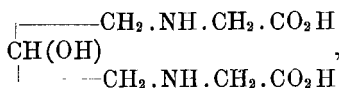


### 57. Hugo Krause: Versuche zur Darstellung einiger Salze des Oxytrimethylen-glycins.

(Eingegangen am 20. Dezember 1917.)

Kürzlich wurde in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> gezeigt, daß bei vorsichtiger Einwirkung von Formaldehyd, besonders bei Gegenwart von Methylalkohol, also z. B. von technischem Formalin, auf Glykokoll und auf Glykokoll-Metallsalze eine Säure von der Zusammensetzung  $C_7H_{14}O_5N_2$ , bezw. die entsprechenden Salze entstehen. Ihrem Verhalten nach war die Verbindung  $C_7H_{14}O_5N_2$  als Oxytrimethylen-glycin,



anzusehen. Über Versuche zur Darstellung einiger weiterer Salze des Oxytrimethylen-glycins sei nachstehend berichtet.

Kaliumsalz,  $C_7H_{12}O_5N_2K_2 + H_2O = 300.4$ .

7.5 g Glykokoll werden mit einer annähernd Kohlensäure-freien Kalilauge, die 5.6 g KOH enthielt, kohlensäure-frei auf 20 g eingedampft, nach Erkalten unter leichter Kühlung 17 ccm Formalin<sup>2)</sup> zugegeben und nun 9 Stdn. lang im Wasserbad auf 50° erwärmt. Die erkaltete Flüssigkeit wurde dann mit 250 ccm Alkohol verrührt, die abgeschiedene dicke Salzlösung noch viermal mit je 25 ccm frischem Alkohol durchknetet, ohne daß, auch bei einstündigem Stehen unter Alkohol, dabei Erhärten der schmierigen weißen Masse eintritt. Sie wurde noch zweimal mit Äther durchgearbeitet und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nachdem der Körper hart und krümelig geworden war, wurde er rasch zerrieben und vollends getrocknet. Erhalten 8.4 g, d. h. 56 % der Theorie.

I. 0.8603 g Sbst.: 11.20 ccm  $\frac{1}{2}$ -NH<sub>3</sub>. — II. 0.9920 g Sbst.: 12.95 ccm  $\frac{1}{2}$ -NH<sub>3</sub>. — I. 0.3256 g Sbst.: 0.1892 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — II. 0.2819 g Sbst.: 0.1648 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — I. 0.6103 g Sbst.: 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.6792 g Sbst.: 0.0390 g H<sub>2</sub>O<sup>3)</sup>.

$C_7H_{12}O_5N_2K_2 + H_2O$ . Ber. N 9.33, K 26.03, H<sub>2</sub>O 6.00.

Im Mittel: Gef. » 9.1, » 26.2, » 5.7.

<sup>1)</sup> B. 51, 136—150 [1918].

<sup>2)</sup> Unter »Formalin« soll wieder die technische, Methylalkohol-haltige, 40-volumprozentige Formaldehydlösung verstanden werden.

<sup>3)</sup> Die Wasserbestimmung geschah im Vakuum bei 80° in der früher (B. 51, 142 Anm. 2 [1918]) beschriebenen Weise.

Amorphes, weißes Pulver, ähnlich der Natriumverbindung, doch noch hygroskopischer als diese; es zerfließt in wenigen Augenblicken an feuchter Luft. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

Ammoniumsalz,  $C_7H_{13}O_5N_2(NH_4) = 223.2$ .

In 4 ccm 25-prozentiger, wäßriger Ammoniaklösung wurden bei  $-12^\circ$  bis  $-15^\circ$  allmählich 3 g Oxytrimethylen-glycin eingetragen und innerhalb einer halben Stunde gelöst. Die Flüssigkeit wurde auf mehreren planen Glasschalen (Bakterienschalen) in ganz dünner Schicht ausgebreitet und in nicht evakuierten  $CaCl_2$ -Exsiccatoren auf Konstanz getrocknet; anfänglich im Eisschrank, später, als die Masse einigermaßen fest geworden war, bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Zusatz von Aceton kann aus der ursprünglichen auch eine konzentriertere Ammoniumsalzlösung abgeschieden werden; die aber auch nach wiederholter Behandlung mit Aceton oder Alkohol immer flüssig bleibt. Das Verfahren bedingt außerdem große Verluste. Das nach eingetretener Gewichtskonstanz erhaltene Produkt erwies sich als saures Salz.

I. 0.7640 g Sbst.: 20.85 ccm  $\frac{1}{2}$ - $NH_3$ . — II. 0.4183 g Sbst.: 11.35 ccm  $\frac{1}{2}$ - $NH_3$  (Gesamt-Stickstoff). — I. 0.7380 g Sbst.: 6.50 ccm  $\frac{1}{2}$ - $NH_3$ . — II. 0.5123 g Sbst.: 4.55 ccm  $\frac{1}{2}$ - $NH_3$  (Ammoniak-Stickstoff).

$C_7H_{13}O_5N_2NH_4$ .

Ber. Gesamt-Stickstoff 18.83 %, Ammoniak-Stickstoff 6.28 %.

Im Mittel: Gef.           »           19.1 » ,           »           6.2 » .

Glasklare, wenig spröde, bei geringem Feuchtigkeitsgehalt zähklebrige Masse, die äußerst hygroskopisch ist. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmus alkalisch. Nicht löslich in Alkohol.

#### Bariumsalz.

Zu diesem schon früher beschriebenen, verhältnismäßig schwer löslichen Salz sei noch nachgetragen, daß es auch durch doppelte Umsetzung gewonnen werden konnte, jedoch mit geringerem Krystallwassergehalt. Oxytrimethylen-glycin-Kalium wurde im doppelten Gewicht Formalin gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge Bariumacetat als 40-prozentige Lösung zugegeben. Das bei Zimmertemperatur zunächst klar bleibende Gemisch fängt nach etwa 15 Minuten an, einen krystallinischen Niederschlag abzuscheiden, und nach einer Stunde ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Reinigung des gebildeten Barytsalzes geschah wie früher. Aus 4.50 g Oxytrimethylen-glycin-Kalium wurden 2.50 g Bariumsalz, d. h. 45 % der Theorie, erhalten.

I. 0.3289 g Sbst.: 0.2110 g BaSO<sub>4</sub>. — II. 0.2353 g Sbst.: 0.1499 g BaSO<sub>4</sub>.

0.6783 g Sbst.: 0.0514 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Ba + 1½ H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 37.28, H<sub>2</sub>O 7.33.

Im Mittel: Gef. > 37.6, > 7.6.

#### Aluminiumsalz.

Ein Aluminiumsalz konnte nicht erhalten werden. Glykokoll-aluminium ist nicht bekannt; aus Aluminiumhydroxyd und einer Formalinlösung von Oxytrimethylen-glycin entstand das Salz nicht, da das Hydroxyd nur spurenweise gelöst wird. Endlich wurde noch das Verfahren der doppelten Umsetzung versucht. 4 g Oxytrimethylen-glycin-Barium wurden in 10 ccm Formalin suspendiert und durch Zusatz von etwa 10 ccm Aluminiumsulfatlösung der Baryt genau in Sulfat übergeführt. Das sowohl baryt- wie schwefelsäurefreie Filtrat enthielt etwas Aluminium; durch Verrühren mit dem sechsfachen Volumen Alkohol wurden knapp 0.2 g eines flockigen Niederschlages gefällt, der, nach dem Trocknen mit wenig Wasser behandelt, Aluminiumhydroxyd zurückließ, während Oxytrimethylen-glycin in Lösung ging. Die Ausfällung war also offenbar ein Gemisch. Die Hauptmenge des Aluminiums war mit dem Bariumsulfat zusammen als Hydroxyd ausgefallen; das aus dem Barytsalz entstandene freie Oxytrimethylen-glycin hatte lediglich eine kleine Menge Aluminiumhydroxyd in Lösung gehalten.

Zinksalz, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Zn + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH + H<sub>2</sub>O = 333.7.

Durch zehnstündige Einwirkung von Formalin auf Glykokoll-zink bei 50° und nachheriges Ausfällen mit Alkohol wurde ein weißes, wenig hygroskopisches Pulver gewonnen, das die beiden Elemente Zn und N im Verhältnis 1 : 2.24 enthielt. Anscheinend hatte sich also, ähnlich wie aus Glykokoll-Magnesium, zunächst ein saures Salz gebildet, das hier jedoch nicht näher untersucht wurde. Die Darstellung des normalen Salzes geschah wie folgt: 7.5 g Glykokoll wurden mit 50 g Wasser und 6 g ZnO eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, abgesaugt und die Lösung auf 22—23 g eingedampft. Bei dieser Konzentration tritt plötzliches Krystallisieren in der Siedehitze ein. Nach dem Abkühlen wurden 18 ccm Formalin zugegeben und 10 Stdn. auf 50° erwärmt. Das Glykokoll-zink löst sich sehr rasch auf. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die Flüssigkeit noch 1 Stde. bei 50° mit 1 g ZnO, das mit 2 ccm Formalin feinst aufgeschlämmt war, digeriert, abgesaugt, zweimal mit je 1.5 ccm Formalin nachgewaschen und aus dem Filtrat mit 150 ccm Alkohol unter Umrühren

das Zinksalz als feinflockige Masse gefällt. Nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol und zuletzt Äther wurde im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Über Schwefelsäure verliert das Salz Krystallwasser und anscheinend auch etwas Krystallalkohol. Erhalten 14.1 g, d. h. 87 % der Theorie.

I. 0.2282 g Sbst.: 0.2693 g CO<sub>2</sub>, 0.1236 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1384 g Sbst.: 0.1628 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — I. 1.0573 g Sbst.: 12.70 ccm  $\frac{1}{2}$ -NH<sub>3</sub>. — II. 0.8014 g Sbst.: 9.65 ccm  $\frac{1}{2}$ -NH<sub>3</sub>. — I. 0.3826 g Sbst.: 0.2068 g ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. — II. 0.5050 g Sbst.: 0.2739 g ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.

Für d. angew. Formel: Ber. C 32.38, H 6.04, N 8.40, Zn 19.59.

Im Mittel: Gef. » 32.2, » 6.0, » 8.4, » 19.8.

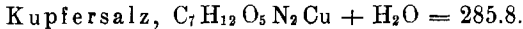
Eine direkte Bestimmung des Wassers und Alkohols, der in der einigermaßen konzentrierten Lösung des Salzes durch die Jodoformreaktion nachweisbar ist, läßt sich nicht durchführen, da das Salz bei 80° im Vakuum nur einen Teil des Wassers und Alkohols verliert. Selbst bei 130° geht die Alkohol-Abspaltung nur langsam vor sich. Beim Destillieren der wäßrigen Lösung des Salzes müssen dagegen zu hohe Werte für Alkohol erhalten werden, da es, wie alle Oxytrimethylen-glycin-Salze, beim Kochen mit Wasser wenig Methyl- und etwas reichlicher Äthylalkohol bildet. Es wurden 5.00 g des Salzes mit 50 ccm Wasser destilliert und durch wiederholte Destillation erst mit Ammoniak (zur annähernden Entfernung des gebildeten Formaldehyds), dann mit Phosphorsäure schließlich 36.89 g annähernd reine Alkohollösung vom spez. Gewicht 0.9957 bei 15.5°, bezogen auf Wasser von 4°, erhalten, entsprechend 2.3 % = 0.848 g Alkohol. Die aus der Formel berechnete Alkoholmenge beträgt 0.689 g. Die Lösung enthielt nur noch Spuren von Formaldehyd; Jodverbrauch in 25 ccm bei 2—3° 5.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Die von einer Spur Jodoform filtrierte, schwach alkalisch gemachte Lösung wurde wieder destilliert und 20 ccm des Destillats mit 1.5 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 1.5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2)</sup> erneut destilliert. Reichliche Acetaldehyd-Bildung bewies die Gegenwart von Äthylalkohol; Formaldehyd und damit das Vorhandensein nennenswerter Mengen Methylalkohol konnte in der zweiten Fraktion des Destillats mit Fuchsinchwefligsäure und Salzsäure nicht nachgewiesen werden.

Das Zinksalz bildet ein weißes, amorphes Pulver, das wenig hygroskopisch und daher luftbeständig ist. In Wasser sehr leicht löslich; die Lösung reagiert auf Lackmus deutlich alkalisch, gegen Methylorange und Phenolphthalein neutral. Durch mehrmaliges Ein-

<sup>1)</sup> Die vorkommenden Verbrennungen hat wieder Hr. Dr. Langbein, Niederöbñitz, in dankenswerter Weise übernommen.

<sup>2)</sup> Vergl. Hinkel, The Analyst 33, 417 [1908].

dampfen der wäßrigen Lösung auf ein kleines Volumen erhält man beträchtliche Mengen des gut krystallisierenden Glykokoll-Zinks zurück. Mit Phloroglucin-Salzsäure reagiert das Salz schon bei Zimmertemperatur langsam; durch zweistündiges Erwärmen mit der Säure auf 80° wurden aus 0.1234 g Salz 15.4 mg Formaldehyd, entsprechend 45 % der Gesamtmenge (3 Mol. CH<sub>2</sub>O in 1 Mol. Salz) abgespalten.



Schon früher wurde gezeigt<sup>1)</sup>, daß durch Einwirkung eines großen Formalin-Überschusses auf Glykokoll-Kupfer eine komplexe Verbindung von einem Molekül Oxytrimethylen-glycin-Kupfer mit 3 Mol. Formaldehyd entsteht. Zur Darstellung des einfachen Kupfersalzes wurde wie folgt gearbeitet. 23 g Glykokoll-Kupfer werden mit 30 ccm auf 55° vorgewärmtem Formalin vermischt und 10 Stdn. auf 50–52° erwärmt. Es bildet sich rasch eine klare Lösung, die auch weiterhin nichts abscheidet, wenn ihre Temperatur namentlich zu Anfang des Prozesses nicht unter 50° sinkt. Die erkaltete Flüssigkeit wurde erst mit 25 ccm Methylalkohol vermischt, wodurch noch kein bleibender Niederschlag entstand, und nun durch Zusatz von 150 ccm Aceton unter Umrühren das Kupfersalz als feinflockiger Niederschlag gefällt. Alkohol gibt viel geringere Ausbeute. Nach einstündigem Stehen wurde abgesaugt und nach Waschen mit Methylalkohol im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 25.0 g, entsprechend 87 % der Theorie.

I. 0.1603 g Sbst.: 0.1739 g CO<sub>2</sub>, 0.0828 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2241 g Sbst.: 0.2411 g CO<sub>2</sub>, 0.1054 g H<sub>2</sub>O. — I. 0.9297 g Sbst.: 12.75 ccm <sup>n</sup>/<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>. — II. 1.0374 g Sbst.: 14.10 ccm <sup>n</sup>/<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>. — I. 0.3076 g Sbst.: 0.0855 g CuO. — II. 0.3553 g Sbst.: 0.0974 g CuO (mit HNO<sub>3</sub> abgeraucht).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cu + H<sub>2</sub>O. Ber. C 29.40, H 4.94, N 9.80, Cu 22.24.

Im Mittel: Gef. » 29.5, » 5.5, » 9.6, » 22.1.

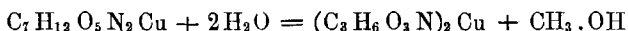
Eine direkte Bestimmung des Hydratwassers ist nicht durchführbar, da bei 80° außer Formaldehyd auch schon kleine Mengen anderer Gase abgespalten werden, wie der verhältnismäßig hohe Permanganat-Verbrauch des vorgelegten Absorptionswassers zeigte.

Das Kupfersalz ist ein blaues, amorphes Pulver, das ebenfalls ziemlich luftbeständig ist. In Wasser ist es äußerst löslich zu einer tiefblauen Flüssigkeit von neutraler Reaktion, die sich jedoch schon nach ganz wenigen Minuten trübt und einen mehr und mehr zunehmenden krystallinischen Niederschlag abscheidet, von dessen Natur später die Rede sein wird. Diese Trübung erfolgt am raschesten in

<sup>1)</sup> B. 51, 148 [1918].

Lösungen mittlerer Konzentration, z. B. 20-prozentigen, während eine 50-prozentige ein wenig länger klar bleibt. Auch sehr verdünnte Lösungen sind haltbarer; eine 2-prozentige zeigt erst nach 30 Minuten leichte Trübung. Die Niederschläge entstehen auch in formalinhaltiger Lösung, jedoch in solcher wie rein wäßriger Lösung nur bei Temperaturen etwas unter 50°. Daher durfte bei der Darstellung des Salzes diese Temperatur nicht unterschritten werden. In absolutem Alkohol und Äther ist das Salz unlöslich. Durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser läßt sich das Salz noch leichter in Glykokollkupfer zurückverwandeln wie die früher beschriebene komplexe Kupferverbindung. Viel widerstandsfähiger als diese ist das normale Kupfersalz jedoch gegen Phloroglucin-Salzsäure. Die Phloroglucidbildung setzt erst nach einigem Kochen mit diesem Reagens ein; durch noch zweistündiges Erwärmen auf 80° wurden aus 0.1331 g des Salzes 0.0758 g Phloroglucid erhalten; es sind also nur 39.4 % des Gesamtformaldehyds abgespalten worden.

Zersetzung des Kupferalzes durch Wasser. Diese eben schon erwähnte Reaktion entspricht der früher beim Silbersalz beschriebenen; die Kupferverbindung wird in der Hauptsache im Sinne der Gleichung:



zersetzt. Zur Untersuchung wurden 6 g Oxytrimethylen-glycin-Kupfer in 30 ccm kaltem Wasser durch Umrühren in einer Minute gelöst. Nach kaum zwei Minuten zeigte die erst klare Lösung deutliche Trübung; nach fünf Minuten war die Flüssigkeit schon ganz undurchsichtig, und nach 1 Stde. hatten sich reichliche Mengen eines blauen Pulvers abgeschieden. Die Flüssigkeit blieb im ganzen 18 Stdn. verschlossen stehen, dann wurde die noch tiefblaue Lösung abgesaugt, wobei die Trichterspitze in 40 ccm Wasser tauchte, viermal mit 3—4 ccm Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Methylalkoholbestimmung benutzt. Der Filtrerrückstand wurde erst noch mehrmals mit Wasser gewaschen, bis dieses fast farblos abließ, schließlich noch mit Alkohol und Äther und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 3.48 g des Salzes  $(C_3H_6O_3N)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$ , d. h. 59 % der Theorie. Die Umsetzung ist also nur eine teilweise.

I. 0.2566 g Sbst.: 0.2386 g  $CO_2$ , 0.1102 g  $H_2O$ . — II. 0.1897 g Sbst.: 0.1748 g  $CO_2$ , 0.0818 g  $H_2O$ . — I. 0.9084 g Sbst.: 13.25 ccm  $\frac{1}{2}$ - $NH_3$ . — II. 0.6716 g Sbst.: 9.90 ccm  $\frac{1}{2}$ - $NH_3$ . — I. 0.2784 g Sbst.: 0.0804 g  $CuO$ . — II. 0.3038 g Sbst.: 0.0880 g  $CuO$  (mit  $HNO_3$  abgeraucht).

$(C_3H_6O_3N)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 25.67, H 4.67, N 9.99, Cu 22.65.

Im Mittel: Gef. » 25.3, » 4.8, » 10.3, » 23.1.

Bei der direkten Wasserbestimmung im Vakuum bei 80° verliert das Salz nicht nur das Hydrat, sondern langsam auch 1 Mol. Konstitutionswasser. 0.6647 g zeigten erst nach 7 Stdn. Gewichtskonstanz; sie hatten 0.0629 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 9.5 %, verloren. Für 1½ Mol. H<sub>2</sub>O ber. 9.63 %.

Das Salz, das anscheinend Spuren von Glykokoll-Kupfer enthielt, bildet vierseitige, öfter auch elliptisch abgerundete Täfelchen, die meist zu größeren Aggregaten verwachsen sind. Es ist in Wasser von 18° etwa 1 : 1800, doch noch mit deutlich sichtbarer Blaufärbung, löslich; beim Kochen mit Wasser entsteht unter Entweichen von Formaldehyd Glykokoll-Kupfer. Die dem Kupfersalz zugrunde liegende Säure, C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, vielleicht Oxymethyl-glycin, wurde noch nicht näher untersucht.

Aus dem wie vorhin erhaltenen, zur Untersuchung auf Methylalkohol bestimmten Filtrat wurde eine annähernd reine Alkohollösung in der früher beim Silbersalz beschriebenen Weise dargestellt; erhalten 47.0 g Lösung vom spez. Gewicht 0.99570 bei 15.5°, bezogen auf Wasser von 4°. Dies entspricht 1.9 % Methylalkohol, also in 47.0 g Lösung 0.89 g Methylalkohol. Bei der Bildung von 3.48 g des krystallwasserhaltigen Salzes sollten nach der vorhin angegebenen Gleichung 0.396 g entstehen; der Überschuß rührt natürlich daher, daß bei der Destillation der noch viel unzersetztes Oxytrimethylen-glycin-Kupfer enthaltenen Lösung aus diesem Salz gleichfalls, im wesentlichen aber Äthylalkohol, gebildet wird. Nach Oxydation des in der Alkohollösung noch in Spuren vorhandenen Formaldehyds mit <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Jodlösung und Alkali, wobei nicht ganz unbedeutende, rasch in der Kälte eintretende Jodoformbildung auf Spuren von Aceton hinwies, wurde aus der filtrierten, schwach alkalischen und nunmehr aldehydfreien Flüssigkeit wieder eine reine Alkohollösung abdestilliert und 20 ccm davon mit 1.5 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 1.5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fraktioniert destilliert. Die ersten 4 ccm enthielten Acetaldehyd, von aus dem Kupfersalz entstandenem Äthylalkohol herrührend; die zweiten 6 ccm enthielten viel Formaldehyd, schon durch den Geruch, sowie durch Fuchsinchwelligsäure und Salzsäure erkennbar. Damit ist die Bildung größerer Mengen von Methylalkohol bei der Reaktion festgestellt.

#### Quecksilbersalz.

Die Darstellung eines Quecksilbersalzes bietet in der leichten Reduzierbarkeit der Quecksilberverbindungen begründete Schwierigkeiten; es ist nicht geglückt, eine einheitliche Quecksilberverbindung von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Das ziemlich schwer lösliche Glykokoll-Quecksilber löst sich bei 50° auch in Formalin nur langsam auf; sehr bald, lange bevor die Lösung erfolgt

ist, scheidet sich eine weiße, schmierige Masse aus, die viel unverändertes Glykokoll-Quecksilber enthält und durch Reduktion sehr bald grau wird, auch schon bei Zimmertemperatur. Durch doppelte Umsetzung konnte das Quecksilbersalz gleichfalls nicht erhalten werden; gibt man zu der Lösung des Oxytrimethylen-glycin-Calciums oder eines anderen Salzes Quecksilberchloridlösung, so erfolgt, besonders rasch bei 50°, Ausscheidung von Kalomel<sup>1)</sup>. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Oxytrimethylen-glycin-Lösung werden Gemische von Quecksilbersalzen erhalten, die sich aber jedenfalls nicht vom Oxytrimethylen-glycin, sondern wieder von der Säure  $C_3H_7O_3N$  ableiten. Beispielsweise wurden 5 g Oxytrimethylen-glycin in 25 ccm Formalin gelöst und bei 50—55° mit 5.3 g gelbem Quecksilberoxyd etwa eine Stunde behandelt. Das Oxyd geht langsam in Lösung; anfänglich scheiden sich größere Mengen schmieriger Körper aus, die sich allmählich größtenteils wieder lösen. Zusatz von warmem Wasser oder Formalin würde die Menge der Ausscheidungen nur vermehren. Die Lösung wurde, ohne nachzuwaschen, warm abgesaugt und durch Zusatz von Alkohol ein weißer, flockiger Niederschlag gefällt, der sich als ein Gemenge von Oxydul- und Oxydsalz erwies.

Wird das warme Filtrat allmählich und unter Umrühren in 300 ccm kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich gleichfalls ein weißer, feinflockiger Niederschlag ab, dessen Menge 1.2—1.3 g beträgt. Das Filtrat hiervon enthält Oxydul- und Oxydsalz, der Niederschlag war nach dem Auswaschen größtenteils Oxydulverbindung. In einem Versuch wurde der Niederschlag mit nur Spuren von Oxydsalz erhalten; er wurde vollständig analysiert und auf die Formel des sauren Salzes  $3C_3H_6O_3NHg^I + C_3H_7O_3N + 2H_2O$  annähernd stimmende Werte erhalten.

I. 0.1644 g Sbst.: 0.0844 g  $CO_2$ , 0.0432 g  $H_2O$ . — II. 0.1876 g Sbst. 0.0950 g  $CO_2$ , 0.0488 g  $H_2O$ . — 0.4604 g Sbst.: 3.35 ccm  $\frac{1}{2}$ - $NH_3$ . — I. 0.2448 g Sbst.: 0.1570 g  $HgS$ . — II. 0.2028 g Sbst.: 0.1297 g  $HgS$ .

Zur Hg-Bestimmung wurde die Substanz mit  $HNO_3$  oxydiert und die Lösung weiterhin nach der Volhardschen Methode behandelt.

$C_{12}H_{25}O_{12}N_4Hg_3 + 2H_2O$ . Ber. C 13.67, H 2.77, N 5.32, Hg 57.09.

Im Mittel: Gef. » 13.9, » 2.9, » 5.1, » 55.2.

Bei zwei anderen Versuchen enthielten die Niederschläge mehr Oxydsalz und ihr Quecksilbergehalt war auf etwa 50% zurückgegangen.

<sup>1)</sup> Diese Kalomelbildung bei etwa 50° ist eine ziemlich empfindliche Reaktion auf Oxytrimethylen-glycin-Salze; eine 0.3-proz. Bariumsalzlösung gibt die Reaktion bei längerem Stehen noch deutlich.

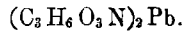


Das analysierte Salz war ein in Wasser so gut wie unlösliches, amorphes Pulver; mit verdünnter Salzsäure bildete es Kalomel.

Bei Anwendung von methylalkoholfreier Formaldehydlösung konnte in der früher angegebenen Weise gezeigt werden, daß bei der Bildung der Quecksilbersalze ziemlich viel Methylalkohol auftritt; die zunächst entstehenden Oxytrimethylen-glycin-Salze waren also unter den Versuchsbedingungen nicht beständig.

#### Bleisalze.

Das Bleisalz des Oxytrimethylen-glycins war unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen gleichfalls nicht beständig; unter Abspaltung von Methylalkohol bildete sich auch hier die Verbindung:



Ferner wurde ein von ihr sich ableitendes, charakteristisches, basisches Salz dargestellt. Unter bestimmten Bedingungen entstand noch ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{Pb}$ , für das unter den bisher untersuchten Oxytrimethylen-glycin-Salzen und ihren Umwandlungsprodukten eine entsprechende Verbindung noch fehlt. Dieses neue Salz kann als ein Anhydrid der Verbindung  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Pb}$  aufgefaßt werden.

1. Salz  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Pb} = 415.4$ . 7.5 g Glykokoll werden mit Bleihydroxyd in geringem Überschuß etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $70\text{--}80^\circ$  erwärmt, rasch abgesaugt und unter Luftabschluß auf 40 g eingedampft. Nun wurde auf  $50^\circ$  abgekühlt, 20 ccm Formalin zugegeben und 10 Stunden auf  $50\text{--}55^\circ$  erwärmt. Die in der Wärme klare Flüssigkeit trübt sich beim Abkühlen auf etwa  $30^\circ$  öllartig, wird aber in der Wärme wieder klar. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die noch warme Lösung mit 250 ccm Alkohol verrührt, wodurch sich das Salz als teilweise noch weiche, klumpige Masse abscheidet. Diese erhärtet jedoch bald in der alkoholischen Flüssigkeit und wird dann zerrieben. Abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Erhalten 19.0 g, d. h. 91 % d. Th. Das Salz wurde in gleicher Zusammensetzung und annähernd gleicher Ausbeute auch durch 18-stündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches auf  $35\text{--}40^\circ$  erhalten.

I. 0.4324 g Sbst.: 0.2764 g  $\text{CO}_2$ , 0.1118 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.2618 g Sbst.: 0.1654 g  $\text{CO}_2$ , 0.0682 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — I. 1.1368 g Sbst.: 11.05 ccm  $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$ . — II. 1.1948 g Sbst.: 11.80 ccm  $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$ . — I. 0.8993 g Sbst.: 0.2908 g  $\text{PbSO}_4$ . — II. 0.4822 g Sbst.: 0.3520 g  $\text{PbSO}_4$ .

$(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Pb}$ . Ber. C 17.34, H 2.91, N 6.81, Pb 49.88.

Im Mittel: Gef. » 17.3, » 2.9, » 6.8, » 49.8.

Das Salz ist frisch gefällt ein weißer, amorpher Niederschlag, der aber bei längerem Rühren der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit

allmählich krystallinisch wird und dann unregelmäßig begrenzte Blättchen bildet. Beim Erwärmen ist der Körper ziemlich beständig; erst von etwa 100° an findet langsame Abgabe von Konstitutionswasser statt. Das Salz zeigt ein eigentümliches Verhalten gegen Wasser. An feuchter Luft bildet es ziemlich schnell zähklebrige, fast klare Tröpfchen; in der Kälte mit wenig Wasser zusammen gerieben, entsteht eine schmierige Masse; nach einiger Zeit, rascher durch vermehrten Wasserzusatz, bildet sich das noch zu beschreibende basische Salz. In etwa 30—40° warmem Wasser ist das normale Salz leicht mit gegen Lackmus saurer Reaktion löslich; die einigermaßen konzentrierte Lösung trübt sich beim Abkühlen durch eine wie feinste Öltröpfchen aussehende Ausscheidung; beim Erwärmen tritt wieder Klärung ein. Bei etwa halbstündigem Kochen einer etwa 25-proz. Salzlösung entweicht zwar ziemlich viel Formaldehyd, es bleibt aber noch hinreichend viel Salz unzersetzt, um beim Abkühlen die charakteristische ölarartige Trübung zu geben. Kocht man etwa eine Stunde, so scheiden sich in der Kälte Flocken ab; setzt man zum Filtrat 90-proz. Alkohol, so entsteht starke, weiße Trübung, und nach einigem Stehen setzen sich an den Gefäßwandungen kleine Mengen strahliger Krystallaggregate von Glykokoll-Blei ab.

Die Verbindung  $(C_3H_6O_2N)_2Pb$  wurde auch durch doppelte Umsetzung erhalten. 2.8 g Oxytrimethylen-glycin-Calcium wurden in 6 ccm 30-proz. Formalin gelöst und eine Lösung von 3.5 g Bleinitrat in 7 ccm Wasser zugegeben. Beide Flüssigkeiten hatten eine Temperatur von 40°; auch das Gemisch wurde eine halbe Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Durch Zusatz von 50 ccm 90-proz. Alkohol zur warmen Flüssigkeit wurde das Bleisalz gefällt und zunächst mit 75-proz. Alkohol gewaschen. Das gefällte Salz enthielt noch gegen 4% Oxytrimethylen-glycin-Calcium. Wenn man bei dieser Darstellung methylalkoholfreie Formaldehydlösung benutzt, kann man den bei der Reaktion abgespaltenen Methylalkohol feststellen. Bei diesem Versuch wurde das wie oben angesetzte Lösungsgemisch stark abgekühlt, so daß sich das Bleisalz zum großen Teil als Schmiere abschied. Zwecks Überführung in das bequemer zu handhabende, krystallinische, basische Salz wurde die Abscheidung mit 20 ccm eiskaltem Wasser einige Zeit durchknetet, die Gesamtflüssigkeit von dem Salz in vorgelegtes Wasser abgesaugt und in dem Filtrat der Methylalkohol wie früher nachgewiesen und bestimmt. Gefunden wurden 0.260 g statt theoretisch 0.32 g. Nach der Hinkelschen Methode<sup>1)</sup> wurde reichlich Formaldehyd, im Vorlauf auch etwas Acetaldehyd erhalten.

<sup>1)</sup> The Analyst **33**, 417 [1908].

Wird eine Lösung von Oxytrimethylen-glycin in methylalkohol-freier Formaldehydlösung mit ungefähr der berechneten Menge Bleihydroxyd einige Zeit verschlossen bei 50° behandelt, bis das anfangs zusammenklumpende Hydroxyd, so weit es nicht in Lösung geht, wieder pulverig wird; dann kann man mit der erhaltenen Bleisalzlösung wieder, wie im vorigen Absatz angegeben, verfahren und auch bei dieser Bildungsart des Salzes den gleichzeitig entstandenen Methylalkohol nachweisen.

2. Basisches Bleisalz,  $2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Pb} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{NPb}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} = 1177$ . 10 g des Salzes  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Pb}$  wurden mit im ganzen 50 ccm allmählich zugesetztem kaltem Wasser gut verrührt, wodurch die erst entstandene, durchscheinend weiße Schmiere in ein blendend weißes, krystallinisches Pulver verwandelt wurde. Es blieb unter dem Wasser noch 24 Stunden unter öfterem Durchschütteln stehen, dann wurde abgesaugt, mehreremal mit kleinen Anteilen Wasser gewaschen, dann noch mit Alkohol und Äther und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 6.5 g.

I. 0.2266 g Sbst.: 0.1262 g  $\text{CO}_2$ , 0.0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — II. 0.2326 g Sbst.: 0.1298 g  $\text{CO}_2$ , 0.0632 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — I. 0.9209 g Sbst.: 7.95 ccm  $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$ . — II. 0.7869 g Sbst.: 6.65 ccm  $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$ . — I. 0.3444 g Sbst.: 0.2662 g  $\text{PbSO}_4$ . — II. 0.3493 g Sbst.: 0.2707 g  $\text{PbSO}_4$ .

F. d. ang. Formel: Ber. C 15.30, H 2.83, N 5.95, Pb 52.81,  $\text{H}_2\text{O}$  1.53.

Im Mittel: Gef. » 15.2, » 3.0, » 6.0, » 52.9, » 1.4.

Krystallwasser-Bestimmung. Das Salz verliert im Vakuum bei 80° nicht nur Krystall-, sondern auch Konstitutionswasser schon langsam. 1.9827 g hatten verloren nach 2 Stunden: 36.0 mg, nach 2½ Stunden: 44.7 mg, nach 3½ Stunden: 51.7 mg, nach 4½ Stunden: 58.4 mg, nach 5½ Stunden: 66.0 mg, nach 6½ Stunden: 72.4 mg. Offenbar war nach 2½ Stunden das Krystallwasser abgegeben und die spätere, annähernd konstante Abnahme von stündlich fast 7 mg durch Verlust von Konstitutionswasser bedingt. War dieser Verlust auch für die ersten 2½ Stunden der gleiche, dann beträgt die Menge des Krystallwassers 44.7—17.0 = 27.7 mg. Hiervon ist noch 0.8 mg für in den ersten 2½ Stunden abgespaltenen Formaldehyd abzuziehen, folglich 26.9 mg = 1.36 %  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden. berechnet 1.53 %.

Das basische Salz ist ein blendend weißes, krystallinisches Pulver, das, wenn ohne stärkere mechanische Einwirkung bei der Bereitung gewonnen, unter dem Mikroskop kleine, von geradlinig verlaufenden Kanten begrenzte unregelmäßige Polygone (vier- bis sechseckige) bildet. In Wasser von 18° ist die Verbindung im Verhältnis 1 : 30 löslich; die Lösung reagiert auf Lackmus schwach sauer. Das Salz ist leichter zersetzlich als das vorige; sättigt man heißes Wasser annähernd mit dem basischen Salz und kühlt rasch ab, dann krystallisiert es teilweise wieder aus, kocht man aber nur wenige Minu-

ten, so spaltet es viel Formaldehyd ab, und die Flüssigkeit bleibt auch nach dem Erkalten klar.

Die Darstellung des durch sein eigentümliches Verhalten gegen Wasser gekennzeichneten normalen Bleisalzes  $(C_3H_6O_3N)_2Pb$  und dessen Überführung in das schwer lösliche, krystallinische, basische Salz stellt eine für Oxytrimethylen-glycin und seine Salze charakteristische Reaktion dar.

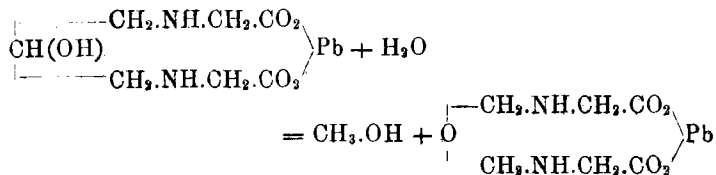
3. Bleisalz,  $C_6H_{10}O_5N_2Pb = 397.3$ . Diese Verbindung entstand aus festem Glykokoll-Blei und Formalin. 9 g krystallisiertes Glykokoll-Blei werden feinst zerrieben und mit 8 ccm vorgewärmtem Formalin auf 50—55° erwärmt. Das Bleisalz löst sich beim Schütteln rasch auf; kurz darnach scheidet sich aber wieder ein krystallinischer Niederschlag ab, und bald ist die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Nach neunstündigem Erwärmen wurde die erkaltete Masse mit 10 ccm Formalin verrührt, abgesaugt, dreimal mit je 3—4 ccm Formalin, dann zu dessen Beseitigung noch mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten 8.9 g, d. h. 92 % d. Th.

I. 0.1896 g Sbst.: 0.1272 g  $CO_2$ , 0.0490 g  $H_2O$ . — II. 0.2010 g Sbst.: 0.1326 g  $CO_2$ , 0.0526 g  $H_2O$ . — I. 1.0097 g Sbst.: 10.10 ccm  $\frac{1}{2}NH_3$ . — II. 1.0044 g Sbst.: 9.95 ccm  $\frac{1}{2}NH_3$ . — I. 0.4852 g Sbst.: 0.3702 g  $PbSO_4$ . — II. 0.3608 g Sbst.: 0.2736 g  $PbSO_4$ .

$C_6H_{10}O_5N_2Pb$ . Ber. C 18.12, H 2.54, N 7.05, Pb 52.14.

Im Mittel: Gef. » 18.1, » 2.9, » 7.0, » 52.0.

Glänzende, weiße Krystallflitter, unter dem Mikroskop flache Tafeln und Blättchen. In Wasser von 18° ist es annähernd im Verhältnis 1 : 100 mit schwach alkalischer Reaktion löslich; in Formalin so wenig, daß die Lösung mit Schwefelsäure kaum noch eine Trübung gibt. Durch einstündiges Erhitzen auf 100° erfährt das Salz keine merkliche Gewichtsänderung. Da es bei Gegenwart von viel weniger Wasser als die Verbindung  $(C_3H_6O_3N)_2Pb$  entsteht, läßt sich seine Bildung aus Oxytrimethylen-glycin-Salz vielleicht durch die Gleichung:



wiedergeben.

Zum Schluß sei noch eine Bemerkung verstatet. Die Frage liegt nahe, wie weit die Reaktion zwischen Formaldehyd und Glykokoll bezw. seinen Salzen verallgemeinerungsfähig ist. Nach dieser Richtung wurden bisher nur einige wenige orientierende Versuche unter Anwendung von Glykokoll-Barium gemacht. Während Formalin damit sehr rasch unter Wärmeentwicklung und Krystallausscheidung reagiert, war bei der Einwirkung von Acetaldehyd, Benzaldehyd und Furfurol kein derartiges Anzeichen einer Reaktion festzustellen, und vielleicht findet eine solche gar nicht statt. Wie früher gezeigt, wird die Reaktion zwischen Formaldehyd und Glykokoll-Barium durch Methylalkohol sehr befördert. Ganz die gleiche Wirkung hatten auch Äthylalkohol, Propylalkohol und Amylalkohol; das mikroskopische Bild der erhaltenen krystallinischen Ausscheidungen war in allen Fällen ähnlich dem des Oxytrimethylen-glycin-Bariums. Hier liegt vielleicht die Möglichkeit vor, daß im C-ständigen Wasserstoffatom der :CH(OH)-Gruppe des Oxytrimethylen-glycins substituierte Alkylderivate entstanden sind. Einstweilen werde ich diesen Untersuchungen nicht nähertreten können; dagegen hoffe ich in der Lage zu sein, über die Säure  $C_8H_7O_3N$ , deren Salze mehrfach erwähnt wurden, in absehbarer Zeit etwas mitteilen zu können.

Dresden, Privatlaboratorium.

### 58. Paul Pfeiffer: Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie. (III.).

[Nach Versuchen von J. Klinkert.]

(Eingegangen am 10. Januar 1918.)

Wie in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand gezeigt wurde, treten Methoxy-nitro-stilbene in einer ganzen Reihe von Fällen in zwei farbverschiedenen Formen auf, einer gelben und einer orangen bis roten. Die beiden Formen geben ausnahmslos identische Lösungen, deren Farben aber stark von der Natur der Lösungsmittel abhängen, also variochrom sind.

Später<sup>2)</sup> wurde gefunden, daß die farbverschiedenen Formen zweier einfacher Nitro-methoxy-stilbene, der Nitro-methoxy-stilben-carbonsäure (I.) und ihres Pyridin-Salzes, trotzdem sie nur in festem Zustand beständig sind, in eindeutiger, experimenteller Beziehung zu einander stehen. Der gelben Carbonsäure entspricht ein

<sup>1)</sup> B. 48, 1777 [1915].    <sup>2)</sup> B. 49, 2426 [1916].