

Mitteilungen.

156. Hugo Krause:

Untersuchungen über Oxytrimethylen-glycin.

(Eingegangen am 26. Juli 1918.)

Die Untersuchungen über das in zwei schon früher erschienenen Arbeiten¹⁾ beschriebene Oxytrimethylen-glycin wurden fortgesetzt.

Sein spezifisches Gewicht, an einem Präparat mit 13.48 % N nach Kjeldahl (statt theor. 13.59 %) bestimmt, wurde nach der Schwebemethode in einem gut getrockneten Benzol-Chloroform-Gemisch zu 1.348 bei 15^o/4^o ermittelt, also beträchtlich höher als das des Glykokolls (1.1607).

Farbreaktion des Oxytrimethylen-glycins: Die Lösung in Formalin oder auch in Wasser gibt mit Fichtenholzschliff rasch eine grünstichig gelbe, wenn auch nicht sehr intensive Färbung. Diese wird durch die Lignin-Bestandteile des Holzes veranlaßt; reine Cellulose färbt sich nicht. Die Reaktion läßt sich zu einem recht empfindlichen Nachweis von Glykokoll ausgestalten. Befeuchtet man einige Milligramme davon auf stark Holzschliff-haltigem Papier mit einem Tropfen Formalin, so tritt, indem sich das Glykokoll allmählich löst, schon innerhalb 1 Minute eine merkbare, nach 3—4 Minuten sehr deutliche Grüngelbfärbung an der durchnäßten Stelle des Papiers auf; diese Färbung ist bei der geschilderten Versuchsausführung allerdings noch nicht durch Oxytrimethylen-glycin selbst veranlaßt, wie später gezeigt werden wird. 5-proz. Salzsäure macht die Färbung noch ein wenig lebhafter; Alkalien, z. B. 2-proz. Natronlauge, Soda- oder Ammoniaklösung, zerstören sie rasch. Mit reinem Wasser befeuchtet, gibt Glykokoll zunächst gar keine, wenn der Fleck ziemlich trocken geworden ist, eine ganz schwache und unauffällige Gelb-

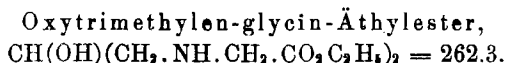
¹⁾ B. 51, 136—150 und 542—554 [1918]. Leider bin ich erst durch das nach Einsendung dieser Arbeiten erschienene Zentralblatt-Referat auf die Abhandlung von Franzen und Fellmer »Über Methylen-aminosäuren« (J. pr. [2] 95, 299—311 [1917]) aufmerksam geworden. Die Verfasser haben u. a. auch die Einwirkung von Formalin auf Glykokoll und einige seiner Metallsalze, wenn auch unter von den meinigen abweichenden Versuchsbedingungen untersucht und glauben, ein Methylen-glycin bzw. dessen Salze erhalten zu haben. Die beigebrachten Analysen geben jedoch keine ausreichende Begründung für diese Auffassung.

färbung¹⁾. Die alkalisch reagierenden Salze des Oxytrimethylen-glycins geben die Reaktion nicht.

Ester des Oxytrimethylen-glycins.

Diese bilden sich leicht, wenn man eine Lösung von Glykokoll-ester-Chlorhydrat in Formalin mit Natronlauge versetzt. Versuche haben dabei ergeben, daß die Ausbeute nicht wesentlich verschieden ausfällt, wenn das Formalin auf das Ester-Chlorhydrat nur kurze Zeit, eine halbe Stunde oder noch kürzer, oder andererseits 10 Stdn. eingewirkt hat. Doch muß diese Einwirkung dem Laugenzusatz vorangehen, sonst wird kein Oxytrimethylen-glycin-Ester gebildet. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Suspension von freiem Oxytrimethylen-glycin kann dieses gleichfalls nicht verestert werden; ein diesbezüglicher Versuch wird weiterhin beschrieben und der Grund für die Erfolglosigkeit dieser Methode angegeben werden.

Das Verhalten der Ester wurde hauptsächlich an dem in guter Ausbeute erhältlichen Äthylester untersucht; er möge daher dem schwerer zugänglichen Methylester vorangestellt werden. Höhere Homologe dürften in noch besserer Ausbeute entstehen, wurden aber einstweilen noch nicht dargestellt.



In einem Scheidetrichter werden 60 g Glykokoll-äthylester-Chlorhydrat in 70 ccm Formalin (40-volumprozentig) gelöst und etwa eine halbe Stunde bei 40—45° stehen gelassen. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden rasch und unter Umschütteln etwa 45 g

¹⁾ Sarkosin gibt schon mit Wasser rasch eine etwas dunklere, mehr goldgelbe Färbung auf holzhaltigem Papier, mit Formalin in sehr feuchtem Zustande keine, beim Eintrocknen eine grüngelbe Färbung. α -Alanin färbt weder mit Wasser noch mit Formalin das Papier in nassem Zustand; erst beim Eintrocknen tritt eine schwache Gelbgrünfärbung auf. Es ist also für den Nachweis des Glykokolls notwendig, darauf zu achten, daß sich die Färbung innerhalb weniger Minuten auf dem noch ganz durchnässten Papier einstellt.

Da Oxytrimethylen-glycin und Sarkosin, nicht aber unverändertes Glykokoll und α -Alanin, die Reaktion geben, könnte man annehmen, daß sie durch das Vorhandensein einer monosubstituierten Aminogruppe bedingt ist. Vielleicht unterziehen sich Kollegen, die über eine reichere Sammlung von Aminosäuren verfügen, der geringen Mühe, diese Vermutung an anderen Vertretern dieser Körperklasse nachzuprüfen.

40-proz. Natronlauge zugegeben, so daß die wäßrige Lösung eben schwach alkalisch wird. Die Mischung erwärmt sich auf über 70°, und es scheiden sich auf der wäßrigen Schicht beträchtliche Mengen Öl ab; durch Einstellen des Scheidetrichters in auf 65—70° erwärmtes Wasser wird das Öl vom Wasser rasch vollständig geschieden. Nach der Trennung werden zu dem noch stark wasser- und formaldehydhaltigen Öl 30 ccm Äther gegeben, um es dünnflüssiger zu machen, noch ausgeschiedenes Wasser wird abgelassen, die ätherische Lösung erst mit 7—8 g Chlorcalcium geschüttelt, die völlig zerfließen, und nach dem Abtrennen der Chlorcalciumlösung nochmals mit 15 g Chlorcalcium rasch getrocknet. Von diesem wird abgesaugt, mit etwas Äther nachgewaschen und 24 Stunden lang mit Pottasche getrocknet. Die vom rohen Ester abgeschiedene Kochsalzlösung wird rasch abgekühlt und mit 30 ccm Äther geschüttelt. Diese ätherische Lösung wird wegen besonders hohen Formaldehydgehalts für sich behandelt; nach kurzem Trocknen mit Chlorcalcium und dann mit Pottasche wird in einem Destillierkolben der Äther verjagt und durch das zurückbleibende Öl, etwa 4.5 g, bei 60° ein lebhafter, gut getrockneter Luftstrom eine halbe Stunde lang geleitet, wodurch ein großer Teil des im Ester gelösten Formaldehyds verjagt wird. Dann gibt man die Hauptmenge der ätherischen Esterlösung hinzu und verfährt wieder wie eben angegeben. Durch einstündiges Luftdurchleiten erhält man einen Ester mit etwa 85 % Reingehalt; die Ausbeute beträgt dann 65—70 % der Theorie an Reinerster. Die annähernd vollständige Beseitigung des Formaldehyds erfordert noch 7—8-stündiges Luftdurchleiten. Ein Urteil über die erreichte Reinheit des Esters erhält man rascher als durch die Stickstoffbestimmung durch Feststellung seines spezifischen Gewichts mit der Sprengel-Ostwaldschen Pipette oder noch besser durch die nachher erwähnte Titration des Esters.

0.2338 g Sbst.: 0.4279 g CO₂, 0.1755 g H₂O¹⁾. — 0.1534 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.1143 g H₂O. — 0.5306 Sbst.: 7.90 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃. — 0.3804 g Sbst.: 5.65 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃ (Kjeldahl).

C₁₁H₂₂O₅N₂. Ber. C 50.35, H 8.46, N 10.68.
Gef. » 49.9, 49.2, » 8.4, 8.3, » 10.4, 10.4.

Der Ester war das erste Derivat des Oxytrimethylen-glycins, das Gelegenheit bot, die für dieses aufgestellte Formel durch Molekulargewichtsbestimmung zu prüfen. In Benzol und Naphthalin ergaben sich die berechneten Werte; in Phenol findet aber offenbar starke Zersetzung statt: die

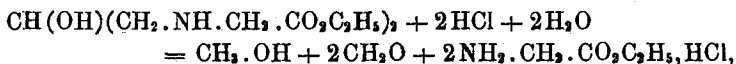
¹⁾ Die vorkommenden Vorbrennungen hat wieder Hr. Dr. Langbein, Niederlöbnitz, in liebenswürdiger Bereitwilligkeit übernommen.

Werte fallen viel zu niedrig aus und nehmen dabei mit steigender Konzentration der Lösung stark zu.

I. 0.3008 g Sbst. in 17.2 g Benzol: 0.0309° Gefrierpunktserniedrigung.
— II. 0.1895 g Sbst. in 17.5 g Naphthalin: 0.289° Gefrierpunktserniedrigung;
0.438 g Sbst. in 17.5 g Naphthalin: 0.615° Gefrierpunktserniedrigung. —
III. 0.264 g Sbst. in 16.9 g Phenol: 1.216° Gefrierpunktserniedrigung; 0.487 g
Sbst. in 16.9 g Phenol: 2.278° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 262. Gef. I. 289; II. 259, 279; III. 92, 110.

Der Ester ist ein farbloses, wenn formaldehydfrei, nur ganz schwach süßlich riechendes, glycerinartig dickes Öl; bei erheblichem Formaldehydgehalt ist er jedoch sehr merkbar dünnflüssiger. Bei 16 mm Druck ist er hauptsächlich zwischen 140° und 150° teilweise unzersetzt flüchtig, teilweise erleidet er eine Zersetzung, auf die noch zurückzukommen sein wird. Das spezifische Gewicht des analysereinen Esters wurde mit der Sprengel-Ostwaldschen Pipette (2 ccm) zu 1.150 bei 15° gefunden. Mit Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol ist der Ester mischbar; in Wasser von 18° löst er sich im Gewichtsverhältnis 1:6.5, in warmem Wasser aber viel weniger, so daß sich die kaltgesättigte Lösung beim Erwärmen stark trübt. Auch durch Zusatz starker Natronlauge, Kochsalz oder Chlorcalcium läßt sich ein Teil des Esters aus der wäßrigen Lösung wieder abscheiden. Trocken reagiert er nicht auf Lackmus; bei Gegenwart von Wasser zeigt er durch die dadurch allmählich bewirkte teilweise Zersetzung in Formaldehyd und Glykokollester bzw. dessen Zersetzungsprodukte alkalische Reaktion. Gegen Natronlauge ist er verhältnismäßig beständig; völlige Verseifung unter gleichzeitiger Formaldehydabspaltung tritt erst beim Kochen einigermaßen rasch ein. Sehr leicht wird er dagegen schon in der Kälte durch verdünnte Salzsäure zerlegt nach der Gleichung:



ein Verhalten, das bei Anwendung von Methylorange als Indicator zur titrimetrischen Bestimmung des Esters benutzt werden kann.

Beispiel. 0.315 g Ester, der nach der N-Bestimmung 95% Reinsubstanz, d. h. 0.299 g, enthielt, wurden in 5 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange-Lösung mit $\frac{1}{2}$ -HCl titriert. Verbrauch 4.6 ccm = 84 mg HCl, ber. 83.3 mg HCl. Die Reaktion erleidet gegen Ende eine leichte Verzögerung; der Farbumschlag ist nicht ganz, aber genügend scharf. 1 ccm $\frac{1}{2}$ -HCl entspricht 65.6 mg Äthylester.

Die Richtigkeit der vorhin erwähnten Gleichung konnte auch hinsichtlich des auf ihrer rechten Seite vorkommenden Methylalkohols und Formaldehyds qualitativ und quantitativ bestätigt werden.

4.079 g Rohester wurden in 30 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von Methylorange mit 52.0 ccm $\frac{1}{2}$ HCl bis eben deutlich rosa titriert. Dies entspricht 3.411 g Reinester; folglich waren, wenn die Differenz als Formaldehyd angesehen wird, davon 0.668 g im Ester gelöst. Durch 1 ccm $\frac{1}{2}$ -HCl wurde die Flüssigkeit nun deutlich sauer gemacht, auf 100 ccm aufgefüllt und 5 ccm zur Formaldehyd-Bestimmung nach der Phloroglucid-Methode von Clowes und Tollen¹⁾ benutzt. Die Phloroglucid-Bildung trat schon in der Kälte sofort in reichlicher Menge ein. Erhalten 0.3197 g Phloroglucid, entspr. 0.0695 g Formaldehyd. Davon waren $\frac{0.668}{20} = 0.0334$ g im Rohester gelöst, folglich durch die Reaktion entstanden $0.0695 - 0.0334$ g = 0.0361 g. Für $\frac{3.411}{20} = 0.1705$ g Ester ber. 0.0390 g Formaldehyd.

Von den restlichen 95 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung wurden $\frac{2}{3}$ abdestilliert, das Destillat stark ammoniakalisch gemacht, wieder destilliert und nach Ansäuern dieses zweiten Destillats mit Phosphorsäure noch ein drittes Mal destilliert. Erhalten 32.32 g fast reine Alkohollösung vom spez. Gew. 0.99688 bei $15.5^{\circ}/4^{\circ}$, entspr. 1.23 % Methylalkohol; demnach im Destillat 0.397 g und in den ursprünglich vorhandenen 100 ccm Flüssigkeit 0.418 g Methylalkohol. Ber. für 3.411 g Reinester 0.416 g Methylalkohol. 25 ccm der erhaltenen Alkohollösung wurden mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und Alkali kalt oxydiert; Jodverbrauch 12.4 ccm, entspr. 0.0186 g Formaldehyd, welche Menge ohne merklichen Einfluß auf das spezifische Gewicht der Lösung sein mußte. Nach dem Abfiltrieren von einer winzigen Menge Jodoform wurde die saure Flüssigkeit schwach alkalisch gemacht, 18 ccm davon abdestilliert und diese nach Zusatz von 1.5 g Kaliumbichromat und 1.5 g konzentrierter Schwefelsäure²⁾ fraktioniert destilliert. Die ersten 4 ccm wiesen deutlichen Formaldehydgeruch auf; sie gaben die Grosse-Bohlesche Reaktion mit Salzsäure und Fuchsin-schwefligsäure schon nach einer Minute kräftig. Mit Jod und Alkali trat schwache Jodoform-Trübung auf, was auf Spuren von Acetaldehyd, also auf Äthylalkohol in der ursprünglichen Flüssigkeit (vielleicht durch ganz geringe Verseifung des Glykokollester-Chlorhydrats bei der Destillation entstanden) hinwies. Die zweiten 6 ccm des beim Fraktionieren erhaltenen Destillats gaben die Grosse-Bohlesche Reaktion nach 10 Minuten eben deutlich. Damit ist die Bildung von viel Formaldehyd, also die Gegenwart von Methylalkohol und in der Hauptsache nur dieses Körpers in dem zur Bestimmung des spezifischen Gewichts benutzten Destillat erwiesen.

Die leichte Zersetzbarkeit des Esters durch wäßrige Salzsäure ist offenbar auch die Ursache, weswegen er nicht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Suspension von Oxytrimethylen-glycin dargestellt werden kann. Einer von mehreren diesbezüglichen Versuchen sei kurz beschrieben.

¹⁾ B. 32, 2841 [1899].

²⁾ Vergl. Hinkel, The Analyst 33, 417 [1918].

2.5 g Oxytrimethylen-glycin wurden gepulvert in 25 cem absoluten Alkohol gegeben und gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Durch das infolge der Reaktion an den Oxytrimethylen-glycin-Teilchen sich bildende Wasser backen diese zu einer schmierigen Masse zusammen, die jedoch allmählich in Lösung geht. Die Lösung wurde bei 20° im Vakuum auf die Hälfte eingedampft, unter Kühlung mit 40-proz. Natronlauge genau neutral gemacht, der noch rückständige Alkohol wieder im Vakuum vollends verjagt und die wäßrige Salzlösung ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Kaliumcarbonat wurde die ätherische Lösung im Vakuum verdampft und dadurch ein ganz geringer Rückstand, 0.060 g, erhalten, der etwas den Geruch nach freiem Glykokollester zeigte, aber auch noch verhältnismäßig nicht unbedeutende Mengen Chlorhydrat enthielt. Irgend merkliche Mengen Oxytrimethylen-glycinester waren also nicht entstanden.

Zersetzung des Äthylesters beim Erhitzen im Vakuum.

Diese Untersuchung wurde in folgender Weise ausgeführt: 6.7 g Ester von 84 % Reingehalt wurden bei 18—16 mm Druck in einem Destillierkölbchen im Ölbad erhitzt; das Kölbchen stand mit einer nicht besonders gekühlten Vorlage in Verbindung, aus der die darin nicht kondensierten Gase durch zwei kleine Zylinder, von denen der erste Wasser, der zweite Barytlösung enthielt, strichen; beide Zylinder wurden durch Eis gekühlt. Schon von etwa 100° an — alle Temperaturen im Kölbchen gemessen — gingen kleine Mengen farbloser Flüssigkeit über; lebhafter wurde diese Destillation jedoch erst zwischen 140° und 150°, um dann wieder abzunehmen. Das Gewicht dieser ersten Fraktion betrug 2.2 g. Von etwa 180° an, flotter bei 190—200°, ging ein zähes, gelblich gefärbtes Öl über; der bisher fast farblos gebliebene Inhalt des Destillierkölbchens wurde erst beim Übergang dieses Öles dunkler und zuletzt schwarzbraun. Die Destillation wurde, immer bei 200° (Ölbad-Temperatur bis 210°) fortgesetzt, so lange das zähe Öl noch überging. Erhalten 2.8 g. Der Destillationsrückstand wog 0.85 g (diese Zahlen schwankten übrigens bei verschiedenen Versuchen nicht unerheblich); es war eine dunkelbraune, teerige, nach dem Erkalten ziemlich harte Masse, die in Wasser nicht, leicht aber in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löslich war und beim Kochen damit Formaldehyd entwickelte. Die vorwiegend zwischen 140° und 150° übergehende, farblose und ziemlich dünne Flüssigkeit enthielt viel Formaldehyd; sie war schwerer als Wasser und darin nur in beschränkter Weise in ähnlichen Mengenverhältnissen wie Oxytrimethylen-glycin-Äthylester löslich; die wäßrige Lösung ließ sich bei Anwendung von Methylorange wie der genannte Ester titrieren; mit der aus dieser Titration für den Ester berechneten Menge an Reinsubstanz (75 %) stimmte die auf Grund der Stickstoff-

bestimmung gleichfalls für den erwähnten Ester berechnete (76 %) gut überein, wodurch die Flüssigkeit als tatsächlich diese nur stark formaldehydhaltige Verbindung darstellend ausreichend gekennzeichnet ist. Das höher siedende Öl ist eine neue Verbindung; sie möge zuletzt besprochen werden. Das Wasser des ersten Zylinders gab mit Jodlösung eine leichte gelbrote Fällung, was auf Anwesenheit von Hexamethylentetramin aus zunächst vorhandenem Ammoniak, bezw. von den entsprechenden Alkylamin-Formaldehyd-Verbindungen hinwies. Es enthielt weiter noch freien Formaldehyd, aber viel weniger, als in dem angewandten Ester ursprünglich gelöst war; dieser hatte sich, wie eben schon gezeigt wurde, mit Formaldehyd bei der Destillation stark angereichert. Ferner konnte in der üblichen Weise noch das Vorhandensein kleiner Mengen Methyl- und Äthylalkohol in dem Wasser dargetan werden. Bildung von Kohlensäure während des Prozesses wurde durch die Barytlösung des zweiten Zylinders nicht angezeigt.

Das hauptsächlich bei 200° unter 16 mm Druck übergehende, hellgelbe Öl wurde zur Reinigung nochmals bei gleichem Druck und gleicher Temperatur rektifiziert, wobei wieder eine größere Menge teerigen Rückstandes verblieb. Da das die Ausbeute stark verminderte, wurde in einem anderen Versuch (Analyse II, s. u.) das in Wasser fast unlösliche Öl viermal mit je der 10-fachen Wassermenge geschüttelt, dann mit etwas Äther verdünnt, die ätherische Lösung erst rasch mit Chlorcalcium, hierauf mit Pottasche getrocknet und schließlich der Äther abgedunstet. Ganz rein wurde die Verbindung anscheinend nicht erhalten, so daß die Elementaranalyse keine sichere Entscheidung über die Natur des Körpers lieferte. Es bestand die Wahl zwischen zwei Formeln, der des *N*-Methylen-glycin-Äthylesters, $\text{CH}_2:\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, und der des Bis-[methylen-glycin-Äthylesters],



Molekulargewichtsbestimmung und chemisches Verhalten entschieden rasch zu Gunsten der ersten Auffassung.

I. 0.3091 g Sbst.: 0.5745 g CO_2 , 0.2244 g H_2O . — II. 0.1493 g Sbst.: 0.2792 g CO_2 , 0.1124 g H_2O . — I. 0.3708 g Sbst.: 6.20 ccm $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$. — II. 0.5743 g Sbst.: 9.65 ccm $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (115.1). Ber. C 52.15, H 7.88, N 12.17.

Gef. • 50.7, 51.0, • 8.1, 8.4, • 11.7, 11.8.

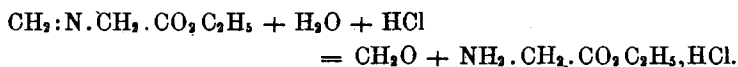
I. 0.153 g Sbst. in 16.9 g Phenol: 0.578° Gefrierpunktserniedrigung. — 0.249 g Sbst. in 16.9 g Phenol: 0.953° Gefrierpunktserniedrigung. — II. 0.188 g Sbst. in 18.1 g Phenol: 0.656° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 115. Gef. I. 113, 111. II. 114.

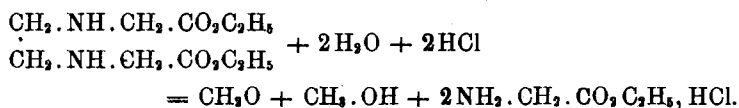
In Naphthalin gaben dagegen 1—2-proz. Lösungen Molekulargewichte von 280—300. Krystallisierbares Benzol stand mir nicht mehr zur Verfügung.

Für die praktische Darstellung des Methylene-glycin-Äthylesters arbeitet man zweckmäßig etwas anders, als vorhin beschrieben. Etwa 6 g roher Oxytrimethylene-glycin-Äthylester (5.2 g Reinsubstanz) werden bei Atmosphärendruck in etwa 15 Minuten im Ölbad auf 175° erhitzt, nunmehr auf 16 mm evakuiert und rasch die Temperatur auf 200° gesteigert. Der Vorlauf bis zur deutlichen Gelbfärbung des Destillats wird für sich aufgefangen, die Vorlage dann rasch gewechselt und der gelbe Methylene-glycin-Äthylester bei 200—210° in ziemlich flottem Tempo übergetrieben. Die Temperaturangaben gelten für den Dampfraum des Destillierkölchens; die Badtemperatur war durchschnittlich 10—15° höher. Langsames Erhitzen begünstigt die Bildung des teerigen Rückstandes und vermindert daher die Ausbeute. Erhalten werden etwa 2.6 g Ester; aus dem Vorlauf können durch mehrmalige Behandlung mit Wasser noch 0.3—0.4 g Ester gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute rund $\frac{2}{3}$ der theoretischen beträgt.

Der hellgelb gefärbte, schwach süßlich und zugleich etwas aminartig riechende Ester bildet bei Zimmertemperatur ein sehr dickflüssiges Öl, das in Wasser untersinkt und darin so gut wie unlöslich ist. Mit Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol ist der Ester mischbar. Leicht wird er auch schon in der Kälte von verdünnten Mineralsäuren gelöst, wobei er eine annähernd quantitativ verlaufende Zersetzung nach folgender Gleichung erleidet:



Der entstandene Formaldehyd ist in konzentrierter Lösung schon durch den Geruch, ferner durch die üblichen Reagenzien erkennbar; Methylalkohol tritt bei dieser Zersetzung nicht auf. Die Reaktion ist für die Auffassung des Körpers als Methylene-glycinester entscheidend; bei dem vorhin formulierten Bis-[methylene-glycinester] müßte ein entsprechender Vorgang wie folgt verlaufen:

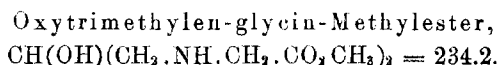


Nach dieser übrigens ganz unwahrscheinlichen Reaktion würde der Ester also nur halb so viel Formaldehyd liefern wie fast die gleiche Gewichtsmenge Methylene-glycinester, dafür aber noch eine dem gebildeten Formaldehyd äquivalente Menge Methylalkohol. Die erste Gleichung kann auch hier zu einer angenäherten titrimetrischen

Bestimmung des Esters bei Anwendung von nicht zu wenig Methylorange als Indicator dienen.

Beispiel. 1.075 g Methylen-glycin-Äthylester wurden mit 10 ccm Wasser zusammengebracht, 0.5 ccm Methylorange (0.1-proz. Lösung) zugegeben — bei sehr geringem Indicator-Zusatz ist der Umschlag recht undeutlich — und mit $\frac{1}{2}$ -Salzsäure titriert. Verbraucht wurden 16.7 ccm statt 18.7 ccm, also nur 90 % der berechneten Menge. Die Titration geht etwas langsam vor sich, in dem Maße, wie sich der Ester in der zutropfenden Säure löst. Durch Zusatz von weiteren 2 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure wurde nun deutlich sauer gemacht, auf 50 ccm aufgefüllt und von dieser Lösung 5 ccm zur Formaldehyd-Bestimmung nach der Phloroglucid-Methode benutzt. Die Phloroglucid-Bildung trat schon in der Kälte ein. Erhalten wurden 0.127 g Phloroglucid, entspr. 0.276 g Formaldehyd in den gesamten 50 ccm Lösung. Berechnet sind 0.280 g Formaldehyd.

Die übrigen 45 ccm Lösung werden in genau derselben Weise, wie es vorhin beim Oxytrimethylen-glycin-Äthylester beschrieben wurde, zum Nachweis etwa gebildeten Methylalkohols benutzt; bei der Destillation nach Hinkel konnten aber weder in der ersten, noch in der zweiten Fraktion auch nur Spuren von Formaldehyd aufgefunden werden. Im Vorlauf war lediglich eine ganz winzige Menge Acetaldehyd mit fuchsin-schweflicher Säure, sowie durch die schwach eintretende Jodoform-Reaktion (nicht mehr sicher durch Aldehydharz-Geruch) nachgewiesen worden. Die damit nachgewiesenen Spuren von Äthylalkohol rührten wohl von spurenwaiser Verseifung des Glykokollester-Chlorhydrats bei der Destillation her.



25 g Glykokoll-methylester-Chlorhydrat werden in 33 ccm Formalin gelöst, $\frac{1}{2}$ Sde. auf 40° erwärmt und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mit reichlich 20 g 40-proz. Natronlauge vermischt. Eine Ölausscheidung tritt dabei nicht ein. Die eben deutlich alkalische Flüssigkeit wird zweimal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung erst mit Chlorcalcium, dann mit Pottasche getrocknet und durch das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl eine Stunde lang ein lebhafter Strom trockner Luft bei etwa 60° durchgeleitet. Erhalten 5.5 g Rohester, der 4.4 g Reinsubstanz enthielt, also eine Ausbeute von kaum 19 % der Theorie. Für die Analyse wurden noch 10 Stdn. lang trockne Luft bei 60—65° durch den Ester geleitet; es gelang aber nicht, ihn auf mehr als 90 % Reinsubstanz anzureichern.

0.2333 g Sbst.: 0.3883 g CO₂, 0.1655 g H₂O. — 0.5190 g Sbst.: 7.95 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃.

C₉H₁₈O₅N₂. Ber. C 46.13, H 7.75, N 11.96.

Für ein Gemisch aus 90 % $C_9H_{18}O_5N_2$ + 10 % CH_2O

Ber. C 45.52, H 7.65, N 10.76.

Gef. » 45.4, » 7.9, » 10.7.

Der noch 10 % Formaldehyd enthaltende Ester bildet eine etwas dickliche, farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.18 bei 15°. Der reine Ester dürfte ein spezifisches Gewicht von mindestens 1.20 haben. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; die wäßrige Lösung scheidet beim Erhitzen kein Öl aus. Mit dem dreifachen Volumen 33-proz. Natronlauge läßt sich aus einer 50-proz. Lösung des Esters ein Teil desselben abscheiden, nicht mehr aus einer nur 20-proz. Lösung. Chlorcalcium bringt aus der 50-proz. Esterlösung nur wenig Öl heraus. Mit Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol ist der Ester mischbar. Bei Anwendung von Methylorange als Indicator läßt er sich genau wie der Äthylester titrieren, auch hier findet gegen Ende eine leichte Verzögerung der Reaktion statt. 1 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure entspricht 58.5 mg Methylester.

Versuche zur Darstellung von Oxytrimethylen-glycin-amid.

Die Bildung des Amids wurde bei der Einwirkung von absolut-alkoholischem Ammoniak auf Oxytrimethylen-glycin-Äthylester erwartet. Die Reaktion verläuft jedoch nur zum kleinen Teil in der angenommenen Weise; daneben entsteht eine zähe, sirupöse Substanz, sowie, selbst bei Anwendung annähernd formaldehydfreien Esters, eine ziemlich beträchtliche Menge Hexamethylentetramin. Das durch die Bildung dieses Körpers gleichzeitig auftretende Wasser wirkt bei der für den Eintritt der Reaktion notwendigen Temperatur und der ziemlich langen Reaktionsdauer anseheinend verseifend auf gebildetes Amid, so daß es nur mit Ammoniumsalz gemischt erhalten werden konnte. Die Umsetzung findet erst von etwa 50° an in nennenswertem Maße statt; einigermaßen vollständig wird sie bei 70° in 24 Stdn. Höhere Temperatur vermehrt die Bildung von Hexamethylentetramin.

2.5 g Oxytrimethylen-glycin-Äthylester von 95 % Reingehalt wurden mit 10 ccm absolut-alkoholischem Ammoniak (6 g NH_3 in 100 ccm) im Druckfläschchen 24 Stunden auf 68—70° erwärmt. Beim Eindampfen im Vakuum bei zuletzt 60° blieb ein teils fester, teils öliges Rückstand. Er wurde bei etwa 40—50° mit 6 ccm Chloroform behandelt, wodurch er bis auf eine schmierige, nach Erkalten an den Glaswandungen fest haftende, weiße Masse in Lösung ging. Zur vollständigen Extraktion wurde der Rückstand noch dreimal mit je 3 ccm Chloroform behandelt, hierauf das für diese Operationen benutzte weithalsige Fläschchen mit der Masse im Vakuumexsiccator

über Schwefelsäure zum Trocknen belassen. Gewogen 0.47 g; der N-Gehalt betrug jedoch nur 21.6 %, und auch bei einer Reihe anderer unter wechselnden Bedingungen ausgeführter Versuche wurde in dem Körper immer nur zwischen 21.1 und 22.5 % Stickstoff gefunden, während reines Amid 27.45 % haben müßte. Es war also stark mit dem im trocknen Zustand allein beständigen sauren Ammoniumsalz¹⁾, dessen Stickstoffgehalt 18.83 % beträgt, verunreinigt. Das rohe Produkt ist eine weiße, sehr hygroskopische, amorphe Masse von stark alkalischer Reaktion gegen Lackmus.

Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende, teils krystallinische, teils dickflüssige Rückstand wurde dreimal mit je 3 ccm Äther ausgezogen, um unveränderten Oxytrimethylen-glycin-ester zu beseitigen; der Ätherrückstand wog nur 0.04 g, der Ester war also fast völlig in Reaktion getreten. Nach der Äther-Behandlung wurde der Chloroform-Rückstand rasch dreimal mit 4 ccm, 3 ccm und 2 ccm kaltem Aceton extrahiert und jedesmal schnell von dem nun ziemlich rein zurückbleibenden, krystallisierten Hexamethylen-tetramin abgesaugt. Dieses letztere wog 0.25 g. Die Acetonlösung hinterließ ein mit noch ein wenig Hexamethylentetramin durchsetztes zähes Öl; durch nochmaliges rasches Umlösen mit Aceton konnte es zwar nicht ganz vollständig, aber doch annähernd von dem Tetramin befreit werden. Erhalten 0.7 g. Der sirupöse Körper wurde zwar schon mehrmals, aber immer nur in diesen kleinen Mengen hergestellt und noch nicht eingehender auf Einheitlichkeit und chemisches Verhalten untersucht; daher gelten die folgenden Bemerkungen unter allem Vorbehalt. Die Analyse stimmte auf die Verbindung $C_{11}H_{21}O_4N_2$, für die die Konstitution eines Ketims, also die Formel $NH:C(CH_2.NH.CH_2.CO_2C_2H_5)_2$, denkbar erscheint. Seiner Bildung müßte allerdings die Umwandlung der mittelständigen $CH(OH)$ -Gruppe des Oxytrimethylen-glycin-Esters in die Ketogruppe vorangehen, was ja in der Tat bei Zersetzungen von Oxytrimethylen-glycin-Verbindungen durch das Auftreten von kleinen Acetonmengen festgestellt ist. Der Wasserstoff der $CH(OH)$ -Gruppe könnte vielleicht auf Hexamethylentetramin reduzierend wirken.

0.1198 g Sbst.: 0.2214 g CO_2 , 0.0861 g H_2O . — 0.1008 g Sbst.: 0.1874 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.2037 g Sbst.: 4.75 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 . — 0.4322 g Sbst.: 10.15 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 .

$C_{11}H_{21}O_4N_2$ (259.3). Ber. C 50.93, H 8.16, N 16.21.
Gef. » 50.4, 50.7, » 8.0, 8.3, » 16.3, 16.4.

0.144 g in 14.7 g Naphthalin: 0.271° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 259. Gef. 249.

¹⁾ B. 51, 543 [1918].

Der Körper ist ein zäher Sirup von bräunlich-gelber Farbe, in Wasser bis auf eine leichte Trübung reichlich löslich; die Lösung reagiert gegen Lackmus kaum merkbar alkalisch. Auch in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in Äther und Benzol dagegen wenig löslich. Bei der Titration der wäßrigen Lösung mit viel Methylorange als Indicator erforderten 0.351 g Substanz 2.8 ccm $\frac{n}{2}$ -Salzsäure = 51 mg HCl. Der Umschlag ist hier ziemlich unscharf. Es kommt also auf 1 Mol Chlorwasserstoff 251 g der Substanz, also in naher Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht. Demnach führt die Titration nur zur Salzbildung, und die Salzlösung gibt in der Tat so gut wie keine Formaldehyd-Reaktion. Diese tritt übrigens bei der Substanz auch beim Kochen mit Phloroglucin-Salzsäure nicht mehr ein. Beim Erwärmen mit Natronlauge entstehen ammoniakähnlich riechende Dämpfe; auch beim Eindampfen mit Platinchlorid wird Ammoniumplatinchlorid reichlich abgeschieden; sicher viel mehr, als aus den Spuren des in dem Öl noch vorhandenen Hexamethylen-tetramins hätten entstehen können.

Über das Silbersalz, $C_3H_6O_3NaAg$.

Diese Verbindung war früher¹⁾ durch Fällung einer formaldehydhaltigen Lösung von Oxytrimethylen-glycin-Calcium mit Silbernitrat erhalten worden, zunächst als weißer voluminöser Niederschlag, der rasch gelb und feinkörnig wurde. In dem unbeständigen weißen Niederschlag war das zuerst gebildete Oxytrimethylen-glycin-Silber vermutet worden. Diese Annahme hat sich nicht bestätigt, auch bei anderer Darstellungsweise des Salzes, bei der eine Bildung von Oxytrimethylen-glycin-Silber nicht möglich war, z. B. bei der gleich nachher beschriebenen, fiel das Salz immer erst weiß und voluminös aus. Es handelt sich offenbar lediglich um eine zunächst entstehende disperse Form des Salzes, die rasch eine Verdichtung in die feinkörnige, gelbe Modifikation erfährt.

Bezüglich der Darstellung sei noch nachgetragen, daß es im Vakuum über Schwefelsäure sehr langsam an Gewicht verliert, nicht aber bei Atmosphärendruck.

Über die Konstitution gibt die Zersetzung des Salzes durch Schwefelwasserstoff Aufschluß; die frei gemachte Säure zerfällt schon bei 0°, wenigstens zum großen Teil, in Formaldehyd und Glykokoll.

2.83 g Silbersalz, in 40 ccm Wasser suspendiert, wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Außer dem rasch absetzenden Schwefelsilber entstand noch eine weiße Trübung durch ein Schwefelderivat des Formaldehyds. In der abgesaugten Flüssigkeit konnte der Formaldehyd beim Kochen

¹⁾ B. 51, 149 [1918].

schon durch den Geruch, weiter durch die stark auftretende Reaktion mit Salzsäure und Fuchsin-schwefligsäure nachgewiesen werden. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung bis auf zuletzt 15 ccm trat stärker werdende Öltrübung ein; beim Abkühlen erstarrte das Öl zu Blättchen und Stäbchen¹⁾. Nach dem Absaugen von dieser Ausscheidung wurde die Flüssigkeit auf 5 ccm konzentriert, von der noch weiterhin abgeschiedenen Schwefel-Formaldehyd-Verbindung wieder abgesaugt und das Filtrat mit allmählich zugesetzten 25 ccm 90-proz. Alkohol verrührt. Dabei schied sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen zwar noch etwas den unangenehmen Geruch nach Thio-Formaldehyd zeigte, sich jedoch durch seinen Schmp. (235—236°, korr.) und seinen Stickstoffgehalt (18.35% nach Kjeldahl statt theor. 18.67%) als so gut wie reines Glykokoll erwies. Seine Menge betrug 0.41 g; theoretisch sollten 1.00 g erhalten werden. Bei der Zersetzung des früher beschriebenen Bleisalzes²⁾ durch Schwefelwasserstoff zeigen sich ganz ähnliche Erscheinungen.

Das Silbersalz konnte noch auf anderem Wege erhalten werden. 3 g Glykokoll wurden in der Kälte in 10 ccm methylalkoholfreier, 30-proz. Formaldehyd-Flüssigkeit gelöst und diese Lösung sofort mit 10 ccm etwa 4-n. Kalilauge gegen Phenol-phthalein (in schwacher Kalilauge gelöst) neutralisiert, wegen der beträchtlichen Wärmeentwicklung unter Wasserkühlung. Darauf wurden 6.9 g Silbernitrat (statt theor. 6.8 g) als 20-proz. Lösung zugegeben, wodurch ein weißer, voluminöser Niederschlag ausfiel, der beim Rühren dichter wurde und sich ebenfalls, wenn auch etwas weniger rasch als bei dem alten Darstellungsverfahren, gelb färbte. Nach kurzem Stehen wurde abgesaugt und wie früher gewaschen und getrocknet. Erhalten 5.7 g.

0.3372 g Sbst.: 0.2086 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.5317 g Sbst.: 5.10 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃. — 0.4091 g Sbst.: 0.2811 g AgCl.

C₃H₆O₃N Ag. Ber. C 16.99, H 2.85, N 6.61, Ag 50.89.

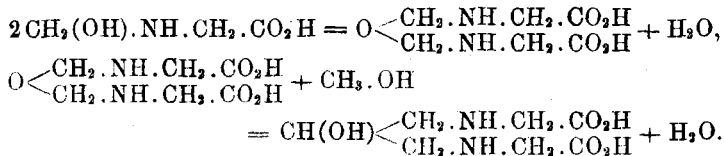
Gef. » 16.9, » 2.9, » 6.7, » 51.7.

Das Salz glich in jeder Beziehung dem früheren; die Zersetzung durch Schwefelwasserstoff verlief genau wie vorhin beschrieben. Es kann daher als sicher gelten, daß die nach beiden Methoden erhaltenen Silbersalze identisch sind. Das bei der letzten Darstellungsweise des Salzes erhaltene Filtrat vom Niederschlag wurde in der früher beschriebenen Weise auf Methylalkohol untersucht; es konnten jedoch nur Spuren, sicher erheblich weniger als 0.1 g, in der Lösung

¹⁾ Der Körper ist nur sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, auch Wasser löst ihn in der Kälte kaum, wohl aber verdünnte Kalilauge. Sein Schmelzpunkt liegt ziemlich scharf bei 73.5° (korr.), der Schwefelgehalt betrug 51.1%. Diese Eigenschaften passen auf keines der bekannten Schwefelderivate des Formaldehyds.

²⁾ B. 51, 550 [1918].

nachgewiesen werden. Daraus folgt, daß bei dem letzten Verfahren das Salz höchstens zu einem kleinen Bruchteil über die Oxytrimethylen-glycin-Verbindung entstanden ist; man kommt vielmehr zu dem Schluß, daß die dem Salz zugrunde liegende Säure $C_2H_7O_2N$ das erste Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Glykokoll ist. Diese Bildungsweise, wie auch der leichte Zerfall der Säure in Formaldehyd und Glykokoll läßt für ihre Konstitution wohl nur die schon früher angenommene Formel $CH_2(OH).NH.CH_2.CO_2H$, also die des *N*-Oxymethyl-glycins, zu. Auch Franzen und Fellmer hatten in ihrer eingangs erwähnten Abhandlung schon Ähnliches vermutet. Diese durch Addition von Formaldehyd an Glykokoll entstehende Verbindung ist also die Ursache, daß, wie Schiff¹⁾ fand, Glykokoll in Formalinlösung als normale Säure titriert werden kann. Daß hierfür nicht oder wenigstens nicht vorwiegend das Oxytrimethylen-glycin in Frage kommt, geht schon aus den früher beschriebenen Versuchen über die Acidität des Oxytrimethylen-glycins²⁾ hervor. Das Oxymethyl-glycin ist auch bei dem zu Anfang erwähnten Glykokoll-Nachweis die Ursache der Gelbfärbung des Holzes, in Übereinstimmung mit der über den Geltungsbereich dieser Reaktion vermuteten Regel. Der Körper ist nur in Formalinlösung beständig; beim Versuch, ihn mit Alkohol aus der Lösung auszufällen, tritt, wie auch schon Franzen und Fellmer fanden, weitgehender Zerfall in Glykokoll und Formaldehyd ein; nach etwa 12-stündigem Stehen in der stark alkoholischen Flüssigkeit ist die Zersetzung ziemlich vollständig. In der Lösung des Oxymethyl-glycins bildet sich das beständigere Oxytrimethylen-glycin erst allmählich bei gelinder Wärme; man kann sich dessen Bildung in methylalkohol-haltigem Formalin nach folgendem Schema vorstellen:

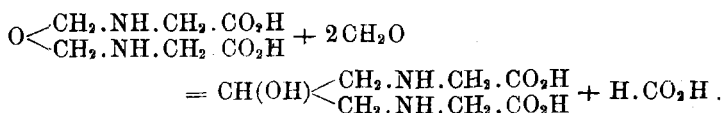


¹⁾ A. 319, 60 [1901]. Ich konnte übrigens die Zahlen Schiffs an reinstem, insbesondere auch ammoniumsalsz-freiem Glykokoll nicht ganz bestätigt finden, wie die Gegenüberstellung in folgender Tabelle zeigt.

Glykokoll	Angewandte Menge von		Verbrauch an <i>n</i> -Kalilauge nach	
	Wasser	Formalin, techn., 40-proz.	Schiff	Krause
0.075 g	0 ccm	1.00 ccm	—	1.00 ccm
0.075 »	1 »	0.25 »	1.0 ccm	0.90 »
0.075 »	4 »	0.25 »	—	0.83 »
0.075 »	12 »	0.25 »	1.0 »	0.80 »
0.075 »	24 »	0.25 »	0.8 »	0.70 »

²⁾ B. 51, 140 [1918].

Daneben, und bei Abwesenheit von Methylalkohol ausschließlich, verläuft noch folgender Vorgang:



Die anhydriische Zwischenstufe ist kein rein hypothetisches Gebilde; ein von ihr sich ableitendes charakteristisches Bleisalz ist schon früher¹⁾ beschrieben worden; auch der Konstitutionswasser-Verlust des Oxymethyl-glycin-Kupfers²⁾ muß zu dieser Anhydroverbindung führen.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Glykokollsalze und -ester erhält man dagegen, nach den bisherigen Erfahrungen, rasch die Oxytrimethylen-glycin-Verbindungen; nur bei den Glykokollsalzen einiger Schwermetalle, wie Blei und Quecksilber, die keine beständigen Oxytrimethylen-glycin-Salze bilden, entstehen Oxymethyl-glycin-Salze³⁾. Aber auch in diesem Falle muß zunächst in kleinerer Menge auch die erstere Verbindung entstehen, die unter Abspaltung von Methylalkohol in die zweite übergeht, da auch bei den Blei- und Quecksilbersalzen das Auftreten von Methylalkohol, wenn auch in geringeren Mengen, beobachtet wurde.

Zum Schluß möge noch erwähnt werden, daß, als eine 40° warme Lösung von 4.15 g Oxymethyl-glycin-Blei, $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Pb}$, in 25 ccm 20-proz. Formalin mit einer kalten Lösung von 4.50 g Silbernitrat, d. h. einem Drittel mehr als der der angewandten Menge Bleisalz äquivalenten, in 10 ccm 20-proz. Formalin versetzt wurde, ebenfalls zunächst in weißer, voluminöser, aber wieder rasch gelb und dichter werdender Niederschlag entstand. Es wurde wie die früheren Silbersalze gewaschen und getrocknet und wog 3.7 g. Es war aber kein reines Oxymethyl-glycin-Silber, sondern ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N Ag} + 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Pb}$.

0.4053 g Sbst.: 0.1201 g Ag Cl, 0.1679 g PbSO_4 .

$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_{21}\text{N}_7\text{Ag}_3\text{Pb}_2$ (1466.6). Ber. Ag 22.07, Pb 28.26.

Gef. » 22.3, » 28.3.

¹⁾ B. 51, 553 [1918].

²⁾ B. 51, 547 [1918].

³⁾ Unter Umständen vielleicht auch aus Glykokoll-Barium. Es sind z. Z. eingehendere Untersuchungen über die schon früher als nicht einfach verlaufend erkannte Einwirkung von Formaldehyd auf Glykokoll-Barium im Gang, die in manchen Punkten von den früheren etwas abweichende Ergebnisse zu liefern scheinen. Die Arbeit ist wegen Zeitmangel noch nicht weit gediehen; es wird später Näheres mitgeteilt werden.

Gelbes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, unter dem Mikroskop rundliche Körner von nicht genauer erkennbarer Form. Am Licht färbt es sich braun; beim Aufbewahren im Dunkeln behält es seine helle Farbe viel länger als das einfache Silbersalz.

Die Untersuchungen sollen, soweit es die Verhältnisse gestatten, fortgesetzt werden.

Dresden, Ende Juli 1918.

157. Richard Meyer und Wilhelm Meyer: Pyrogene Acetylen-Kondensationen. V.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 2. August 1918.)

Die früheren Untersuchungen¹⁾ hatten in dem durch Acetylen-Kondensation erhaltenen Teer neben dem in beträchtlicher Menge auftretenden Benzol, Toluol, *m*- und *p*-Xylol ergeben. Im Anschluß hieran stellten wir uns die Aufgabe, diesen Teer auch auf die Anwesenheit noch anderer Benzol-Homologen zu prüfen.

o-Xylol. Es gelang in der Tat, in der Fraktion 130—145°, neben Styrol, *m*- und *p*-Xylol, kleine Mengen von *o*-Xylol nachzuweisen, freilich nur auf indirektem Wege, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung²⁾. Als Oxydationsprodukte der genannten Kohlenwasserstoffe waren entstanden: aus den drei ersten Benzoesäure, Iso- und Terephthalsäure; Aus dem *o*-Xylol Phthalsäure. Um dem Einwande zu begegnen, daß diese von Naphthalin herrühren könnte, welches bei der Destillation mit übergegangen wäre, wurde käufliches Xylol mit etwas Naphthalin versetzt und destilliert; im Destillat war aber kein Naphthalin nachzuweisen. — Das Mengenverhältnis der Iso- und Terephthalsäure entsprach ungefähr dem vom *m*- und *p*-Xylol im technischen Xylol.

Mesitylen und Pseudocumol. In der letzten Abhandlung konnte schon vorläufig mitgeteilt werden, daß aus dem Teer eine Fraktion isoliert wurde, in welcher fast mit Sicherheit die Gegenwart der beiden Kohlenwasserstoffe festgestellt wurde. Dieses Ergebnis ist inzwischen bestätigt worden. Die Fraktion 150—172° enthielt reichliche Mengen Inden, welches durch Überführung in das sehr charak-

¹⁾ B. 45, 1609 [1912]; 46, 3183 [1913]; 47, 2765 [1914]; 50, 422 [1917].

²⁾ Nach dem Vorgang von Wilh. Erhard, Dissert., München 1916.