

wird, durch Reduktion von salzaurem Nitroso-dimethylanilin in wässriger Lösung mit Zinkstaub bei 40° ohne Säurezusatz erhältlich ist und nach dieser Methode in der Technik meines Wissens dargestellt wird.

---

**161. P. Pfeiffer und Fr. Wittka: Neutralsalz-Verbindungen der Aminosäuren und Polypeptide.**

(Eingegangen am 3. Juli 1915.)

Die vorliegende Arbeit schließt sich eng an die beiden von Pfeiffer und v. Modelske<sup>1)</sup> veröffentlichten Mitteilungen über das Verhalten der Aminosäuren und Polypeptide gegen Neutralsalze an. Es soll im Folgenden an der Hand des gesamten jetzt vorliegenden experimentellen Materials die Frage nach der Konstitution der »Neutralsalzverbindungen« von neuem erörtert werden; das Ergebnis unserer Betrachtungen wird sein, daß diese Körperlasse zur Gruppe der Molekülverbindungen der Alkali- und Erdalkalisalze gehört. Es folgt dann eine kurze Charakterisierung der letzterwähnten Verbindungen, die uns zeigt, daß die Alkali- und Erdalkalisalze in weit höherem Maße, als meist angenommen wird, am Aufbau von Molekülverbindungen beteiligt sind.

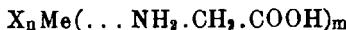
a) Die Konstitution der Neutralsalz-Verbindungen.

Von Pfeiffer und v. Modelske<sup>1)</sup> sind die folgenden Verbindungen der Alkali- und Erdalkalisalze mit Aminosäuren und Polypeptiden beschrieben worden:

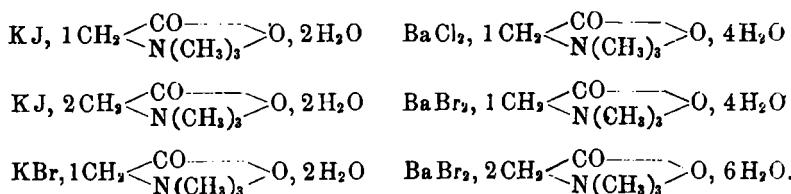
$\text{LiCl}_2 \cdot 1 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{LiBr}_2 \cdot 1 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$
$\text{LiCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{LiBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$
$\text{CaCl}_2 \cdot 1 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4 \text{H}_2\text{O}$
$\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	
$\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$
$\text{SrBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{BaBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{LiCl} \cdot 1 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$
$\text{LaCl}_3 \cdot 3 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{LiCl} \cdot 1 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} — \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} — \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	
$\text{CaCl}_2 \cdot 1 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} — \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} — \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$	

<sup>1)</sup> H. 81, 331 [1912]; 85, 1 [1913].

Alle diese Verbindungen sind gut krystallisiert und durchaus einheitlicher Natur. Wollen wir nun einen sicheren Anhaltspunkt über ihre Konstitution erhalten, so müssen wir uns zunächst Klarheit über die Bindung des Metallatoms des Salzes an die organische Komponente verschaffen. Naturgemäß sind zwei Bindungsarten möglich, indem das Metallatom entweder mit einem der beiden Sauerstoffatome oder aber mit dem Stickstoffatom der Aminosäure verknüpft sein kann. Daß die letztere Anschauung, nach der Metallammoniak der Formel:

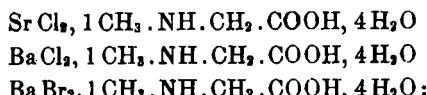


vorliegen würden, unmöglich richtig sein kann, geht — wie schon in der vorigen Abhandlung mitgeteilt worden ist — aus der Tatsache hervor, daß sich ebenso wie die Aminosäuren selbst auch ihre Trimethyllderivate, die Betaine, mit Neutralsalzen vereinigen können; in den Betainen aber ist der Stickstoff koordinativ gesättigt, also nicht mehr anlagerungsfähig. Von solchen Betainverbindungen sind die folgenden bekannt<sup>1)</sup>:



Um die Beziehungen zwischen den Betainverbindungen und den Glykokollverbindungen der Neutralsalze möglichst eng zu gestalten, haben wir noch die Additionsfähigkeit des zwischen Glykokoll und Betain stehenden Sarkosins näher untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Salzverbindungen des Sarkosins in ihrer Zusammensetzung und ihrem Aussehen bald den Verbindungen des Glykokolls, bald denen des Betains entsprechen, so daß an der Zusammengehörigkeit aller dieser Verbindungsreihen zu ein und derselben Körperlasse nicht zu zweifeln ist.

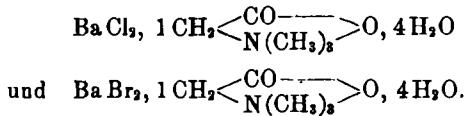
So gibt Sarkosin mit Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Bariumbromid die Verbindungen:



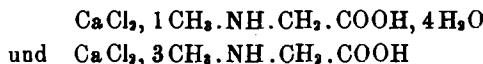

---

<sup>1)</sup> Pfeiffer und Modelska, l. c.

diese aber gleichen in Zusammensetzung wie äußerem Habitus (lang-nadelige Krystalle) vollständig den Betainverbindungen:



Mit Calciumchlorid konnten wir die beiden Sarkosinverbindungen:

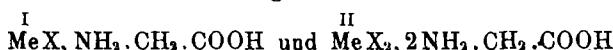


darstellen; ihnen sind die Glykokollverbindungen:

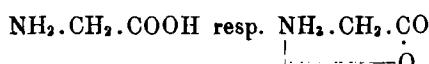
$\text{Ca Cl}_2, 1 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca Cl}_2, 3 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  an die Seite zu stellen, wobei besonders bemerkenswert ist, daß die Verbindungen des Typus 1 : 3 in beiden Reihen wasserfrei krystallisieren und auch die gleiche Krystallgestalt (blättriger bis tafelförmiger Habitus) besitzen.

Da nach alledem die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren keine Metallammoniak sein können, so bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß bei unseren Verbindungen das Metallatom der Metallsalz-Komponente an den Sauerstoff der Aminosäure-Komponente gebunden ist.

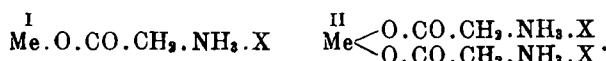
Stellen wir uns nun auf den Boden der reinen Valenzlehre, so ergeben sich für die Verbindungen:



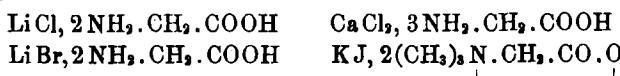
ungezwungen folgende Konstitutionsbilder, in welchen sowohl die basische wie die saure Gruppe des Glykokolls:



abgesättigt erscheint:



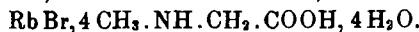
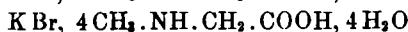
Diese Konstitutionsformeln der Neutralsalzverbindungen, »Amphosalzformeln« genannt, sind vor kurzem von Pfeiffer und v. Modelski<sup>1)</sup> aufgestellt worden. Die Tatsache, daß Verbindungen der Zusammensetzung:



<sup>1)</sup> I. c.

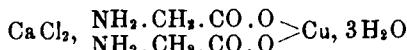
existieren, Verbindungen also, die »überschüssige« Aminosäure-Moleküle enthalten, wurde durch die Annahme zu erklären versucht, daß sich die Aminosäuren auch in bimolekularem Zustand am Aufbau der Additionsprodukte beteiligen können. Daß es aber unmöglich ist, auf Grund derartiger Vorstellungen eine umfassende Theorie der Neutral-salzverbindungen zu begründen, ergibt sich aus folgenden neu gefundenen Tatsachen:

Während es bisher nicht gelungen ist, Natrium-, Kalium- und Rubidiumsalze mit Glykokoll zu vereinigen, sind Sarkosinverbindungen dieser Salze leicht zu erhalten. Näher untersucht wurden:



Von diesen Verbindungen interessieren uns hier besonders die des Bromkaliums, Jodkaliums und Bromrubidiums. Die Tatsache, daß bei ihnen auf je ein Molekül des Alkalisalzes vier Moleküle Aminosäure kommen, ist mit der Amphisalztheorie nicht in Übereinstimmung zu bringen, indem man ja die an sich schon unwahrscheinliche Annahme ad hoc machen müßte, daß die Aminosäuren auch tetramolekular reagieren können.

Ebenso läßt sich mit der Amphisalztheorie nicht vereinigen, daß eine Verbindung von Chlorcalcium mit einem Metallsalz des Glykokolls existiert. Es gelang uns, die Glykokollkupfer-Verbindung:

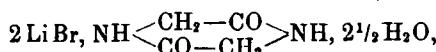
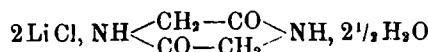
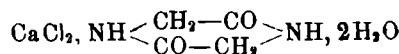


in Form tiefblauer, tafelförmiger Krystalle zu isolieren; sie ist offenbar der Glykokollverbindung:



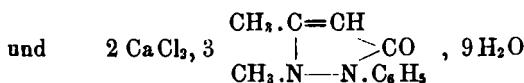
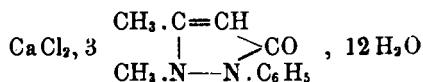
an die Seite zu stellen.

Besonders wichtig aber ist der Befund, daß nicht nur die Aminosäuren und ihre Salze Neutralsalzverbindungen geben, sondern auch ihre Anhydride, die Diacipiperazine<sup>1)</sup>). So konnten die folgenden gut krystallisierten Glykokoll-anhydrid-Verbindungen dargestellt werden:



1) Versuche von J. v. Modelska.

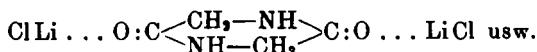
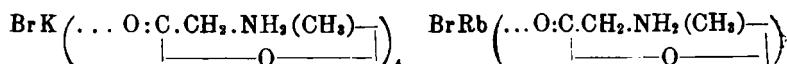
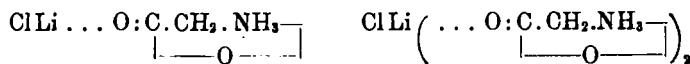
denen sich noch die Antipyrin-Verbindungen



anschließen. Eine strukturchemische Deutung dieser Additionsprodukte ohne Zuhilfenahme von Nebenvalenzen ist kaum durchführbar.

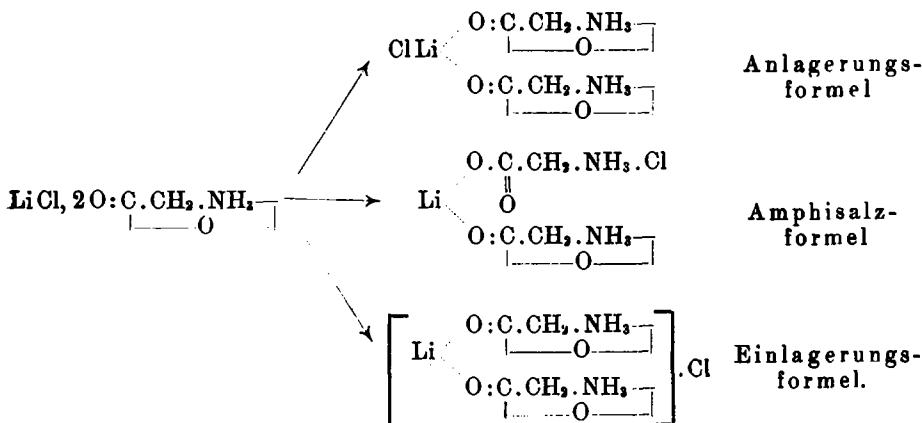
Wollen wir nun eine einheitliche Auffassung der Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren, Polypeptide, Betaine und Aminosäure-anhydride begründen, so müssen wir, da die Amphosalztheorie, wie wir gesehen haben, zur Formulierung nicht ausreicht, alle diese Additionsprodukte zu den Molekülverbindungen rechnen. Dann ist aber die einfachste Annahme die, daß die Metallatome der Metallsalz-Komponente koordinativ an die Carbonylsauerstoffatome der organischen Komponente gebunden sind; Metall-Stickstoff-Bindungen kommen ja, wegen der Existenz der Betainverbindungen, nicht in Betracht.

Einige Beispiele mögen die neue Schreibweise der Neutralsalzverbindungen erläutern (Glykokoll und Sarkosin sind als intramolekulare Ammoniumsalze geschrieben):



Ausgeschlossen ist übrigens nicht, daß diese einfachen Formeln in bestimmten Fällen noch eine geringe Modifikation erfahren, in dem Sinne, daß dem negativen Rest eine andere Stelle angewiesen wird, als es bisher der Einfachheit halber geschehen ist. So könnte der negative Rest statt zum Metallatom auch zum Stickstoffatom gehören (Ammoniumsalz-artige Bindung) oder aber er könnte sich in zweiter Sphäre befinden, in Analogie mit der Bindung der ionogenen negativen Reste bei den Metallammoniaken.

Ein Beispiel möge die drei Schreibweisen erläutern:



Es wird außerordentlich schwer sein, zwischen diesen verschiedenartigen Formulierungen von Fall zu Fall definitiv zu entscheiden, da sich bei allen drei Schreibweisen der negative Rest in ionogener Bindung befindet, so daß die Konstitutionsbestimmungsmethoden der Metallammoniakchemie hier nicht anwendbar sind. Es liegen bei den Neutralsalzverbindungen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei manchen Farbstoffen, zum Beispiel denen der Methylenblaugruppe, bei denen es ebenfalls große Schwierigkeiten bereitet, bestimmte Angaben über die Bindung der negativen Reste zu machen (Thioniumsalz-artige oder Imoniumsalz-artige Bindung). Erst neuerdings scheint es auf Grund genauer spektroskopischer Untersuchungen möglich zu sein, beim Methylenblau und verwandten Farbstoffen definitive Konstitutionsbilder zu entwerfen<sup>1)</sup>.

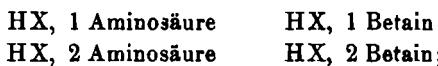
Solange für die Neutralsalzverbindungen eine sichere Methode zur Bestimmung der Bindungsart der negativen Reste fehlt, scheint es mir am besten zu sein, anzunehmen, daß diese am Metallatom sitzen; man vermeidet dann bei den Formulierungen jede unnötige Komplikation.

Die Ergebnisse der Betrachtungen dieses Kapitels können ohne weiteres auf die Verbindungen der Aminosäuren und Betaine mit Säuren übertragen werden. Auf die nahen Beziehungen zwischen den Salz- und Säureverbindungen der Aminosäuren und Betaine haben schon Pfeiffer und v. Modelska<sup>2)</sup> hingewiesen, so daß hier

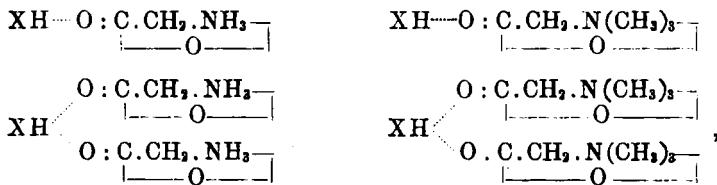
<sup>1)</sup> Siehe z. B. Kehrmann, Havas, Grandmougin und Speitel, C. 1914, II, 839.

<sup>2)</sup> l. c.

auf die betreffenden Ausführungen verwiesen werden kann. Bekanntlich sind die folgenden beiden Typen bei den Säureverbindungen der Aminosäuren und Betaine bevorzugt:



ihre Konstitutionsbilder sehen nunmehr, in Analogie mit den Formeln der entsprechenden Neutralsalzverbindungen, folgendermaßen aus:



wobei zu berücksichtigen ist, daß über die Bindungsverhältnisse des negativen Restes auch hier das weiter oben bei den Neutralsalzverbindungen Gesagte gilt.

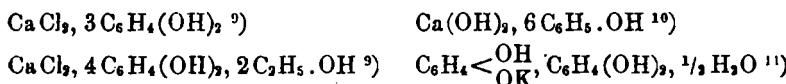
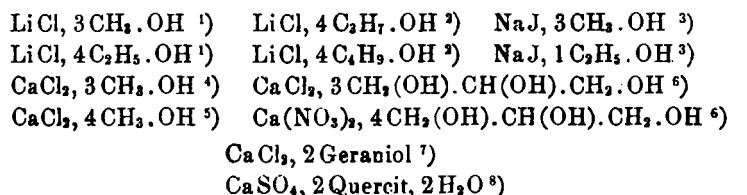
Unsere Formeln für die Alkalisalz-, Erdalkalisalz- und Säureverbindungen der Aminosäuren, Betaine, Aminosäureanhydride, Polypeptide usw. bringen diese großen Verbindungsklassen in nahen konstitutionellen Zusammenhang zu den Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone, Aldehyde, Säuren, Ester usw., den sogen. Halochromieverbindungen, die ja ihrerseits mit den Molekülverbindungen der Nitrokörper und den Chinhydronen in inniger Beziehung stehen. Unsere Neutralsalzverbindungen sind so bekannten und gut untersuchten Gruppen von Molekülverbindungen angeschlossen.

### b) Molekülverbindungen der Alkali- und Erdalkalisalze.

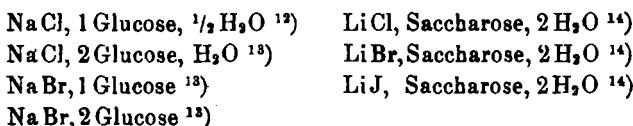
Nach den Erörterungen des vorigen Kapitels gehören die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren, Aminosäureanhydride, Polypeptide und Betaine zu den Molekülverbindungen der Alkali- und Erdalkalisalze. Man ist nun meist der Ansicht, daß die Alkali- und Erdalkalisalze, im Gegensatz zu den Schwermetallsalzen, nur eine geringe Tendenz zur Bildung von Molekülverbindungen haben. Daß dem nicht so ist, daß also unsere Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren keine Ausnahmestellung einnehmen, soll im Folgenden gezeigt werden. Eine vollständige Systematik sämtlicher bisher beschriebener Molekülverbindungen der Alkali- und Erdalkalisalze findet sich in der Dissertation von Hrn. Wittka<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zürich 1915.

Von Alkohol- und Phenolverbindungen der Alkali- und Erdalkalisalze seien hier die folgenden erwähnt:

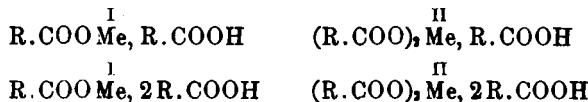


usw. Ihnen schließen sich die Zuckerverbindungen:



und die Ketonverbindung  $\text{CaCl}_2, 3\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3^{15})$  an.

Zu den Verbindungen der Neutralsalze mit Säuren gehören die beiden Essigsäureverbindungen  $\text{NaJ}, 3\text{CH}_3\cdot\text{COOH}^{16})$  und  $\text{CaCl}_2, 4\text{CH}_3\cdot\text{COOH}^{17})$ ; ferner können wir hierher die sauren Salze der organischen Carbonsäuren rechnen, die meist nach den Typen <sup>18)</sup>:



<sup>1)</sup> Simon, J. pr. [2] 20, 374 [1879].

<sup>2)</sup> Turner, Soc. 105, 1777 [1914].

<sup>3)</sup> M. Loeb, Am. Soc. 17, 31 [1895].

<sup>4)</sup> Menschutkin, C. 1906, II, 1716.

<sup>5)</sup> Kane, A. 19, 168 [1836], und Menschutkin, l. c.

<sup>6)</sup> Grün und Bockisch, B. 41, 3465 [1908].

<sup>7)</sup> Jakobsen, A. 157, 234 [1871].

<sup>8)</sup> Prunier, A. ch. [3] 15, 1 [1845].

<sup>9)</sup> Weinland und Denzel, B. 47, 2990 [1914].

<sup>10)</sup> Sselianow, C. 1914, I, 110.

<sup>11)</sup> Weinland und Denzel, B. 47, 737 [1914].

<sup>12)</sup> Städeler, J. 1854, 621. <sup>13)</sup> Brunner, A. 14, 316 [1835].

<sup>14)</sup> Gauthier, C. r. 187, 1259 [1908]. <sup>15)</sup> W. Jacobs, C. 1915, I, 1255.

<sup>16)</sup> Turner und Bislett, Soc. 105, 1777 [1914].

<sup>17)</sup> Menschutkin, C. 1906, II, 1715.

<sup>18)</sup> Siehe Pfeiffer, B. 47, 1580 [1914].

zusammengesetzt sind. Daß auch Säureanhydride, Säureester und Säureamide derartige Additionsprodukte geben, lassen die Verbindungen:

$\text{NaO.CO.CH}_3, (\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}^1)$	$\text{CaCl}_2, 2\text{H.COOC}_3^3)$
$\text{KO.CO.CH}_3, (\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{O}^1)$	$\text{CaCl}_2, 2\text{CH}_3.\text{COOC}_3\text{H}_5^3)$
$\text{KJ}_2, \frac{\text{CH}_3.\text{CO}}{\text{CH}_2.\text{CO}} > \text{O}^2)$	$\text{CaCl}_2, 4\text{CH}_3.\text{CH(OH).COOC}_3\text{H}_5^4)$
$\text{NaBr}, 2\text{CH}_3.\text{CO.NH}_2^5)$	$\text{NaCl}, \text{NH}_2.\text{CO.NH}_2^9)$
$\text{NaJ}, 2\text{CH}_3.\text{CO.NH}_3^5)$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 6\text{NH}_2.\text{CO.NH}_2^9)$
$\text{KJ}, 6\text{CH}_3.\text{CO.NH}_2^6)$	$\text{KBr}, 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.NH}_2, 2\text{H}_2\text{O}^{10})$
$\text{CaCl}_2, 4\text{CH}_3.\text{CO.NH}_2^7)$	$\text{KJ}, 4\text{NH}_2.\text{CS.NH}_2^{11})$
$\text{CaCl}_2, 6\text{CH}_3.\text{CO.NH}_2^8)$	$\text{CsCl}, 6\text{NH}_2.\text{CS.NH}_2^{11})$

erkennen. Recht interessant sind ferner die folgenden drei Salzverbindungen alkylsulfonsaurer Salze:



Zum Schluß seien noch die wichtigsten Additionsprodukte der Alkali- und Erdalkalischale mit Aminen angegeben:

$\text{LiCl}, 1\text{CH}_3.\text{NH}_2$ bis $4\text{CH}_3.\text{NH}_2^{13})$	$\text{NaNO}_3, \text{Triazol}^{15})$
$\text{LiCl}, 1\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2$ bis $3\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2^{13})$	$\text{CaCl}_2, 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH.NH}_2^{16})$
$\text{LiCl}, 1\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{14})$	$\text{CaBr}_2, 4\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH.NH}_2, 3\text{H}_2\text{O}^{16})$
$\text{LiCl}, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{14})$	$[\text{KPy}_4][\text{CrPy}_3(\text{SCN})_4]^{17})$ $[\text{NaPy}_4][\text{CrPy}_2(\text{SCN})_4]^{17}).$

Aus dieser durchaus nicht vollständigen Zusammenstellung der Molekülverbindungen der Alkali- und Erdalkalischale, welche vor allem durch die entsprechenden Verbindungen der Aminosäuren und Polypeptide, ferner durch die Hydrate und Ammoniakate der Neutralsalze

<sup>1)</sup> Franzen, B. **41**, 3642 [1908]. <sup>2)</sup> Clover, Am. **31**, 256 [1904].

<sup>3)</sup> Menschutkin, C. 1906, II, 1716. <sup>4)</sup> Strecker, A. **91**, 355 [1854].

<sup>5)</sup> Titherley, P. Ch. S. **17**, 31 [1901].

<sup>6)</sup> Walker und Johnson, Soc. **87**, 1597 [1905].

<sup>7)</sup> Kusnezow, C. 1909, II, 681. <sup>8)</sup> Menschutkin, C. 1909, I, 909.

<sup>9)</sup> Werther, J. pr. **35**, 51 [1845].

<sup>10)</sup> v. Feilitzsch, Berl. klin. Wochenschr. **51**, 1864 [1915].

<sup>11)</sup> Rosenheim und Loewenstein, Z. a. Ch. **34**, 62 [1908].

<sup>12)</sup> Bender, A. **148**, 98 [1868].

<sup>13)</sup> Bonnefoi, C. r. **124**, 771 [1897]; **127**, 516 [1898]; **129**, 1257 [1899].

<sup>14)</sup> Kahlenberg und Krauskopf, Am. Soc. **30**, 1104 [1908].

<sup>15)</sup> Hantzsch, B. **33**, 85 [1890]. <sup>16)</sup> Moitessier, C. r. **127**, 722 [1899].

<sup>17)</sup> Pfeiffer, B. **39**, 2115 [1906].

zu ergänzen ist, ersehen wir deutlich, eine wie große Zahl von Verbindungstypen in diesem Gebiete schon heute bekannt ist. Besonders auffällig ist dabei, daß sich die verschiedenartigsten sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Alkohole, Phenole, Ketone, Kohlehydrate, Säuren, Ester, Amide, Säureanhydride, Aminosäuren, Betaine usw., mit Neutralsalzen vereinigen können, während demgegenüber die Verbindungen mit Aminen stark zurücktreten. Berücksichtigt man aber die große Affinität der Alkali- und Erdalkalimetalle zum Sauerstoff, so erscheint einem diese Bevorzugung in der Addition sauerstoffhaltiger Verbindungen durchaus verständlich.

Wahrscheinlich spielen die sauerstoffhaltigen Molekülverbindungen in der Alkali- und Erdalkalisalzreihe eine ähnliche Rolle wie die stickstoffhaltigen beim Kobalt und Chrom.

Vor allem wissen wir jetzt, wo wir angreifen müssen, um das wichtige Gebiet der Molekülverbindungen der Alkali- und Erdalkalisalze so auszubauen, daß es sich gleichberechtigt den Metalliaaken an die Seite stellen kann. Ein solcher Ausbau ist um so notwendiger, als ja zu ersteren die physiologisch so wichtigen Neutralsalzverbindungen der Kohlehydrate, Aminosäuren, Polypeptide und wohl auch der Eiweißsubstanzen gehören.

### Experimenteller Teil.

#### a) Verbindungen des Glykokolls und Betains.

##### 1. Tri-Glykokoll-Calciumchlorid, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung sei das folgende, abgeänderte Verfahren angegeben<sup>1)</sup>: Man löst in einem Kölbchen unter Erwärmung auf dem Wasserbad 0.5 g Glykokoll und 4 g Calciumchlorid-hexahydrat in 10 ccm Wasser. Dann kühlte man die Lösung auf etwa 30° ab und versetzt sie mit 70 ccm absolutem Alkohol. Nach 24 Stunden haben sich am Boden des Gefäßes Drusen tafelförmiger Krystalle gebildet, die mit den Kanten aufsitzen. Sie werden von der Mutterlauge befreit und auf Ton an der Luft getrocknet. Es liegt hier die gesuchte Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$  vor. — Der Versuch wurde mehrfach mit positivem Erfolg wiederholt; nur ein einziges Mal entstand statt der tafelförmigen Triglykokoliverbindung die nadelförmig krystallisierende Diglykokoliverbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Siehe hierzu P. Pfeiffer und J. v. Modelska, H. 85, 23 [1913].

2. Kupfer-glykokoll-Calciumchlorid,  
 $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2 \cdot \text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Der Versuch zur Darstellung dieses Körpers wurde durch die Beobachtung bedingt, daß Kupferglykokoll in Chlorcalcium-haltigem Wasser bedeutend leichter löslich ist als in reinem Wasser. Wir vermuteten, daß diese Löslichkeitserhöhung auf die Bildung einer Additionsverbindung zurückzuführen sei; eine solche ließ sich in der Tat isolieren.

Man löst 0.5 g Kupferglykokoll und 2.5 g Chlorcalcium-hexahydrat in wenig Wasser und läßt die filtrierte klare Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation stehen. Es scheiden sich allmählich kleine, durchsichtige Tafeln von tiefblauer Farbe ab, die auf Ton an der Luft getrocknet und dann im verschlossenen Gläschen aufbewahrt werden.

Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle allmählich zu einem hellblauen Pulver; beim Erhitzen tritt Zersetzung ein, bevor noch der gesamte Wassergehalt abgegeben ist. Neben Phosphor-pentoxyd verliert das Salz ein Molekül Wasser.

Nimmt man zur Darstellung des Additionsproduktes auf 0.5 g Kupferglykokoll weniger als 2.5 g Calciumchlorid-hydrat, so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung ein Gemisch der blauen Nadeln des Kupferglykokolls und der blauen Tafeln der Doppelverbindung aus. Erhöht man die Chlorcalcium-Menge erheblich, so bilden sich blaue Pulver wechselnder Zusammensetzung.

Probe I. 0.5120 g Sbst. verloren neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.0256 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1372 g neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknete Sbst.: 0.1120 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1822 g neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknete Sbst.: 0.0240 g  $\text{Cu}$ , 0.0218 g  $\text{CaO}$ . — Probe II. 0.0927 g lufttrockne Sbst.: 0.0705 g  $\text{AgCl}$ .

Lufttrockne Sbst.  $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2 \cdot \text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. 1  $\text{H}_2\text{O}$  4.78, Cl 18.83.

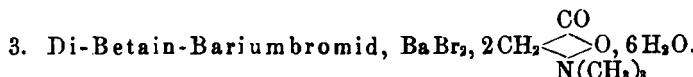
Gef. » I. 5.00, II. —, » I. —, II. 18.81.

Neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknete Sbst.  $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2 \cdot \text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ca 11.16, Cu 17.73, Cl 19.79.

Gef. » 11.78, » 18.15, » 20.20.

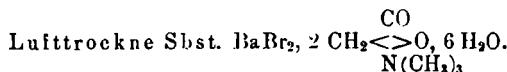
Ca : Cu : Cl = 1 : 0.97 : 1.94.



Über die Darstellung einer Verbindung von Bariumbromid und Betain, welche die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 enthält, siehe H. 85, 34 [1913].

Man läßt eine Lösung von 0.9 g Brombarium und 1.1 g Betain in sehr wenig Wasser neben Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten. Es bildet sich zunächst ein Sirup, aus dem sich bei längerem Stehen das Additionsprodukt krystallinisch abscheidet. Man preßt die feinen, weißen Blättchen zwischen zwei Tonplatten ab und trocknet sie neben Calciumchlorid. — Die Verbindung ist in Wasser spielend leicht löslich; an der Luft zieht sie Feuchtigkeit an. Beim Erwärmen erfolgt weitgehende Zersetzung, bevor noch alles Wasser abgegeben ist; neben Phosphorpentoxyd verliert die Substanz etwa  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

Probe I. 0.1465 g Sbst. verloren neben  $P_2O_5$  0.0109 g  $H_2O$ . — 0.2028 g Sbst.: 0.1201 g AgBr. — 0.1729 g Sbst.: 0.0641 g  $BaSO_4$ . — 0.1256 g Sbst.: 5.4 ccm N (17°, 722 mm). — Probe II. 0.6476 g Sbst. verloren neben  $P_2O_5$  0.0442 g  $H_2O$ . — 0.2027 g neben  $P_2O_5$  getrocknete Sbst.: 0.0804 g  $BaSO_4$ . — 0.1217 g neben  $P_2O_5$  getrocknete Sbst.: 0.0788 g AgBr.

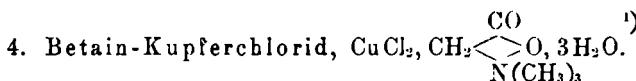


Ber.	Br 25.02,	Ba 21.49,	N 4.38,	$2\frac{1}{2}$	$H_2O$ 7.04.
Gef. I.	» 25.20,	» 21.81,	» 4.81,	»	7.44.
II.	» — ,	» — ,	» — ,	»	6.82.

$$Ba : Br : N = 1 : 1.98 : 2.16.$$



Ber.	Br 26.92,	Ba 23.12.
Gef.	» 27.55,	» 23.84.
	Ba : Br = 1 : 2.03.	



Man löst 1 g grünes Kupferchlorid und 0.5 g Betain in 4.8 ccm Wasser und gibt 80 ccm absoluten Alkohol hinzu. Primär scheidet sich ein bräunlich-gelbes Pulver aus, welches beim Stehen der Lösung in einem bedeckten Gefäß allmählich verschwindet, während sich gleichzeitig grüne Krystalle bilden.

Gelbgrüne Krystalldrusen, die aus radial angeordneten, glänzenden Nadelchen bestehen; sie geben weder neben Phosphorpentoxyd noch bei 100° Wasser ab. Bei ca. 183° schmelzen sie zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit; mehrere Grade vorher werden sie weich und nehmen eine dunkle Farbe an. Beim Schmelzen auf dem Platin-spatel tritt Trimethylamingeruch auf. Mit wenig Wasser geben die

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von J. v. Modelska.

Krystalle eine trübe, bläuliche Flüssigkeit. In kochendem, absolutem Alkohol sind sie unlöslich; sie werden durch dieses Reagens nicht verändert.

a) Luftplockne Substanz. 0.1372 g Sbst.: 0.1274 g AgCl. — 0.1216 g Sbst.: 0.0476 g CuCNS. — b) Neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknete Substanz. 0.1490 g Sbst.: 0.1891 g AgCl.

Ber. Cu 20.81, Cl 23.24.  
Gef. » a) 20.47, b) —, » a) 22.97, b) 23.10.  
a) Cu : Cl = 1:2.01.

Das oben erwähnte, bei der Darstellung der grünen Krystalle als Zwischenphase auftretende, bräunlichgelbe Pulver ist an freier Luft außerordentlich leicht zerfließlich; neben Phosphorpentoxyd lässt es sich beliebig lange unverändert aufbewahren. Die Lösung des Pulvers in wenig Wasser ist bläulich und trübe.

Nach den Resultaten der Analyse liegt wasserfreies Mono-Betain-Kupferchlorid vor, welches durch basisches Salz verunreinigt ist.

Probe a) 0.1382 g Sbst.: 0.1410 g AgCl. — 0.0960 g Sbst.: 0.0476 g CuCNS. — Probe b) 0.1058 g Sbst.: 0.1082 g AgCl.

Ber. Cu 25.28, Cl 28.22.  
Gef. » a) 25.93, b) —, » a) 25.24, b) 25.30.  
a) Cu : Cl = 1:1.74.

### b) Verbindungen des Sarkosins.

#### 1. Mono-Sarkosin-Calciumchlorid, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{.NH.CH}_2\text{.COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Man überlässt eine wässrige Lösung gleich molekularer Mengen von Sarkosin und Chlorcalcium-hexahydrat der freiwilligen Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur. Lange, durchsichtige, glasglänzende Nadeln, die beim Erhitzen wasserfrei werden.

Probe I. 0.3785 lufttrockne Sbst. verloren bei 120° 0.1025 g H<sub>2</sub>O. — 0.0908 g wasserfreie Sbst.: 0.1280 g AgCl. — 0.1582 g wasserfreie Sbst.: 0.1028 g CaSO<sub>4</sub>. — Probe II. 0.6986 g lufttrockne Sbst. verloren bei 120° 0.1906 g H<sub>2</sub>O. — 0.1397 g wasserfreie Sbst.: 0.2012 g AgCl. — 0.1249 g wasserfreie Sbst.: 0.0853 g CaSO<sub>4</sub>.

Tetrahydrat. Ber. H<sub>2</sub>O 26.47. Gef. H<sub>2</sub>O I. 27.08, II. 27.28.

#### Wasserfreie Substanz.

Ber. Ca 20.04, Cl 35.46.  
Gef. » I. 19.04, II. 20.11, » I. 34.87, II. 35.63.  
I. Ca : Cl = 1:2.07, II. Ca : Cl = 1:2.00.

#### 2. Tri-Sarkosin-Calciumchlorid, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{.NH.CH}_2\text{.COOH}$ .

Man engt eine filtrierte, wässrige Lösung von 1 Mol Chlorcalcium-hexahydrat und 2 oder 3 Molen Sarkosin auf dem Wasser-

bade ein und läßt sie zur Krystallisation stehen. Es scheiden sich dann große, tafelförmige, durchsichtige Krystalle der Trisarkosinverbindung aus; sie werden vor der Analyse zwischen Ton abgepreßt. Die sirupöse Mutterlauge gibt, falls das Molekularverhältnis der Komponenten 1 : 2 war, neben einigen Täfelchen der Trisarkosinverbindung noch feine Nadeln der Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

a) Tafeln, dargestellt aus den Komponenten im mol. Verh. 1:2. Die Krystalle gaben weder bei  $100^\circ$  noch bei  $130^\circ$  eine Gewichtsabnahme.  
 — 0.1058 g Sbst.: 0.0807 g AgCl. — 0.0868 g Sbst.: 0.0307 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.1245 g Sbst.: 12.2 ccm N ( $21^\circ$ , 728 mm). — b) Tafeln, dargestellt aus den Komponenten im mol. Verh. 1:3. — 0.0720 g Sbst. verloren bei  $120^\circ$  0.0003 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1386 g Sbst.: 0.1049 g AgCl. — 0.0699 g Sbst.: 0.0251 g  $\text{CaSO}_4$ .

Ber. Ca 10.58, Cl 18.78, N 11.11,  $\text{H}_2\text{O}$  0.00.

Gef. » a) 10.42, » 18.87, » 10.90, » 0.00.

» » b) 10.57, » 18.73, » —, » 0.42.

a)  $\text{Ca} : \text{Cl} = 1 : 2.04$ , b)  $\text{Ca} : \text{Cl} = 1 : 2.00$ .

### 3. Mono-Sarkosin-Strontiumchlorid, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Man läßt eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Strontiumchlorid und Sarkosin (molekulares Verhältnis der Komponenten 1:1) bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation stehen; die abgeschiedenen Krystalle werden, um die sirupöse Mutterlauge zu entfernen, gut zwischen Ton abgepreßt und an der Luft getrocknet. Der Körper bildet feine, weiße, asbestartige Nadeln.

Probe a) 0.2332 g lufttrockne Sbst. gaben bei  $120^\circ$  0.0526 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1004 g wasserfreie Sbst.: 0.1149 g AgCl. — 0.0792 g wasserfreie Sbst.: 0.0586 g  $\text{SrSO}_4$ . — Probe b) 0.4174 g lufttrockne Sbst. gaben bei  $120^\circ$  0.0934 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0901 g wasserfreie Sbst.: 0.1027 g AgCl. — 0.1187 g wasserfreie Sbst.: 0.0873 g  $\text{SrSO}_4$ . — 0.1118 g wasserfreie Sbst.: 5.8 ccm N ( $20^\circ$ , 726 mm).

Wasserhaltige Substanz. Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  22.53. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  a) 22.55, b) 22.38.

#### Wasserfreie Substanz.

Ber. Sr 35.38, Cl 28.67, N 5.66,

Gef. » a) 35.29, b) 35.06, » a) 28.31, b) 28.20, » a) —, b) 5.77.

a)  $\text{Sr} : \text{Cl} = 1 : 1.98$ , b)  $\text{Sr} : \text{Cl} : \text{N} = 1 : 1.99 : 1.02$ .

### 4. Mono-Sarkosin-Bariumchlorid, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Man nimmt zur Darstellung dieser Verbindung zweckmäßig auf 1 Mol  $\text{BaCl}_2$ , etwa  $1\frac{1}{2}$  Mole Sarkosin. Aus der heißen, konzentrier-

ten Lösung der Komponenten scheidet sich das Additionsprodukt beim Erkalten in feinen, weißen Nadeln aus (Probe a). Eine relativ verdünnte wässrige Lösung gibt beim langsamen Krystallisieren bei gewöhnlicher Temperatur kleine, farblose, glänzende Nadeln (Probe b). Zur Entfernung der sirupösen Mutterlauge muß die Substanz gut zwischen zwei Tonplatten abgepreßt werden.

Probe a) 0.1978 g lufttrockne Sbst. gaben bei 120° 0.0382 g H<sub>2</sub>O. — 0.0995 g wasserfreie Sbst.: 0.0947 g AgCl. — Probe b) 0.3701 g lufttrockne Sbst. gaben bei 120° 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.0911 g wasserfreie Sbst.: 0.0702 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1466 g wasserfreie Sbst.: 0.1395 g AgCl.

Wasserhaltige Substanz. Ber. H<sub>2</sub>O 19.51. Gef. H<sub>2</sub>O a) 19.31, b) 19.46.

Wasserfreie Substanz. Ber. Ba 46.12, Cl 23.90.

Gef. » a) —, b) 45.35, » a) 23.55, b) 23.54.

Ba : Cl = 1 : 2.01.

### 5. Mono-Sarkosin-Bariumbromid,



Man überläßt eine wässrige Lösung gleichmolekularer Mengen der Komponenten (0.5 g Sarkosin, 1.8 g BaBr<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O) bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Krystallisation. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf Ton getrocknet. Lange, glasglänzende Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Probe a) 0.4576 g lufttrockne Sbst. gaben bei 120° 0.0724 g H<sub>2</sub>O. — 0.1302 g wasserfreie Sbst.: 0.1255 g AgBr. — 0.1168 g wasserfreie Sbst.: 0.0708 g BaSO<sub>4</sub>. — Probe b) 0.7296 g lufttrockne Sbst. gaben bei 120° 0.1134 g H<sub>2</sub>O. — 0.2324 g wasserfreie Sbst.: 0.2261 g AgBr. — 0.1109 g wasserfreie Sbst.: 0.0665 g BaSO<sub>4</sub>.

Wasserhaltige Substanz. Ber. H<sub>2</sub>O 15.72. Gef. H<sub>2</sub>O a) 15.82, b) 15.54.

Wasserfreie Substanz. Ber. Ba 35.56, Br 41.41.

Gef. » a) 35.67, b) 35.29, » a) 41.02, b) 41.40.

a) Ba : Br = 1 : 1.97, b) Ba : Br = 1 : 2.01.

### 6. Di-Sarkosin-Magnesiumchlorid,



Läßt man eine wässrige Lösung, welche die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 2 enthält (auf 2 g MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O etwa 1.8 g Sarkosin), langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so setzen sich an dem Boden des Gefäßes Drusen von weißen Blättchen ab. Sie werden auf Ton abgepreßt und an der Luft getrocknet.

Analyse. Neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> keine Gewichtsabnahme; unter 100° nur geringer Wasserverlust, bei höherer Temperatur weitergehende Zersetzung.

Probe a) 0.1534 g Sbst.: 0.1423 g AgCl. — 0.2010 g Sbst.: 0.0757 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — Probe b) 0.1004 g Sbst.: 0.0938 g AgCl. — 0.1287 g Sbst.: 0.0443 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.1378 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 722 mm).

Ber. Mg 7.86, Cl 22.92, N 9.06.  
 Gef. » a) 8.23, b) 7.82, » a) 22.95, b) 23.11, » a) —, b) 9.38.  
 a) Mg : Cl = 1 : 1.90, b) Mg : Cl : N = 1 : 2.00 : 2.06.

### 7. Mono-Sarkosin-Natriumjodid, NaJ, CH<sub>3</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.COOH, H<sub>2</sub>O.

Man dampft die wäßrige Lösung von 1 Mol Jodnatrium und 2 Molen Sarkosin weitgehend auf dem Wasserbad ein und überläßt sie dann der freiwilligen Krystallisation. Rhombische, farblose Platten, die mit einander zu federartigen Formen verwachsen sind. Da sie an der Luft zerfließen, so müssen sie gut auf Ton abgepreßt und dann neben CaCl<sub>2</sub> getrocknet werden.

In weniger reiner Form erhält man den Körper, wenn man die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 4 auf einander einwirken läßt.

0.1457 g Sbst. verloren bei 120° 0.0111 g H<sub>2</sub>O. — 0.1182 g Sbst.: 0.0314 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1674 g Sbst.: 0.1509 g AgJ.

Ber. Na 8.95, J 49.40, H<sub>2</sub>O 7.00.  
 Gef. » 8.60, » 48.72, » 7.62.  
 Na : J = 1 : 1.03.

### 8. Tetra-Sarkosin-Kaliumbromid, KBr, 4CH<sub>3</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.COOH, 4H<sub>2</sub>O.

Man löst Bromkalium und Sarkosin entweder im molekularen Verhältnis 1 : 3 oder im Verhältnis 1 : 4 in Wasser und dampft die Lösung weitgehend auf dem Wasserbad ein. Beim Erkalten scheidet sich dann das Additionsprodukt in feinen, weißen, seideglänzenden Nadeln ab. Zur Entfernung der sirupösen Mutterlauge werden die Krystalle 3—4 Stunden lang zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und dann auf Ton neben Chlorcalcium getrocknet; an der Luft ziehen sie Wasser an und zerfließen in kurzer Zeit.

Probe a) (aus 0.7 g KBr und 1.5 g Sarkosin). — 0.1662 g Sbst. verloren bei 120° 0.0244 g H<sub>2</sub>O. — 0.1662 g Sbst.: 0.0583 g AgBr. — Probe b) (aus 0.7 g KBr und 1.5 g Sarkosin). — 0.1115 g Sbst. verloren bei 110° 0.0160 g H<sub>2</sub>O. — 0.1115 g Sbst.: 0.0369 g AgBr. — Probe c) (aus 0.5 g KBr und 1.5 g Sarkosin). — 0.1117 g Sbst. verloren neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.0159 g H<sub>2</sub>O. — 0.1340 g Sbst.: 0.0455 g AgBr. — 0.1117 g Sbst.: 0.0180 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. K 7.14, Br 14.60, H<sub>2</sub>O 13.16.  
 Gef. » a) —, » 14.93, » 14.68.  
 » b) —, » 14.08, » 14.35.  
 » c) 7.23, » 14.45, » 14.23.  
 K : Br = 1 : 0.98.

9. Tetra-Sarkosin-Kaliumjodid,  
KJ,  $4\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Darstellung dieses Körpers muß man die wäßrige Lösung der Komponenten weitgehend auf dem Wasserbad eindampfen und die sirupöse Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation stehen lassen. Die ganze Masse erstarrt dann zu einem Brei feiner, verfilzter Nadeln, die gut zwischen zwei Tonplatten abgepreßt werden.

Der Wassergehalt der Verbindung ist wechselnd; die eine Substanzprobe (a) enthielt 3, die andere (b) 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Probe a) (aus 0.9 g KJ und 1.5 g Sarkosin, mol. Verh. 1 : 3). — 0.2121 g Sbst. verloren bei  $120^\circ$  0.0202 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1424 g wasserfreie Sbst.: 0.0637 g AgJ. — 0.0485 g wasserfreie Sbst.: 0.0083 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . — Probe b) (aus 0.9 g KJ und 2.25 g Sarkosin, mol. Verh. 1 : 4.5). — 1.4288 g Sbst. verloren bei  $120^\circ$  0.1643 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1450 g wasserfreie Sbst.: 0.0654 g AgJ. — 0.1225 g wasserfreie Sbst.: 0.0203 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung.

	Ber.	auf Trihydrat	auf Tetrahydrat	Gef.
				a)      b)
$\text{H}_2\text{O}$	9.38		12.12	9.53      11.50.
Wasserfreie Substanz.	Ber. K	7.49,		J 24.31.
	Gef. » a)	7.68,      b) 7.44,	» a) 24.18,      b) 24.38.	
	a) K : J = 1 : 0.97,      b) K : J = 1 : 1.01.			

10. Tetra-Sarkosin-Rubidiumbromid,  
 $\text{RbBr}$ ,  $4\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ .

Man löst Rubidiumbromid und Sarkosin im molekularen Verhältnis 1 : 4 in wenig Wasser und läßt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle bilden feine, weiße, seideglänzende Nadeln, die asbestartig unter einander verfilzt sind; sie werden durch Abpressen zwischen zwei Tonplatten von der Mutterlauge befreit und neben Chlorcalcium aufbewahrt. Ausbeute gut. Die Krystalle entsprechen in ihrem Äußeren vollständig der Jodkaliumverbindung KJ,  $4\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ .

Probe a) 0.1429 g Sbst.: 0.0452 g AgBr. — 0.1505 g Sbst.: 0.0416 g RbBr. — 0.1119 g Sbst. verloren neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.0145 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — Probe b) 0.1214 g Sbst. gaben neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.0142 g  $\text{H}_2\text{O}$  ab. — 0.1042 g Sbst. 0.0327 g AgBr. — 0.1191 g Sbst.: 10 ccm N ( $18^\circ$ , 731 mm).

Ber. Rb 14.40, Br 13.48, N 9.44,  $\text{H}_2\text{O}$  12.14.

Gef. » a) 14.28, » 13.46, » —, » 12.96.  
» » b) —, » 13.36, » 9.47, » 11.70.

a) Rb : Br = 1 : 1.01, b) Br : N = 1 : 4.05.

**11. Di-Sarkosin-Hydrobromid, HBr,  $2\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ .**

Aus einer auf dem Wasserbad eingeengten Lösung von Sarkosin in überschüssiger wäßriger Bromwasserstoffsäure scheidet sich beim Erkalten das normale Salz, HBr,  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , in flachen, breiten Nadeln aus. Trocknen zwischen Ton.

0.1473 g Sbst.: 0.1597 g AgBr.

Ber. Br 47.06. Gef. Br 46.14.

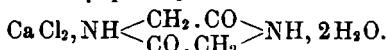
Um das anomale Salz zu erhalten, bringt man eine wäßrige Lösung des normalen Salzes, der  $1-1\frac{1}{2}$  Moleküle Sarkosin zugesetzt sind, neben Chlorcalcium zur Eindunstung. Es scheiden sich schöne, feine Nadeln aus, die sehr hygroskopisch sind; sie werden zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und neben Chlorcalcium getrocknet. Aus wenig Wasser lassen sie sich ohne Zersetzung umkristallisieren.

Probe a; dargestellt aus 1 g Sarkosin, HBr und 0.7 g Sarkosin. — 1. Nicht umkristallisiert. 0.1032 g Sbst.: 0.0734 g AgBr. — 2. Umkristallisiert. 0.1386 g Sbst.: 0.0988 g AgBr. — Probe b; dargestellt aus 0.5 g Sarkosin, HBr und 0.26 g Sarkosin. — 0.1152 g Sbst.: 0.0826 g AgBr. — Probe c; dargestellt aus 0.5 g Sarkosin, HBr und 0.5 g Sarkosin; dann umkristallisiert aus Wasser. — 0.0485 g Sbst.: 0.0349 g AgBr.

Ber. Br 30.88. Gef. Br a) 30.26, a2) 30.33, b) 30.50, c) 30.62.

c) Verbindungen des Diacipiperazins<sup>1)</sup> und Antipyrins.

1. Diacipiperazin-Calciumchlorid,



Zur Darstellung dieser Verbindung muß ein großer Überschuß von Chlorcalcium angewandt werden.

Man gibt zu einer wäßrigen Aufschlämmung von 1 g Glykokoll-anhydrid 10 g Chlorcalcium-hexahydrat, erwärmt bis Lösung eingetreten ist, und läßt dann erkalten. Es scheiden sich allmählich durchsichtige, farblose, zentimeterlange, dicke, prismatische Krystalle aus, die zur Analyse auf Ton abgepreßt werden. Die Ausbeute ist gut.

Beim Erhitzen verwittern die Krystalle; sie zeigen keinen Schmelzpunkt. Aus der heißen, wäßrigen Lösung der Verbindung erhält man beim Erkalten chlorcalcium-freies Glykokoll-anhydrid.

Probe a. 0.1950 g Sbst. zeigten beim Erhitzen bis 150° einen Gewichtsverlust von 0.0280 g. — 0.2194 g Sbst.: 0.2392 g AgCl. — 0.3104 g Sbst.: 0.1600 g CaSO<sub>4</sub>. — Probe b. 0.2054 g Sbst. verloren beim Erhitzen bis 140° 0.0296 g. — 0.1202 g Sbst.: 0.1310 g AgCl. — 0.1679 g Sbst.: 0.0872 g CaSO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Diese Verbindungen sind von J. v. Modelschi dargestellt worden.

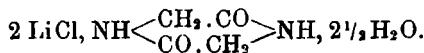
Ber. Ca 15.36, Cl 27.20, H<sub>2</sub>O 13.79.

Gef. a) » 15.18, » 26.97, » 14.36.

» b) » 15.29, » 26.96, » 14.41.

a) Ca : Cl = 1 : 2.00, b) Ca : Cl = 1 : 1.97.

### 2. Diacipiperazin-di-Lithiumchlorid,



Zur Darstellung dieses Körpers ist ein großer Überschuß von Chlorlithium erforderlich, damit die Abscheidung von freiem Glykokoll-anhydrid vermieden wird.

Man dampft eine wäßrige Lösung von 1 g Glykokoll-anhydrid und 8 g käuflichem Chlorlithium (Probe a) oder 10 g käuflichem Chlorlithium (Probe b) auf dem Wasserbad so weitgehend ein, daß sich eine Krystallhaut abzuscheiden beginnt. Dann bringt man durch einige Tropfen Wasser die Krystallhaut wieder in Lösung und läßt die Flüssigkeit erkalten. Es scheiden sich bald schöne, durchsichtige, farblose Nadelchen ab, die zu Bändern parallel an einander gelagert sind; sie werden gut zwischen zwei Tonplatten abgepreßt; nach etwa 6–10 Stunden sind sie analysentrocken.

Der Körper hat keinen Schmelzpunkt; beim Erhitzen verwittert er unter Wasserabgabe zu einer weißen Masse, dann verkohlt er und hinterläßt schließlich geschmolzenes Chlorlithium. Mit wenig Wasser geben die Krystalle sofort in ein weißes Pulver über; an der Luft auf Ton verwandeln sie sich innerhalb 24 Stunden in Krystalle von Glykokollanhydrid.

Probe a. 0.1836 g Sbst. verloren beim Erhitzen bis 130° 0.0326 g H<sub>2</sub>O.  
 — 0.2384 g Sbst.: 0.1012 g Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1388 g Sbst.: 0.1622 g AgCl.  
 Probe b. 0.1790 g Sbst. gaben bis 150° einen Gewichtsverlust von 0.0314 g.  
 — 0.1790 g Sbst.: 0.0778 g Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1320 g Sbst.: 0.1556 g AgCl.

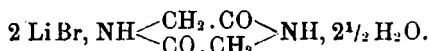
Ber. Li 5.74, Cl 29.09, H<sub>2</sub>O 18.44.

Gef. a) » 5.40, » 28.91, » 17.76.

» b) » 5.53, » 29.16, » 17.54.

a) Li : Cl = 1 : 1.06, b) Li : Cl = 1 : 1.04.

### 3. Diacipiperazin-di-Lithiumbromid,



Man dampft eine wäßrige Lösung von 0.5 g Glykokoll-anhydrid und 6 g käuflichem Lithiumbromid auf dem Wasserbad möglichst weitgehend ein und überläßt dann die Flüssigkeit in einem mit einem Uhrglas bedeckten Schälchen bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Krystallisation.

Der Körper bildet durchsichtige, farblose Nadelchen, die von der Mutterlauge möglichst gut getrennt und dann etwa 3 Stunden lang zwischen zwei Tonplatten getrocknet werden. Die Ausbeute ist gut.

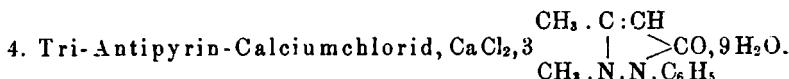
Mit etwas Wasser überschichtet, zerfallen die Krystalle sofort zu einem weißen Pulver; beim Erhitzen werden sie matt, ein Schmelzpunkt (der unzersetzten Substanz) existiert nicht. An freier Luft gehen sie allmählich in Krystalle des Glykokoll-anhydrids über.

0.2645 g Sbst. gaben bis 150° einen Gewichtsverlust von 0.0350 g. — 0.1250 g Sbst.: 0.1440 g AgBr. — 0.1970 g wasserfreie Sbst.: 0.0750 g Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Wasserhaltige Substanz. Ber. Br 48.05, H<sub>2</sub>O 13.50.

Gef. » 49.02, » 13.23.

Wasserfreie Substanz. Ber. Li 4.86. Gef. Li 4.85.



Dieses Additionsprodukt wird fast immer dann erhalten, wenn man eine wäßrige Lösung von Chlorcalcium und Antipyrin bei gewöhnlicher Temperatur der freiwilligen Krystallisation überläßt. Es bildet schöne, glasglänzende, lange Nadeln, deren Wassergehalt zwischen 8 und 9 H<sub>2</sub>O schwankt.

Über die angewandten Mengenverhältnisse der Komponenten und über die Analysen der einzelnen Produkte orientieren die folgenden Angaben. Vor der Analyse wurden die Krystalle 24 Stunden lang zwischen zwei Tonplatten abgepreßt.

Probe a; aus 1 g Antipyrin und 2 g CaCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. — 0.2702 g Sbst. verloren neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.0473 g H<sub>2</sub>O. — 0.1032 g Sbst.: 0.0176 g CaSO<sub>4</sub>. — 0.2058 g Sbst.: 0.0745 g AgCl. — 0.1532 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 728 mm). — Probe b; aus 1 g Antipyrin und 1 g CaCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. — 0.2484 g Sbst. verloren neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.2090 g Sbst.: 0.0348 g CaSO<sub>4</sub>. — 0.1882 g Sbst.: 0.0653 g AgCl. — 0.2092 g Sbst.: 19.3 ccm N (21°, 728 mm). — Probe c; aus 2 g Antipyrin und 1 g CaCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. — 0.2136 g Sbst. verloren neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.0388 g H<sub>2</sub>O. — 0.1864 g Sbst.: 0.0670 g AgCl. — 0.1717 g Sbst.: 0.0287 g CaSO<sub>4</sub>. — 0.0916 g wasserfreie Sbst.: 0.0179 g CaSO<sub>4</sub>. — Probe d; dargestellt wie Probe c. 0.1250 g Sbst.: 0.0433 g AgCl.

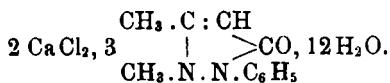
Wasserhaltige Substanz.

	Ber. für:	Gefunden			
	Octohydrat	Nonohydrat	a	b	c
Ca	4.88	4.78	5.02	4.90	4.92
Cl	8.66	8.48	8.95	8.58	8.91
N	10.26	10.04	10.49	10.26	—
H <sub>2</sub> O	17.59	19.35	17.51	19.73	18.16

a) Ca : Cl = 1 : 2.01, b) Ca : Cl = 1 : 1.98, c) Ca : Cl = 1 : 2.04.

Wasserfreie Substanz. Ber. Ca 5.93. Gef. Ca 5.75.

## 5. Tri-Antipyrin-di-Calciumchlorid,



Man erhält diesen Körper nur dann in reinem Zustand, wenn man eine heiße, konzentrierte, wäßrige Lösung von Chlorcalcium und Antipyrin, welche einen großen Überschuß an Chlorcalcium enthält, schnell erkalten läßt und dafür sorgt, daß die Krystallisation möglichst schnell erfolgt. Verzögert sich die Krystallisation, so kommt es zur Abscheidung eines Gemenges der beiden Körper (2:3) und (1:3). Nimmt man auf 1 g Antipyrin nicht mindestens 4 g CaCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O, so erhält man unter den angewandten Bedingungen ein Gemisch des Körpers (2:3) mit Antipyrin.

Das reine Additionsprodukt bildet feine, weiße, seidenglänzende Nadelchen, die zur Entfernung der sirupösen Mutterlauge zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und dann auf Ton an der Luft getrocknet werden.

Probe a; aus 1 g Antipyrin und 4 g CaCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. — 0.2023 g Sbst. verloren neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.0439 g H<sub>2</sub>O. — 0.1730 g Sbst.: 0.0958 g AgCl. — 0.2004 g Sbst.: 0.0532 g CaSO<sub>4</sub>. — 0.1585 g wasserfreie Sbst.: 0.0523 g CaSO<sub>4</sub>. — Probe b; aus 1 g Antipyrin und 4½ g CaCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. — 0.1897 g Sbst. verloren neben P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.0434 g H<sub>2</sub>O. — 0.1842 g Sbst.: 0.1035 g AgCl. — 0.1268 g Sbst.: 0.0342 g CaSO<sub>4</sub>. — 0.1427 g wasserfreie Sbst.: 0.0482 g CaSO<sub>4</sub>.

## Wasserhaltige Substanz.

12 H <sub>2</sub> O. Ber. Ca	8.00,	Cl	14.17,	H <sub>2</sub> O	21.55.
13 H <sub>2</sub> O. »	7.84,	»	13.92,	»	22.94.
Gef. » a)	7.82, b)	7.94,	» a) 13.70, b) 13.90,	» a) 21.70, b)	22.83.
a) Ca : Cl	= 1 : 1.98, b)	Ca : Cl	= 1 : 1.98.		

Wasserfreie Substanz. Ber. Ca 10.18. Gef. Ca a) 9.72, b) 9.95.

6. Di-Antipyrin-Kupferchlorid, CuCl<sub>2</sub>, 2 | >CO<sup>1)</sup>.

Man gibt zu einer wäßrigen Lösung von 1 g Antipyrin eine solche von 2 g CuCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O, filtriert von einer geringen Menge eines weißen Niederschlagens ab und überläßt das Filtrat der freiwilligen Krystallisation. Allmähliche Abscheidung schöner, brauner Nadeln, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

Der Körper schmilzt bei 160—161° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit; mit heißem Alkohol gibt er eine gelbgrüne, trübe Lösung.

<sup>1)</sup> Siehe auch C. Schuyten, Bl. Acad. roy. Belgique [3] 37, 140 [1898].

aus der sich nach kurzem Stehen ein weißer Niederschlag absetzt. In Wasser sehr leicht löslich mit blauer Farbe. Neben Phosphor-pentoxyd nur minimale Gewichtsabnahme.

Probe a. 0.2536 g Sbst.: 0.1437 g AgCl. — 0.1616 g Sbst.: 0.0263 g Cu<sub>2</sub>S. — Probe b. 0.1376 g Sbst.: 0.0774 g AgCl. — 0.1500 g Sbst.: 0.0239 g Cu<sub>2</sub>S.

Ber. Cu 12.42, Cl 13.90.

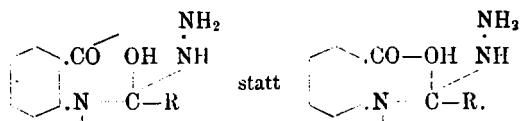
Gef. » a) 13.00, b) 12.72, » a) 14.02, b) 13.92.

a) Cu : Cl = 1 : 1.93, b) Cu : Cl = 1 : 1.96.

Zürich, Chemisches Universitätsinstitut, im Juni 1915.

### Berichtigungen.

Jahrg. 48, Heft 11, S. 1189, 50 mm v. o. 3. Formel lies:



In diesem Heft, S. 1275, 33 mm v. o. lies:

$$D_4^{24} = 1.876 \text{ statt } D_4^{24} = 1.833.$$