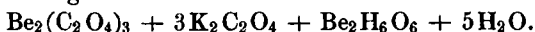


	I.	II.	III.	IV.	Berechnet:
Be ₂ O ₃	14.99	15.1	—	15.47	14.98
K ₂ O	27.44	27.93	—	28.11	27.94
C ₂ O ₃ ¹⁾	42.78	—	42.78	—	42.81
H ₂ O	13.83	—	14.4	—	14.27

Die Bestimmungen sub IV sind vor längerer Zeit von Hrn. Henriques ausgeführt. Die Gesammtmenge des Wassers entweicht erst bei einer sehr hohen, zwischen 250 und 260° liegenden Temperatur; der als dann bleibende Rückstand ist nicht mehr klar in Wasser löslich. Bis zu 170° im Luftbade erhitzt, verliert das Salz nur circa 9 pCt. Wasser = 5 Moleküle, so dass 3 Molekülen bedeutend fester gebunden sind, als die übrigen. Wir können daher annehmen, dass die Beryllerde in der Verbindung in Form von Berylliumhydroxyd enthalten ist und die Formel gestaltet sich alsdann:



Die Lösung des Salzes zeigt gegen Lakmus-Tinktur eine schwach, aber deutlich saure Reaktion. Die stark verdünnte Lösung trübt sich bei längerem Kochen durch Ausscheidung von Beryllerde und wird in der Kälte wieder klar.

Die Neigung der Beryllerde, derartige basische Doppelsalze zu bilden, besonders aber die saure Reaktion der Lösung derselben sind bemerkenswerth, da hierdurch die Zahl der chemischen Thatsachen vermehrt werden dürfte, welche die Beryllerde den Sesquioxiden verwandter, als den Monoxyden erscheinen lassen. Der Ausdruck »saure Reaktion« bezieht sich selbstredend nur auf das Verhalten gegen Lakmus; andern Farbstoffen, z. B. Cochenille-Tinktur gegenüber reagirt die Lösung alkalisch. Aehnliches Verhalten zeigt die durch Ammoniak basisch gemachte Alaun-Lösung.

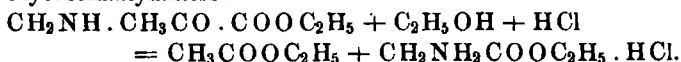
155. Theodor Curtius: Ueber das Glycocoll.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 27. März.)

I. Der Aethyläther des Glycocolls.

Der Aethyläther des Acetylglycocolls (Schmp. 48°; Sdp. 260°) spaltet sich, wenn man seine alkoholische Lösung in der Wärme mit Salzsäuregas behandelt, in Essigäther und die salzsaure Verbindung des Glycocolläthyläthers.



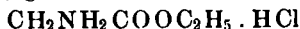
¹⁾ Mittelst KMnO₄ bestimmt.

Man erhält die zuletzt genannte Verbindung ebenfalls, und zwar in berechneter Menge, wenn man auf Glycocoll in absolutem Alkohol Salzsäuregas einwirken lässt.

Der salzsaure Glycocolläthyläther, $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ (Schmp. 144°)¹⁾, ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, besitzt hervorragendes Krystallisationsvermögen und giebt mit Platinchlorid ein ebenfalls leicht lösliches Doppelsalz. Durch Kochen mit überschüssigem, wässrigem Alkali wird Alkohol abgespalten und Glycocoll gebildet²⁾.

Bringt man eine concentrirte wässrige Lösung mit der genau berechneten Menge Silberoxyd zusammen und schüttelt mit Aether oder Chloroform aus, so erhält man nach dem Trocknen mittelst kohlen-sauren Kalis und Verdunsten des Aethers durch trockene Luft den Aethyläther des Glycocolls als farbloses Oel von eigenthümlichem, an Cacao erinnerndem Geruch.

Der Beweis dafür, dass dieses Oel in der That die Verbindung $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ repräsentirt, wurde vorläufig dadurch erbracht, dass dasselbe nach dem Eindampfen mit sehr verdünnter Salzsäure die oben beschriebene, gut charakterisirte Verbindung



vom Schmelzpunkt 144° ohne Nebenprodukte zurückliefert.

Der Glycocolläther ist ein stark basischer, flüchtiger Körper, der mit Salzsäuregas Nebel bildet und schon aus der Luft Kohlensäure anzieht. Er ist ausserordentlich unbeständig. Nur in wasserfreier, ätherischer Lösung habe ich ihn eine Zeit lang unverändert

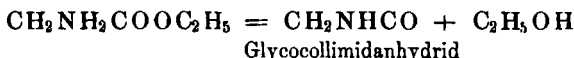
¹⁾ Kraut (Ann. Chem. Pharm 177, 267 und 182, 172) hat durch Umsetzung des aus Jodmethyl, Glycocoll und absolutem Alkohol gewonnenen jodwasserstoffsäuren Glycocolläthyläthers mittelst Chlorsilber diese Verbindung bereits dargestellt. Ihr Schmelzpunkt wurde von ihm auf 137° angegeben. Horsford (Ann. Chem. Pharm. 60, 20) hat dieselbe sehr wahrscheinlich bereits unter Händen gehabt.

²⁾ Höchst eigenthümlich ist das Verhalten dieses salzsauren Aethers gegen salpetrigsaures Natron. Bringt man die concentrirten wässrigen Lösungen beider Körper zusammen, so scheiden sich alsbald beträchtliche Mengen eines gelben Oeles aus, welches man mit Aether extrahiren und über Chlorcalcium trocknen kann. Dasselbe besitzt einen durchdringenden, an Essigäther entfernt erinnernden Geruch und ist in Wasser ganz unlöslich. Es zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion mit Phenol und Schwefelsäure nicht. Gegen Alkalien, selbst gegen concentrirte Kalilauge erweist es sich sehr beständig; durch Mineralsäuren wird es dagegen unter Gasentwicklung sofort zersetzt. Aus einer Lösung von salpetersaurem Silber in Wasser reducirt der Körper energisch metallisches Silber. Ich hoffe bald Näheres darüber mittheilen zu können.

aufbewahren können. Versetzt man das reine Oel mit concentrirteren Mineralsäuren, so wird mit Heftigkeit Kohlensäure abgespalten. Ebenso erzeugt neutrales, salpetersaures Silber sofort einen dichten Niederschlag von kohlensaurem Silber.

Die Annahme, dass die Aether des Glycocolls, aus ihren Verbindungen mit Säuren abgeschieden, sofort in Glycocoll und den betreffenden Alkohol wieder zerfallen, hat sich keineswegs bestätigt. Im Gegentheil verläuft die Zersetzung völlig unerwartet und ungewöhnlich.

Entweder erleidet das Glycocollmolekül eine Wasserentziehung in dem Sinne der Gleichung:



und zwar, merkwürdig genug, soviel ich bis jetzt habe beobachten können, nur dann, wenn der Aether noch Wasser enthält, oder es findet eine complicirtere Reaction statt, indem sich eine stickstoffreiche, in kaltem Wasser schwer lösliche, hochschmelzende Base ausscheidet, welche eine intensive Biuretreaction giebt. Ich habe dieselbe bis jetzt leider noch nicht analysiren können.

Diese Base bleibt allein zurück, wenn man den reinen Glycocolläther zu destilliren versucht; man erhält sie zugleich mit dem Körper CH_2NHCO , wenn man den nur feuchten Aether einige Stunden im Vacuum sich selbst überlässt. Löst man letzteren dagegen in mehr Wasser auf, so scheiden sich bereits nach kurzer Zeit die in kaltem Wasser schwer löslichen, centimeterlangen Tafeln des reinen Glycocollimidanhydrids, CH_2NHCO aus. Dasselbe geschieht beim Eindampfen der wässrigen Lösungen des Aethers. Erst aus den letzten Mutterlaugen krystallisirt Glycocoll aus.

Glycocollimidanhydrid, CH_2NHCO oder $(\text{CH}_2\text{NHCO})_2$, reagirt neutral, scheint aber noch schwach basische Eigenschaften zu besitzen, indem ein krystallisirendes Platindoppelsalz erhalten wurde. Nur in heissem Wasser und Weingeist ist es leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser tritt keine Veränderung ein. Bei raschem Erhitzen im Reagensrohr verflüchtigt es sich gegen 280° unzersetzt, indem es zunächst zu einem farblosen Glase zusammenschmilzt und dann in schönen Nadeln sublimirt. Bei langsamem Erhitzen wird der Körper jedoch unter Abscheidung von Kohle theilweise zersetzt. Bestimmungen der Dampfdichte führten vorläufig zu keinem Ziel; der hochliegende Schmelzpunkt und das Widerstreben sich durch Aufnahme von Wasser in Glycocoll umzuwandeln, machen es aber sehr wahrscheinlich, dass dem Glycocollimidanhydrid das doppelte Atomgewicht, also die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{NHCO} \\ \text{CH}_2\text{NHCO} \end{array} \right.$ zukommt.

II. Ueber substituirte Glycocolle.

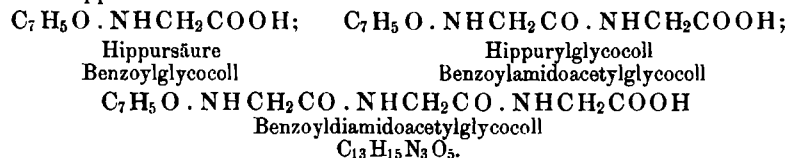
In der Hoffnung über die Constitution und Bildungsweise einer Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_3O_4$, welche ich durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollsilber¹⁾ neben Hippursäure und Hippurylamidoessigsäure erhalten hatte, einiges Licht zu verbreiten, habe ich mich bemüht die analog constituirte Acetylverbindung und den diesen beiden Säuren entsprechenden, vom Glycocoll sich ohne Säureradikal ableitenden Körper darzustellen.

In der That hat sich ergeben, dass die Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber derjenigen von Benzoylchlorid auf diesen Körper analog verläuft. Das Endprodukt der Reaction ist eine Säure, welche sich nicht nur chemisch genau wie die entsprechende Benzoylverbindung verhält — sie spaltet beim Kochen mit Säuren Essigsäure ab und giebt die charakteristische Biuretreaction — sondern sogar in physikalischer Beziehung derselben in jeder Hinsicht ungewein ähnlich ist.

Für die Darstellung dieser Säuren ist es aber vortheilhafter, statt auf Glycocollsilber Benzoyl- oder Acetylchlorid einwirken zu lassen, freies Glycocoll mit den Aethern des Benzoyl- oder Acetylglycocolls zusammenzuschmelzen. So gewinnt man durch Erhitzen von Glycocoll mit Hippursäureäthyläther bei 180° verhältnissmässig beträchtliche Mengen der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, und zwar sofort rein, indem sich die sonst schwierig zu entfernende Hippurylamidoessigsäure nicht zu bilden scheint.

Dagegen habe ich bei diesem Process geringe Mengen einer gut charakterisirten Säure rein erhalten, welche bis auf den bei 172° liegenden Schmelzpunkt der Hippurylamidoessigsäure zwar physikalisch ähnlich ist, aber die Zusammensetzung $C_{13}H_{15}N_3O_5 + H_2O$ besitzt und ein Silbersalz von der Formel $C_{13}H_{14}N_3O_5 \cdot Ag$ liefert. Die freie Säure verliert das Wassermolekül bei 110° vollständig. Sehr wahrscheinlich ist sie als Benzoyldiamidoacetylamidoessigsäure,

$C_7H_5O \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2COOH + H_2O$,
aufzufassen und verhielte sich also zum Hippurylglycocoll, wie dieses zur Hippursäure:

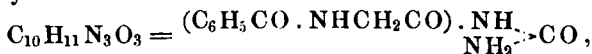


Da die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, wie früher²⁾ mitgetheilt wurde, ihrer empirischen Zusammensetzung und der Fähigkeit nach beim Kochen,

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie (2) 26, 197.

²⁾ Journ. f. pr. Chemie (2) 26, pag. 203.

mit verdünnten Säuren Hippursäure abzuspalten als Verbindung eines harnstoffartigen Körpers mit Hippursäure betrachtet werden konnte habe ich die Einwirkung von Harnstoff auf Hippursäureäther bei 140—150° untersucht. Bei dieser Temperatur entsteht kein Körper, welcher mit jener Säure identisch wäre, sondern der wirkliche Hippurylharnstoff:



welcher in silberglänzenden Blättern krystallisirt, bei 216° unter Zersetzung schmilzt und beim Kochen mit verdünnten Säuren in Hippursäure und Harnstoff zerfällt. Ausserdem bilden sich bei dieser Reaktion geringe Mengen einer noch nicht näher untersuchten Verbindung, welche bei 189° unzersetzt schmilzt und in Nadeln sublimirt. Beide Körper reagieren vollkommen neutral.

Um die Einwirkung von Glycocoll auf Acetylglycocolläther studiren zu können, habe ich das von Kraut¹⁾ bereits dargestellte Acetylglycin (Acetursäure) ausführlich untersucht. Man gewinnt diese Säure am besten durch Kochen von Glycocoll mit Essigsäureanhydrid und Benzol. Die Reaktion verläuft fast quantitativ, während bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber, wie schon erwähnt wurde, der Process in complicirter Weise vor sich geht. Die auf beiden Wegen gewonnenen Säuren von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{COOH}$ (Schmp. 206°) sind identisch. Sämmtliche Verbindungen der Acetursäure sind durch ausserordentliche Löslichkeit ausgezeichnet. Ihre Aether verdienen dadurch Interesse, dass sie im Gegensatz zu den Hippursäureäthern unzersetzt siedend.

Durch das weitere Studium der eigenthümlichen, oben mitgetheilten Zersetzungserscheinungen, welche der Glycocolläthyläther schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigt, hoffe ich am ehesten den Schlüssel für die Constitution und die Entstehungsweise jener stickstoffreichen Benzoyl- und Acetylverbindungen finden zu können, da eine unverkennbare Analogie zwischen den Zersetzungserscheinungen des Glycocolläthers für sich und den durch Erhitzen von substituirtten Glycocolläthern und freiem Glycocoll hervorgerufenen Reaktionen stattzuhaben scheint. Der Wichtigkeit halber, welche die Umsetzung von Glycocoll in Harnstoff und Harnsäure für die Physiologie beansprucht, scheinen mir die oben angedeuteten Vorgänge, welche auf einer überraschenden Beweglichkeit der einzelnen Gruppen im Molekül des Glycocolläthers beruhen, besonderes Interesse zu verdienen, und ich möchte mir daher das Studium der berührten Gebiete noch eine Zeit lang vorbehalten.

München, den 12. März 1883.

¹⁾ Kraut, Ann. Chem. Pharm. 133, 105.