

Dieselbe giebt mit Brom ein Additionsproduct, welches aus Essigsäure in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkte 190° krystallisirt. Seine Analyse ergab:

0.1721 g gaben 0.1634 g Bromsilber.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S \cdot Br_2$	Gefunden
Br 40.0	40.4 pCt.

Da dasselbe durch Kali selbst beim Kochen nicht zersetzt wird, so ist die Möglichkeit ausgeschlossen, dass die beiden Bromatome am Schwefel haften. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Methylgruppen der beiden Toluidinmoleküle sich zu $CH:CH$ condensirt haben.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung dieser Base resultirt ein bei 48° schmelzendes Product, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und noch basische Eigenschaften besitzt. Es scheint demnach auch hier eine Amidogruppe sich an der Reaction betheiligt zu haben.

Ich habe fernerhin Schwefel auf andere Basen, wie z. B. *m*-Toluidin, Cumidin u. s. w., einwirken lassen, und werde, wenn meine diesbezüglichen Versuche beendet sind, hierüber sowie über die Constitution der Thiotoluidine eingehendere Mittheilungen machen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

89. S. Gabriel und K. Kroseberg: Ueber eine bequeme Darstellungsweise des Glycocolls.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Januar.)

Benutzt man Chloressigsäure zur Darstellung des Glycocolls, so werden bei Anwendung von Ammoniak ¹⁾ nur Spuren, bei Benutzung von Soda und Ammoniak ²⁾ 16 — 18 pCt. und bei Anwendung von Ammoniumcarbonat ³⁾ 20 pCt. der theoretischen Menge an Glycin erhalten.

¹⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. 122, 283.

²⁾ Mauthner und Suida, diese Berichte XXI, Ref. 791 (Monatsh. für Chem. 9, 727).

³⁾ Nencki, diese Berichte XVI, 2827.

Nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren gelingt es, den Aethylester der Chloressigsäure bequem und nahezu quantitativ in salzsaures Glycocoll überzuführen.

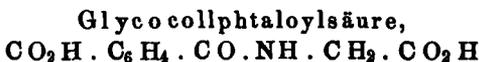
Wie bereits Goedeckemeyer ¹⁾ mitgeteilt hat, setzen sich moleculare Mengen Phtalimidkalium und Chloressigester zu Phtalylglycocollester, $C_8H_4O_2 \cdot NCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ um. Wir haben diesen Versuch wiederholt und zwar mit 100 g Phtalimidkalium und 65 g Chloressigester: die Einwirkung war bei 140—150° nach kurzer Zeit beendet. Zur völligen Umsetzung wurde die Masse noch eine Stunde auf 150° erhalten. Den Kolbeninhalt giesst man vor dem Erkalten in eine Schaal, zerkleinert ihn nach dem Erkalten und löst ihn in 50 procentigem siedendem Alkohol; diese Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem Kristallbrei, welchen man absaugt und zunächst mit verdünntem Alkohol, dann zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser auswäscht. Das Gewicht des so erhaltenen Phtalylglycocollesters war 117 g; aus den Mutterlaugen werden noch 5 g gewonnen, so dass die Ausbeute etwa 97 pCt. der Theorie, welche 126 g verlangt, betrug.

Dass diese Phtalylverbindung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° in Aethylchlorid, Phtalsäure und Glycocoll zerfällt, hat Goedeckemeyer ²⁾ gleichfalls schon berichtet. Wir haben uns überzeugt, dass die Spaltung nahezu quantitativ verläuft; so wurden z. B. aus 20 g Phtalylkörper 9.2 g salzsaures Glycocoll d. h. 96 pCt. der Theorie gewonnen.

Lässt demnach die Ausbeute bei dieser Zerlegung mit Salzsäure zwar nichts zu wünschen übrig, so ist es doch, wenn grössere Menge Glycocoll verlangt werden, unbequem und kostspielig mit Einschliessröhren zu arbeiten, welche kaum eine höhere Beschickung als 30 bis 50 g Phtalylverbindung aufzunehmen vermögen.

Wir haben deshalb die Spaltung der Phtalylverbindung durch Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler zu bewerkstelligen versucht; aber vergeblich.

Wohl aber gelingt lediglich durch Kochen mit Salzsäure die gewünschte Abspaltung von Glycocoll, wenn man die Vorsicht gebraucht, den Phtalylglycocollester durch vorangehende Behandlung mit Alkali in



überzuführen: diese Verseifung verläuft glatt unter folgenden Bedingungen. 1 Mol. Phtalylglycocollester wird mit einer 10 procentigen Lösung von 2 Mol. Kali kurze Zeit zum Sieden erhitzt; nach völligem

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2688.

²⁾ loco cit.

Erkalten versetzt man die klare Lösung mit 2 Mol. Chlorwasserstoff (in Form von rauchender Salzsäure) und stellt die Mischung kalt; sie erstarrt bald zu einem Krystallbrei von Glycocollphtaloylsäure, den man absaugt und mit eiskaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction auswäscht. Die Analyse, welche Hr. A. Goldenring mit der einmal aus lauwarmem Wasser umkrystallisirten Säure ausführte, ergab:

Ber. für $C_{10}H_9NO_5 + H_2O$		Gefunden
C	49.79	49.67 pCt.
H	4.56	4.63 »

Die Säure bildet sechseitige Blättchen, erweicht gegen 100° und schmilzt bei $105-106^{\circ}$. Eine Anzahl von Salzen der Säure, nicht aber die Säure selber ist bereits von Reese¹⁾ beschrieben worden. Das Silbersalz der Säure gab bei der Analyse:

Ber. für $C_{10}H_7Ag_2NO_5$		Gefunden
Ag	49.51	49.40 pCt.

Die Ausbeute an Glycocollphtaloylsäure beträgt nach obigem Verfahren etwa 85.5 pCt. der theoretischen Menge: der Verlust ist angesichts der merklichen Löslichkeit der Verbindung leicht zu verstehen.

Zur Abspaltung des Glycocolls aus der eben genannten Säure übergießt man sie in einem Kolben mit dem doppelten Gewichte 20 procentiger reiner Salzsäure und erhitzt sie unter Umschwenken am Rückflusskühler, wobei zunächst eine klare Lösung entsteht: bald darauf scheidet sich in der siedenden Flüssigkeit reichlich Phtalsäure aus. Nach zweistündigem Kochen lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, filtrirt, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und nimmt den dabei verbliebenen, nahezu farblosen Rückstand mit wenig eiskaltem Wasser auf, welches die Phtalsäure zurücklässt; nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt salzsaures Glycocoll und zwar ev. nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol als schneeweisses Krystallpulver.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 5 (diese Berichte XX, Ref. 785).