

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*-Toluidoessigsäureäthylester, $CH_3C_6H_4NH \cdot CH_2COOC_2H_5$ .

Diese Verbindung ist zuerst von P. J. Meyer<sup>1)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1159.

System: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.3878 : 1 : 0.2595.$$

$$\alpha = 90^{\circ} 92'. \quad \beta = 112^{\circ} 49'. \quad \gamma = 91^{\circ} 35\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \infty \bar{P} \infty; \quad b = \infty \check{P} \infty; \quad c = 0 P; \quad d = \infty P; \quad e = P; \quad \varepsilon = P.$$

$$a : b = 91^{\circ} 52'$$

$$b : e = 104^{\circ} 37'$$

$$a : c = 112^{\circ} 50'$$

$$a : \varepsilon = 137^{\circ} 36'$$

$$b : c = 91^{\circ} 2'$$

$$a : d = 160^{\circ} 31'$$

$$a : c = 75^{\circ} 48'$$

Spaltbarkeit vollkommen nach  $\infty \check{P} \infty$ , ziemlich vollkommen nach  $0 P$ .

*p*-Toluidoessigsäure (*p*-Tolylglycin, *p*-Tolylglycocoll),  
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ .

Diese Verbindung ist ebenfalls zuerst von P. J. Meyer<sup>1)</sup> beschrieben und dann nach seinem Vorgang von P. Schwebel<sup>2)</sup> dargestellt worden. Meyer benutzte ein sehr umständliches Verfahren, um die bei der Reaction zwischen Chloressigsäure und festem Tolidin erhaltenen Producte zu trennen. Er konnte auch das Glycin nicht in analysenreinem Zustand bekommen und giebt schliesslich nur einige qualitative Reactionen an und als Characteristicum, dass der Körper ungefähr bei  $145^{\circ}$  schmilzt und sich gegen  $170^{\circ}$  zersetzt. Schwebel erhielt die Substanz in feinen strohgelben Nadeln, die bei  $166$ – $168^{\circ}$  schmolzen. Die Analysen Schwebel's ergaben die für die Formel berechneten Zahlen.

Daneben hatte Schwebel<sup>3)</sup> noch einen zweiten niedriger schmelzenden Körper erhalten, welcher dieselbe Zusammensetzung zeigte und den er für das Orthotolyglycin hielt. Meyer beschrieb diese Substanz später<sup>4)</sup> ausführlicher, fand den Schmelzpunkt bei  $118$ – $119^{\circ}$  und erkannte, da die Eigenschaften nicht mit denen des *o*-Tolyglycins<sup>5)</sup> (Schmelzpunkt  $149$ – $150^{\circ}$ ) stimmten, dass der Körper eine andere Constitution besitzen müsse. Für die Beurtheilung desselben war maassgebend, dass die Substanz auf Zusatz von Basen Paratoluidin abspalten sollte. Meyer stellte folgende Formeln auf:

Schmp.  $166$ – $168^{\circ}$ : *p*-Tolylglycin:

Schmp.  $118$ – $119^{\circ}$ : primäres Toluidinsalz der Diglycol-*p*-tolylamidoessigsäure:  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COONH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{matrix} = \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ .

1) loc. cit. 1158.

2) Diese Berichte X, 2047.

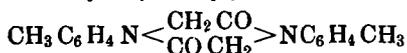
3) Inaug.-Dissertation Berlin 1878 pag. 10.

4) Diese Berichte XIV, 1323.

5) Staats, diese Berichte XIII, 137.

Seitdem galt in der Literatur in der That die bei 166—168° schmelzende Substanz als Paratolyglycin.

Schwebel hatte allerdings schon bei der Einwirkung von Harnstoff auf diesen Körper beobachtet<sup>1)</sup>, dass die Reaction viel verwickelter ist, als beim Phenylglycin, ferner hatte Abenius<sup>2)</sup> erwähnt, dass beim Erhitzen des *p*-Tolyglycins nur eine sehr unbefriedigende Ausbeute von dem Ditoly- $\alpha$ - $\gamma$ -diacipiperazin



erhalten wurde, und wir selbst konnten<sup>3)</sup> diese Substanz aus dem reinen *p*-Tolyglycin (Schmelzpunkt 166—168°) überhaupt nicht erhalten, sondern fanden andre Producte, die im Folgenden näher beschrieben werden. Auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid<sup>4)</sup> und von Chloracetylchlorid<sup>5)</sup> war anormal verlaufen. Ferner hatte auch die Umsetzung mit Chloressigsäure<sup>6)</sup> keinen solchen Verlauf genommen, wie er nach der Analogie der Phenylverbindung zu erwarten gewesen war. Aber auch von anderer Seite wurden Beobachtungen mitgetheilt, die nur sehr schwer verständlich erschienen. So behauptete Heumann<sup>7)</sup> gegenüber Eckenroth<sup>8)</sup>, dass reines *p*-Tolyglycin bei der Kalischmelze keinen Dimethylindigo liefere, was auch in der Patentanmeldung<sup>9)</sup> bezüglich der Darstellung von Indigo aus Aethyl-*p*-tolyglycocoll seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik angegeben wurde.

Alle diese verdächtigen Punkte wurden nun der Aufklärung dadurch näher gebracht, dass Dr. Paul Walden, der im hiesigen Laboratorium die substituirten Glycine auf ihr elektrisches Leitvermögen untersuchte, durch die Benutzung des ihm von uns gelieferten umfassenden Materials zu dem sicheren Schluss gelangte, das sogenannte Paratolyglycin sei gar keine einbasische Säure, sondern verhielte sich wie ein saures Salz einer zweibasischen Säure. Durch die im Folgenden beschriebenen Versuche hat es sich wieder einmal glänzend bestätigt, dass die Combination der physikalisch-chemischen Methoden mit denen der synthetischen Chemie vorzügliche Dienste leistet.

Um nun das wirkliche *p*-Tolyglycin darzustellen, unterwarfen wir den zuvor beschriebenen Ester der Verseifung. Letztere wurde durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1128.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 40, 433.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 1997.

<sup>4)</sup> loc. cit. 1998.

<sup>5)</sup> loc. cit. 1999.

<sup>6)</sup> loc. cit. 2001.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XXIV, 1346.

<sup>8)</sup> loc. cit. 693.

<sup>9)</sup> Patentanmeldung B 11727, Kl 22.

die Einwirkung von concentrirter wässriger Kaliumhydratlösung erzielt. Durch Zusatz von Salzsäure bis zu beginnender Tropäolinreaction wurde die erwartete Säure gefällt und zur Analyse mehrfach aus heissem Chloroform umkrystallisirt. Die dabei erhaltenen farblosen Blättchen schmolzen bei 115—118<sup>0</sup> und waren sehr leicht löslich in Alkohol, in heissem Wasser und wässrigen Alkalien, in verdünnten Mineralsäuren, ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, Chloroform, Aether und kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Aether. Die ammoniakalische Lösung zeigte beim Erwärmen mit Silbernitrat starke Spiegelbildung. Die Lösung in überschüssigem Alkali blieb auch beim Erhitzen vollständig klar: es spaltete sich kein Paratoluidin ab, wie Meyer behauptete. Die Analyse bestätigte die angenommene Formel.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden		pCt.
		I	II	
C	65.5	65.3	—	
H	6.7	6.9	—	
N	8.5	—	8.5	

Auch das Leitvermögen lag innerhalb der für die Glycine beobachteten Grenzen, wie folgende Zusammenstellung, die wir Hrn. Dr. P. Walden verdanken, zeigt:

Phenylglycin . .	K = 0.0038
<i>o</i> -Tolyglycin . .	= 0.0059
<i>p</i> -Tolyglycin . .	= 0.0015
$\alpha$ -Naphtylglycin .	= 0.0033
$\beta$ -Naphtylglycin .	= 0.0059

Dass die Paratolylverbindung den geringsten Werth für K aufweist, ist bei allen Homologen, den substituirten Amidopropion- und Buttersäuren wieder beobachtet worden.

Dieses Paratolylglycin gab nun auch die Indigoreaction mit aller Deutlichkeit.

Es wurde ein Theil Glycin mit zwei Theilen festen Kalihydrats einige Minuten auf ungefähr 300<sup>0</sup> erhitzt. Die Schmelze färbte sich orangeroth. Als dieselbe in Wasser gelöst wurde, schieden sich aus der momentan tiefblau gefärbten Lösung sofort tiefblaue Flocken aus, während das Schwebel'sche sogenannte *p*-Tolyglycin (Schmelzpunkt 166 — 168<sup>0</sup>) analog behandelt nur eine schwach grünliche Trübung lieferte. Eckenroth erhielt wahrscheinlich deswegen aus diesem Glycin etwas Indigo, weil dasselbe noch eine geringe Menge des echten *p*-Tolyglycins enthielt.

Es handelte sich nun darum, weiter aufzuklären, was das Schwebel'sche *p*-Tolyglycin (Schmp. 166—168<sup>0</sup>) eigentlich war.

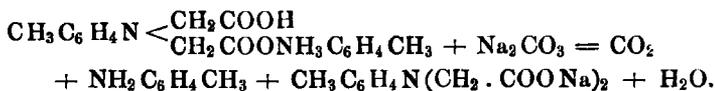
Zur Darstellung hielten wir uns genau an die Vorschrift des genannten Forschers, indem wir 25 g Chloressigsäure, 57.5 g Paratoluidin in 800 ccm Wasser suspendirten und ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler kochten. Aus der klaren, schwach gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten feine Krystallnadeln aus, welche mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden und schliesslich bei 166—167° unter Zersetzung schmolzen. Aus der wässrigen Mutterlauge wurden beim Eindampfen harte Krystallwarzen in ziemlicher Menge erhalten, die nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Chloroform zwischen 116 bis 118° schmolzen und sich in allen Stücken (Krystallform, Löslichkeit, Acetylirung, Indigoschmelze) wie das aus dem reinen Ester gewonnene *p*-Tolylglycin verhielten.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden			Schm. 116—118°
	Schmp. 166—167°			
	I.	II.	III.	IV.
C 65.5	64.8	65.1	—	65.8 pCt.
H 6.7	6.9	6.9	—	6.6 »
N 8.5	—	—	8.3	— »

Ausser im Leitvermögen und Schmelzpunkt unterschieden sich die beiden Substanzen namentlich beim Erhitzen mit überschüssigem wässrigem Alkali. Die niedrig schmelzende blieb in der Lösung klar, die hochschmelzende schied dabei Paratoluidin ab. Danach lag die Vermuthung nahe, dass Meyer bei der Deutung der Isomerie bezw. Polymerie sich geirrt hatte, und dass nicht die bei 116—118°, sondern die bei 166—167° schmelzende Verbindung das saure Tolidinsalz der *p*-Tolylimidodiessigsäure ist.

Diese Ansicht, mit welcher alle übrigen theils früher beschriebenen, theils im Folgenden enthaltenen Reactionen verständlich werden, wurde durch die Spaltung des Körpers (Schmp. 166—167°) bewiesen.

1) 15 g der Verbindung wurde in heisser, ziemlich concentrirter Natriumcarbonatlösung suspendirt; bald schied sich ein Oel ab, welches beim Erkalten in Blättchen krystallisirte und durch den Siedepunkt 198°, den Schmelzpunkt 48° und seine sonstigen Eigenschaften un schwer als Paratoluidin erkannt werden konnte. Aus obiger Formel berechnen sich für die in Arbeit genommene Menge 4.86 g, erhalten wurden 4.5 g. Aus der alkalischen Lösung konnten wir die im Folgenden beschriebene *p*-Tolylimidodiessigsäure isoliren:



2) 10 g des Glycins (Schmp. 166—167°) wurden mit 3.3 g Paratoluidin ca. 1 Stunde im Oelbad auf 200° erhitzt; es fand reichliche Wasserabspaltung statt. Nach dem Erkalten wurde die krystallinische

Reactionsmasse aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten feine, farblose Nadelchen, die bei 213—215° schmolzen und sich als das

LXXIX. Paratolyimidodiessigsäureditoluid,

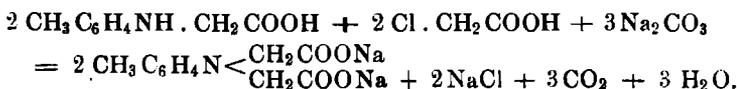


erwiesen:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$	I.	II.	
C	74.8	74.9	—	
H	6.7	7.1	—	›
N	10.5	—	10.3	›

Paratolyimidodiessigsäure,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ .

Diese Säure haben wir bei der Spaltung des Schwebel'schen Glycins mit Soda (s. o.) erhalten. Zur Identificirung wurde die Darstellung auf folgendem Wege durchgeführt:

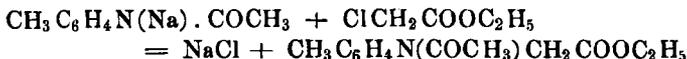


10 g *p*-Tolylglycin (Schmp. 116—118°), 6 g Chloressigsäure, 10 g calcinirte Soda wurde in wässriger Lösung eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Als die noch heisse Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert wurde, fiel ein Niederschlag aus, der sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liess und dann in der Form von schönen, ziemlich beständigen Nadelchen sich darstellte, die sich zwischen 228—230° zersetzten und wahrscheinlich ein saures Natriumsalz waren. Gab man aber zu der heissen Lösung der ursprünglichen Reactionsmasse so viel concentrirte Salzsäure, dass der zuerst gebildete Niederschlag sich wieder auflöste, so krystallisirten beim Erkalten glänzende Nadeln, welche nach dem Auswaschen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie zersetzten sich bei 100° unter Wasserabgabe, wurden dabei theilweise wieder fest, um schliesslich bei 120° vollständig zu schmelzen. Die Säure erwies sich nach der Bestimmung des Leitvermögens als zweibasisch. Sie ist in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, in heissem Chloroform und Wasser leicht, in Benzol schwerer löslich und unlöslich in Ligroin. Nach der Analyse scheint sie eine halbe Molekel Krystallwasser zu enthalten.

	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	I.	II.	III.
C	59.2	56.9	57.2	57.0	— pCt.
H	5.8	6.0	6.1	6.0	— ›
N	6.3	6.0	—	—	6.1 ›

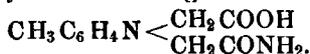
Acetylparatolyglycin,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Diese Verbindung ist von Paal und Otten<sup>1)</sup> dargestellt worden, indem der nach der Gleichung



erhaltene Ester verseift wurde. Das *p*-Tolyglycin (Schmp. 116—118°) wurde von uns in Mengen von 5 g mit 7.5 g Essigsäureanhydrid übergossen. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Masse, wurde dünnflüssig und erstarrte dann wieder krystallinisch. Die Reaktionsmasse war in Natriumcarbonat vollständig löslich, es war also kein Piperazin entstanden. Aus der Lösung fällt Salzsäure farblose Blättchen, die alle Eigenschaften zeigten, welche Paal von dem auf anderem Wege gewonnenen Acetyltolyglycin beschrieb. Die Substanz schmolz bei 175—176°, war sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther, schwerer löslich in Benzol, Aether und Wasser, unlöslich in Ligroin. Die Ausbeute betrug 6 g, während die Theorie 6.3 g verlangt.

Paratolyimidodiessigsäuremonoamid,



Hr. Kokeli hat die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Schwebel'sche sogenannte Tolyglycin (Schmp. 166—167°), über welche früher<sup>2)</sup> berichtet wurde, nunmehr vollständig aufgeklärt. Die damals erwähnten Substanzen erwiesen sich

1) als Acetparatoluid (Schmp. 147°)

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$	Gefunden		
		I.	II.	
C	73.2	72.7	—	pCt.
H	7.4	7.2	—	»
N	9.5	—	9.5	»

2) als das Monoamid der *p*-Tolyimidodiessigsäure (Schmp. 222°).

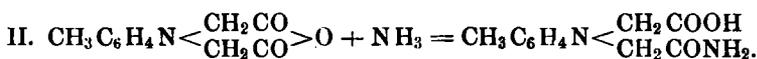
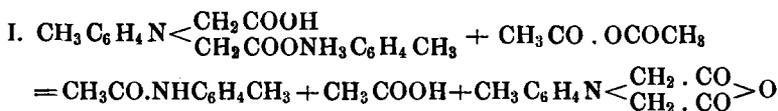
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	59.5	59.9	59.4	—	—	pCt.
H	6.3	6.5	6.3	—	—	»
N	12.6	—	—	12.7	12.6	»

Zum Verständniss der Reaction muss darauf hingewiesen werden, dass die beim Erhitzen des Schwebel'schen sog. Glycins mit Essigsäureanhydrid entstandenen Producte durch Ammoniak getrennt wurden. Letzteres hat dabei die Amidogruppe geliefert. In der ursprünglichen Reaktionsmasse muss danach das Anhydrid der zweibasischen Säure ent-

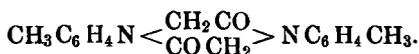
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2596.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1998.

halten gewesen sein. Die Prozesse finden in folgenden Gleichungen ihren sachgemässen Ausdruck:



Di-*p*-Tolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diacipiperazin,

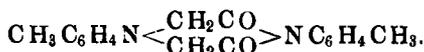


Als das Tolyglycin (Schmp. 116—118°) allmählich im Oelbad auf 200° erhitzt wurde, spaltete sich Wasser ab. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, bis keine Wasserabspaltung mehr zu beobachten war. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir feine Nadelchen, die den Schmp. 254—255° und alle Eigenschaften besaßen, die Abenius<sup>1)</sup> von dem genannten Piperazin angiebt.

Bei raschem Erhitzen des Tolyglycins spaltete sich in reichlicher Menge Kohlensäure ab.

Dasselbe Piperazin hat, wie früher<sup>2)</sup> mitgetheilt wurde, Herr Chatzkelewitsch aus dem nach Schwebels Methode dargestellten Glycin erhalten. Daneben aber waren noch andere Producte entstanden, deren Natur durch die im folgenden beschriebenen Prozesse nunmehr ebenfalls aufgeklärt ist.

LXXX. Di-*p*-Tolyl- $\alpha$ - $\delta$ -diacipiperazin,



Dieser Körper befand sich in den alkoholischen Mutterlaugen, aus denen das zuvor beschriebene  $\alpha$ - $\gamma$ -Diacipiperazin (Schmp. 254°) auskrystallisirt war. Die Substanz, durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmolz bei 185°. Sie stellt sehr voluminöse, farblose, seidenglänzende Nadeln dar, die in Wasser und Aether nicht, in Alkohol sowie Benzol leicht löslich waren.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73.5	73.1	72.9	— pCt.
H	6.1	6.2	6.0	— „
N	9.5	—	—	9.4 „

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie 40, 433.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1998.

Die Versuche, dieses Piperazin zu reduciren, waren, wie Herr Dr. Walden fand, erfolglos. Durch Sodalösung wurde die Substanz nicht angegriffen, dagegen leicht von alkoholischem Kali gespalten und zwar zum

Paratolyimidodiessigsäuremonotoluid,



Dasselbe fiel nach dem Verdunsten des Alkohols auf Zusatz von Essigsäure aus und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 222°. Die Substanz erwies sich beim Vergleich als identisch mit dem früher<sup>1)</sup> auf synthetischem Wege erhaltenen Product.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	69.2	68.8 pCt.
H	6.4	6.6 »

Paratolyimidodiessigsäure-p-toluidamid,



Die Spaltung des  $\alpha$ - $\delta$ -Diacipiperazins durch alkoholisches Ammoniak erfolgte schon beim einfachen Aufkochen. Aus der heissen Lösung setzten sich beim Erkalten farblose Nadeln ab, die bei 209° schmolzen und in allen Eigenschaften identisch waren mit der Verbindung, welche früher Herr Ostolcki<sup>2)</sup> durch Behandeln des rohen Piperazins mit concentrirtem Ammoniak erhalten und die wir damals für das »Imid«  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  gehalten hatten. Die Analysenwerthe sind natürlich identisch.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$	Gefunden
N	13.5	13.3 pCt.

Es erübrigt nur noch, eines einzigen bei dieser Reaction in geringer Menge aufgetretenen Nebenproductes zu gedenken. Dasselbe schmolz bei 142—145°, wie früher mitgetheilt wurde.<sup>3)</sup> Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ , ist also isomer mit dem oben beschriebenen Paratolyimidodiessigsäureditoluid (Schmp. 213—215°).

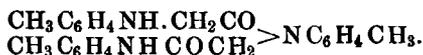
	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	74.8	74.7	— pCt.
H	6.7	7.3	— »
N	10.5	—	10.5 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2002.

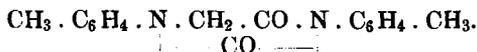
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1997.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 1938.

Man wird kaum fehlgehen, diese Substanz, deren Menge eine nähere Untersuchung nicht zuließ, zu bezeichnen als das Toluid des Tolyglycinyltolyglycins:



LXXXI. Diparatolyhydantoin,

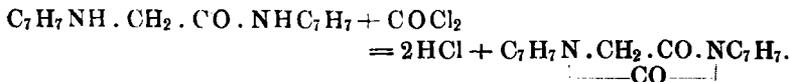


Herr Jägermann benützte als Ausgangsmaterial das Tolyglycintoluid, welches er nach der früher beschriebenen Methode<sup>1)</sup> darstellte. Dasselbe wurde sodann in Xylol gelöst und auf 5 g Tolyglycintoluid 25 g einer 20procentigen Phosgenlösung in Toluol zugegeben. Sowohl in der Kälte als in der Hitze war keine nennenswerthe Einwirkung zu bemerken, es wurde nun noch eine Stunde lang auf 140° erwärmt und dann das Xylol auf dem Wasserbad in einer Schale durch anhaltendes Kochen verdampft. Der Rückstand wurde in 96procentigem Alkohol in der Hitze gelöst und die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten schliesslich farblose Blättchen, die bei 175° schmolzen und der Analyse nach den gewünschten Körper darstellten.

Berechnet	Gefunden				
für C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I	II	III	IV	V
C 72.9	73.5	73.4	73.1	—	— pCt
H 5.7	5.8	6.1	5.9	—	— »
N 10.0	—	—	—	10.4	10.2 »

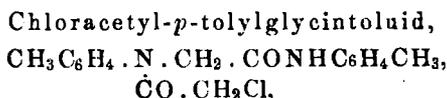
Auffallend ist der niedrige Schmelzpunkt (175°) gegenüber dem der Orthoverbindung (275°), ferner dass das Paraproduct in Alkohol, Aether, Benzol in der Hitze leicht, in Chloroform, Aceton, Anilin, Xylol, Eisessig auch in der Kälte löslich ist und nur in Ligroin als schwer löslich sich erwies. In Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren ist die Substanz unlöslich.

Die Bildung der Substanz entspricht der Gleichung



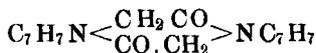
Es erschien nun von Interesse zu constatiren, wie sich das Homologe des Phosgens, das Chloracetylchlorid verhalten würde. Da in diesem das eine Chloratom nicht an CO, sondern an CH<sub>2</sub> gebunden war, konnte man erwarten, das intermediäre Product, nämlich das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2002.



zu isoliren. Dies hat sich auch bei der Durchführung des Versuches als richtig erwiesen.

10 g Tolyglycintoluid wurden in Benzol gelöst und in der Kälte mit 10 g Chloracetylchlorid versetzt. Es fiel sofort ein weisses Pulver aus, dasselbe wurde abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak und später mit Wasser gewaschen und aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz stellte feine weisse Nadeln dar, die bei 158° schmolzen. Zur Analyse wurde dieselbe im Vacuum getrocknet. 10procentige Natriumäthylatlösung spaltete den Körper. Hierbei entstand jedoch nicht das Di-*p*-tolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diacipiperazin:



sondern die Spaltung ging durch bis zum Ausgangsmaterial, dem Paratolyglycintoluid.

Das Chloracetylproduct ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, ferner gut löslich in heissem Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Aceton. Unlöslich ist dasselbe in Ligroin, in verdünnten Mineralsäuren und in concentrirter Salzsäure.

	Berechnet	Gefunden				
für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$		I	II	III	IV	V
C	65.3	65.9	—	—	—	— pCt.
H	5.8	6.0	—	—	—	>
N	8.4	—	8.5	8.5	—	>
Cl	10.8	—	—	—	10.5	10.4 > (nach Carius)

### 331. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber Derivate der Naphtalidoessigsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

#### LXXXII. $\alpha$ -Naphtalidoessigsäureäthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5.$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g Monochloressigester, 99 g  $\alpha$ -Naphtylamin und 45 g calcinirte Soda im Oelbad so lange am Rückflusskühler erhitzt, als noch Kohlensäure entwich. Die Masse wurde sodann mit Wasser versetzt und mit Aether ausge-