

erhalten wurden, so scheint mir daraus zu folgen, dass wenigstens eine der beiden Verbindungen nicht constant dieselbe ist, und zwar in erster Linie die „Glycolignose“. — Resultirte die „Lignose“ wirklich in dem von Erdmann geforderten Verhältniss aus dem Holze, so sollte man erwarten, dass dieses wenigstens durch längere Einwirkung der Salzsäure auf das Holz erreicht würde. Aber selbst bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure von der qu. Stärke hat es mir nicht gelingen wollen, die von der Formel geforderte Ausbeute zu erlangen. Ich erhielt stets zuviel Rückstand. Es sind wohl, wenn man auch die 3 Gruppen, welche Zucker, aromatische Stoffe<sup>1)</sup> und Cellulose liefern, in der „Glycolignose“ annehmen muss, diese in sehr wechselndem Verhältniss darin enthalten.

Erwähnen möchte ich noch, dass nach meinen Untersuchungen das nach Erdmann's Methode gereinigte Pappelholz genau dieselbe Zusammensetzung hat wie das Tannenholz.

Allein auch aus diesem Holze erhielt ich bei der Spaltung mit Salzsäure nicht die erforderliche, sondern ebenfalls eine grössere Menge Rückstand als die Rechnung verlangt.

Ueber weitere Untersuchungen in dieser Beziehung gedenke ich nächstens zu berichten.

Agricultur-chemisches Laboratorium in Göttingen, Anfang April 1875.

### 133. J. W. Brühl: Die Constitution der ganz substituirten Amido- und Phosphidosäuren. Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs und Phosphors.

(Eingegangen am 11. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Verlaufe seiner klassischen Untersuchungen über Amine und Phosphine stellte Hr. Hofmann<sup>2)</sup> durch Vereinigung von  $(C_2 H_5)_3 N$  resp.  $(C_2 H_5)_3 P$  mit Chloressigäther zwei Körper dar, welche längere Zeit die einzigen Repräsentanten einer sehr merkwürdigen Klasse organischer Körper bildeten. Einige Jahre später entdeckten die HH. Liebreich und Scheibler gleichzeitig das Oxyneurin oder Betain, welches sich als identisch mit dem Vereinigungsprodukt von  $(CH_3)_3 N$  und Chloressigäther und demgemäss als Homologon der oben genannten Substanzen erwies<sup>3)</sup>. Hr. Arth. Meyer bewerkstelligte die

<sup>1)</sup> Bemerkenswerth ist, dass Hoppe-Seylor aus Stoffen, welche gewiss keine aromatische Gruppe enthalten, wie Milchzucker, doch durch Behandeln mit Wasser bei 200° C. Brenzcatechin erhalten hat.

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann. Proceedings of the Royal Soc. 1860 — 62. Vol. II. pag. 525.

<sup>3)</sup> O. Liebreich, diese Berichte II. 12 und 167, III. 161. C. Scheibler loc. cit. II. 292, III. 155.

Synthese des Betaïns der Phosphorreihe<sup>1)</sup> und endlich Hr. Griess vervollständigte diese Klasse durch seine schönen Entdeckungen der substituirtten aromatischen Amidosäuren<sup>2)</sup>.

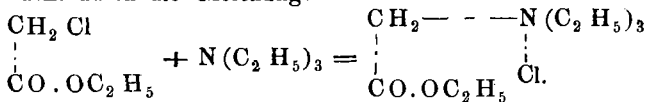
Trotzdem bereits sieben dieser merkwürdigen Körper bekannt sind, ist die Constitution derselben bis dahin unerschlossen geblieben.

Ich bin schon vor längerer Zeit im Laboratorium des Hrn. Hofmann mit der Darstellung des trisubstituirtten Alanins (aus  $\alpha$ -Chlorpropionäther) beschäftigt gewesen und hoffe der Gesellschaft in Kurzem darüber Mittheilung machen zu können. Im Verlaufe jener Untersuchungen drängte sich mir die Frage nach der Constitution der Körper dieser Klasse auf und ich unternahm es daher zunächst dieselbe durch das Studium des Hofmann'schen triäthylirtten Glycocolls aufzuklären — Ich habe die Ehre der Gesellschaft heute die Resultate dieser Untersuchung kurz mitzutheilen, die Details derselben werde ich in den Liebig'schen Annalen veröffentlichen.

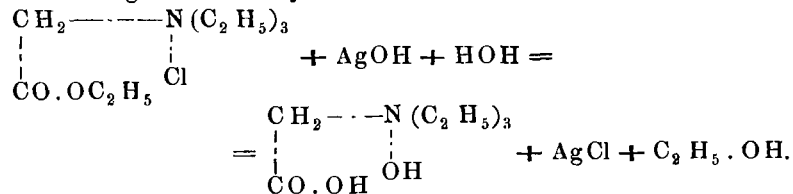
Die Darstellung des Triäthylglycocolls geschah in etwas modificirter Weise. Das Vereinigungsprodukt von  $(C_2 H_5)_3 N$  und Chloressigäther, mit  $(C_2 H_5)_3 N \cdot HCl$  verunreinigt, wurde von letzterem durch Kochen mit Barytlösung befreit, der Baryt dann wie üblich durch  $H_2 SO_4$ , diese durch  $Pb CO_3$  entfernt. Das Endprodukt ist  $[(C_2 H_5)_3 N + C_2 H_2 Cl O_2 \cdot C_2 H_5] - C_2 H_4 = C_8 H_{18} NO_2 Cl$ .

Der Körper  $C_8 H_{17} NO_2$ , welchen Hofmann durch Einwirkung von Silberoxyd auf  $C_2 H_2 Cl (C_2 H_5) O_2 \cdot N (C_2 H_5)_3$  erhielt, ist sowohl Base als Säure; er verbindet sich trotz seiner neutralen Reaction mit Säuren, durch längeres Kochen mit  $Ba (OH)_2$  oder  $Pb CO_3$  auch mit den betreffenden Metallen, er liefert mit Leichtigkeit ein Doppelsalz mit  $Hg Cl_2$ , wie das Betaïn mit  $Zn Cl_2$  — kurz, sein Verhalten ist das eines echten Glycocolls.

Nach den heutigen Anschauungen wäre der Vorgang bei Einwirkung von  $(C_2 H_5)_3 N$  auf  $CH_2 Cl - CO \cdot OC_2 H_5$  am einfachsten ausgedrückt durch die Gleichung:



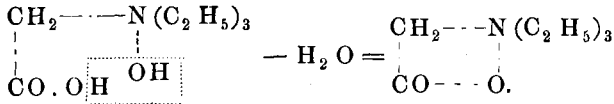
Nimmt man diese Formel als die richtige an, so ist der Vorgang bei Einwirkung von Silberoxyd



<sup>1)</sup> Arth. H. Meyer loc. cit. IV. 734.

<sup>2)</sup> P. Griess loc. cit. VI. 585, VII. 39.

Hofmann vermuthet, dass im Entstehungszustande der freien Base sich  $H_2O$  abspaltet. Er stützt seine Ansicht auf die Zusammensetzung des Jodids, welches die Formel  $C_8H_{18}NO_2J.C_3H_{17}NO_2$  besitzt. Bei Annahme der obigen Structur entstünde demnach durch Wasserabspaltung

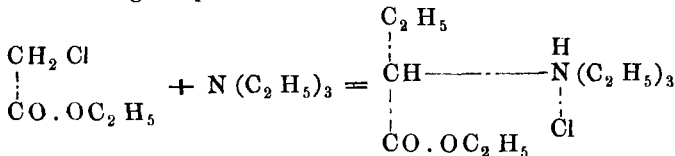


Es wäre dies, wie auf den ersten Blick ersichtlich, ein äusserst merkwürdiger Körper. Der Stickstoff befände sich hier in innigster fünffacher Bindung. Eine derartige Bindungsweise des Stickstoffs ist bis dahin unbekannt geblieben und schien von vorn herein nicht sehr wahrscheinlich, um so mehr, als für eine Abspaltung von Wasser bei Einwirkung von Silberoxyd kein rechter Grund einzusehen war. — Bekanntlich ist das Triäthylloxäthylammoniumhydroxyd beständig, warum sollte also ein Körper, welcher als directes Oxydationsprodukt aufzufassen wäre, dies nicht sein?



Die HH. Liebreich und Scheibler sagen indessen, dass sie sich durch die Elementaranalyse des freien Trimethylglycocolls überzeugt hätten, dass diesem Körper die Formel  $C_5H_{11}NO_2$  und nicht  $C_5H_{13}NO_3$  zukommt. Musste man daher die Richtigkeit dieser Formel und für das triäthylirte Glycocoll  $C_8H_{17}NO_2$  annehmen, so blieb die Ursache der Wasserabspaltung bei Bildung von Körpern der angenommenen Structur unerklärt, namentlich da diese Abspaltung eine ganz eigenthümliche, bis dahin noch nicht beobachtete Verknüpfung des Stickstoffs bedingen würde, für deren Annahme noch keine andere Beweise vorlagen. — Es schienen mir diese Widersprüche nicht für die angeführte Constitution zu reden. —

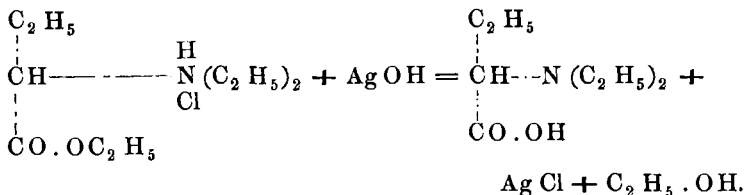
Unter den mannigfach hier möglichen Hypothesen dächte mir eine die Lösung des Problems am einfachsten zu bewirken, nämlich die, dass die Amine bei ihrer Einwirkung auf Chloressigäther sich spalten, indem ein Alkyl sich vom Stickstoff trennt und an den Kohlenstoff der Säure geknüpft wird.



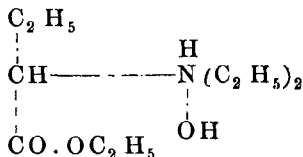
Aehnliche Umwandlungen sind von Hrn. Hofmann entdeckt

worden, so z. B. wurde durch Lösung des Methyls vom Stickstoff ein Methylanilin und Einfügung in den aromatischen Kern die Synthese des Toluidins bewerkstelligt<sup>1)</sup>.

Durch die Annahme der Spaltung der tertiären Amine wurde die Einwirkung von Silberoxyd auf das Additionsprodukt von  $(C_2 H_5)_3 N$  und Chloressigäther sofort verständlich, die Frage nach der Abspaltung von Wasser auf's einfachste gelöst.

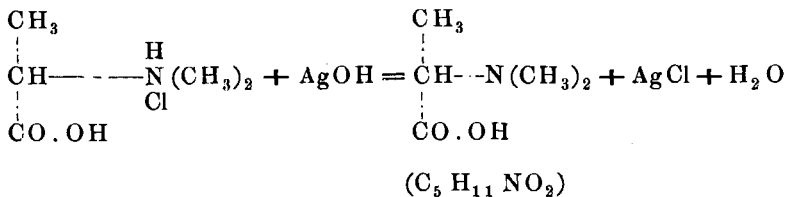


Bei einer solchen Reaction muss sich Wasser abspalten, denn eine Verbindung



ist nach heutigen Erfahrungen so unwahrscheinlich wie die Existenz von  $(C_2 H_5)_3 N \begin{array}{c} H \\ \text{---} \\ OH \end{array}$ . Das im *statu nascendi* sich befindende HOH tauscht ein Wasserstoffatom gegen das ätherische  $C_2 H_5$  aus — es entsteht  $C_2 H_5 . OH$ .

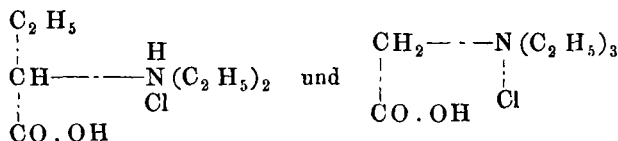
Hiernach muss das triäthylirte Glycocoll die Formel  $C_8 H_{17} NO_2$  besitzen und kann nicht  $C_8 H_{19} NO_3$  sein, ebenso das Oxyneurin  $C_5 H_{11} NO_2$  und nicht  $C_5 H_{13} NO_3$



ohne das es nöthig wäre, eine ganz analogielose Bindungsart des Stickstoffs in den freien Basen anzunehmen.

Einwirkung starker Basen auf Triäthylamidoessigsäurechlorid. Die beiden wahrscheinlichsten Constitutionsformeln dieses Körpers

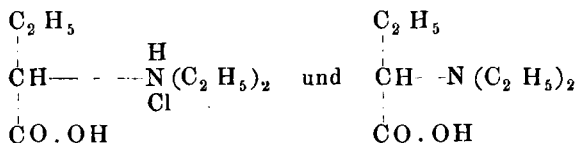
<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte V, 714 und 720.



unterscheiden sich wesentlich von einander dadurch, dass in der ersten der N an drei, in der zweiten an vier Kohlenstoffatome gebunden ist. Das Cl würde in einem Körper der erstern Structur eine Stelle einnehmen wie im  $(\text{C}_2 \text{H}_5)_3 \text{N} \cdot \text{HCl}$ , in einem der andern wie im  $(\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N} \cdot \text{Cl}$ . — Im einen Falle muss das Cl leicht durch Alkalien u. s. w., im andern nur durch Silberoxyd zu eliminiren sein.

Eine Lösung von Triäthylglycocollchlorid in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol wurde in einem sehr dickwandigen Rohr tagelang einer Temperatur von  $100 - 250^\circ$  ausgesetzt, ohne dass es gelungen wäre, auf diese Weise das Cl als Salmiak zu entfernen. Die Substanz blieb völlig unangegriffen. — Zu gleichem Resultat führte die Einwirkung von Natriumalkoholat in alkoholischer oder von Natriumhydroxyd oder Bariumhydroxyd in wässriger Lösung. Nach stundenlangem Kochen wurde das Natrium durch Kohlensäure entfernt, das Barium durch Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol. In allen Fällen war die Chlorverbindung unzersetzt geblieben, durch Kochen mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  hatte sich eine nicht erhebliche Menge des Bariumsalzes des Glycocolls gebildet.

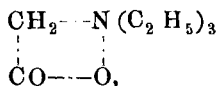
Es führen diese Versuche daher zu dem Ergebniss, dass das Chlor nicht in Form von  $\text{HCl}$  in dem Triäthylglycocollchlorid enthalten sein kann und die Formeln



sind daher als unrichtig zu bezeichnen.

Zur Entscheidung der Frage, ob dem freien Triäthylglycocoll die Formel  $\text{C}_8 \text{H}_{17} \text{NO}_2$  oder  $\text{C}_8 \text{H}_{19} \text{NO}_3$  zukommt, kann mit Bestimmtheit nur die Elementaranalyse führen.

Die Substanz ist von ausserordentlicher Zerfliesslichkeit und es war daher von vorn herein nicht auf genaue Zahlen zu hoffen. — Ich erhielt jedoch aus 16 ausgeführten Bestimmungen Werthe, welche über die Formel  $\text{C}_8 \text{H}_{17} \text{NO}_2$ , entsprechend der Constitution

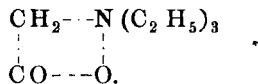


keinen Zweifel lassen.

Wird eine Lösung des freien Triäthylglycocolls längere Zeit mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gekocht, so ist das Barium nicht mehr durch Kohlensäure entfernbar. Das eingedampfte Bariumsalz kann Stunden lang auf 250 bis 260° erhitzt werden, ohne dass eine erhebliche Zersetzung stattfindet. — Zu ganz andern und höchst interessanten Resultaten führte die Einwirkung hoher Temperatur auf das Triäthylglycocoll selbst.

Bei 210° beginnt die Substanz zu sieden, bis 230° ist Alles überdestillirt. Das Destillat besteht aus einem farblosen, stark ammoniakalisch riechenden Oel, in der Retorte bleibt eine nicht grosse Menge Kohle zurück. — Behufs Trennung der Destillationsprodukte wird das Oel am besten in  $\text{HCl}$  aufgefangen, die salzsaure Lösung zuerst für sich und dann mit Natronlauge bis zur neutralen Reaction des Destillats gekocht. Das hier übergehende Destillat besteht aus chemisch reinem Triäthylamin, welches sowohl durch Krystallform des Platinsalzes, als durch Analysen desselben als solches identificirt wurde. — Die Menge des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  richtet sich nach der angewandten Temperatur, sie ist um so geringer, je vorsichtiger die Destillationstemperatur des Triäthylglycocolls eingehalten wird. — Das vom  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  befreite Produkt besteht aus einem Gemenge verschiedener Körper, deren wesentlichster unverändert destillirtes Triäthylglycocoll ist. Nachdem das Natrium durch Salzsäure und Alkohol entfernt war, wurde der alkoholische Auszug mit  $\text{PtCl}_4$  versetzt, und das entstandene Doppelsalz durch Krystallisation von den geringen Mengen secundärer Produkte getrennt. Sowohl durch die Krystallform des Platinsalzes, als auch durch 5 Platin- und 2 Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurde die Identität dieses Körpers mit dem Triäthylglycocoll festgestellt. Bei 210—230° destillirt etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  der Base unverändert über.

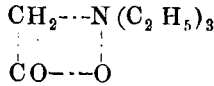
Die Ergebnisse der trockenen Destillation der Triäthylamidoessigsäure bestätigen einerseits durch das Auftreten von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , dass dieser Körper als Radical vorhanden sein muss und liefern daher einen weiteren, werthvollen Beleg für die Berechtigung der angenommenen Constitution



Andererseits scheint mir die Thatsache, dass dieser Körper zum grössten Theil unzersetzt destillirbar ist, von hoher, theoretischer Bedeutung zu sein.

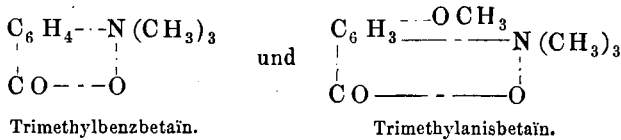
Die Ansicht von der sogenannten molekularen Anlagerung in den Ammoniumverbindungen stützt sich wesentlich auf die Thatsache, dass bis dahin kein solcher Körper unzersetzt destillirbar war. Durch den Beweis der Destillirbarkeit einer unzweifelhaft fünfwerthigen Stickstoffverbindung ist auch jene Stütze unhaltbar geworden. — Die Zer-

setzungstemperatur der Triäthylamidoessigsäure scheint einige Grade über der Destillationstemperatur zu liegen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei ganz constant gehaltener Temperatur der Körper



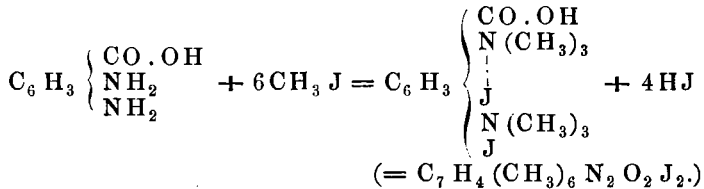
völlig unzersetzt destillirbar ist.

Sowohl durch Darstellungsweise als chemische Eigenschaften demselben auf das innigste verwandt ist die Triäthylphosphidoessigsäure, das Betaïn der Stickstoff- und der Phosphorreihe. Es ist daher wohl gerechtfertigt, diesen Körpern eine analoge Constitution zuzuschreiben. Ebenso gehören die aromatischen Amidosäuren des Hrn. Griess zu dieser Kategorie.



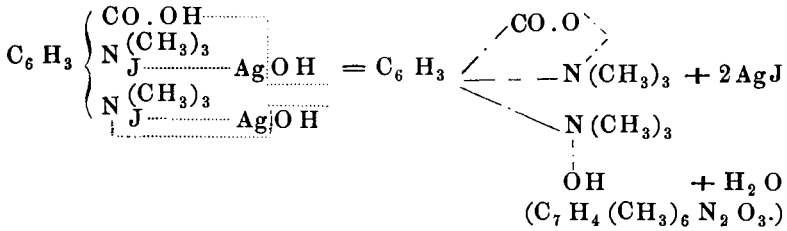
Von ausserordentlichem Interesse ist ein ebenfalls in diese Klasse gehöriger, von Hrn. Griess in jüngster Zeit dargestellter Körper — die hexamethylirte Diamidobenzoësäure<sup>1)</sup>. Der Entdecker schreibt derselben die Formel  $\text{C}_7 \text{H}_2 (\text{CH}_3)_6 \text{N}_2 \text{O}_2$  zu, ausgehend von dem Gedanken, dass bei Einwirkung von Silberoxyd auf das Chlorid der Diamidobenzoësäure  $\text{C}_7 \text{H}_4 (\text{CH}_3)_6 \text{N}_2 \text{O}_2 \text{Cl}_2$  sich  $2 \text{H}_2 \text{O}$  abspalten, wie bei den Monamidosäuren  $1 \text{H}_2 \text{O}$ . Diese Anschauungsweise scheint mir nicht die richtige zu sein, es bildet sich auch hier nur  $1 \text{H}_2 \text{O}$  und die freie Diamidosäure besitzt die Formel  $\text{C}_7 \text{H}_4 \text{N}_2 \text{O}_3$ .

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure erhält man das Jodid der Hexamethyldiamidobenzoësäure. Der Vorgang lässt sich am einfachsten ausdrücken durch die Gleichung:

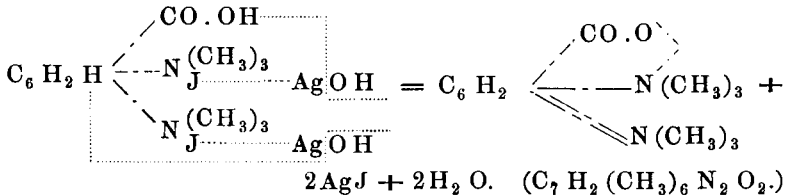


Die Einwirkung von Silberoxyd auf diesen Körper ist folgende:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 89.

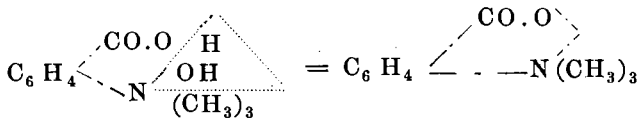


Wäre die Einwirkung derart wie dies Hr. Griess annimmt, so müsste ein Wasserstoffatom aus dem aromatischen Kern durch ein Hydroxyl herausgenommen und das eine Stickstoffatom daher mit allen 5 Valenzen an 5 Kohlenstoffatome gebunden werden:



So interessant ein solcher einzig dastehender Körper sein würde, wird Hr. Griess doch mit mir darüber einverstanden sein, dass die Wahrscheinlichkeit einer Losreissung des Wasserstoffs vom aromatischen Kern durch ein Hydroxyl nach aller Analogie verschwindend klein ist.

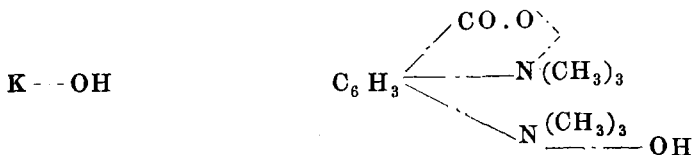
Die Richtigkeit der von mir angenommenen Formel und Constitution wird ferner durch alle chemischen Eigenschaften dieses Körpers bestätigt. In seinen Verbindungen mit Halogenen sind dieselben nicht durch Alkalien, wohl aber durch Silberoxyd eliminirbar, sie sind daher hier gebunden wie in den  $(\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N}$ -Verbindungen. Die freie Base zeichnet sich durch äusserst starke, alkalische Reaction aus, und ist dadurch dem  $(\text{C}_2 \text{H}_5)_4 \text{N.OH}$  an die Seite zu stellen. — Es zeigen die Monamidosäuren der fetten und aromatischen Reihe durchaus keine alkalische Reaction. Dies wird sofort verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass bei Bildung jener Basen die saure Gruppe  $\text{CO.OH}$  und die basische  $\text{N} \begin{array}{c} \text{(C}_2 \text{H}_5\text{)}_3 \\ \text{OH} \end{array}$  sich unter Austritt von  $1 \text{H}_2 \text{O}$  neutralisiren müssen.



In der Diamidosäure ist nur ein  $\text{CO.OH}$  vorhanden, daher wird die zweite basische Gruppe  $\text{N} \begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{OH} \end{array}$  nicht neutralisirt, das Produkt



muss eine starke Basis sein. Es ist diese von Herrn Griess entdeckte, höchst interessante Verbindung direct mit dem  $(C_2 H_5)_4 N.OH$  oder mit  $KOH$  vergleichbar, deren chemische Eigenschaften sie im ausgesprochensten Maasse besitzt. Sie ist Kaliumhydroxyd, in welchem das  $K$  durch ein sehr complicirtes Amin ersetzt ist.



Durch vorstehend mitgetheilte Untersuchung scheint mir die Frage nach der Constitution der so merkwürdigen Klasse organischer Körper, der ganz substituirten Amido- und Phosphidosäuren, zu einer unseren Kenntnissen entsprechend befriedigenden Lösung gebracht und dadurch neue Belege für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs und Phosphors gewonnen zu sein.

Schliesslich bemerke ich noch, dass ich mit der Darstellung neuer Repräsentanten dieser Klasse beschäftigt bin. Gemeinschaftlich mit Herrn Petrick habe ich das Studium der Einwirkung von Aminen auf  $\beta$ -Chlorpropionäther  $CH_2 Cl \text{ --- } CH_2 \text{ --- } CO.O C_2 H_5$  unternommen.

Aachen, im März 1875.

Laboratorium des Herrn Prof. Landolt.

### 134. Oskar Brenken: Ueber Chlorjod.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe mitgetheilt von Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 12. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zur Prüfung der Frage, ob das Jod mehr als drei Atome Chlor oder ausser diesen noch Sauerstoff zu binden vermöge, hat schon im vorigen Winter, 1873 auf 1874, Hr. O. Brenken auf meine Anregung einige Versuche angestellt, die im vorigen Sommer von Hrn. P. Melikoff<sup>1)</sup> aus Tiflis durch eine Dampfdichtebestimmung vervollständigt wurden. Diese Versuche haben ein negatives Ergebniss geliefert, jedoch unsere bisherige Kenntniss des Jodtrichlorides in einigen Punkten ergänzt und berichtigt.

Darstellung von  $JCl_3$ . Man kann  $JCl_3$  darstellen, indem man trockenes Chlor zu trockenem Jod leitet, wobei sich zunächst  $JCl$ , dann  $JCl_3$  bildet. Indessen beeinträchtigen die festen Krusten des Trichlorides sehr bald die weitere Einwirkung des Chlores, indem

<sup>1)</sup> S. die folgende Mittheilung.