

329. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate der Anilido- und *o*-Toluidoessigsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXI.¹⁾ Anilidoessigsäureäthylester, $C_6H_5NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung wurde bereits von P. J. Meyer²⁾ aus Anilin und Chloressigester dargestellt, indem er diese Substanzen auf freiem Feuer erhitzte. Da aber Meyer's Mittheilung keine Angaben über die Ausbeute und das Verhalten des Körpers in der Hitze enthält, so wiederholten wir die Reaction, indem wir 100 g Ester und 150 g Anilin eine Stunde lang im Wasserbade erhitzen. Der erhaltene Krystallkuchen wurde mit heissem Wasser gewaschen. Das zurückbleibende Oel erstarrte beim Erkalten zu schönen grossen Blättern, welche nach dem Abpressen und Trocknen bei 50—53° schmolzen. Ihre Menge betrug 130 g gegen 136 g berechneter Menge. Zur Verseifung ist der Ester in diesem Zustand rein genug. Will man ihn ganz rein (Schmp. 58°) haben, so genügt es, ihn aus concentrirter Ligroinlösung auszukrystallisiren. Bei wiederholter Destillation wurde der Siedepunkt 273—274° bestimmt. Dabei trat eine geringe Zersetzung ein. Der Ester ist übrigens sehr flüchtig, so dass auch die niedriger siedenden Fractionen beträchtliche Mengen enthielten. Durch diesen Versuch ist nachgewiesen, dass die Reaction zwischen Anilin und Chloressigester glatt im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_5NH_2 + ClCH_2COOC_2H_5 = NH_3Cl.C_6H_5 + C_6H_5NH.CH_2COOC_2H_5$$

erfolgt, während bekanntlich³⁾ die Umsetzung des Anilins mit der Chloressigsäure nach folgenden Richtungen vor sich geht:

- I. $2C_6H_5NH_2 + ClCH_2COOH = C_6H_5NH.CH_2COOH + C_6H_5NH_3Cl$,
- II. $C_6H_5NH.CH_2COOH + ClCH_2COOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N(CH_2COOH)_2 + C_6H_5NH_3Cl$,
- III. $C_6H_5N \begin{smallmatrix} <CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{smallmatrix} + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_5N \begin{smallmatrix} <CH_2CONHC_6H_5 \\ CH_2COOH \end{smallmatrix}$,
- IV. $C_6H_5NH.CH_2COOH + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_6H_5NH.CH_2.CO.NHC_6H_5$,
- V. $2C_6H_5NH.CH_2COOH = H_2O + C_6H_5N \begin{smallmatrix} <CH_2CO \\ CO.CH_2 \end{smallmatrix} NC_6H_5$.

Die Verseifung des Anilidoessigesters erfolgt leicht durch concentrirtes Alkali und führt zu der früher beschriebenen Anilidoessigsäure (Phenylglycin)⁴⁾.

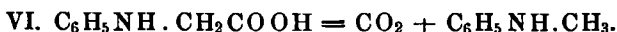
¹⁾ LXX. s. diese Berichte XXIII, 2058.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1156.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1985 und XXII, 1796.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1987.

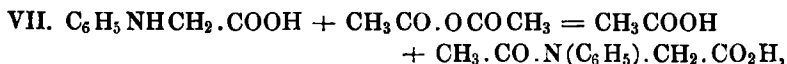
Letzteres reagiert bekanntlich beim langsamen Erhitzen vorwiegend nach Gleichung V (Ausbeute an Piperazin 70 pCt). Beim raschen Destillieren dagegen wird fast die ganze Menge im Sinne folgender Gleichung zerlegt:



Die Ausbeute an dem so erhaltenen Methylanilin liess sich jedoch nicht quantitativ bestimmen, da dasselbe nach den qualitativen Reactionen noch beträchtliche Mengen primärer Base enthielt.

Acetanilidoessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die in der Gleichung V. skizzirte Reaction lässt sich, wie wir früher schon an mehreren Beispielen mitgetheilt haben, auch durch Erhitzen des Glycins mit Essigsäureanhydrid erzielen. Auch hier ist jedoch nicht gleichgiltig, wie lange und wie hoch erhitzt wird. Wir stellten zur Aufklärung des Verhältnisses des Processes V. zu dem folgenden:



welcher sich immer nebenher abspielt, folgende zwei Versuche an:

a) 20 g Anilidoessigsäure, mit 16 g Acetanhydrid übergossen, reagierten sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Die ganze Masse wurde dabei zunächst dünnflüssig und erstarrte bald blättrig krystallinisch. Der Krystallkuchen wurde dann vorsichtig nur bis zum Schmelzen erhitzt und noch heiss in verdünnte Sodalösung gegeben. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag, der zwischen 185 und 190° schmolz. So waren 25 g der Acetylsäure entstanden, welche nach dem Umkrystallisieren bei 194—195° schmolz und in allen Eigenschaften identisch war mit der früher von Rebuffat¹⁾ und von dem Einen von uns²⁾, sowie später von anderer Seite³⁾ beschriebenen Säure.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden
C 62.2	62.7 pCt.
H 5.7	5.8 »

Die Bildung des Piperazins konnte, da alles in Soda löslich war, nicht angenommen werden.

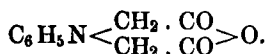
b) Die sub a) bezeichneten Mengen wurden mehrere Stunden im Oelbade auf 160—180° erhitzt und inzwischen mehrmals die entstandene Essigsäure abdestillirt. Dabei trat in der That das früher beschriebene Diphenyl- α - γ -diacipiperazin in geringer Menge neben der Acetylsäure auf.

¹⁾ Gazz. chim. XVII, 231.

²⁾ A. Hausdörfer, diese Berichte XXII, 1797.

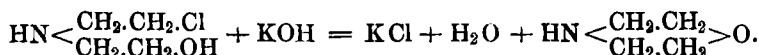
³⁾ Paal und Otten, diese Berichte XXIII, 2594.

LXXII. Phenylimidodiessigsäureanhydrid,



Von der Phenylimidodiessigsäure haben wir früher bereits das Imid¹⁾ und das Anil²⁾ beschrieben. Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob auch der Sauerstoff im Stande wäre, hier den Schluss des sechsgliedrigen Ringes mit dem »Morpholin«skeleton herbeizuführen: $\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{C} \cdot \text{C} \\ \text{C} \cdot \text{C} \end{array} \right\rangle \text{O}.$

Dieser Ring wird bekanntlich aus dem Dioxyäthylamin³⁾ $\text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2$ gebildet, jedoch nicht beim einfachen Erhitzen, sondern durch die Vermittelung des Hydrochlorates und die Einwirkung von Alkali auf dasselbe:



Die Phenylimidodiessigsäure kann mit der Glutarsäure verglichen werden: $\text{HOCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, $\text{HOCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Es schien von Interesse zu erfahren, in wie weit der Ersatz der mittleren Methylengruppe durch den Rest $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ den Bau der Molekel verändert und ob die Entfernung der Carboxylgruppen hier noch in soweit eine ähnliche war, dass die Anhydridbildung zu erreichen wäre.

Die Glutarsäuren ergeben bekanntlich beim Destilliren nur eine theilweise Anhydrisirung, während der grösste Theil der Säure unzersetzt überdestillirt. Bei der Phenylimidodiessigsäure herrscht die Tendenz vor, beim Erhitzen Kohlensäure (s. u.) abzugeben. Es musste daher die Anhydrisirung durch Acetylchlorid bezw. Essigsäureanhydrid herbeigeführt werden. Das letztere Mittel erwies sich nach mehreren Versuchen als das geeignetste.

Herr Brock erhitzte 2 g der Säure mit 3 g Anhydrid im Wasserbad, bis Lösung eintrat. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, die abgesogen und mit absolutem Aether gewaschen wurden. Zur Reinigung wurde das Präparat aus Benzol und Aceton umkrystallisirt. In der Kälte wird dasselbe von Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig, conc. Schwefelsäure, Natronlauge und von Ammoniak gelöst, in der Wärme von Schwefelkohlenstoff, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. In Ligroin ist dasselbe schwer löslich. Kochendes Wasser regenerirt die zweibasische Säure. Der Schmelzpunkt des in langgestreckten Tafeln krystallisirenden Körpers lag bei 148°.

1) Diese Berichte XXII, 1809.

2) ibid. 1802.

3) Knorr, diese Berichte XXII, 2084.

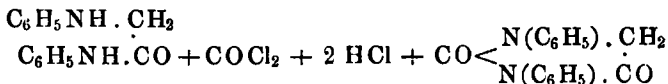
Ber. für C ₁₀ H ₉ NO ₃	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 62.8	62.8	62.8	62.5	—	— pCt.
H 4.7	4.7	5.0	4.4	—	— ‹
N 7.3	—	—	—	7.0	7.1 ›

Mit Anilin auf 150° erhitzt geht die Substanz in das bei 211—213° schmelzende Monoanilid¹⁾ über.

Wie schon oben erwähnt, zeigt die Säure die Tendenz, beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten. Als 15 g der Säure der Destillation über freiem Feuer unterworfen wurden, trat lebhaft Gasentwicklung auf, wobei neben reichlichen Mengen von Kohlensäure auch Kohlenoxyd als brennbares Gas nachgewiesen werden konnte. Das gleichzeitig als gefärbtes Oel übergegangene Destillat wurde durch Waschen mit Soda von mitgerissenen Säureantheilen befreit und nochmals rectificirt. Ein grosser Theil ging dabei bei einem Druck von 784 mm zwischen 208—209° als farbloses Oel über, das mit dem von Hübner¹⁾ charakterisirten Dimethyl-*p*-toluidin identificirt werden konnte.

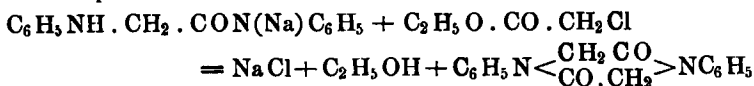
LXXIII. Diphenylhydantoïn, C₆H₅.N.CH₂.CO.N.C₆H₅.

Versuche zur Darstellung dieses fünfgliedrigen von der Anilidoessigsäure derivirenden Ringes sind von dem Einen von uns schon früher veranlasst worden. Es hatte sich dabei ergeben, dass die Reaction zwischen Phenylglycinanilid und Phosgen erst bei höherer Temperatur eintrat und als Reactionsproduct das Aethenyldiphenylamidin, C₆H₅NH(CH₃)C:N C₆H₅, entstand¹⁾. Letzterer Körper verdankte offenbar einer sehr weit gegangenen Zersetzung seine Entstehung. Wir versuchten nun zunächst in Xylollösung die der Gleichung



entsprechende Umsetzung herbeizuführen, konnten aber auch nach zweistündigem Kochen der Masse lediglich das Ausgangsmaterial isoliren.

Nun hatten wir früher²⁾ die Beobachtung gemacht, dass das Anilid mit Natriumäthylat und Chloressigester sich umsetzt und dass schon in siedend alkoholischer Lösung der Process folgendermaassen sich abspielt:

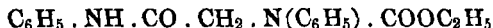


¹⁾ Diese Berichte XXII, 1800.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 224, 137.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2058.

Der sechsgliedrige Ring war also sofort geschlossen worden. Wir wendeten nun diese Methode auch hier an, indem wir 5 g Anilid in eine Lösung von 0.5 g Natrium in 12 g absolutem Alkohol eintrugen und nach erfolgter Lösung unter Abkühlung 4.5 g Phosgen in Benzollösung zugaben. Als die Reaktionsmasse mit kaltem Wasser kräftig geschüttelt wurde, schied sich ein dickflüssiges Oel ab, welches mittelst Aether getrennt wurde. Dieses Oel stellte vermuthlich den Ester



dar, denn es wurde durch concentrirte wässrige Kalilösung verseift.

Aus der verseiften Masse fällte Salzsäure einen weissen Niederschlag, welcher nach Zusatz von wenig concentrirter Salzsäure beim Kochen ölig, späterhin aber krystallinisch fest wurde. Beim Erkalten schieden sich glänzende Blättchen in geringer Menge ab, die ebenso wie der Niederschlag bei 139° schmolzen.

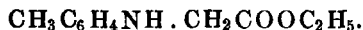
Mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt war der Körper rein und farblos. Er war leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in heissem Aether oder Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Substanz im Sinne des Diphenylhydantoins.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	71.4	71.0	— pCt.
H	4.8	4.9	— »
N	11.1	—	10.9 »

Der Ringschluss war also auch hier zu erreichen, doch scheint die Schliessung des fünfgliedrigen Ringes nicht in alkoholisch-alkalischer Lösung zu erfolgen, sondern der Ester relativ beständiger zu sein. Die als Zwischenproduct beobachtete Säure war in kohlen-sauren Alkalien und in Säuren löslich. Wir haben dieselbe jedoch nicht näher untersucht.

LXXIV. Orthotoluidoesigsäureäthylester,



Die Darstellung dieser Substanz ist bereits vor längerer Zeit von A. Ehrlich¹⁾ versucht worden, doch ist es dem genannten Forscher nicht gelungen, den Ester in analysenreinem Zustand zu gewinnen. Wir verfahren in der Weise, dass wir 100 g Chloressigester mit 175 g o-Toluidin anderthalb Stunden im Wasserbade erhitzen, sodann die krystallinische Reaktionsmasse mehrmals mit heissem Wasser, dann

¹⁾ Diese Berichte XVI, 204.

mit verdünnter Essigsäure und schliesslich nochmals mit Wasser wuschen, das zurückgebliebene Oel mit Chlorcalcium trockneten und rectificirten. Hierbei ging der Ester als wasserklares Oel zwischen 280 und 282.5° über (Sdp. 281° bei 746 mm); spec. Gew. 1.058 bei 20° gegen Wasser gleicher Temperatur¹⁾.

Ber. für C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	Gefunden
C 68.4	68.1 pCt.
H 7.8	7.7 »

Diorthotolyhydantoïn, CH₃.C₆H₄.N.CO.N.C₆H₄.CH₃.
 ---CO---

Hr. Isicksohn versuchte das als Ausgangsmaterial zu verwendende Tolyglycintoluid, welches zuerst von Ehrlich²⁾ aus Chlor-essigester und Toluidin dargestellt worden war, aus Tolyglycin zu gewinnen. Die Ausbeute betrug 56 pCt. 1 Molekül *o*-Tolyglycin wurde mit 1 Molekül Toluidin in einem Kolben am Steigrohr auf freiem Feuer 3 Stunden lang auf 170—175° erhitzt. Bei 80° trat Lösung, bei 130° Wasserabspaltung ein. Als die letztere beendet war, was man an dem Aufhören des Knisterns bemerkte, wurde im Wasserdampfstrom das nicht in Reaction getretene Toluidin abgetrieben und der Rückstand 10—12 Stunden an einen kühlen Ort gestellt, die Krystalle abgepresst und aus 50 procentigem Alkohol einmal umkrystallisirt. Die Substanz schmolz, wie Ehrlich angiebt, bei 92°.

Bei dem Versuch, das Tolyglycintoluid zu destilliren zeigte sich, das dasselbe in *o*-Ditolyharnstoff, C₇H₇NH.CO.NHC₇H₇, überging. Letzterer schmolz bei 243° und zeigte alle Eigenschaften, die Neville und Winther³⁾ von diesem Körper angeben.

Ber. für C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O	Gefunden
C 75.0	74.5 pCt.
H 6.7	6.7 »

Zur Darstellung des Hydantoïns musste folgendermaassen verfahren werden:

Das Tolyglycintoluid wurde in Benzol gelöst und mit der zwei Molekeln Phosgen entsprechenden Menge einer Lösung von Kohlenoxychlorid in Benzol versetzt. Dabei schied sich ein voluminöser, weisser, chlorhaltiger Niederschlag aus, welcher 3 Stunden lang auf 170—175° erhitzt wurde. Es blieb ein weiches Harz zurück, das der Destillation im Dampfstrom unterworfen wurde. Der Rückstand war in Alkohol und Aether ganz unlöslich. Durch Auskochen mit

¹⁾ Die dem Ester entsprechende Säure siehe diese Berichte XXII, 1787.

²⁾ Diese Berichte XVI, 205.

³⁾ Diese Berichte XII, 2325.

dem ersteren Lösungsmittel konnte die Substanz leicht rein erhalten werden. Zur Analyse wurde der Körper in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. Man erhält so ein feines, krystallinisches, farbloses Pulver, welches in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Nitrobenzol und Anilin ganz unlöslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff in der Hitze nur theilweise löslich war. In heissem Chloroform löst sich der Körper in etwas grösserer Menge. Das *o*-Ditolylyhdantoin schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 273—275° unter intensiver Rothfärbung:

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	72.9	72.9	73.1	—	— pCt.
H	5.7	6.0	5.9	—	— „
N	10.0	—	—	10.1	10.1 „

Der auffallend hohe Schmelzpunkt und die viel schwerere Löslichkeit dieses Orthoderivates gegenüber der im folgenden beschriebenen des Paratolylproductes erregte Zweifel, ob der Körper wirklich die einfache Moleculargrösse besitze. Wir liessen von Herrn Zawidzki die Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Sidemethode in Chloroformlösung ausführen. Hierbei wurde gefunden:

I	275.8	II	291.3
---	-------	----	-------

während die obige Formel 280 erwarten lässt.

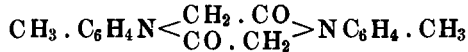
LXXV. Acetorthotolyglycin, $CH_3 C_6H_4.N(CO.CH_3).CH_2.COOH$.

Hr. Urbanowicz erhitze 5 g Orthotolyglycin mit 4 g Essigsäureanhydrid im Oelbad am Rückflusskühler allmählich auf 180°. Nach zwei Stunden wurde die entstandene Essigsäure im Kohlen säurestrom abdestillirt, dabei aber die Temperatur auf 140° gemässigt. Bei der darauf folgenden Behandlung des festen braunen Rückstandes mit Sodalösung löste sich fast alles auf. Es hatte sich also nur sehr wenig Piperazin gebildet. Aus der alkalischen wässrigen Lösung wurden die Säuren durch verdünnte Salzsäure fractionirt gefällt. Die ersten Antheile waren bräunlich und harzig, die letzten gelblichweiss und mikrokrySTALLINISCH. Aus den harzigen Antheilen konnten durch nochmaliges Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure noch weitere krystallinische, schwach gefärbte Präparate gewonnen werden. Im Ganzen wurden so 3.2 g vom Schmelzpunkt 203—207° isolirt, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die Substanz schmolz schliesslich zwischen 210—212°. Sie ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, in kaltem Aether, in kaltem und heissem Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin und verdünnten Mineralsäuren, löslich in heissem Aether, Chloroform, leicht löslich in heissem 50 procentigem Alkohol, Aceton, kaltem und heissem

Eisessig. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in langgestreckten, farblosen, unvollständig ausgebildeten Tafeln.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{10}H_{11}NO_3$	I.	II.	III.	IV.
C	63.8	63.1	63.4	—	— pCt
H	6.3	6.4	6.5	—	— „
N	6.8	—	—	6.7	6.9 „

LXXVI. Di-*o*-tolyl- $\alpha\gamma$ -diacipiperazin,

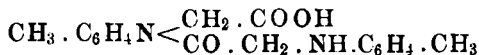


Dieses Piperazin ist früher¹⁾ von uns durch Erhitzen des *o*-Tolylglycins dargestellt worden.

Hr. Lasarew versuchte den Körper durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Glycin zu gewinnen und erhielt in der That nach vierstündigem Erhitzen auf 138^o aus den in Ammoniak unlöslichen Antheilen der Reactionsmasse das Piperazin. Die Ausbeute war aber, da die Reaction der Hauptsache nach zur Acetylsäure führt, sehr gering.

Zur weiteren Charakteristik des Piperazins hat derselbe die Einwirkung von reducirenden Mitteln studirt. Sowohl Zink und Salzsäure, als Natriumamalgam und Essigsäure lassen das Piperazin intact. Ferner wurde die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak durchgeführt. Selbst bei 150^o war das Piperazin nicht verändert worden, ein sehr bemerkenswerthes Verhalten gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher die $\alpha\delta$ -Diacipiperazine durch alkoholisches Ammoniak gespalten werden.

Die Spaltung des Ringes ist Abenius und Widman gelungen, doch konnten die Genannten nur die Piperazinsäure:



erhalten. Durch Anwendung von Amylalkohol und metallischem Natrium gelingt es, die Spaltung bis zum Tolyglycin durchzuführen.

Zu diesem Behufe werden 6 g Piperazin in 60 g Amylalkohol gelöst und mit 4 g Natrium versetzt. Gegen das Ende der durch Erwärmen unterstützten Reaction krystallisirt das Natriumsalz des Tolyglycins aus. Dasselbe wurde mit Aether gewaschen und dann in Wasser gelöst, hierauf wurde verdünnte Salzsäure bis zur beginnenden Rothfärbung des Tropäolinpapiers zugegeben und der entstandene Niederschlag auf einer Thonplatte getrocknet. Derselbe war farblos und wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug bei wiederholten Versuchen 70—80 pCt. der theoretischen. Das

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1738.

Glycin zeigte alle früher mitgetheilten Eigenschaften, insbesondere die Fähigkeit, Silber aus ammoniakalischer Lösung als Spiegel abzuscheiden. Der Schmelzpunkt lag bei 150°.

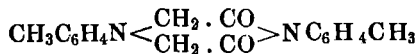
	Ber. für C ₉ H ₁₁ N O ₂	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	65.4	65.0	—	—	pCt.
H	6.7	6.7	—	—	»
N	8.5	—	8.7	8.7	»

Die Ueberführung des Glycins in das zuvor beschriebene Piperazin durch langsames Erhitzen ist uns früher¹⁾ schon im Gegensatz zu den Angaben von Abenius und Widman²⁾ gelungen gewesen. Die letzteren Forscher hatten beim Erhitzen Ditolylharnstoff, Kohlensäure und Methyltoluidin erhalten. Wir destillirten das *o*-Tolyglycin und fanden, dass hierbei analog der Phenylverbindung die Reaction in der That der Hauptmenge nach im Sinne der Gleichung.

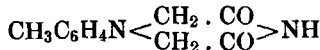


erfolgt.

Während bei der oben erwähnten Phenylimidodiessigsäure die Schliessung des sechsgliedrigen Ringes leicht erfolgte, war es nach unserer früheren Mittheilung³⁾ nicht möglich auf analogem Wege aus der *o*-Tolyimidodiessigsäure das α - δ -Diacipiperazin,

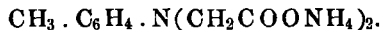


zu erhalten. Es schien daher von Interesse, ob die Bildung des Imides:



ähnlichen Schwierigkeiten begegnet. Wir veranlassten daher Hrn. Januschkiewicz, die nachstehend beschriebenen Versuche auszuführen.

LXXVII. *o*-Tolyimidodiessigsäures Ammonium,



Die Darstellung dieses Salzes gelang, als die zweibasische Säure in mit Ammoniak gesättigtem absoluten Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Schon nach 6 Stunden hatten sich dicke schneeweisse Prismen ausgeschieden, die sich als sechseitige regelmässige Tafeln erwiesen. Die Ausbeute betrug 95 pCt. Das Salz schmolz zwischen 158 und 160° unter Gasentwicklung. Unter den Gasen konnte Ammoniak und Alkohol nach-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1787.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 38, 303.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1995.

gewiesen werden. In der That ergab die Analyse, dass das Salz mit Krystallalkohol krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{11}H_{19}N_3O_4 + C_2H_6O$	I.	II.	
C	51.5	51.2	—	pCt.
H	8.0	8.2	—	»
N	13.9	—	14.0	»

Der Körper ist in kaltem absolutem Alkohol schwer, in heissem, sowie in verdünntem leicht löslich, in den gebräuchlichen, indifferenten Lösungsmitteln ist derselbe unlöslich. Sehr leicht löslich ist er in Wasser. Beim Liegen an der Luft verwittert das Salz, indem es undurchsichtig wird und Alkohol abgibt. Auch das Ammoniak wird allmählich abgegeben.

o-Tolylimidodiessigsäurediamid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2CONH_2)_2$.

Als die zweibasische Säure in wässrigem Ammoniak gelöst und die Lösung eingedampft wurde, trat auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak eine krystallinische Fällung ein. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde die Verbindung rein weiss in Form von glänzenden Blättchen erhalten, die zwischen 163 und 164° schmolzen. Dieselben waren schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in kaltem und heissem Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, ferner in Alkalien und Natriumcarbonat, dagegen in Mineralsäuren, Eisessig, heissem Wasser und Alkohol sowie in Aceton löslich.

Die Ausbeute betrug 80 pCt.

Ber. für $C_{11}H_{15}N_3O_2$	Gefunden		
	I.	II.	
C	59.7	59.3	— pCt.
H	6.8	6.9	— »
N	19.0	—	18.8 »

o-Tolylimidodiessigsäureimid, $CH_3C_6H_4N \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \right\rangle NH$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Ammoniumsalz im Oelbad 4—5 Stunden auf 165° erhitzt. Die Schmelze wurde mit heissem Alkohol aufgenommen. Nach kurzer Zeit war die neue Verbindung auskrystallisirt.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war der Körper rein weiss mit dem Schmelzpunkt 145—146° in einer Ausbeute von 73 pCt. erhalten worden. Die Krystalle stellen glänzende Prismen dar, die in kaltem Aceton und Chloroform, in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, in concentrirter Salzsäure löslich waren. In Aether,

kaltem und heissem Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff waren dieselben schwer löslich.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64.7	64.6	—	— pCt.
H	5.9	6.1	—	— „
N	13.7	—	13.7	13.9 „

330. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Paratolylglycin und seine Derivate.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Eingegangen am 22. Juni.)

LXXVIII. *p*-Toluidoesigsäureäthylester, $CH_3C_6H_4NH \cdot CH_2COOC_2H_5$.

Diese Verbindung ist zuerst von P. J. Meyer¹⁾ beschrieben worden, doch hat es der Genannte unterlassen, den Ester zu verseifen. Wir sahen uns aus den im Folgenden entwickelten Gründen veranlasst, diese Lücke auszufüllen.

Was die Darstellung des Esters betrifft, so erhitzen wir 100 g Chloressigester mit 175 g Paratoluidin (chemisch rein von C. A. F. Kahlbaum in Berlin) eine Stunde lang im siedenden Wasserbad. Die zunächst geschmolzene Masse erstarrte bald zu einem krystallinischen Kuchen, welcher nach Beendigung der Reaction mehrmals mit heissem Wasser gewaschen wurde. Das salzsaure *p*-Toluidin ging in Lösung und das zurückbleibende Oel wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei jedesmal eine geringe Zersetzung eintrat. Der Siedepunkt des Esters lag bei 279°. Die zwischen 260 und 282° aufgefangenen Antheile erstarrten zu grossen Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren chemisch rein waren. Der Ester besass die von P. J. Meyer angegebenen Eigenschaften und schmolz zwischen 48—49°.

Ber. für $C_{11}H_{15}NO_2$	Gefunden
C 68.4	68.1 pCt.
H 7.8	8.0 „

Hr. Dr. Doss hatte die Freundlichkeit, die vorzüglich ausgebildeten Krystalle zu messen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1159.