

zusammenwachsen. Wenn man vor dem Erhitzen nicht etwas verdünnt, bilden sich die Krystalle zu rasch und fallen deshalb zu klein aus. Wenn andererseits das Antidiazotat aus der etwas zu verdünnten Lösung nicht auskrystallisiren will, so kann man durch einen Tropfen concentrirtester Kalilauge die Krystallisation anregen. Die schwere Krystalldruse des Anti-Kaliumsalses wird, nachdem die Mutterlauge abgegossen worden ist, mit absolutem Alkohol decantirt, filtrirt und auf oben beschriebene Weise gewaschen und getrocknet.

Anti-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium bildet dunkelgrünlich-gelbe, harte, spitzige, in horizontaler Richtung treppenförmig gestreifte, bis centimeterlange Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und an der Luft, sowie am Lichte unveränderlich. Es verpufft beim Erhitzen auf dem Platinspatel ebenso stark wie das syn-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaure Kalium, spinnengewebartige Kohle hinterlassend. Mit β -Naphthol kuppelt es nicht; wohl aber geht es, wie alle anderen Anti-Diazotate, durch Ansäuern in die Diazoniumverbindung über, welche nunmehr mit alkalischem β -Naphthol stark kuppelt.

0.1060 g Sbst.: 0.0498 g K_2SO_4 . — 0.1730 g Sbst.: 0.0806 g K_2SO_4 . — 0.1835 g Sbst.: 12.4 ccm N (14.2°, 713.6 mm). — 0.1044 g Sbst.: 7.1 ccm N (13.5°, 722.7 mm).

$SO_3K.C_6H_3Br.N_2.OK + H_2O$. Ber. K 20.85, N 7.48.
Gef. » 20.55, 20.92, » 7.50, 7.60.

371. L. Albiano und D. Trasciatti: Ueber ein neues Derivat des Glykocolls.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Als Ziel folgender Untersuchungen haben wir uns die Darstellung und das Studium der Amidoglyceride vorgesetzt, welche bis jetzt weder dargestellt, noch in Pflanzen- oder Thier-Organismen gesucht, bezw. aufgefunden worden sind.

Zunächst wurde die Synthese des dem Glykocoll entsprechenden Productes unternommen. Werden Essigsäure und Glycerin erhitzt, so gelangt man, wie bekannt, bei beendigter Reaction zur Bildung von Triacetin; wir stellten uns daher die Frage nach dem Vorgang bei Erhitzung, unter gehöriger Vorsicht, von Glycerin und Glykocoll. Als Resultat erhielten wir Elimination von Wasser und einer kleinen

Menge Ammoniak, und ferner Bildung eines Derivats des Glycokolls, welches wegen seiner interessanten Eigenschaften den hornartigen Substanzen nahe kommt; das Glycerin nimmt keinen Antheil an der Reaction.

Unsere Untersuchungen befinden sich noch in der Anfangsstufe; wir halten es aber für zweckmässig, die wenigen bisher erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, damit wir unsere Arbeit mit Musse fortsetzen können.

20 g feinpulverisirtes Glycokoll und 10 g käufliches Glycerin werden in einer geschlossenen Glasröhre 24—30 Stunden bei 150—170° erhitzt. Das Reactionsproduct bildet eine halbflüssige, braune Substanz. Bei der Oeffnung der Röhre wird ein deutlicher Geruch von Ammoniak und ein schwacher innerer Ueberdruck wahrgenommen. Die Masse wird mit absolutem Alkohol behandelt; dabei löst sich das unzersetzte Glycerin und eine kleine Menge einer harzigen Substanz, welche der Lösung eine starke dichroïtische, rothgrüne Färbung mittheilt. Bei Destillation des Alkohols bleibt als Rückstand das Glycerin beinahe in der angewandten Menge.

Der in Alkohol unlösliche Theil wird mit einer grossen Menge siedenden Wassers behandelt; die wässrige Lösung nimmt eine braune Färbung und eine sehr intensive rothgrüne Fluorescenz an; zugleich bleibt eine flockige Substanz ungelöst, welche rasch zum Boden des Gefässes sinkt. Die wässrige Lösung ist noch nicht untersucht worden.

Der unlösliche Theil, sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen und im Wasserofen getrocknet, wog etwa 8 g.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

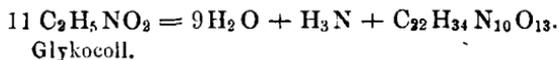
C 41.42, 41.46, H 5.59, 5.71, N 22.4, 22.3, 22.2.

Die Analysen beziehen sich auf aus verschiedenen Darstellungen erhaltene Proben.

Die gefundenen Zahlen führen auf die Formel

$$C_{22}H_{34}N_{10}O_{13}: C 40.86, H 5.26, N 21.51;$$

das Product würde daher nach folgender Gleichung entstehen:



Diese Substanz besteht aus einem gelblichen Pulver, welches in sämmtlichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich und geschmacklos ist, wie die hornartigen Substanzen. Die Unlöslichkeit in Naphtalin und Phenol hat uns verbindet, das Molekulargewicht zu bestimmen. Wird die Substanz erhitzt, so verkohlt sie über 250°, ohne zu schmelzen, und brennt unter Entwicklung eines Geruchs von gebranntem Horn.

Erhitzt man bei 100° während einer halben Stunde in geschlossener Röhre mit Salzsäure, so löst sich das Product vollständig;

nach Verdampfung im Wasserbad erhält man eine krystallinische Masse, welche getrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt einen kleinen Rückstand ergibt, der aus Wasser in sehr schönen, gruppirten, weissglänzenden Nadeln krystallisirt.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Krystalle zeigen, dass es sich um das halb-salzsäure Salz des Glykocolls handelt.

$(C_2H_5NO_2)_2HCl$. Ber. Cl 19.05. Gef. Cl 19.5.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt durch Verdampfung eine Mischung aus halb-salzsäurem Salz und Chlorhydrat des Glykocolls, da Letzteres in absolutem Alkohol etwas löslich ist. Diese Mischung in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Kupferoxyd behandelt, ergibt eine blaugefärbte Lösung; wird diese filtrirt und gehörig concentrirt, so fällt bei der Abkühlung das Kupfersalz $CuCl_2$, $(C_2H_4NO_2)_2Cu$, $2H_2O$, das bereits von B. Goldberg und Th. Künz in einer Abhandlung von K. Kraut¹⁾ beschrieben wurde.

Ber. C 12.55, H 3.14, Cl 18.58, Cu 33.24.

Gef. » 13.50, » 3.85, » 18.36, » 33.44.

Dieses Doppelsalz des Glykocolls krystallisirt in gruppirten, hellgrünen, harten und leicht zu Pulver zerreibbaren Nadeln. Bei der Erhitzung ändert sich die Färbung, und bei 135° tritt bereits Zersetzung ein. Wird es in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man das Chlorhydrat des Glykocolls, welches wir in reinem Zustande in schönen, prismatischen, zerfliesslichen Krystallen erhielten.

$C_2H_5NO_3.HCl$. Ber. Cl 32.42. Gef. Cl 31.81.

Die Hydrolyse unserer neuen Substanz lässt sich also folgendermaassen darstellen:



Glykocoll. Glykolsäure.

Letztere Säure haben wir bis jetzt noch nicht untersucht.

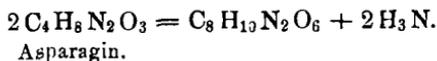
Diese neue Substanz hat eine sehr grosse physiologische Bedeutung, da, wie bekannt, das Glykocoll, welches zwar bisher im freien Zustande nicht im Organismus constatirt wurde, sich in reichlicher Menge bei der Hydrolyse der Horn-Substanzen bildet, und unser Product Letzteren durch seine physikalischen Eigenschaften nahe kommt.

Wir haben vergeblich die Wirkung des Glycerins auf Alanin untersucht; hier tritt scheinbar, unter denselben Bedingungen, keine Aenderung ein.

Asparagin reagirt dagegen unter Bildung von Ammoniak und z. Th. von Kohlensäure; aus dem Reactionsproducte wurde eine kleine Menge einer festen, amorphen Substanz isolirt, welche mit Wasser

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 308.

eine intensiv fluorescirende Lösung ergibt. Die Analyse führt zur Formel $C_4H_5NO_3$; aus der Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung würde sich aber die doppelte Formel ergeben. Das Product hat eine saure Function und würde aus Asparagin einfach durch Elimination von Ammoniak entstehen:



Unsere Untersuchungen werden nach beendigter Arbeit ausführlich in der Gazzetta chimica Italiana erscheinen.

Rom. Pharmaceutisch-chemisches Institut der Universität.

372. H. Simonis und G. Wenzel:

Ueber die gebromten Cumarine und einige Derivate derselben.

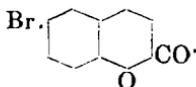
(III. (Schluss-) Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. Juli.)

In der letzten Abhandlung¹⁾ haben wir die Constitution des Tribromcumarins durch die Synthese der aus demselben entstehenden Dibromcumarilsäure festgelegt. Es ist uns nunmehr auch gelungen, das Tribromcumarin selbst auf dem Wege der Synthese zu erhalten, indem wir das Dibromid des aus Dibromsalicylaldehyd und Acetanhydrid erhaltenen 3,5-Dibromcumarins²⁾ mit kalter, alkoholischer Kalilauge behandelten³⁾: Die Letztere wird in eine kalte, absolut alkoholische Lösung des Dibromids tropfenweise unter Umrühren eingetragen, bis das Reaktionsgemisch anfängt, alkalisch zu bleiben. (Ein Ueberschuss löst das Tribromcumarin als tribromcumarinsaures Kalium auf.) Es scheiden sich dann sogleich (neben Bromkalium) farblose, kleine Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt des Tribromcumarins (196°)⁴⁾ zeigen.

Ber. Br 62.62. Gef. Br 62.69.

Auf dieselbe Weise erhält man das α -Dibromcumarin aus dem Dibromid des β -Monobromcumarins. Das Letztere wurde erhalten aus dem 5-Bromsalicylaldehyd, besitzt demgemäss die Constitution



¹⁾ Diese Berichte 33, 1961.

²⁾ Vergl. untenstehende Tabelle I.

³⁾ Vergl. Perkin, Z. 1871, 178.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 422.