

# ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXVII. Bandes erstes und zweites Heft.

---

## I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

---

### Ueber Diglycolimid, Diglycolaminsäure und die Producte der Zersetzung der Diglycolsäure durch trockene Destillation;

von  
W. Heintz \*).

---

In einer vorläufigen Notiz\*\*) habe ich das Product der trockenen Destillation des diglycolsauren Ammoniaks kurz beschrieben und nach seiner Eigenschaft, deutlich sauer zu reagiren und mit Barythydrat gesättigt ein lösliches und krystallisirbares Salz zu bilden, für eine Säure erklärt. Ich nannte es eine Aminsäure, weil es stickstoffhaltig ist, und unterschied es von der noch unbekannten Aminsäure der Diglycolsäure, weil es 1 Mol. Wasser weniger enthält, als diese. Die weitere Untersuchung der Substanz hat gelehrt, dass es sich mit derselben anders verhält. Sie hat schliesslich zur Entdeckung der Diglycolaminsäure geführt, welche ich unmittelbar durch Destillation des sauren Ammoniaksalzes der Diglycolsäure zu gewinnen gehofft hatte.

Am Schluss jener Notiz machte ich auf den möglichen Zusammenhang der von Wurtz beobachteten krystallisirbaren Pyrosäure, welche bei der trockenen Destillation der Diglycolsäure entsteht, mit dieser stickstoffhaltigen Substanz aufmerksam. Wurtz hat mir, wie ich an jenem Orte schon erwähnte, die weitere Untersuchung

---

\*) Vom Verfasser als Separatabdruck eingesandt.

\*\*) Poggend. Ann. CXVI, 632 \*.

dieser Pyrosäure überlassen, eben um einen solchen Zusammenhang nachzuweisen. Es scheint mir zweckmässig, die Resultate dieser Untersuchung voranzuschicken. Es wird sich dann zeigen, dass ein solcher Zusammenhang wirklich besteht.

Andererseits aber lehrt dieselbe, dass die Angabe von Wurtz, bei Destillation der Diglycolsäure entstehe eine wahre Pyrosäure, nicht richtig ist. Allerdings habe auch ich dabei dieselben Erscheinungen beobachtet, wie Wurtz. Die vom Hydratwasser befreite Diglycolsäure schmilzt um  $148^{\circ}\text{C}$ ., fängt an bei  $250$  bis  $270^{\circ}$  freilich nur eine kleine Menge gasiger Zersetzungsproducte zu bilden, die aus Kohlensäure und einem blau brennenden Gase bestehen, während eine etwas bräunlich gefärbte, saure, syrupartige Flüssigkeit übergeht. Wechselt man, wenn die Masse kocht, die Vorlage, so gehen endlich Dämpfe über, die sich zu einer dicken Flüssigkeit verdichten, welche beim Erkalten vollkommen fest wird. In der Retorte bleibt eine leichte glänzende Kohle zurück.

Jenes festwerdende Destillat hielt Wurtz für eine besondere Pyrosäure. Da ich bei einem Versuch, die Diglycolsäure darzustellen\*), eine kleine Menge derselben in einem Destillat gefunden hatte, so hielt ich es nicht für unmöglich, dass bei dieser Destillation wenigstens ein Theil der angewendeten Säure ohne Zersetzung verflüchtigt werde.

Um dies nachzuweisen, benutzte ich das erste nicht fest werdende, syrupdicke Destillat. Es wurde mit Kalkhydrat gesättigt, wobei sich ein die Augen stark reizender Geruch entwickelte, welcher durch die Bildung einer kleinen Menge Dioxymethylen veranlasst war. Durch Abkühlung der gesättigten Lösung ward das gebildete Kalksalz zur Krystallisation gebracht. Es verhielt sich genau, wie diglycolsaurer Kalk und hatte auch dieselbe Zusammensetzung.

---

\*) Poggend, Ann. CXV, 462 \*.

0,243 Grm. verloren bei 180° C. 0,093 Grm. Wasser und hinterliessen 0,0485 Grm. Kalk, entsprechend 38,27 Procent Wasser und 19,96 Procent Kalk. Der diglycolsäure Kalk enthält 38,57 Proc. Wasser und 20,00 Proc. Kalk.

Wenn nun in dem ersten dickflüssigen Destillat Diglycolsäure in Menge enthalten ist, so lässt sich erwarten, dass auch das fest gewordene Destillat von dieser Säure enthalten werde.

Um dies darzuthun, ward eine Probe desselben in kaltes Wasser gebracht, worin sie sich leicht löste. Die Lösung war vollkommen klar, nur etwas gelblich gefärbt und reagirte stark sauer. Als sie mit Kalkhydrat in der Kochbitze gesättigt wurde, entwickelte sich wieder der intensive Geruch nach Dioxymethylen. Die auf ein kleines Volum gebrachte Flüssigkeit schied deutliche Krystalle von diglycolsäurem Kalk aus, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten.

0,2512 Grm. gaben bei 180 bis 200° C. 0,0951 Grm. Wasser ab und hinterliessen geglüht 0,0507 Grm. Kalk. Dies entspricht 37,86 Proc. Wasser und 20,18 Proc. Kalk.

Als aber die von diesen Krystallen getrennte Mutterlauge weiter eingedampft wurde, setzte sie neben noch einigen Krystallen von diglycolsäurem Kalk feine mikroskopische nadelförmige Kryställchen ab, die ganz das Ansehen von glycolsäurem Kalk besaßen. Ihre Menge war zu weiterer Untersuchung zu gering.

Nach diesen Vorversuchen kann aus dem Destillat der Diglycolsäure durch Sättigen mit Kalk wieder diglycolsaurer Kalk erzeugt werden. Die Frage, ob diese Säure als solche schon darin existirt, oder erst durch Einwirkung des Kalks gebildet wird, haben die Versuche wegen der Gegenwart jener zweiten Säure nicht ganz streng zur Entscheidung bringen können. Doch sprechen sie entschieden dafür, dass Ersteres der Fall ist. Es

war namentlich möglich, dass durch Destillation der Diglycolsäure das Anhydrid dieser Säure gebildet werden.

Um wo möglich dieses Anhydrid in fester Form zu erhalten, ohne Gefahr zu laufen, es in das Hydrat zu verwandeln, löste ich das Destillat in wenig absolutem Alkohol auf und versetzte die Lösung mit viel Aether. Es entstand jedoch keine Trübung; selbst nach längerem Stehen des Gemisches setzte sich daraus nichts ab. Die Diglycolsäure verhält sich übrigens durchaus ebenso. Nur wenn man zur Auflösung dieser Säure eine ausserordentlich geringe Menge Alkohol hinzusetzt, scheidet sich nach langer Zeit ein kleiner Theil derselben in Krystallen aus.

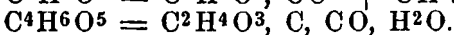
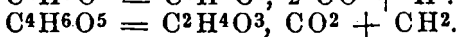
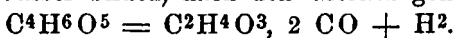
Als die alkoholische Lösung des festen Destillates der Diglycolsäure der Verdunstung überlassen wurde, blieb ein Syrup zurück, der, mit wenig Wasser gemischt und sich selbst überlassen, durchsichtige Krystalle absetzte, welche sowohl die Form der Diglycolsäure besaßen, als auch die Eigenschaft derselben, in trockner Luft zu verwittern, und weiss und trübe zu werden, ohne ihre Form einzubüssen.

Es erübrigt nur noch, die Natur der Säure festzustellen, welche das oben erwähnte, dem glycolsauren Kalk ähnliche Kalksalz erzeugt hatte. Zu dem Ende ward der Rest des nach Krystallisation von möglichst viel Diglycolsäurehydrat noch übrig gebliebenen Destillats mit Barythydrat genau gesättigt und gekocht, wobei der Geruch nach Dioxymethylen aufs Intensivste hervortrat. Die von dem gebildeten diglycolsauren Baryt möglichst vollkommen getrennte Flüssigkeit ward mit schwefelsaurem Kupferoxyd genau zersetzt und das kochend heisse Filtrat eingedampft. Der grüne Rückstand ward mit kaltem Wasser behandelt und das darin nicht Lösliche damit gewaschen. Durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt bildete dieses Kupfersalz sehr kleine blaue, etwas ins Grüne ziehende Krystalle, welche ganz wie glycolsaures Kupferoxyd erschienen. Dass sie wirklich daraus bestanden, lehrte die Analyse.

0,2689 Grm. derselben verloren bei 130 bis 140° C. nicht an Gewicht und hinterliessen 0,0992 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 36,89 Proc.

Das glycolsäure Kupferoxyd ist in der That wasserfrei und enthält 37,21 Proc. Kupferoxyd.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei der trockenen Destillation des Diglycolsäurehydrats eine merkliche Menge Glycolsäure gebildet wird. Diese Beobachtung erklärt die Erscheinungen, welche bei dieser Operation beobachtet werden, vollkommen. Die Säure wird dabei theilweise zersetzt, indem sich aus derselben Glycolsäure und entweder Kohlenoxyd und Wasserstoff, oder Kohlensäure und Methylen gas, oder Kohle, Kohlenoxyd gas und Wasser bilden, nach den Gleichungen: \*)



Dass bei der Destillation der Glycolsäure Dioxymethylen entsteht, habe ich\*\*) schon früher nachgewiesen. Da sich nun bei der Destillation des Diglycolsäurehydrats auch Glycolsäure bildet, so ist die Entstehung von Dioxymethylen bei dieser Operation leicht verständlich.

Ausserdem ist die Bildung von Kohlensäure, wenig Wasser und von einem blau brennenden Gase beobachtet worden. Letzteres kann recht wohl ein Gemisch von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methylen oder Zersetzungsproducten desselben gewesen sein.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, unwiderleglich zu beweisen, dass in dem Destillat des Diglycolsäurehydrats das Anhydrid dieser Säure nicht enthalten ist, so scheint es mir dennoch aus den Versuchen abgeleitet werden zu dürfen. Es entsteht bei der trockenen Destillation derselben eine nur sehr kleine Menge einer dicklichen syrupartigen Flüssigkeit und im Uebrigen eine feste Substanz.

Es kann also dabei nur äusserst wenig Wasser ge-

\*) C = 12, O = 16 und H = 1.

\*\*) Poggend. Ann. CXV, 461\*.

bildet werden. Zerlegte sich aber das Diglycolsäurehydrat in Anhydrid und Wasser, so müsste die Menge des erzeugten Wassers ziemlich bedeutend sein. Eine geringe Menge Wasser aber muss entstehen, weil sonst die Abscheidung von Kohle bei jener Operation nicht wohl verständlich wäre.

Hiernach glaube ich die Ueberzeugung aussprechen zu dürfen, dass die Diglycolsäure bei der trockenen Destillation grossentheils unverändert überdestillirt, während ein anderer kleinerer Theil so zersetzt wird, dass daraus Glycolsäure, Dioxymethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohle, Wasserstoff und wahrscheinlich auch Methylen entstehen.

Mit dem Hauptproducte der Destillation der Diglycolsäure steht das bei gleicher Operation aus dem sauren Ammoniaksalz dieser Säure entstehende in der engsten Beziehung. Beide enthalten das Radical  $C^4H^4O^3$ .

Ehe ich jedoch dazu übergehe, hiefür den Beweis zu liefern, will ich auf die Darstellung und die Eigenschaften des letzteren Körpers, den ich jetzt als Diglycolimid bezeichne, etwas näher eingehen.

Wird saures diglycolsäures Ammoniak in einer Retorte vorsichtig erhitzt, so schmilzt es unvollkommen, beginnt zu kochen und es geht ein schwach ammoniakalisches Wasser über. Nach längerem Erhitzen hört das Blasenwerfen auf, und die Masse fliesst ruhig. Erhitzt man nun stärker, so geht eine farblose Flüssigkeit über, die oft schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist fast reines Diglycolimid. Aber auch in dem ersten wässerigen Destillat ist noch eine gewisse Menge dieses Körpers enthalten, welcher daraus durch freiwillige Verdunstung in Krystallen gewonnen werden kann.

Aber in diesem Rückstande sowohl, als auch in dem erstarrten Destillat ist noch eine geringe Menge sauren diglycolsäuren Ammoniaks enthalten. Denn krystallisirt man das Diglycolimid aus Wasser um und bringt dann die letzte Mutterlauge bei niederer Temperatur zur Trockne, so ist der Rückstand nur zum Theil in absolutem Alko-

hol löslich. Das darin Unlösliche giebt in Salzsäure und Alkohol gelöst mit Platinchlorid einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid und mit Ammoniak und Chlorbaryum einen solchen von diglycolsaurem Baryt.

Das Diglycolimid kann durch Umkrystallisiren aus der heissen alkoholischen Lösung leicht rein dargestellt werden. Es bildet dann farblose seideglänzende dünne prismatische Krystalle, deren Enden unvollkommen ausgebildet sind, die aber eine Länge von mehreren Zollen haben können. Beim sehr langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure dagegen schiesst es oft in kurzen prismatischen Krystallen an, die messbar erscheinen.

Doch kann ich auch jetzt zu dem, was ich über die Form dieser Krystalle in meiner früheren Notiz angegeben habe, nichts hinzufügen.

Das Diglycolimid löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, aber in der Kälte nur schwer auf. Namentlich werden die Krystalle desselben durch ersteres Lösungsmittel schwer benetzt. Selbst im kochenden Aether ist es nur schwer löslich, wogegen es durch kochendes Wasser und kochenden Alkohol leicht aufgelöst wird. Aus allen drei Lösungsmitteln krystallisirt es in langen Nadeln unverändert heraus. Die alkoholische Lösung kann übersättigt werden. Durch ein Kryställchen der Substanz wird in solcher übersättigten Lösung die Krystallisation sofort eingeleitet. Schon in der Hitze des Wasserbades ist dieser Körper langsam flüchtig. Er setzt sich in Form feiner Nadeln an kälteren Stellen an, schmilzt in gelinder Wärme und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Die Analyse des geschmolzenen Diglycolimids gab folgende Zahlen:

I.	0,2041	Grm.	gaben	0,3115	Kohlensäure	0,0816	Wasser.
II.	0,2104	"	"	0,3203	"	0,0821	"
III.	0,2229	"	"	0,1877	Platin.		
IV.	0,2466	"	"	0,2070	"		

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	I. u. III.	II. u. IV.	berechnet	
Kohlenstoff....	41,62	41,52	41,74	4 C.
Wasserstoff....	4,44	4,33	4,35	5 H
Stickstoff.....	11,97	11,93	12,17	1 N
Sauerstoff.....	41,97	42,22	41,74	3 O
	100,00	100,00	100,00.	

Die empirische Formel des Diglycolimids ist also  $C^4H^5N O^3$ .

Aus einer Lösung in heisser Salzsäure scheidet sich dieser Körper beim Erkalten unverändert in den charakteristischen Nadeln wieder aus. Ein Ammoniaksalz, namentlich Salmiak, bildet sich nicht. Auch wird Salzsäure von dem Diglycolimid nicht gebunden.

Dass das Diglycolimid kein Ammoniaksalz ist, obgleich es mit concentrirter kalter Kalilauge versetzt sofort Ammoniak entwickelt, ergibt sich daraus, dass eine alkoholische Lösung desselben mit Platinchlorid versetzt keinen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid erzeugt, selbst wenn die Lösung mit Salzsäure versetzt und damit gekocht wird. Daher kommt es denn auch, dass verdünnte Kalilauge daraus nicht sofort Ammoniak entwickelt. Nach einiger Zeit aber erscheint der Ammoniakgeruch und nach längerer Zeit ist die Zersetzung vollendet. Kocht man aber die Substanz mit verdünntem Kalihydrat, so entwickelt sich sofort reichlich Ammoniak.

In ähnlicher Weise verhält sich Barythydrat. Bei Anwendung dieser Basis bemerkte ich aber, dass so lange man ein gewisses Quantum bei Zusatz derselben nicht überschreitet, auch nach längerer Zeit und selbst in der Wärme kein Ammoniak entwickelt wird. Setzt man aber einen Ueberschuss an Barythydrat hinzu, so entwickelt sich zwar anfangs keine merkliche Menge Ammoniak, nach längerem Stehen aber und namentlich sofort beim Erwärmen tritt der Ammoniakgeruch auf.

In Folge dieser Beobachtungen versuchte ich ein Barytsalz der Substanz dadurch darzustellen, dass ich

sie mit Barythydrat übersättigte und nun sofort einen schnellen Strom von Kohlensäure hindurchleitete. Die durch gelinde Wärme und durch Filtration von der überschüssigen Kohlensäure und dem kohlensauren Baryt befreite Flüssigkeit trocknete im Wasserbade zu einer gummiartigen Masse ein, deren Lösung bei freiwilliger Verdunstung in deutlichen Krystallen anschoss, welche beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak entwickelten. Diese Barytverbindung hielt ich für das Barytsalz der analysirten Substanz, welche letztere ich für eine Säure erklärte.

Allerdings wird Lackmuspapier durch dieselbe schwach geröthet und namentlich, wenn man die Lösung derselben darauf verdunsten lässt, ist die Röthung unverkennbar. Allein dessen ungeachtet ist die Substanz keine wahre Säure und in der Barytverbindung findet sich dieselbe nicht mehr im unveränderten Zustande. Diese enthält vielmehr die Diglycolaminsäure. Ist aber das Product der trockenen Destillation des sauren diglycolsauren Ammoniaks keine Säure, so muss sie, obgleich isomer, doch verschieden sowohl von der Fumar- als von der Maleylaminsäure sein. Dies ergibt sich auch durch folgenden Versuch.

Die leichte Zersetzbarkeit des Diglycolimids durch Basen veranlasste mich nämlich, zu untersuchen, welche Säure dabei gebildet wird. Kocht man dasselbe mit überschüssigem Aetzkalk, filtrirt kochend, neutralisirt mit Kohlensäure, kocht nochmals und filtrirt die concentrirte Lösung kochendheiss, so setzt sie beim Erkalten Krystalle von diglycolsaurem Kalk ab. Die Analyse desselben lieferte 37,88 Procent Wasser und 19,60 Procent Kalk, während der diglycolsaure Kalk 38,57 Proc. Wasser und 20,000 Proc. Kalk enthält.

Durch diesen Versuch ist die Anwesenheit des Radicals der Diglycolsäure in dem Destillationsproduct des sauren diglycolsauren Ammoniaks nachgewiesen.

Wenn aber auch das Diglycolimid nicht als eine

wahre Säure betrachtet werden darf, so kann doch ein Metallderivat desselben dargestellt werden. Es liefert nämlich eine Silberverbindung, welche der anderer Imide, z. B. dem Succinimidsilberoxyd, durchaus analog ist.

Wird eine concentrirte Lösung des Diglycolimids in heissem Wasser mit einer ebenfalls concentrirten wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht kein Niederschlag. Die Mischung verändert sich selbst im Kochen nicht und setzt beim Erkalten Krystalle von Diglycolimid ab. Fügt man aber tropfenweise Ammoniak zu der heissen Lösung, so bildet sich ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag, der sich auch in der Kochhitze nicht schwärzt. Das Verhalten der Mischung ist gleich, mag darin das Diglycolimid überschüssig sein, oder das salpetersaure Silberoxyd. Auch wenn man den Niederschlag in überschüssigem Ammoniak löst und die Lösung kocht, geschieht keine Abscheidung des Silbers. Vielmehr sondert sich aus der Lösung, wenn man das Ammoniak durch Kochen verjagt, ein vollkommen weisser, blätterig-krystallinischer Körper aus, der unter dem Mikroskop die in nachstehender Figur abgebildete Form zeigt.



Die auf diese Weise gebildete Silberverbindung enthält das Diglycolimid noch unverändert. Denn wäscht man dieselbe aus und leitet man durch Wasser, in welchem sie vertheilt ist, Schwefelwasserstoffgas, so entstehen beim Verdunsten des Filtrats Krystalle von Diglycolimid. Andere Substanzen sind in dieser Flüssigkeit nicht enthalten, namentlich Salpetersäure und Ammoniak enthält dieselbe nicht. Die Silberverbindung besteht also nur aus Diglycolimid und Silberoxyd.

Zur Bestätigung dessen habe ich eine Silberbestimmung ausgeführt. 0,2302 Grm. der Verbindung verloren bei 100° C. nicht an Gewicht und hinterliessen geglüht 0,1117 Grm. Silber, entsprechend 48,52 Proc. Die Rechnung nach der Formel  $C^4H^4AgNO^3$  ergibt 48,65 Proc.

Hiernach ist die typische Formel für diesen Körper

$$N \begin{cases} C^4H^4O^3 \\ Ag. \end{cases}$$

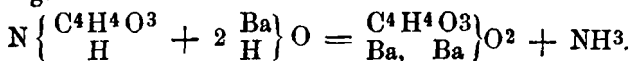
Das Diglycolimid verhält sich also wie das Succinimid, welches in derselben Weise behandelt eine durchaus analoge Silberverbindung liefert. Obgleich beide keine Säuren sind, so können sie doch ein Atom Wasserstoff leicht gegen Metall, namentlich gegen Silber austauschen. Das Diglycolimid liefert einen neuen Beleg für die Thatsache, dass in den dem Ammoniaktypus angehörenden Verbindungen, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch ein zweiatomiges Säureradical vertreten sind, das dritte Atom Wasserstoff in dem Grade positiv wird, dass es leicht durch Metall ersetzt werden kann.

Ich wendete mich nun zur Untersuchung des oben erwähnten leichtlöslichen Barytsalzes. Seine Reindarstellung gelang erst nach vielen vergeblichen Versuchen. Die schliesslich dazu benutzte Methode ist folgende:

Das Diglycolimid wird im gepulverten Zustande mit Wasser übergossen und in diese Mischung die noch warme concentrirte Lösung der äquivalente Menge Barythydrat hineinfiltrirt. Nach dem Umrühren reagirt die Flüssigkeit stark alkalisch, aber diese Reaction nimmt allmählig ab. Die erhaltene Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt, durch gelinde Wärme von dem Ueberschuss an Kohlensäure und durch Filtration von dem entstandenen Niederschlage, der aus kohlensaurem und etwas diglycolsaurem Baryt besteht, befreit. Verdunstet man das Filtrat bei sehr gelinder Wärme im Wasserbade, so trocknet es zuerst zu einer syrupartigen Flüssigkeit, schliesslich zu einer gummiartigen Masse ein, welche sich in Wasser wieder leicht löst und dabei keinen unlöslichen Rückstand lässt.

Um daraus noch einen Rest von Diglycolimid zu entfernen, reibt man diesen Rückstand äusserst fein und kocht ihn mit Alkohol aus. Die Lösung enthält keinen Baryt, liefert aber beim Verdunsten doch zwei verschiedene Arten von Krystallen. Zuerst schiesst nämlich Diglycolimid an, und zuletzt bleibt eine Mutterlauge, welche syrupartig erscheint und nur langsam, aber dann zu grossen Krystallen eintrocknet. Dieser Körper giebt in seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid sofort einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Er ist ein Ammoniaksalz. Essigsäure scheidet daraus selbst in concentrirtestem Zustande keine krystallisirbare Substanz ab. Setzt man aber zu der sehr concentrirten Lösung dieses Ammoniaksalzes Salzsäure, so krystallisirt zwar Salmiak, aber ausserdem ein anderer, saurer Körper heraus, der durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von dem Salmiak befreit werden kann. Da dieser Körper aber selbst im Wasser zwar schwerer als Salmiak, aber doch nicht eigentlich schwer löslich ist, so darf das Waschen nicht zu lange fortgesetzt werden. Diese Säure ist identisch mit derjenigen, welche in dem Barytsalze enthalten ist, bei dessen Auskochen mit Alkohol dieses Ammoniaksalz abgeschieden worden war. Sie ist eben die Diglycolaminsäure.

Die Bildung dieses Ammoniaksalzes der Diglycolaminsäure neben dem diglycolaminsauren Baryt erklärt sich leicht auf folgende Weise. Da, wo im Moment des Eingiessens von Barythydratlösung in die Mischung von Diglycolimid und Wasser ersteres überschüssig ist, bildet sich diglycolsaurer Baryt und Ammoniak nach der Gleichung.:



Dieses Ammoniak verbindet sich mit der eingeleiteten Kohlensäure und das kohlensaure Ammoniak zersetzt den gleichzeitig gebildeten diglycolaminsauren Baryt in kohlensauren Baryt und diglycolaminsaures Ammoniak.

Um nun endlich das Barytsalz der Diglycolaminsäure selbst rein zu gewinnen, löst man es in möglichst wenig heissem Wasser und giesst auf die Oberfläche dieser Lösung Alkohol. Nach 24 Stunden ist ein gewisses Quantum des Salzes auskrystallisirt, oft hat aber zugleich die Flüssigkeit eine gallertartige Beschaffenheit angenommen. Man trennt die Krystalle von der Flüssigkeit, wäscht sie einige Male mit Wasser ab, und sucht nun in derselben Weise aus der Mutterlauge, nachdem man sie bei gelinder Wärme verdunstet hat, mehr derselben zu erhalten. Die ganze Menge dieser Krystalle wird dann noch ein- oder zweimal ganz eben so umkrystallisirt.

Der diglycolaminsaure Baryt ist ein weisses Salz, das ich anfangs, obgleich der Versuch nur mit einer kleinen Menge angestellt wurde, in ziemlich grossen Krystallen erhielt, die aber doch nicht messbar waren. Die Hoffnung aber, später bei Darstellung grösserer Mengen desselben auch ausgebildete Krystalle zu erhalten, ist nicht in Erfüllung gegangen. Kleine mikroskopische Krystalle, die ich einmal bei Verdunstung der Lösung über Schwefelsäure erhielt, zeigten die in nachstehender Figur abgebildete Form. Wahrscheinlich sind sie schiefe rhombische Prismen.



In Wasser lösen sie sich nicht schnell auf, bedürfen aber nicht einer grossen Menge dieses Lösungsmittels zur Auflösung. Die Lösung ist neutral. In Alkohol und Aether sind sie ganz unlöslich.

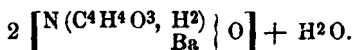
Für sich erhitzt verändert sich dieses Salz bei 100° C. und selbst bei 130° C. nicht. Bei 140 bis 145° C. sintert es zusammen und färbt sich bräunlich. Dann schmilzt es unter Blasenwerfen, kocht lebhaft unter Bräunung,



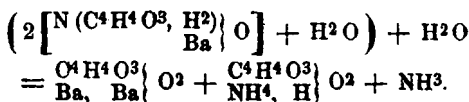
	Mittel	berechnet	
Kohlenstoff.....	22,74	22,91	8 C
Wasserstoff.....	3,49	3,34	14 H
Baryum.....	32,85	32,70	2 Ba
Stickstoff.....	6,60	6,68	2 N
Sauerstoff.....	34,32	34,37	9 O
	100,00	100,00.	

Die Stickstoffbestimmung liess sich nicht nach der Methode von Will und Varrentrapp ausführen, weil sich beim Zusammenreiben der Substanz mit Natronkalk sofort Ammoniak entwickelte. Sie geschah durch Einkochen mit Barythydratlösung im Paraffinbade bis zur Trockne, Auffangen der Dämpfe in Salzsäure und Abdampfen der Lösung mit Platinchlorid. Im Rückstande von der Destillation fand sich diglycolsaurer Baryt in kleinen Krystallen, der durch Waschen mit Essigsäure und Wasser leicht rein erhalten wurde.

Absichtlich habe ich so viele Barytbestimmungen mit diesem Salze, und zwar stets mit einer neu dargestellten Probe ausgeführt, weil dasselbe eine ungewöhnliche Zusammensetzung hat. Die Analysen lassen aber keinen Zweifel, dass es gemäss der empirischen Formel  $C^8H^{14}Ba^2N^2O^9$  zusammengesetzt ist. Man sollte deshalb meinen, dass man es mit einer zweibasischen Säure von der Formel  $C^9H^{16}N^2O^9$  zu thun habe. Allein die später folgende Analyse der freien Säure lehrt, dass diese Barytverbindung noch Wasser enthält, welches aber bei einer Temperatur, wobei Zersetzung der Säure selbst noch nicht eintritt, nicht ausgetrieben werden kann. Die Formel derselben ist also:



Die Umsetzung dieser Substanz bei anhaltendem Kochen mit Wasser kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Versetzt man die concentrirte Lösung des diglycolaminsauren Baryts mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht kein Niederschlag. Fügt man dann Ammoniak hinzu, so fällt ein weisses Pulver nieder, das sich durch Kochen, selbst wenn es in überschüssigem Ammoniak gelöst ist, nicht schwärzt und das aus sehr kleinen, feinen, concentrisch gruppirten, mikroskopischen Nadeln besteht. Mangel an Material verhinderte bis jetzt die nähere Untersuchung dieses Silber-salzes.

Aus dem Barytsalze die Diglycolaminsäure darzustellen, gelingt sehr leicht. Man braucht nur die Lösung einer gewogenen Menge desselben mit etwas weniger Schwefelsäure zu versetzen, als zur vollständigen Abscheidung des Baryts erforderlich ist. Die Flüssigkeit kann man aber vom Niederschlage durch Filtration nicht trennen. Fast die ganze Menge des letzteren geht durch das Filtrum mit hindurch. Man dampft daher unmittelbar die Mischung unter der Glocke der Luftpumpe bis zur Trockne ab und zieht den Rückstand mit heissem absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung lässt sich nun leicht durch Filtration von dem schwefelsauren Baryt trennen. Sie wird wieder unter der Luftpumpe verdunstet. Es bleibt ein krystallinischer Rückstand, der in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich ist, wohl aber in warmem, und der beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung in deutlichen, messbaren Krystallen anschiesst. Bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung kann dieser Körper in schönen grossen Krystallen erhalten werden.

Die Diglycolaminsäure bildet geruch- und farblose, wasserklare, sauer reagirende und angenehm sauer schmeckende, prismatische, luftbeständige Krystalle von eigenthümlicher Form. Nebestehende Figur giebt ein Bild derselben. Sie sind rhombische Prismen mit Winkeln von im Mittel  $84^{\circ}15'$ . Die stumpfen Seitenkanten sind stets beide stark abgestumpft, von den scharfen Seiten-

kanten habe ich nur die vordere stark abgestumpft beobachtet. Die beiden Enden der Krystalle werden durch nur je zwei schief auf diejenigen Säulenflächen aufgesetzte Octaëderflächen begrenzt, welche sich meist unter dem mit einer Abstumpfungsfläche versehenen Winkel von  $84^{\circ} 15'$  scheiden.



Die gemessenen Winkel sind folgende:

$$s : s' = 84^{\circ} 15'$$

$$p : p' = 155^{\circ} 35'$$

$$p (= p') : m = 102^{\circ} 20'$$

$$s (= s') : m = 138^{\circ}.$$

Die Diglycolaminsäure ist in Wasser und Alkohol, aber in beiden nicht ganz leicht löslich. Aether nimmt selbst im Kochen nur äusserst wenig davon auf. Heisses Wasser löst sie leicht.

Erhitzt man die Krystalle auf 100 bis  $110^{\circ}$ , so verändern sie sich gar nicht. Sie sind wasserfrei. Bei  $125$  bis  $130^{\circ}$  C. fangen sie an zu schmelzen und bei  $135^{\circ}$  C. sind sie zu einer farblosen Flüssigkeit zerflossen. Lässt

man diese erkalten, so erstarrt sie nicht sofort, sondern wird erst extractartig, fadenziehend, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Allmählig wird die Masse dann trübe und undurchsichtig und fest, ohne krystallinisches Ansehen anzunehmen. Erhitzt man die Säure stärker, so fängt sie an zu kochen, ohne sich wesentlich zu färben. Dann bräunt sie sich und zuletzt bleibt eine geringe Menge Kohle zurück, die leicht verbrennt. Das Product der trockenen Destillation dieser Säure ist wahrscheinlich Diglycolimid. Wegen Mangels an Material habe ich den Versuch nicht ausgeführt.

Kocht man diese Substanz mit Kalkmilch, so entwickelt sich Ammoniak und im Rückstande nach Verdunstung aller Feuchtigkeit ist diglycolsaurer Kalk enthalten, der daraus durch Auskochen mit Wasser leicht in den bekannten Krystallen gewonnen werden kann. Löst man diese Substanz in Alkohol und setzt zu der Lösung Platinchlorid, so entsteht kein Niederschlag. Ammoniak ist also darin nicht fertig gebildet enthalten.

Die Analyse der Diglycolaminsäure hat zu folgenden Zahlen geführt:

I. 0,2293 Grm. derselben gaben 0,3034 Grm. Kohlen- säure und 0,1110 Grm. Wasser.

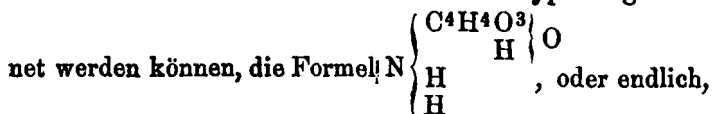
II. 0,2468 Grm. lieferten 0,1910 Grm. Platin. Die Stick- stoffbestimmung wurde genau in der Weise aus- geführt, wie die des Barytsalzes.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung der Digly- colaminsäure:

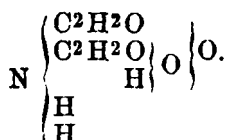
	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff...	36,09	36,09	4 C
Wasserstoff...	5,38	5,26	7 H
Stickstoff.....	10,99	10,53	1 N
Sauerstoff....	47,59	48,12	4 O
	100,00	100,00.	

Hiernach ist ihre Formel  $C^4H^7NO^4$  und als der Aminsäure der Diglycolsäure muss ihr die typische For- mel  $N(C^4H^4O^3, H, H) \left\{ \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right\} O$ , oder gemäss der Betrachtung,

welche sich in den Ann. d. Ch. u. Ph. CXXII, 257\* findet und wonach die Aminsäuren dem Ammoniaktypus zugerechnet werden können, die Formel



da in der Diglycolsäure, die ja sowohl aus Monochlor-essigsäure, welche als Chloroxäthylenylsäure angesehen werden kann, entsteht, als bei ihrer trockenen Destillation zum Theil in Glycolsäure übergeht, entschieden 2 Atome Oxäthylenyl angenommen werden müssen, die Formel:

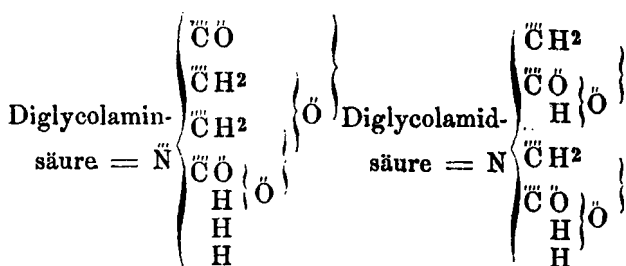


In dieser Säure und in der Diglycolamidsäure lernen wir also wieder ein Beispiel von absoluter Isomerie organischer Körper kennen. In beiden Säuren ist nicht nur dieselbe Anzahl von Atomen derselben Elemente, sondern auch dieselbe Anzahl derselben Radicale enthalten. Sie unterscheiden sich nur durch die verschiedene Lagerung der Atome und namentlich der Radicale. Sie sind allein verschieden durch ihre chemische Structur, ein Begriff, der bekanntlich zuerst von Butlerow\*) in die Wissenschaft eingeführt worden ist.

Gerade solche Körper, wie die Diglycolaminsäure und Diglycolamidsäure, sind für die Lehre von der chemischen Structur von der grössten Wichtigkeit, weil nur durch die Annahme des Einflusses derselben auf die Eigenschaften der chemischen Stoffe die Verschiedenheit solcher Substanzen erklärlich wird.

Will man die Formeln der Diglycolaminsäure und Diglycolamidsäure in die Form bringen, in der sie die chemische Structur möglichst vollkommen ausdrücken, so sind sie die folgenden:

\*) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, 1861, S. 1\*.



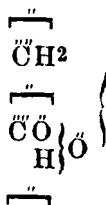
In der Diglycolaminsäure ist in den Ammoniaktypus an Stelle eines Atoms Wasserstoff ein einatomiges typisches Radical eingetreten, welches aus 2 At. des Radi-

cals  $\overset{''}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}$ , 2 At. des Radicals  $\overset{'''}{\text{C}}\text{H}^2$  und 2 At. Sauerstoff

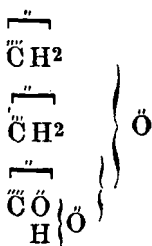
besteht. 1 At.  $\overset{''}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}$  ist zuerst in den einfachen Wasser-

typus getreten, das einatomige typische Radical  $\overset{''}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}\left\{ \overset{''}{\text{H}} \right\} \overset{''}{\text{O}}$

bildend. Dies sich mit  $\overset{'''}{\text{C}}\text{H}^2$  combinirend, führt zu dem einatomigen typischen Radical

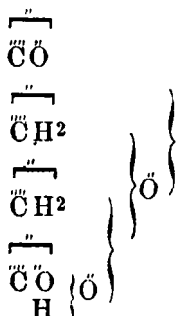


welches mit dem Radical  $\overset{'''}{\text{C}}\text{H}^2$  in den einfachen Wassertypus tretend das einatomige Radical



liefert.

Dieses endlich mit dem zweiatomigen Radical  $\overset{''}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}$  sich combinirend, erzeugt das ebenfalls noch einatomige typische Radical



Die Stellung der Radicale CO und CH<sup>2</sup> in der Formel ist dadurch bedingt, dass erstens der durch Metall ersetzbare Wasserstoff mit einem Säureradical in den Wassertypus getreten, zweitens der Entstehungsweise der Substanz aus der Monochloressigsäure gemäss, stets zunächst CO mit CH<sup>2</sup> combinirt sein muss, und endlich drittens das Säureradical  $\overset{\text{CH}^2}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}\left\{\overset{\text{H}}{\text{O}}\right\}$  nur leicht mit einem Alkoholradical in den Wassertypus treten kann.

In der Diglycolamidsäure sind in den Ammoniaktypus an Stelle von 2 At. Wasserstoff zwei einatomige typische Radicale getreten, von denen jedes zunächst das einatomige typische Radical  $\overset{''}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}\left\{\overset{\text{H}}{\text{O}}\right\}$  enthält, welches mit

dem zweiatomigen  $\overset{''}{\text{C}}\text{H}^2$  sich combinirend, das einatomige typische Radical  $\overset{''}{\text{C}}\overset{''}{\text{O}}\left\{\overset{\text{H}}{\text{O}}\right\}$  bildet. Die Stellung der ein-

zelnen Radicale in der Formel der Diglycolamidsäure ist allein dadurch bedingt, dass der durch Metall vertretbare Wasserstoff mit einem Säureradical in den Wassertypus getreten sein muss.

Die Diglycolamidsäure, so wie die Diglycolaminsäure sind beide isomer mit der Asparaginsäure, aber keine von jenen beiden ist identisch mit letzterer. Dass die Diglycolaminsäure von der Asparaginsäure verschieden ist, ergibt sich daraus, dass jene durch Kochen mit starken Basen unter Ammoniakentwicklung in Diglycolsäure umgewandelt wird. Von der Diglycolamidsäure, deren Verschiedenheit von der Asparaginsäure nach meinen Versuchen so fest stand, dass ich in meiner Abhandlung über dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren \*) nicht besonders den Beweis führen zu müssen glaubte, stellt Kolbe die Meinung auf, sie könne doch wohl mit jener Säure identisch sein, indem er namentlich meint, die sehr verschiedenen Angaben über die Löslichkeit beider könnten auf Versuchsfehlern beruhen. Dass ich bis zu der gestatteten Fehlergrenze mit gutem Gewissen die Garantie der Richtigkeit meiner Angabe über die Löslichkeit der Diglycolamidsäure übernehmen kann, das sei mir erlaubt hier auszusprechen.

Ausserdem aber dürfte der Umstand, dass die Diglycolamidsäure sehr leicht in grossen Krystallen dargestellt werden kann, so dass es mir gelang, solche von mehr als 1 Zoll Länge und  $\frac{1}{4}$  Zoll Breite zu erzeugen, obgleich mir höchstens 5 oder 6 Grm. dieser Substanz zu Gebote standen, genügen, um die Unmöglichkeit der Identität der activen oder inactiven Asparaginsäure mit der Diglycolaminsäure darzuthun.

In Kurzem hoffe ich mehr Beweise für ihre Verschiedenheit beibringen zu können.

---

\*) *Annal. der Chem. u. Pharm.* CXXII, 257\*.