

1) Um Hippursäure darzustellen wird fein pulverisirtes, trockenes Glycin in überschüssiges erhitztes Benzoësäureanhydrid allmählich eingetragen und so lange im Oelbade erwärmt, bis die Masse sich roth färbt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Alkali neutralisirt, angesäuert und einige Tage stehen gelassen, um eine vollständigere Ausscheidung zu erzielen. Der Niederschlag wird abfiltrirt und in kochendem Wasser durch Thierkohle entfärbt. Man concentrirt die Lösung auf dem Wasserbade, bis sich in der Wärme Krystalle auszuscheiden beginnen, lässt dieselbe hierauf möglichst langsam abkühlen und entfernt die nebenbei gebildete Benzoësäure von den gross ausgebildeten Hippursäurekrystallen durch Waschen mit Ligroïn. Die synthetisch erhaltene Säure zeigte alle Eigenschaften der thierischen Hippursäure (Schmp. 187° C.).

Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
N 7.90	7.82 pCt.

2) Um Hippursäureäther darzustellen digerirt man eine berechnete Menge von Benzoësäureanhydrid und Glycocolläther einige Zeit bei etwa 100° C. — Benzoësäureanhydrid löst sich in Glycocolläther schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Die Schmelze erstarrt in der Kälte zu einer kaum gefärbten, krystallinischen Masse, welche man aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt. Hippursäureäthyläther, welcher auch in kochendem Wasser schwer löslich ist, scheidet sich in schneeweissen Nadeln sofort rein aus (Schmp 60° C.).

Durch Verseifen mit verdünntem Alkali gewinnt man aus dem Aether leicht die reine Säure (Schmp. 187° C.), welche alle Eigenschaften der Hippursäure besitzt.

Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
N 7.99	7.82 pCt.

401. Theodor Curtius: Ueber Acetursäure (Acetylglycin).¹⁾

(Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

[Eingegangen am 18. Juli.]

Gelegentlich meiner Studien über das Glycocoll habe ich die Acetylverbindung dieses Körpers kennen gelernt²⁾ und gebe im Folgenden der Gesellschaft eine Charakteristik derselben.

¹⁾ Einen Theil der zu dieser Arbeit als Ausgangsmaterial benutzten rohen Hippursäure verdanke ich der Güte des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Kolbe in Leipzig.

²⁾ Diese Berichte XVI, 757.

Ueber die Acetursäure finden sich bis heute in der Literatur nur wenig Anhaltspunkte. Jazukowitsch¹⁾ hat die Säure zuerst dargestellt, indem er Chloressigsäure mit überschüssigem Acetamid im Rohr auf 150—155° C. erhitzte. Er schied aus dem anfangs öligen, dann krystallinisch erhaltenen Kalksalz ein bald erstarrendes Oel von der Zusammensetzung des Acetylglycocolls ab. Kraut und Hartmann²⁾ haben diesen Versuch von Jazukowitsch bald darauf in der Weise modificirt wiederholt, dass sie Acetamid im Ueberschuss auf Monochloressigäther bei 185° C. einwirken liessen, das Resultat aber nicht bestätigt gefunden. Besser gelang ihnen die Darstellung des Acetyl-glycins durch Kochen von in Aether suspendirtem Glycinsilber oder Glycinzink mit Chloracetyl. Sie erhielten kleine, weisse, sauer reagirende Krystalle, in Wasser und Weingeist löslich, welche sich bei 130° C. bräunten und durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt wurden. Das Kalksalz der Säure schied sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen aus; die Blei- und Silberverbindung erwähnen sie als krystallinische Niederschläge.

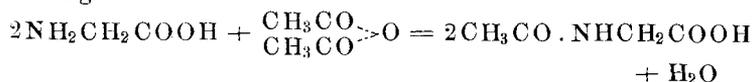
Methoden zur Darstellung von Acetursäure.

1. Aus Essigsäureanhydrid und Glycocoll.

Man kocht 40 g sehr fein pulverisirtes, trockenes Glycin mit 60 g Essigsäureanhydrid und 250 g Benzol 4 Stunden am Rückflusskühler.

Das Benzol dient dazu, den Beginn der bei 70° C. sehr stürmisch eintretenden Reaktion zu mässigen; zugleich wird dadurch verhindert, dass sich die Masse stark roth färbt. Aber auch so empfiehlt es sich, noch den Kolben unter Umschütteln langsam zu erwärmen und das Wasserbad zu entfernen, sobald die Flüssigkeit Blasen zu werfen beginnt. Ist die Reaktion eingetreten, so erhitzt man weiter zum Kochen, wobei man häufig umschütteln muss, da das Glycocoll sich leicht zu einem festen Kuchen zusammenballt und dadurch der Einwirkung des Essigsäureanhydrids zum Theil entzogen wird. Das Benzol wird auf dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in heissem Weingeist gelöst und die Flüssigkeit durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Die Säure scheidet sich aus dem Filtrat sofort in reinem Zustande aus.

Dieses Verfahren eignet sich am besten zur Darstellung des Acetylglycocolls. Es bildet sich dabei nur Acetursäure nach der Gleichung:



und zwar nahezu in berechneter Menge.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 79; Bull. soc. chim. [2] 10, 122; Jahrb. 1868, 700.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 105.

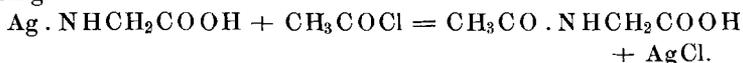
	Gefunden		Ber. für $C_4H_7NO_3$
	I.	II.	
C	41.26	41.14	41.02 pCt.
H	6.24	6.32	5.98 »
N	12.04	12.09	11.96 »

Weniger gute Ausbeute giebt das von Kraut und Hartmann¹⁾ angewandte Verfahren zur Darstellung des Acetylglycins.

2. Aus Acetylchlorid und Glycinsilber.

30 g fein gepulvertes, trockenes Glycinsilber²⁾ werden mit 16 g Chloracetyl und 200 g Benzol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht.

An Stelle des Aethers, welchen Kraut und Hartmann¹⁾ als indifferentes Medium wählten, empfiehlt es sich hier ebenfalls Benzol zu verwenden, da die Reaktion sich bei niedrigerer Temperatur nur sehr allmählich vollzieht, viel langsamer und weniger energisch, als die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber verläuft.³⁾ Nach vierstündigem Kochen fand sich noch ein Theil des Silbersalzes unverändert vor. Dabei färbte sich die Masse stark roth. Benzol und Acetylchlorid werden abdestillirt, der Rückstand mit sehr verdünntem Weingeist ausgezogen, überschüssiges Silber mittelst Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung durch anhaltendes Kochen mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat scheidet sich nach mässigem Eindampfen zunächst ein Gemenge complicirt zusammengesetzter Säuren aus, welche schwer löslich sind und daher gestatten, die viel leichter lösliche Acetursäure ohne besondere Mühe zu isoliren. Das durch weiteres Eindampfen gewonnene Acetylglycin ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein. Der Process vollzieht sich nach folgender Gleichung:



	Gefunden		Ber. für $C_4H_7NO_3$
	C	H	
C	40.98		41.02 pCt.
H	6.27		5.98 »
N	12.62		11.96 »

Wie schon bemerkt, erzielt man auf diesem Wege eine verhältnissmässig schlechte Ausbeute an Acetursäure, da der Process keineswegs allein im Sinne der oben gegebenen Gleichung, sondern complicirt und zum Theil noch unaufgeklärt verläuft.

Wir begegnen hier einer Analogie zwischen den Produkten der Einwirkung von Acetylchlorid und von Chlorbenzoyl auf Glycocoil-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 105.

²⁾ Ueber die Darstellung von Glycinsilber vergl. J. pr. Chem. [2] 26, 164.

³⁾ J. pr. Chem. [2] 26, 164.

silber. Die letzteren habe ich früher ausführlich untersucht und beschrieben.¹⁾

Aus Chlorbenzoyl und Glycinsilber sollte nur Hippursäure entstehen; neben derselben bildet sich aber eine Reihe von Säuren, in welcher jedes folgende Glied ein Glycocoll, $-\text{H}_2\text{O}=\text{NHCH}_2\text{CO}$, mehr enthält als das vorhergehende.²⁾ Gegen das Ende der Reaktion tritt Kohlensäureentwicklung auf, und ein sauer reagirender Körper entsteht von der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$,³⁾ welcher dadurch besonders ausgezeichnet ist, dass er mit Kupfersalzen starke Biuretreaktion giebt. Das Analogon zu dieser letzteren Verbindung bildet bei der Darstellung von Acetursäure aus Glycinsilber und Acetylchlorid den Hauptbestandtheil des oben erwähnten, aus der wässerigen Lösung zuerst sich ausscheidenden Produktes. Diese Säure, welche noch nicht näher untersucht werden konnte, ist ihrem äusseren Ansehen und ihren Eigenschaften nach der ihr entsprechenden Benzoylverbindung ausserordentlich ähnlich. Sie scheidet sich beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser als glänzende Haut ab, welche getrocknet ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver bildet, schmilzt oberhalb 260°C . nach vorhergehender Schwärzung und giebt die Biuretreaktion sehr intensiv. Beim Kochen mit Mineralsäuren zerfällt sie ganz analog der Benzoylverbindung in Essigsäure, Glycocoll und einen stickstoffhaltigen Körper, welcher beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien Ammoniak entwickelt.

Welche und wie viele von den den bekannten Benzoylverbindungen entsprechenden Gliedern zwischen dem Acetylglycocoll und der die Biuretreaktion gebenden Säure in der That sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber bilden, ist noch nicht festgestellt. Durch geeignetes Modificiren der Operation wird man das Acetylamidoacetylglycocoll, welches der gut charakterisirten Hippurylamidoessigsäure⁴⁾, dem Benzoylamidoacetylglycocoll entsprechen würde, jedenfalls gewinnen können. Das Endprodukt der Reaktion spricht indessen zur Genüge für die Analogie bei der Einwirkung von Benzoyl- resp. Acetylchlorid auf Glycocollsilber. Da diese die Biuretreaktion gebenden Säuren in Beziehung zu einer dieselbe Reaktion zeigenden Base zu stehen scheinen, in welche sich die Glycocolläther schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Alkohol umlagern, so habe ich die Untersuchung derselben in der letzten Zeit wieder aufgenommen, um über die noch ganz unbekanntes Constitution dieser merkwürdigen Verbindungen Aufschluss zu erhalten.

¹⁾ J. pr. Chem. [2] 26, 167—208.

²⁾ Diese Berichte XVI, 756.

³⁾ J. pr. Chem. [2] 26, 197.

⁴⁾ J. pr. Chem. [2] 26, 175 ff.

Die Identität der aus Acetylchlorid und Glycinsilber gewonnenen Acetursäure mit der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Glycocoll erhaltenen Verbindung wurde ausser durch den krystallographischen Habitus (sehr charakteristische, knieförmige Zwillingsbildungen) und den übereinstimmenden Schmelzpunkt, durch die Löslichkeit der Körper in Wasser von derselben Temperatur und die genau zusammenfallenden Eigenschaften ihrer Ammoniumsalze nachgewiesen.

100 g Wasser von 15° C. lösen 2.713 g Acetylglycocoll (aus Essigsäureanhydrid und Glycin dargestellt).

100 g Wasser von 14.5° C. lösen 2.676 g Acetylglycocoll (aus Chloracetyl und Glycinsilber gewonnen).

Die Ammoniumsalze der nach beiden Methoden dargestellten Säuren besaßen die Zusammensetzung $C_4H_{10}N_2O_3 + H_2O$. Beide Salze verloren bis 110° C. vorsichtig erhitzt ihr Molekül Krystallwasser; bei 117° C. zerlegten sie sich vollkommen in Acetursäure und Ammoniak.

Eigenschaften und Verhalten des Acetylglycins.

Acetursäure krystallisiert, wenn man eine heiss gesättigte, wässrige Lösung sehr langsam abkühlt, in speerförmigen, farblosen Krystallen, welche strahlenförmig um einen Punkt gruppirt sind. Dieselben erreichen eine Länge bis zu 6 cm und enthalten kein Krystallwasser. Die einzelnen Individuen haben meist fein sägeförmig gezackte Ränder und sind vorne immer zugeschärft. Senkrecht zu ihrer Längsaxe sind sie vollkommen spaltbar und daher sehr zerbrechlich. Lässt man die Acetursäure sich aus einer verdünnten, wässrigen Lösung durch allmähliches Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum ausscheiden, so bilden sich kleine, glänzende, optisch zweiaxige Krystalle, welche fast ausnahmslos aus sehr zierlich gebauten, knieförmigen Zwillingen mit schief abgeschliffenen Endflächen bestehen. Acetylglycocoll schmilzt ohne vorhergehende Farbenveränderung bei 206° C.¹⁾ — In einem Liter Wasser von 15° C. sind 27 g Acetursäure löslich. Die Löslichkeit nimmt aber mit der Temperatur beträchtlich zu. In kochendem Wasser ist die Säure sehr leicht löslich und wird dadurch, wie auch Kraut und Hartmann¹⁾ beobachtet haben, nicht zersetzt. Von kaltem, absolutem Alkohol werden schon ziemlich beträchtliche Mengen aufgenommen; heisser Alkohol, besser noch heisser Weingeist lösen die Säure leicht auf. In siedendem Aether, Benzol und Toluol ist sie

¹⁾ Nach den Angaben von Kraut und Hartmann (Ann. Chem. Pharm. 133, 105) soll sich Acetylglycin schon bei 130° C. bräunen.

unlöslich. Von Essigäther und Chloroform werden beim Kochen Spuren gelöst. Heisser Eisessig oder heisses Aceton nehmen das Acetylglycocoll ebenfalls nur schwierig auf.

Ihrer Entstehung nach muss man die Acetursäure als Amidoessigsäure betrachten, in welcher ein Wasserstoffatom des Amids durch Acetyl ersetzt ist. Entsprechend dieser Anschauungsweise zerfällt sie beim Kochen mit Mineralsäuren und wässrigen Alkalien wieder in Essigsäure und Glycocoll. Das Acetylglycin besitzt noch den Charakter einer Amidosäure, indem es sich mit Säuren und mit Basen zu Salzen vereinigt. Indessen wird doch die vorwiegend basische Natur des Glycocolls durch den Eintritt des Acetyls derartig abgeschwächt, dass die Verbindungen, welche das Acetylglycin mit Säuren eingeht, sehr unbeständig sind, indem dieselben überaus leicht wieder in ihre Componenten zerfallen. Acetylglycocoll färbt sich mit Eisenchlorid roth, mit Phenol und unterchlorigsauren Salzen tief blau. Wir begegnen also den Reaktionen, welche das Glycocoll selbst zeigt, hier wieder, während das Benzoylglycocoll dieselben nicht mehr giebt.¹⁾ Ueberhaupt wird der Charakter der Amidoessigsäure durch den Eintritt von Benzoyl in viel hervortretenderer Weise verändert, als durch denjenigen des Essigsäureradikals. Acetursäure zerfällt viel leichter durch Kochen mit Säuren und Alkalien wieder in ihre Componenten als die Hippursäure. Letztere verbindet sich in keiner Weise mehr mit Säuren zu Salzen. Auch in den Aethern der Acetursäure tritt die grössere Annäherung an das Glycocoll zu Tage. Dieselben sieden unzersetzt, während die Aether der Hippursäure bekanntlich beim Destilliren vollständig zerfallen.

Verbindungen von Acetylglycocoll mit Mineralsäuren.

Salzsaures Acetylglycin wird erhalten, wenn man fein pulverisirte Acetursäure mit soviel concentrirter Salzsäure zusammenreibt, als zur Lösung erforderlich ist. Bei weiterem Reiben erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem Brei von kleinen Krystallnadelchen, welche eine Verbindung von Salzsäure mit Acetursäure repräsentiren. Die Krystalle verlieren auf einer porösen Platte im Vacuum schon in kurzer Zeit den grössten Theil ihres Gehaltes an Salzsäure. In Berührung mit Wasser zerfallen sie ebenfalls wieder in Salzsäure und Acetylglycin.

Ein Platindoppelsalz der Acetursäure habe ich nicht erhalten können.

Eine Verbindung von Schwefelsäure mit Acetylglycin scheidet sich nach dem Auflösen von Acetursäure in wenig Schwefel-

¹⁾ Journ. pr. Chem. [2] 26, 206.

säure in vereinzelt, langen, durchsichtigen Prismen aus. Beim Eindunsten im Vacuum verschwanden die Krystalle aber nach einigen Tagen wieder in der Lösung, worauf die Masse gallertartig erstarrte und auf Zusatz von Wasser wieder freie Acetursäure auskrystallisiren liess.

Verbindungen von Acetursäure mit Basen.

Andererseits ist das Acetylglycin eine starke Säure. Eine wässrige Lösung zersetzt Baryumcarbonat unter heftigem Aufbrausen. Es verbindet sich mit Leichtigkeit mit allen Basen zu meist beständigen Salzen. Dieselben krystallisiren und zeichnen sich durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser aus, so dass man sie oft nur schwierig ganz rein erhalten kann. Von den näher untersuchten Verbindungen erscheinen das Silber- und das Ammoniumsalz als die best charakterisirten. Letzteres gehört merkwürdiger Weise zu den verhältnissmässig schwerer löslichen Salzen der Acetursäure und dient daher zweckmässig zur Darstellung der übrigen.

$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{COO} \cdot \text{Ag}$, acetursaures Silber, entsteht beim Versetzen einer Auflösung des Ammoniumsalzes in wenig Wasser mit salpetersaurem Silber. Nach dem Absaugen der Flüssigkeit bildet es eine glänzende, krystallinische Schuppenhaut, welche sich beim Zusammenpressen fettig anfühlt. Die einzelnen Krystalle bestehen aus nur theilweise ausgebildeten, keilförmigen, klinobasischen Blättchen. Das Salz löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser. In absolutem Alkohol ist es auch in der Wärme unlöslich. Es reagirt völlig neutral und zersetzt sich selbst durch anhaltendes Kochen mit Wasser nur sehr allmählich unter Abscheidung von Silberoxyd. Acetursaures Silber ist das einzige bisher untersuchte Salz der Säure, welches ohne Wassergehalt krystallisirt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3 \text{Ag}$
Ag	47.45	48.07	48.21 pCt.

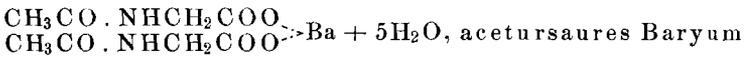
$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, acetursaures Ammonium, bildet sich beim Concentriren einer mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösung von Acetursäure im Vacuum. Das Salz krystallisirt in blitzenden Nadeln oder grossen, schmalen Tafeln, welche, nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen wenig vollkommen spaltbar, zwischen gekreuzten Nicols sehr schöne Zwillingsstreifungen zeigen und klinobasischer Natur sind. Die Krystalle, welche ein Molekül Wasser enthalten, verwittern bei langem Stehen über Schwefelsäure. Sie reagiren neutral und zerfallen beim Kochen mit Wasser oder Alkohol vollständig wieder in Ammoniak und freie Säure. Zwischen 90 und 100° verliert das acetursaure Ammonium

sein Krystallwasser; wenig über dieser Temperatur, zwischen 115 und 117°, zerfällt es schon völlig in Ammoniak und Acetursäure. Bei höherem Erhitzen bis 150° verliert es nicht mehr an Gewicht. Man erkennt die Zersetzung daran, dass der Körper, nachdem er anhaltend auf 117° erwärmt worden ist, lebhaft sauer reagirt und nur mit schmelzendem Alkali Ammoniak resp. Methylamin entwickelt. Unter dem Mikroskop ist dieser Uebergang des Ammoniumsalses in die freie Säure in krystallographischer Beziehung wenig bemerkbar. Die Krystalle erscheinen nach der Umwandlung nur trüb und rissig. Eine Stickstoffbestimmung des auf 117° erhitzt gewesenen Salzes ergab die Zusammensetzung der reinen Acetursäure.

	Gefunden	Ber. für C ₄ H ₇ NO ₃
N	12.19	11.96 pCt.

Acetursäures Ammonium löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, weniger leicht in heissem Weingeist. Absoluter Alkohol nimmt selbst in der Wärme nur wenig auf.

NH ₃ + H ₂ O		H ₂ O	
Gefunden	Berechnet C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₃ + H ₂ O	Gefunden	Berechnet C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₃ + H ₂ O
20.86 (verwitt.) Salz	23.02	12.53	11.84
23.21 (lufttrock.) Salz		11.77	
NH ₃			
Gefunden	Berechnet C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₃ + H ₂ O		
11.84	11.18		



erhält man durch Kochen einer wässerigen Lösung von Acetursäure mit überschüssigem Baryumcarbonat. Das Filtrat erstarrt im Vacuum zu einer gallertartigen, amorphen Masse. Schichtet man über diese mässig verdünnten Alkohol, so krystallisirt das Salz nach längerer Zeit in zarten, büschelförmig vereinigten Nadeln. Das krystallisirte Salz zerfliesst rasch beim Stehen an der Luft und geht hierauf wieder in die amorphe Modification über. Acetursäures Baryum reagirt neutral und zersetzt sich nicht durch Kochen mit Wasser. Es verliert nur einen Theil seines Krystallwassers — 1½ bis 2 Moleküle — unzersetzt zwischen 90 und 205° C., gegen 200° C. schmilzt es, ohne an Gewicht zu verlieren, zu einer röthlichen Masse; zwischen 250 und 260° C. tritt erst völlige Zersetzung ein. Das in einem Platintiegel längere Zeit auf 90° C. erhitzt gewesene Salz knisterte lebhaft beim Herausnehmen des Tiegels aus dem Exsiccator und leuchtete deutlich im Dunkeln. Mit einer anderen Menge von acetursäurem Baryum

habe ich diese Erscheinung nicht wieder hervorrufen können. Acetursaurer Baryt ist in Wasser und Weingeist schon in der Kälte sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol sogar in der Wärme schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_6Ba + 5H_2O$
Ba	29.46	29.85 pCt.
Ba	29.61	— »

$CH_3CO \cdot NHCH_2COO \cdot > Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$, acetursaures Kupfer, krystallisirt aus einer Lösung von salpetersaurem Kupfer in wässrigem acetursauerm Ammonium in himmelblauen Nadeln. Dieselben bestehen aus regelmässig ausgebildeten, rhombischen Prismen. Nach schnellem Auskrystallisiren erscheint das Salz in zarten, hellblauen Büscheln. Bei $105^0 C.$ verliert es $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser; das letzte entweicht unter Zersetzung des Körpers wenig über $120^0 C.$ Acetursaures Kupfer reagirt schwach sauer und zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. In kaltem, absolutem Alkohol ist es ziemlich, in heissem sehr leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisirt aus der Lösung blau wieder aus. Von Wasser und von Weingeist wird es schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen.

	Gefunden bei $105^0 C.$	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_6Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	17.76	17.60 pCt.
H_2O	17.25	
	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_6Cu + 4\frac{1}{2}H_2O$
Cu	16.66	16.75 pCt.
Cu	16.65	

$CH_3CO \cdot NHCH_2COOTl + 2(?)H_2O$, acetursaures Thallium krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösungen von salpetersaurem Thalliumoxydul und acetursauerm Ammonium in kleinen, glänzenden Anatas ähnlichen Krystallen. Das Salz reagirt fast neutral und zersetzt sich durch Kochen mit Wasser unter Bildung von freier Säure. In kaltem Wasser ist es leicht löslich, ziemlich leicht auch schon in kaltem absolutem Alkohol. Es enthält wahrscheinlich 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei $112^0 C.$ entweichen. Das analysirte Produkt war durch freie Acetursäure verunreinigt.

Acetursaurer Nickel, Magnesium, Blei und Quecksilberoxydul lassen sich aus dem Ammoniumsalz ebenfalls als krystallisirende Salze gewinnen. Die Quecksilberverbindung erschien etwas schwerer löslich wie die übrigen Salze.

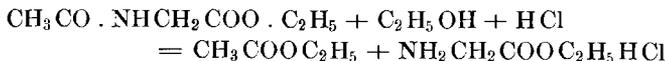
Aether der Acetursäure.

Die Aether des Acetylglycins sind dadurch ausgezeichnet, dass sie unzersetzt sieden. Sie sind im Allgemeinen sehr leicht löslich, reagiren neutral, zeigen keine basischen Eigenschaften mehr und zerfallen durch Behandeln mit Säuren und Alkalien leicht in Glycocoll, Essigsäure und Alkohol. Durch vorsichtiges Verseifen mittelst verdünnten, wässrigen Alkalis kann man aus ihnen Acetylglycin regeneriren. Sie besitzen ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und zeigen das Phänomen der Ueberschmelzung sehr schön.

$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{COO} \cdot \text{CH}_3$, Acetursäure-Methyl-Aether wurde durch Kochen von Jodmethyl mit acetursäurem Silber in ätherischer Lösung dargestellt. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls wird der Rückstand durch kochenden Aether mehrmals extrahirt. Aus dieser Lösung krystallisirt die Verbindung sofort rein in langen, farblosen, rhomboidischen Tafeln, welche bei 58.5°C . (725 mm) schmelzen und bei 254°C . (712 mm) unzersetzt sieden. Aus dem Schmelzfluss erstarrt der Körper in schmalen Plättchen oder fächerförmig sich ausbreitenden Büscheln. Die Krystalle sind optisch zweiachsig und gehören wahrscheinlich dem monosymmetrischen System an. Acetursäure-Methyl-Aether löst sich ziemlich schwer in kochendem Aether, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser schon in der Kälte.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$
C	45.56	45.80 pCt.
H	7.03	6.87 »
N	11.18	10.69 »

$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Acetursäureäthyläther wurde durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Acetursäure in Alkohol dargestellt. Die Temperatur darf bei dieser Operation 40° nicht überschreiten. Dampft man nämlich die gesättigte Lösung auf dem Wasserbade ein, so zerfällt der entstandene Aether nach der Gleichung:



glatt in Essigäther und salzsauren Glycinäther.¹⁾ Letzterer krystallisirt nach dem Erkalten in grossen Büscheln aus. Es empfiehlt sich daher die alkoholische Lösung nach dem Sättigen mit Salzsäuregas durch kohlen-saures Natron zu neutralisiren und dann erst zur Trockne zu verdampfen, worauf man die gesuchte Verbindung durch Aether mit Leichtigkeit dem Rückstande entziehen kann. Man reinigt das auf

¹⁾ Diese Berichte XVI, 753.

diesem Wege gewonnene Produkt am besten durch Destilliren. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Acetylglycinsilber gewinnt man auch diesen Aether bequemer und unmittelbar in reinem Zustande.

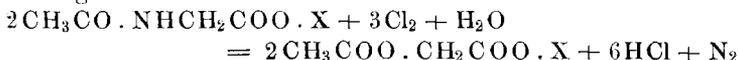
Acetursäureäthyläther krystallisirt aus trockenem Aether in zollgrossen, rechtwinkligen, durchsichtigen Platten, welche parallel einer Kante vollkommen spaltbar sind und dem rhombischen System angehören. Auch aus der Schmelze erstarrt der Körper in grossen, glasglänzenden Tafeln. Er ist hygroskopisch und in allen Lösungsmitteln überaus leicht löslich, schmilzt bei 48° C. (725 mm) und siedet bei 260° C. (712 mm) im reinen Zustande unzersetzt. So lange dem Aether noch Verunreinigungen beigemischt sind, wird beim Destilliren partiell Acetamid abgespalten, ein Vorgang, welcher durch den Geruch leicht zu erkennen ist. Dieselbe Zersetzung tritt in reichlicherem Masse auf, wenn man den Aether längere Zeit im Oelbade auf 240 bis 250° C. erhitzt. Es erscheint daher kaum zweifelhaft, dass man Acetursäureäther auch umgekehrt durch Einwirkung von Acetamid auf einfach halogensubstituirte Essigäther darstellen kann, Versuche, welche Jazukowitsch in der That zur Entdeckung des Acetylglycins führten, welche aber Kraut und Hartmann nicht bestätigt fanden.¹⁾

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_{11}NO_3$
C	49.73	49.65 pCt.
H	7.91	7.58 »
N	9.77	9.65 »

Der Methyläther der Acetursäure unterscheidet sich vom Aethyläther ausser durch den krystallographischen Habitus und den Schmelz- und Siedepunkt also wesentlich dadurch, dass er in Aether schwer löslich ist. Ausserdem gelingt es nicht, aus dem Methyläther durch Erhitzen Acetamid abzuspalten.

Ueberführung von Acetursäureäther in Acetylglycolsäureäther.

Nach dem Verfahren von Gössmann²⁾ zur Ueberführung von Hippursäure in Benzoylglycolsäure kann man die Aether des Acetylglycins in alkalischer, wässriger Lösung durch Chlor nach der Gleichung:



in Acetylglycolsäureäther überführen. Man erhält indessen, auch wenn man die Lösung sehr sorgfältig abkühlt und unter Ausschluss des Lichtes arbeitet, nur sehr geringe Ausbeute, da einmal das Chlor hauptsächlich die Acetylgruppe anzugreifen scheint, dann aber, weil

¹⁾ Vergl. die Einleitung zu vorstehender Abhandlung.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 99, 181.

die Acetylglycolsäureäther sich viel leichter wie die entsprechenden Benzoylverbindungen mit wässerigen Alkalien zersetzen.

Acetylglycolsäureäthyläther, $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, konnte auf diesem Wege dargestellt und durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether der genau neutralisirten Flüssigkeit entzogen werden. Die ätherischen Auszüge wurden gewaschen und darauf nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch fraktionirte Destillation kleine Mengen eines leicht beweglichen, farblosen Liquidums erhalten, dessen Siedepunkt bei $175-177^\circ$ lag, also hierin mit dem aus Chloressigäther und Natriumacetat dargestellten Produkte, welches bei 179° siedet, nahe übereinstimmte. Jedenfalls ist diese Methode zur Darstellung der Acetylglycolsäure sehr unvortheilhaft. Man gewinnt ihre Aether am einfachsten durch Kochen von Diazoessigäther mit Eisessig, wobei der Process nach der Gleichung:

$$\text{NN} \cdot \text{CHCOO} \cdot \text{X} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{CH}_2\text{COO} \cdot \text{X} + \text{N}_2$$

quantitativ verläuft (Sdp. 177°).¹⁾

Jod wirkt auf Acetursäureäther in wässriger, alkalischer Lösung unter Bildung von Jodoform nur zersetzend ein.

Amid des Acetylglycocolls.

Aceturamid, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NHCH}_2\text{CO} \cdot \text{NH}_2$, bildet sich bei gelindem Erwärmen von Acetursäureäther mit wässrigem Ammoniak in nur geringer Menge neben acetursauem Ammonium. Man verdunstet im Vacuum zur Trockne und entfernt aus dem Rückstande durch Auskochen mit Aether zunächst noch unverändert gebliebenen Acetursäureäther. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man rhomboëdrische Tafeln. Diese wurden von der schlecht krystallisirenden Hauptmenge mechanisch getrennt und aus Wasser, ohne zu erwärmen, nochmals umkrystallisirt, worauf sie die Zusammensetzung des Aceturamids ergaben.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$
C	41.11	41.37 pCt.
H	7.11	6.89 »
N ²⁾	25.07	24.14 »

Aceturamid krystallisirt in centimetergrossen, farblosen, rhomboëdrischen Tafeln, welche parallel den Kanten leicht spaltbar sind und bei 137° schmelzen. Es ist in Aether unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Wasser. Durch Kochen mit diesen beiden Lösungsmitteln wird es unter Ammoniakentwicklung schnell zersetzt.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 955.

²⁾ Diese Stickstoffbestimmung musste mit einer sehr geringen Menge Substanz ausgeführt werden.