

Die Formel  $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2(C_2H_5 \cdot AuCl_4)$  verlangt:  
36.09 pCt. Au .

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt die eigenthümlichen Verhältnisse bei Einwirkung von wasserentziehenden Agentien auf Lupinin zu studiren, über die ich in meiner Originalarbeit bereits einige Andeutungen gemacht habe.

Halle a./S., im Juni 1881. Laboratorium der agric. - chem. Versuchsstation.

### 245. Paul J. Meyer: Ueber die Bildung von substituirten Diglycolamidsäuren bei der Darstellung von *p*-Toluyll- und Phenylglycocoll.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLV.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

#### *p*-Toluyllglycocoll und Diglycol-*p*-toluyllamidsäure.

Das *p*-Toluyllglycocoll wurde zuerst von Schwebel<sup>1)</sup> rein erhalten, der, den von Michaelson und Lippmann<sup>2)</sup> gemachten Angaben zur Darstellung des Phenylglycocolls aus Anilin und Halogenessigsäure folgend, *p*-Toluidin und Monochloressigsäure, in Aether gelöst, auf einander einwirken liess, das Einwirkungsproduct mit Wasser mehrere Stunden erhitze und eindampfte.

Ich hatte schon vorher<sup>3)</sup> die Bildung des *p*-Toluyllglycocolls durch Zusammenschmelzen beider Componenten bei 100° nachgewiesen; man gewinnt es, indem man die Schmelze in nicht allzu viel heissen Wassers aufnimmt, welches das Toluyllglycocolltoluidid<sup>4)</sup>, das durch die freiwillig eintretende Temperaturerhöhung bei der Reaction leicht in grösserer oder geringerer Menge entsteht, ungelöst lässt und beim Erkalten das Glycocoll abgiebt.

Am einfachsten und glattesten geht jedoch der Process vor sich, wenn man die theoretischen Mengen von Toluidin und Chloressigsäure ohne irgend welchen Aetherzusatz in Wasser einträgt und einige Zeit damit erhitzt; das Auftreten reichlicher Mengen von salzsaurem Toluidin zeigt die Beendigung der Reaction an, und aus der erkalteten Lösung krystallisirt in kürzester Frist fast alles Glycocoll ziemlich rein aus, während nach mehrstündigem Stehen sich aus dem Filtrat noch ein zweiter Körper abscheidet, den auch Schwebel<sup>5)</sup>

1) Schwebel, diese Berichte X, 2047.

2) Michaelson und Lippmann, Ann. Chem. Pharm. 1866, 189, 285.

3) Diese Berichte VIII, 1158.

4) Diese Berichte VIII, 1161.

5) Schwebel, Inaug.-Dissert. Berlin 1878, 10.

schon constatirt und auf Grund der Analyse und des dem *p*-Toluyglycocoll in vielen Beziehungen ähnlichen Verhaltens für *o*-Toluyglycocoll angesprochen hat, und dessen Entstehung er auf die nicht ganz reine Beschaffenheit des käuflichen *p*-Toluidins zurückführt.

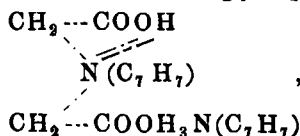
Die von Schwebel ausgeführte Analyse hatte 6.87 pCt. Wasserstoff und 65.43 pCt. Kohlenstoff ergeben.

Bei den neuerdings angestellten Analysen wurden aus 0.2286 g Substanz 0.1372 g Wasser und 0.5526 g Kohlensäure, entsprechend 6.67 pCt. Wasserstoff und 65.92 pCt. Kohlenstoff, und aus 0.3002 g Substanz bei 759.0 mm Barom. und 5.2° Temperatur ein Volumen von 21.4 ccm, entsprechend 8.702 pCt. Stickstoff, erhalten.

	Toluyglycocoll	Schwebel		Meyer	
		I	II	III	
C	65.45	65.43	65.92	—	pCt.
H	6.66	6.87	6.67	—	-
N	8.48	—	—	8.70	-

Der Körper krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln und Blättchen, ist in heissem Wasser, in Alkohol und in Säuren leicht löslich, reducirt Silbersalze sofort beim Erhitzen, langsam in der Kälte, und giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen mit Kupfersulfat noch die für Toluy- und Phenylglycocoll charakteristische, smaragdgrüne Färbung, — aber sein Schmelzpunkt liegt bei 118—119° (116—118° Schwebel), also wesentlich verschieden von demjenigen des inzwischen dargestellten *o*-Toluyglycocolls, den Staats<sup>1)</sup> bei 149—150° angiebt, und auf Zusatz von Basen spaltet er *p*-Toluidin ab, während sich bei vorsichtiger Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit der ursprüngliche Körper regenerirt.

Es liegt also ein *p*-Toluidinsalz vor, iso- oder polymer dem Toluyglycocoll, und zwar das primäre Salz der Diglycol-*p*-toluylamidsäure



was auch durch die Analysen des Kupfer- und Silbersalzes bestätigt wurde. Sein Vorkommen neben Toluyglycocoll entspricht vollkommen dem bereits von Heintz<sup>2)</sup> beobachteten Auftreten der Diglycolamidsäure neben Glycocoll bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Monochloressigsäure.

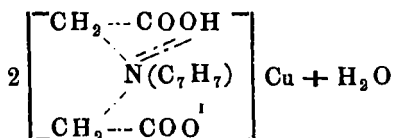
<sup>1)</sup> Staats, diese Berichte XIII. 137.

<sup>2)</sup> Heintz, Ann. Chem. Pharm. 1862, 122, 257 und 269; 124, 298; 1865, 136, 218; 1868, 145, 49.

Diglycol-*p*-toluylamidsaures Kupfer.

Wird eine wässrige Lösung des Körpers mit Kupfersulfat versetzt, so färbt sie sich, wie angegeben, prächtig smaragdgrün; fügt man zu einer heissen concentrirten Lösung Kupfersulfat, so erhält man das in grünen Nadelchen krystallisirende Kupfersalz; es ist selbst in heissem Wasser kaum löslich, sehr wenig in heissem Alkohol, aus dem es sich in glänzenden, grünen Nadelchen wieder abscheidet.

Zur Reindarstellung wurde es nach einander mit beiden Lösungsmitteln ausgekocht, um das sich bildende Toluidinsulfat und etwa nicht in Reaction getretenes Ausgangsmaterial zu entfernen. Die Analyse ergab von dem bei 100<sup>0</sup> getrockneten Salze 5.08 pCt. Wasserstoff und 50.47 pCt. Kohlenstoff; die Theorie für das primäre Kupfersalz:

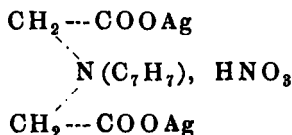


verlangt 4.95 pCt. Wasserstoff und 50.24 pCt. Kohlenstoff.

Diglycol-*p*-toluylamidsaures Silbernitrat.

Das in weissen Nadelchen krystallisirende Silbersalz wurde erhalten, indem das Toluidinsalz in wenig Ammoniak gelöst, vom ausgeschiedenen Toluidin abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt wurde. Die Verbindung ist leicht löslich in überschüssigem Ammoniak und schwärzt sich in der Kälte nur langsam, wird aber beim Erwärmen sofort zersetzt; sie wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei Lichtabschluss unter der Luftpumpe getrocknet.

Durch die Analysen wurden erhalten 43.84 pCt. Silber und 5.32 pCt. Stickstoff; ein Salz von der Zusammensetzung



beansprucht 44.08 pCt. Silber und 5.71 pCt. Stickstoff.

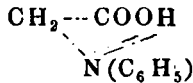
## Phenylglycocoll und Diglycolphenylamidsäure.

Das Phenylglycocoll wurde ebenfalls durch Eintragen von 2 Molekülen Anilin und 1 Molekül Chloressigsäure in heisses Wasser und einige Zeit fortgesetztes Kochen dargestellt, aber die Gewinnung des diglycolphenylamidsauren Anilins ist sowohl in Folge der grösseren Löslichkeit dieses wie des Phenylglycocolls selbst mit Schwierigkeiten verknüpft. Durch fractionirte Krystallisation der noch warmen Lösun-

gen und immer erneutes Fractioniren der sich später abscheidenden, niedriger schmelzenden Krystallisationen wurde jedoch auch hier schliesslich ein Product erhalten, das in deutlich ausgebildeten, weissen Nadeln krystallisirt, die alsbald einen Stich ins Gelbe annehmen und einen constanten Schmelzpunkt von  $99^{\circ}$  besitzen.

In seinen Eigenschaften, bis auf die grössere Löslichkeit, gleicht es vollkommen dem oben beschriebenen Toluidinderivat der Diglycol-*p*-toluylamidsäure, ist löslich in Säuren, scheidet auf Zusatz von Basen Anilin ab und bildet Salze wie jenes, die jedoch nicht analysirt worden sind, bis auf das Anilinsalz selbst.

Dasselbe ergab aus 0.2226 g Substanz 0,1276 g Wasser und 0.5325 g Kohlensäure, entsprechend 6.37 pCt. Wasserstoff und 63.25 pCt. Kohlenstoff; der Theorie für den Körper



würden 5.96 pCt. Wasserstoff und 63.57 pCt. Kohlenstoff entsprechen.

Das Vorhandensein dieses Körpers neben Phenylglycocoll erklärt wohl die zwischen Michaelson und Lippmann's (gegen  $110^{\circ}$  l. c.) und meinen Angaben<sup>1)</sup> ( $126$ — $127^{\circ}$ ) bestehende Differenz hinsichtlich des Schmelzpunktes.—Es dürfte übrigens kaum einem Zweifel unterliegen, dass sich auch in den Laugen anderer der zahlreich dargestellten substituirten Glycocolle complexere, von der Diglycolamidsäure sich herleitende Körper vorfinden.

#### 246. K. Buschka: Ueber Gallein und Coerulein.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. Juni; vcrlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter den von Baeyer entdeckten und untersuchten Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen nimmt neuerdings das Pyrogallolphtalein oder Gallein, sowie das von demselben sich ableitende Coerulein ein grösseres Interesse in Anspruch. Baeyer wies schon in seinen ersten Veröffentlichungen über das Gallein<sup>2)</sup> auf die nahen Beziehungen desselben zu den Farbstoffen des Roth- und Blaulholzes, sowie auf die grosse Färbekraft desselben und des Coeruleins hin. Beide Farbstoffe fanden seitdem Eingang in die Technik, und wird besonders das Coerulein als sehr ächter grüner Farbstoff geschätzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1156.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 457, 555, 668.