

stärkere Verdünnung des Kohlenoxyds durch Luft im zweiten Versuche, das langsamere Durchleiten der Gase durch den Apparat, wodurch die Abscheidung des Baryumcarbonats durch die bei der Oxydation gebildete Kohlensäure natürlich später eintreten musste, die Wahl kleinerer Gefässe, die längere Dauer der Controlversuche.

Zur Anstellung der beschriebenen oder ähnlicher Versuche kann ich den von mir gebrauchten Apparat auch deshalb empfehlen, weil die einzelnen Theile desselben während oder bei Abschluss eines Versuches leicht erwärmt werden können.

Freiburg i./B., Februar 1884.

### 78. F. Mylius: Beiträge zur Kenntniss des Sarkosins.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Gelegentlich der Beschäftigung mit einigen Derivaten des Sarkosins, zu deren Darstellung das letztere einer hohen Temperatur ausgesetzt werden musste, fiel es mir auf, dass in der Litteratur bestimmte Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung fehlen.

In der genauen Beschreibung, welche Liebig<sup>1)</sup> von der von ihm entdeckten Base giebt, sagt er, das Sarkosin sublimire unzersetzt, wenn man es längere Zeit bei 100<sup>0</sup> erhitzt.

Strecker<sup>2)</sup> äussert sich über die von ihm synthetisch erhaltenen Sarkosinkristalle: »Bei 100<sup>0</sup> getrocknet verändern sie ihr Aussehen nicht; in wenig höherer Temperatur schmelzen sie und sublimiren unzersetzt«. Da infolge einiger Beobachtungen bei mir die Meinung entstanden war, das geschmolzene Sarkosin sei ein anderer Körper als das nicht geschmolzene, so schien es der Mühe werth, den Schmelzprocess des Sarkosins näher zu studiren. Das Ergebniss der Untersuchung bildet den Gegenstand der folgenden Blätter.

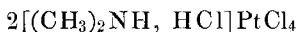
Sarkosin, welches sich in einer Retorte befindet, lässt sich bis auf 200<sup>0</sup> erhitzen, ohne dass es eine erkennbare Veränderung erleidet. Erhöht man die Temperatur, so beginnt es zwischen 210 und 215<sup>0</sup> langsam zu schmelzen. Wenn man die Wärmezufuhr fort dauern lässt, so ist die Verflüssigung bei 220<sup>0</sup> beendet.

Die Erscheinung des Schmelzens ist begleitet von der Entwicklung farbloser Dämpfe, welche sich in flüssiger Form in der Vorlage niederschlagen. Diese Flüssigkeit besteht zum grössten Theile aus Wasser. Durch das Verhalten der Dämpfe zu Barytwasser

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 62, 310.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 123. 263.

konnte die Gegenwart reichlicher Mengen von Kohlensäure nachgewiesen werden, und die Blaufärbung rothen Lacmuspapiers liess drittens auf das Vorhandensein einer flüchtigen Base schliessen. Zur Ermittlung der Natur derselben wurden die sich entwickelnden Dämpfe in verdünnte Salzsäure geleitet, und die aus der Lösung mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Base nochmals mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat hinterliess beim Eindampfen mit Salzsäure eine blättrige Krystallmasse, welche an der feuchten Luft wiederum zerfloss. Mit concentrirtem Platinchlorid wurde damit ein leicht lösliches nadelförmiges Doppelsalz erhalten, dessen Verbrennung nach dem Trocknen bei 100° einen Gehalt von 39.19 pCt. Platin erkennen liess. Die flüchtige Base ward hierdurch als Dimethylamin identificirt, dessen Platindoppelsalz



39.24 pCt. Platin enthält.

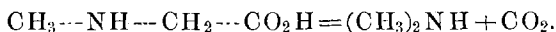
Auch das entsprechende Goldsalz wurde dargestellt und nach dem Trocknen bei 100° analysirt. Es ergab beim Glühen 51.49 pCt. Gold, während die Theorie für die Verbindung



51.43 pCt. fordert.

Die erhaltene Base ist gemäss den analytischen Daten und der Unfähigkeit, mit Chloroform und alkoholischem Kali Isonitril zu entwickeln (in welchem Falle Aethylamin hätte vorhanden sein können) vollkommen rein.

Die Bildung von Dimethylamin und Kohlensäure aus dem Sarkosin ist der Spaltung des Glycocolls in Methylamin und Kohlensäure analog und vollzieht sich nach der Gleichung:



#### Sarkosinanhydrid.

Die Bildung von Wasser aus dem schmelzenden Sarkosin deutet darauf hin, dass neben der soeben erwähnten Spaltung in Dimethylamin und Kohlensäure noch eine zweite Reaction sich vollzieht.

Die Gasentwicklung aus der schmelzenden Verbindung lässt sehr bald nach; es bleibt ein kaum gelblich gefärbtes Oel in der Retorte, welches die Hauptmenge des angewandten Sarkosins ausmacht. Man kann diese Substanz ohne wesentliche Zersetzung überdestilliren und gewinnt sie dadurch als weisse blättrige Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem sie sich leicht löst, erhält man farblose Prismen vom Schmelzpunkt 149—150°, welche sich schon durch ihren bitteren Geschmack vom Sarkosin unterscheiden. In Wasser lösen sie sich ausserordentlich leicht.

Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ermittelt als entsprechend dem Ausdruck  $C_3H_5NO$ .

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>3</sub>	36	50.70	50.36	50.50	—
H <sub>5</sub>	5	7.04	7.08	7.16	—
N	14	19.72	—	—	19.87
O	16	22.54	—	—	—
	71	100.00.			

Die Verbindung ist also ein Anhydrid des Sarkosins und entsteht im Sinne der Gleichung:



Aus dem Verlauf der Untersuchung ergibt sich jedoch, dass das Molekül der Verbindung ausgedrückt werden muss durch die Formel  $C_6H_{10}N_2O_2$ , welche man sich durch Vereinigung von 2 Complexen  $C_3H_5NO$  entstanden zu denken hat.

Das Sarkosinanhydrid siedet bei einer Temperatur von ungefähr 350°. Die geringe Zersetzung, welche es hierbei erleidet, war hinreichend, eine Dampfdichtebestimmung von vornherein unsicher erscheinen zu lassen; der Versuch, welcher nach dem Meyer'schen Verfahren im Bleibade ausgeführt wurde, ergab eine Zahl, welche sich von der für das Molekül  $C_6H_{10}N_2O_2$  berechneten nicht allzweit entfernte.

Der Körper verhält sich gegen Pflanzenfarben neutral. Verbindungen mit Säuren herzustellen gelang nicht. Dampft man eine salzsaure Lösung der Substanz ein, so bleibt unter beständigem Verlust von Chlorwasserstoff das freie Sarkosinanhydrid zurück. Die Herstellung einiger weiter unten zu besprechenden Doppelverbindungen zeigt jedoch, dass dem Körper die Eigenschaften einer schwachen Base zukommen.

Die beschriebene Verbindung ist nicht neu; sie wurde vor einiger Zeit von J. Traube <sup>1)</sup> bei Gelegenheit der Einwirkung von Chlorcyan auf geschmolzenes Sarkosin beobachtet. Da das Interesse Traube's durch anderweitige Umsetzungen des Sarkosins in Anspruch genommen war, so ist er auf das Studium der Verbindung nicht näher eingegangen, und er glaubte die Zusammensetzung derselben aus der Analyse ihres Platindoppelsalzes erschliessen zu dürfen. Seine Angaben über dieses Salz stehen im Einklang mit den von mir gemachten Beobachtungen; jedoch hat sich, wie im Folgenden ausgeführt werden wird, für das Sarkosinanhydrid selbst eine Zusammensetzung ergeben, welche von der durch Traube angenommenen wesentlich verschieden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2110.

## Platindoppelsalz.

Traube beschreibt ein Platindoppelsalz, welches man in leicht löslichen, grossen sechsseitigen Tafeln beim Zusammenbringen des Sarkosinhydrids mit saurem Platinchlorid erhält. Dieses Salz habe ich von neuem dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt; es wurde dann im Vacuum getrocknet und der Analyse unterworfen, wobei ein Gehalt von 25.37 pCt. Platin gefunden wurde.

Der Verlust, welchen das in vacuo getrocknete Salz beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  erlitt, wies auf einen Gehalt an Krystallwasser hin; dasselbe ergab sich in wiederholten Versuchen zu 9.22 und 9.39 pCt.

In dem wasserfreien Salz wurden Platinbestimmungen ausgeführt, welche folgende Procentzahlen lieferten:

I.	II.	III.	IV.
28.30	28.20	28.17	28.03.

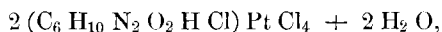
Der Formel  $2 (C_6 H_{10} N_2 O_2 H Cl) Pt Cl_4$  entsprechen 28.30 pCt. Platin.

Die ausgeführten Krystallwasserbestimmungen ergänzen den Ausdruck für die Zusammensetzung des aus Wasser krystallisirten Salzes zu:



Der Theorie nach sollten darin 9.37 pCt. Wasser vorhanden sein.

Man gewinnt das Platindoppelsalz in einer anderen Krystallform, nämlich in Würfeln und rechtwinkligen Prismen, wenn man es aus Alkohol umkrystallisirt. Die Gewichtsabnahme eines so erzeugten und im Vacuum getrockneten Salzes bei  $100^{\circ}$  betrug nur 5.37 pCt. Diese Zahl kommt sehr nahe dem Krystallwasserhalt einer Verbindung:

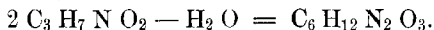


welche 4.91 pCt. Wasser enthalten würde.

Traube hat ein Platinsalz analysirt, welches er durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und im Vacuum getrocknet hatte. Er nimmt das Krystallwasser für Constitutionswasser und gelangt so für das Platinsalz zu dem Ausdruck:



Da Traube sich mit der Analyse des Platinsalzes begnügte, so ist es vollkommen verständlich, dass er der im Salz enthaltenen freien Base die Formel  $C_6 H_{12} N_2 O_3$ , anstatt  $C_6 H_{10} N_2 O_2$ , beilegte, indem er sie sich als ein Doppelmolecül Sarkosin vorstellte, aus welchem ein Molecül Wasser ausgetreten sei:



Es erklärt sich ferner leicht, dass Traube in der Abscheidung des Wassers aus dem Sarkosin eine Wirkung des Chlorcyans sah, da nach allen bisherigen Angaben das Sarkosin unzersetzt schmilzt. Ich

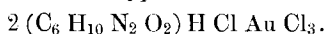
habe mich durch wiederholte Versuche überzeugt, dass, wenn man das Sarkosin einige Grade unterhalb der Schmelztemperatur längere Zeit hält, in das Sublimat ausser dem Anhydrid eine sehr kleine Menge Sarkosin hineingeht, es ist mir aber niemals gelungen, grössere Mengen von Sarkosin auf diese Weise zu sublimiren.

### Golddoppelsalz des Sarkosinanhydrids.

Beim Zusammenbringen der Lösungen von Sarkosinanhydrid und Goldchlorid schlägt sich nach wenigen Secunden ein Goldsalz nieder, welches man durch Umkrystallisiren aus Wasser in gut ausgebildeten, violett spiegelnden Prismen erhalten kann. Die im Vacuum getrockneten Krystalle werden beim Erhitzen auf  $100^0$  trübe. Die Gewichtsabnahme bei  $100^0$  betrug:

I.	II.
5.37	5.33 pCt.

Die Analyse der wasserfreien Substanz führte zu der von den meisten Golddoppelsalzen im Typus abweichenden Zusammensetzung:



	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_{12}$	144	23.07	22.82	—	—	—
$\text{H}_{21}$	21	3.37	3.61	—	—	—
$\text{N}_4$	56	8.98	—	—	—	—
$\text{O}_4$	64	10.26	—	—	—	—
Au	197	31.57	—	31.48	31.65	31.59
$\text{Cl}_4$	142	22.75	—	—	—	—
	624	100.00.				

Der ermittelte Krystallwassergehalt entspricht 2 Molecülen, welche 5.45 pCt. betragen. Durch Ausfällen des Golds mit Ammoniak als Knallgold und Aufnehmen des eingedampften Filtrats mit Alkohol zur Trennung vom Salmiak kann man leicht aus dem Goldsalz wieder das unveränderte Sarkosinanhydrid gewinnen.

Ausser mit Gold- und Platinchlorid verbindet sich das Sarkosinanhydrid auch mit Quecksilberchlorid. Die Doppelverbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich; nach dem Umkrystallisiren erscheint sie in grossen farblosen Prismen. Die Analyse ist nicht ausgeführt worden.

Wenn man eine wässrige Lösung des Sarkosinanhydrids mit Bromwasser versetzt, so scheiden sich rothgefärbte durchsichtige Prismen aus, welche in Wasser schwer löslich sind und welche eine Additionsverbindung darstellen. Sie sind nur in einer Bromatmosphäre

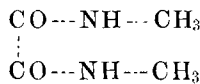
beständig; an der Luft verliert die Verbindung allmählich das Brom, und Sarkosinanhydrid bleibt zurück.

Dass das Anhydrid schon beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure wieder in Sarkosin zurückverwandelt wird, hat bereits Traube gezeigt. Die Bindung des Wassers erfolgt auch, wenn man das Anhydrid mit Kali zusammenschmelzt; es findet dabei fortwährende Entwicklung von Methylamin (aus dem entstandenen Sarkosin herührend) statt. Neutralisirt man die Schmelze mit Salzsäure, so gelingt es nach dem Eindampfen das salzsaure Sarkosin mit Alkohol auszu ziehen und mit einigen Tropfen Platinlösung von den letzten Spuren Chlorkalium zu befreien. Bei der Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Salzes erhielt ich 27.90 pCt. Chlor; die Theorie für  $C_3H_7NO_2HCl$  fordert 28.28 pCt.

#### Oxydation des Sarkosinanhydrids.

Während die Zusammensetzung des Platin- und des Golddoppelsalzes Aufschluss giebt über die Grösse des Sarkosinanhydridmolecöls, ist die durch die Oxydation bewirkte Spaltung geeignet, die Frage nach der Constitution der Verbindung zur Entscheidung zu bringen.

Fügt man zu einer Lösung von Sarkosinanhydrid verdünnte Kaliumpermanganatlösung in genügender Menge, so tritt bald Abscheidung von Superoxyd ein. Beim Eindampfen des farblosen Filtrats krystallisiren seidenglänzende Nadeln, welche unersetzt sublimiren, und deren Schmelzpunkt zu 217° gefunden wurde. Bei der Analyse zeigte es sich, dass dieser Körper identisch ist mit dem zuerst von Wurtz aus Oxalsäureäther erhaltenen Dimethyloxamid



	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>4</sub>	48	41.38	41.31	—
H <sub>8</sub>	8	6.89	6.97	—
N <sub>2</sub>	28	24.14	—	24.15
O <sub>2</sub>	32	27.59	—	—
	116	100.00.		

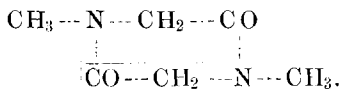
Die Mutterlauge dieser Verbindung bestand aus einer Lösung von Kaliumoxalat.

Um dem Einwande entgegenzutreten, die erhaltenen Oxydationsproducte entständen vielleicht auch aus dem Sarkosin selbst, habe ich das letztere der gleichen Behandlung wie sein Anhydrid unterworfen.

Es stellte sich dabei heraus, dass unter Verbrauch einer sehr grossen Menge des Oxydationsmittels in diesem Falle fast ausschliesslich Kohlensäure, Salpetrige Säure und Salpetersäure gebildet werden. Oxalsäure ist nur in Spuren vorhanden; dagegen wurde das Auftreten eines flüchtigen, eigenthümlich riechenden Zwischenproductes beobachtet, welches bei fortschreitender Oxydation wieder verschwindet.

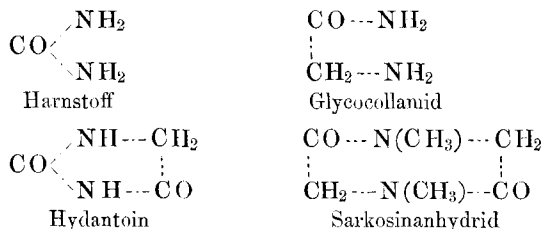
Wäre die Substanz, welche durch Erhitzen des Sarkosins gebildet wird, aus einem Molecül desselben unter Austritt von Wasser entstanden, so würden die Oxydationsproducte beider Körper ohne Zweifel identisch sein.

Die Ueberführung des Anhydrids in Dimethyloxamid und Oxalsäure beweist, dass in dem Molecül der fraglichen Verbindung zwei fest gebundene Methylaminradicale enthalten sind, welche in Vereinigung mit zwei Glycolylgruppen einen Complex bilden, der durch das Schema ausgedrückt werden kann:



Die Umklammerung der einen Glycolylgruppe soll andeuten, wie man sich den Angriff durch die Oxydation zu denken hat.

Die vorliegende Verbindung leitet sich also in ähnlicher Weise von dem Amidoacetamid, dem Amid des Glycocolls, ab, wie die Hydantoine vom Harnstoff. Die Nebeneinanderstellung der beiderseitigen Formeln mag diesen Vergleich anschaulich machen:



Freiburg i/B., Januar 1884, Laboratorium des Prof. Baumann.