol wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Aldehyd und Essigsäure übergeführt. Mit Platinmohr lieferte er dieselben Producte, mit Jod und kohlensaurem Natron Jodoform.

Beim Filtriren der tiefblauen Lösungen, die nach dem Abdestilliren des Methylalkohols oder Weingeistes zurückblieben, blieb auf dem Filter ein Gemenge von Kupferoxyd und basischem Kupferchlorid, während ein anderer Theil des Chlors in das Filtrat überging. Die beim Einengen des Filtrats anschliessenden Krystalle hielten gepreßt, aber nicht umkrystallisirt 2,79 pC. Cl, 34,32 CuO, was einem Gemenge von 6,68 pC. $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 93,32 Glycocollekupfer entsprechen würde. Kocht man sie mit Natronlauge, so giebt das Destillat keine Jodoformreaction.

*) Jahresber. d. chem. Technol. **85**, 592.

Man kann in derartigen Gemengen den Gehalt an Kupfer nicht durch Glühen bestimmen, da schon unter Glühhitze Kupferchlorür verflüchtigt wird. Durch Glühen obigen Gemenges und Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure wurden statt 34,32 nur 31,82 pC. Kupferoxyd erhalten.

Hat man zur Zersetzung des salzsauren Glycocollsters nicht mehr als die erforderliche Menge Kupferoxyd angewandt, und dadurch die Bildung von schwerlöslichem Kupferoxychlorid vermieden, so enthalten die nach dem Einengen anschließenden Krystalle (a) bis zu 18,28 pC. Chlor. Fällt man die tiefblauen Lösungen mit Weingeist, den man zur Zeit in einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge zusetzt, so erhält man zunächst chlorärmere Niederschläge, dann solche mit demselben Chlorgehalt. Da sie vollständig denen gleichen, die aus der Lösung von Kupferoxyd in salzsaurem Glycocoll oder aus den gemischten Lösungen von Kupferchlorid und Glycocollkupfer krystallisiren (d), oder durch Weingeist gefällt werden (e), so nehme ich an, dafs in ihnen die Verbindung

oder $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CuCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegt :

Berechnet		Gefunden				
		a	b	c	d	e
Cu	33,19	—	31,37	32,81	32,89	32,95
Cl	18,58	18,28	18,67	17,96	17,34	18,11.

b und c aus dem Rückstande des Methylesters nach einander durch Weingeist als 2. und 3. Niederschlag gefällt. Der Wassergehalt dieser Niederschläge liefs sich nicht direct bestimmen, da sie selbst nach achttägigem Erhitzen auf 110° noch stetig an Gewicht verloren und bei höherer Temperatur sich zersetzten.

Der salzsaure Glycocolläthylester löst schon in der Kälte reichliche Mengen Kupferoxyd. Als die blaue Lösung nach

24 Stunden filtrirt und destillirt wurde, liefs sich auch hier der Weingeist im Destillat in der angegebenen Weise mit Leichtigkeit nachweisen. Ebenso wurde durch Weingeist aus dem Rückstande wieder obiges Glycocoli-Kupferchlorid gefällt.

Die Vorstellung, dafs in den Glycocolmetallen das Metall Wasserstoffatome des Amids ersetzt, findet also in dem Verhalten der Glycocollester gegen Metalloxyde durchaus keine Stütze. Zu Gunsten der anderen oben berührten Annahme, der Stickstoff sei in den Glycocolmetallen fünfwerthig, kann man die Beobachtungen anführen, die ich über das durch Einwirkung von Piperidin auf Monochloressigsäure entstehende Product *) gemacht habe. Ich erhielt dieses Essigpiperidiniumoxydhydrat in unverändert sublimirbaren Krystallen,

fand aber, dafs das Kupfersalz schon neben Schwefelsäure wasserfrei wird und dann

ist. Da nun das Essigpiperidiniumoxydhydrat zweifellos fünfwerthigen Stickstoff enthält und die Neigung zur Fünfwerthigkeit in den Stickstoffverbindungen durch Zutritt eines Metalls vermehrt werden mufs, so kann man folgern, auch die Kupferverbindung sei für

zu halten, d. h. es sei anzunehmen, dafs das Metall und eine Verwandtschaftseinheit des zweiten Sauerstoffatoms an den Stickstoff gebunden und dieser hierdurch fünfwerthig gewor- sei. Diese Vorstellung kann man zu Gunsten gleichartiger Auffassung auf die Glycocolverbindungen übertragen. Indefs verschwindet dann wieder die Analogie der amidoessigsäuren Salze mit den di- und triglycolamidsäuren Salzen. Unver-

*) Diese *Annalen* **157**, 66.

ständig bleibt auch bei dieser Auffassung der Glycocolle-metalle ebensosehr die Bildung von Glycocollestern aus Jodalkylen und Glycocolsilber*), wie die oben beschriebene Zersetzung der Glycocollester durch Metalloxyde. Ich halte daher sämtliche Metallverbindungen des Glycocols für wahre amidoessigsäure Salze und glaube, dafs die Entstehung der Hippursäure aus ihnen durch vorübergehende Bildung eines Amidoessigsäure-Benzoeänanhydrids und Umlagerung des Ammoniakrestes dieser Verbindung mit dem Benzoyl zu erklären ist.

Hannover, Laboratorium der k. technischen Hochschule, Juli 1891.

Zur Kenntnifs der Alkylderivate des Hydroxylamins;

von *Richard Kothe*.

(Eingelaufen den 24. August 1891.)

Am Schlufs der ersten Mittheilung über Alkylderivate des Hydroxylamins**) sprechen Behrend und Leuchs die Absicht aus, die Oxydation der alkylirten Hydroxylamine in Angriff zu nehmen, um durch diese zu alkylirten Aldoximen zu gelangen. Seitdem sind von Behrend und König die Oxydationsproducte der β -alkylirten Hydroxylamine eingehend studirt worden und es hat sich herausgestellt, dafs man von dem β -Monobenzylhydroxylamin aus zu dem Bisnitrosylbenzyl ($C_7H_7)_2(NO)_2$ ***), oder, wenn man salpetrige Säure als Oxy-

*) Diese Annalen **182**, 172.

) Daselbst **257, 247.

***) Daselbst **263**, 212.