

des Säurealdehyds in wässriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat. Die Abscheidung des Semicarbazons erfolgt momentan. Nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bildet es weisse Blättchen, die den Schmp. 156—157° zeigen.

0.1853 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3227 g CO₂, 0.1254 g H₂O. — 0.1515 g Sbst.: 26.2 ccm N (12°, 756 mm).

C₇H₁₅O₃N₃. Ber. C 47.86, H 7.46, N 20.89.

Gef. » 47.49, » 7.52, » 20.42.

Als Nebenprodukt bei der Oxydation des Citronellacetals entsteht ein Glykol, C₁₀H₁₇(OH)₂(OCH₃)₂ (Aether I), welches unter veränderten Arbeitsbedingungen das Hauptproduct wird. Ueber die Constitution dieses Letzteren werden wir in Kürze berichten.

Der Halbaldehyd der β -Methyladipinsäure sollte zu mannichfachen Condensationen und Ringschliessungen befähigt sein; wir gedenken, nach dieser Richtung hin das Studium der Verbindung fortzusetzen.

228. L. Balbiano: Ueber ein neues Glykocollanhydrid.

(Eingegangen am 4. Mai 1901.)

Die Analyse der neuen Substanz, die ich durch Erhitzen von Glykocoll mit Glycerin im geschlossenen Rohr auf 150—170° erhalten und mit Dr. Trasciatti zusammen beschrieben habe¹⁾, hatte mich veranlasst, derselben die Bruttoformel C₂₂H₃₄N₁₀O₁₃ zu erteilen. Ich nahm an, dass der Körper bei hydrolytischer Spaltung einerseits Glykocoll liefern würde, das durch das Kupferdoppelsalz CuCl₂(C₂H₄NO)₂Cu, 2 H₂O charakterisiert worden ist, und andererseits Glykolsäure, deren Entstehung ich nur vermutete. Ich habe jetzt das Studium dieser Substanz wieder aufgenommen und suchte zunächst zu zeigen, dass diese Säure sich wirklich bei der Hydrolyse bildet. Ich habe verschiedene Wege eingeschlagen, um kleine Quantitäten von Glykolsäure in grösseren Mengen von Glykocoll nachzuweisen, und das Verfahren, das mir die besten Resultate gab, war Folgendes:

5 g Glykocoll und 0.5 g Glykolsäure werden in wenig überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Dampftrockenschrank bis zur völligen Entfernung des Chlorwasserstoffs getrocknet. Das trockne Gemisch nimmt man in 5—10 ccm absolutem Alkohol und 80—100 ccm trocknem Aether auf; die alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt dann nach dem Filtriren und Eindampfen als Rückstand die Glykol-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2823 [1900].

säure, die zur Charakterisirung in ihr Calciumsalz verwandelt wird. Aus den angegebenen Mengen erhält man 0.4286 g krystallisiertes, oxy-essigsäures Calcium, entsprechend 0.267 g Glykolsäure.

Ich habe nun mit 5 g meiner Substanz die hydrolytische Spaltung durch Salzsäure wiederholt und die Probe auf Glykolsäure gemacht, aber mit völlig negativem Resultate; unter den Producten der Hydrolyse findet sich daher keine Spur von Glykolsäure.

Ich habe dann neu dargestellte Portionen meiner Substanz analysirt und Resultate erhalten, welche mit den ersten, zusammen mit Dr. Trasciatti ausgeführten Analysen übereinstimmen, wenn man bedenkt, dass die Substanz in neutralen Agentien unlöslich ist und daher nicht gereinigt werden kann. Die analytischen Ergebnisse, verglichen mit den früheren, waren folgende:

1. Analyse: C 41.42, 41.48, H 5.59, 5.71, N 22.4, 22.3, 22.2.

2. „ „ 41.90, 41.90, 41.82 „ 5.77, 5.80, 5.38 „ 21.9,

während die Formel $C_{22}H_{34}N_{11}O_3$ verlangt:

C 40.86, H 5.26, N 21.51.

Der höhere Kohlenstoffgehalt bei diesen letzten Verbrennungen erweckte mir Zweifel an den Ergebnissen der Stickstoffbestimmung nach Dumas, und ich wiederholte daher die Analyse nach der Kjeldahl'schen Methode. Der Prozentgehalt an Stickstoff stieg, und es ergab sich N = 24.09, wenn man in Betracht zieht, dass die Substanz 0.38 pCt. Asche zurücklässt.

Nach diesen Bestimmungen besitzt die neue Substanz die Zusammensetzung des Glykocollanhydrids, und sie giebt in der That, wie gleich gezeigt werden wird, bei der hydrolytischen Spaltung nichts anderes als Glykocoll.

C_9H_3NO . Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.56.

Gef. • 41.90, 41.90, 41.82 „ 5.77, 5.80, 5.38, „ 24.09.

Es ist ein Glykocollanhydrid bekannt, welches von Th. Curtius und W. Goebel¹⁾ untersucht worden ist, aber dasselbe hat physikalische Eigenschaften, die von denjenigen meines Anhydrids ganz verschieden sind. Ich habe aber eingehend die Bedingungen untersucht, unter denen die Hydrolyse des neuen Anhydrids stattfindet, und ich werde sie ganz ausführlich in der »Gazetta chimica Italiana« beschreiben. Wenn ich die erhaltenen Resultate zusammenfasse, so kann ich feststellen, dass das einzige Product der hydrolytischen Spaltung Glykocoll ist, welches man unter folgenden Bedingungen erhält:

1. Wenn man das Anhydrid 8 Stunden mit Wasser auf 110—115° erhitzt, so bleibt es unverändert; erhitzt man es aber während derselben Zeit auf 160—170°, so liefert es Glykocoll.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 173.

2. 38-prozentige Schwefelsäure lässt das Anhydrid in der Kälte auch bei mehrwöchentlicher Einwirkung unverändert, spaltet es aber sehr schnell, wenn man auf 100—110° erwärmt. Man erhält Glykocoll.

3. Salzsäure hydrolysiert die Substanz in der Kälte, ausserordentlich rasch bei einer Temperatur von 100—110° und liefert dabei Glykocoll.

In der citirten, in Gemeinschaft mit Dr. Trasciatti verfassten Abhandlung reservirte ich mir die Untersuchung der Substanzen, welche beim Behaupeln meines Robproducts mit Wasser in Lösung gehen. Jetzt habe ich diese Untersuchung ausgeführt, und es ist mir gelungen, einen krystallirten Körper zu isoliren, welcher die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Glykocollanhydrids von Curtius und Goebel hat. Zur Isolirung dieser Substanz verfuhr ich folgendermaassen:

Die wässrige Lösung, welche man beim Waschen des amorphen Anhydrids erhält, wird stark eingeengt und absoluter Alkohol hinzugefügt. Es fällt eine butterartige Masse aus, die auf Thon getrocknet wird. Dann bleibt ein krystallinisches Pulver zurück, welches sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig reinigen lässt.

C_2H_3NO . Ber. C 42.10, H 5.26, N 24.59.

Gef. » 42.63, » 5.50, » 24.45.

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes der wässrigen Lösung bestimmt.

Conc. 0.729, Ern. 0.182°, M. = 102 (C_2H_3NO)₂, Ber. M. 114.

« 0.486, « 0.085°, « = 105.

Es ist demnach das bimolekulare Anhydrid, dessen Molekulargewicht Curtius und Schulz¹⁾ bestimmt haben. Es krystallisiert in glänzenden, kleinen, triklinen Platten, die schwach gelblich gefärbt sind, ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser (etwa 1 pCt.); löslicher in heissem Wasser, unlöslich in kaltem, und kaum in Spuren löslich in kochendem absolutem Alkohol. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es bei 245°, sich zu bräunen, verkohlt bei 280—285°, ohne zu schmelzen, während Curtius angiebt, dass es sich bei 245° bräunt, bei 260° schwarz wird und bei 275° schmilzt. Die wässrige Lösung verändert sich nicht, wenn man sie mit gefälltem und feucht erhaltenem Kupferoxyd kocht; die Lösung nimmt nicht die charakteristische blaue Farbe des Glykocollkupfers an. Aus 20 g Glykocoll erhielt ich ungefähr 1 g dieses Anhydrids.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3041 [1890].

Das Chloroplatinat, $(C_2H_3NO)_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot 3H_2O$, krystallisiert in derben prismatischen Krystallen von orangegelber Farbe, die sich bei $135-138^\circ$ zersetzen. Es ist in Wasser löslich, weniger in Alkohol.

Ber. Pt 30.94, H_2O 7.80. Gef. Pt 29.94, H_2O 7.06.

Mit Salzsäure gekocht, lässt sich die Substanz leicht spalten und liefert Glykocoll, welches in Form seines Kupfersalzes charakterisiert und analysirt wurde.

$(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$. Ber. Cu 30.03, H_2O 7.84.
Gef. * 29.60, * 8.42.

Ich bin im Begriff, natürliche Producte zu untersuchen, wie Schwämme, Horn etc., welche bei der Hydrolyse Glykocoll liefern, um zu sehen, ob dieses in dem amorphen Anhydrid seinen Ursprung hat, und ich werde meine Untersuchungen auch auf das Leucin ausdehnen.

Rom. Chemisch-pharmaceutisches Institut der Universität.

229. M. Scholtz und K. Jaross: Ueber die Einwirkung von Aldehyden und von Carbonylchlorid auf Diamine.

(Eingegangen am 9. Mai 1901.)

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.)

Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, kann die Einwirkung von 1.4-Dibromiden auf primäre aromatische Basen, je nach der Constitution der Letzteren, in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen¹⁾. Besitzt die Base in der Orthostellung zur Aminogruppe einen Substituenten, so wirken 2 Moleküle derselben auf 1 Molekül des Dibromids unter Bildung eines 1.4-Diamins: R.NH.C.C.C.C.NH.R, fehlt hingegen der Orthosubstituent, so wirken gleiche Moleküle der Reagentien

auf einander ein, und es findet Ringbildung $\begin{array}{c} C.C \\ \cdot \quad \cdot \\ C.C \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ NR \end{array}$ statt. Wir

haben nun versucht, festzustellen, ob sich ein ähnlicher, die Ringbildung verhindernder, sterischer Einfluss auch bei anderen Reactionen beobachten lässt, welche zu ähnlichen Atomgruppierungen führen. Es diente hierzu zunächst der Verlauf der Reaction zwischen 1.4-Diaminen und Formaldehyd. Auch hier macht sich eine Beeinflussung der Reaction durch Orthosubstituenten bemerkbar. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das früher von dem Einen von uns dargestellte Di-

¹⁾ M. Scholtz, diese Berichte 31, 414, 628, 1154, [1707 [1898]. M. Scholtz und P. Friemelt, diese Berichte 32, 848 [1899]. Vergl. auch M. Scholtz, diese Berichte 32, 2251 [1899].