

tion, aus welcher das zwischen 115—119° siedende, analysenreine Isoamylmercaptan herausdestilliert wurde.

0.1981 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.2048 g H₂O.

C₈H₁₈S. Ber. C 57.69, H 11.53.

Gef. » 57.97, » 11.48.

Zu den erstaunlichen Leistungen, die nach den neueren Erfahrungen die Hefezelle vollbringt, gehört auch die Überführung der Thioaldehyde in Mercaptane, ein Vorgang, der meines Wissens auf rein chemischem Wege bisher nicht bewirkt wurde. Wie bereits erwähnt, kann man die Darstellung der in reinem Zustande schwer erhältlichen Thioaldehyde umgehen; es genügt, die gärende Hefe mit den gewöhnlichen (ungeschwefelten) Aldehyden sowie mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff (Ammoniumsulfhydrat) zusammentreffen zu lassen, damit sich die Bildung der Mercaptane vollzieht. Solche Bedingungen sind aber in der Natur sehr häufig gegeben, z. B. bei bakteriellen Vorgängen und wohl auch im Stoffwechsel der höher entwickelten Organismen.

131. Hugo Krause: Untersuchungen über Salze des Oxytrimethylen-glycins und des *N*-Oxymethyl-glycins.

(Eingegangen am 23. April 1919.)

In Fortsetzung früher veröffentlichter Arbeiten¹⁾ über Oxytrimethylen-glycin und des mit ihm eng verknüpften *N*-Oxymethyl-glycins wurden eingehendere Untersuchungen angestellt über die Bildungsbedingungen des charakteristischen Oxytrimethylen-glycinbariums sowie über die Darstellung einiger weiterer *N*-Oxymethyl-glycin-Salze, von denen solche verschiedener Schwermetalle bereits beschrieben worden sind.

Oxytrimethylen-glycin-barium.

In der ersten Abhandlung²⁾ wurde gezeigt, daß eine konzentrierte Lösung von Glykokoll-barium mit technischem Formalin rasch, mit methylalkoholfreier Formaldehydlösung dagegen nur langsam unter Krystallabscheidung reagiert; es war jedoch darauf hingewiesen worden, daß das Ausbleiben der Salzbildung mit reinem Formaldehyd unsicher, aber kaum lediglich eine Übersättigungserscheinung sei. Zahlreiche Versuche haben nun ergeben, daß es sich doch um eine

¹⁾ B. 51, 136, 542, 1556 [1918].

²⁾ B. 51, 145—146 [1918].

solche handelt, die sich dann öfter einstellt, wenn eine reine Formaldehydlösung auf eine frisch eingedampfte und rasch abgekühlte Lösung von Glykokoll-barium einwirkt. Durch Impfen mit einer Spur Oxytrimethylen-glycin-barium, schwieriger durch Reiben oder Schütteln, wird die bei der geringen Löslichkeit des Barytsalzes außerordentlich starke Übersättigung aufgehoben. Eine so auffällige Übersättigungserscheinung, wie sie bei dem B. 51, 145 [1918] unter I beschriebenen Versuch stattfand, konnte jedoch nicht wieder beobachtet werden. Bei Einwirkung von technischem Formalin auf frische Glykokoll-barium-Lösung, wie auch bei Anwendung einer solchen, die nach dem Eindampfen eine Stunde oder länger kalt gestanden hatte, gleichgültig, ob sie mit reiner oder methylalkoholhaltiger Formaldehydlösung zusammengebracht wurde, konnten in vielen Versuchen niemals nennenswerte Verzögerungen in der Krystallisation festgestellt werden. Ihr Eintreten durch Zusatz von wenig Methylalkohol zu einer mit reinem Formaldehyd versetzten Glykokoll-barium-Lösung kann also nicht als sichtbarer Beweis für die Anteilnahme des Alkohols an der Reaktion gelten.

Das in vielfach wiederholter, nach gewöhnlicher Darstellungsweise¹⁾ erhaltene Oxytrimethylen-glycin-barium zeigte trotz sorgfältigsten Auswaschens mit 20-prozentiger Formalinlösung stets einen etwas, gelegentlich aber bis um 1.2% zu hohen Bariumgehalt. Die Ursache liegt in einer geringen, aber anscheinend nicht ganz vermeidbaren Verunreinigung mit carbamino-carbonsaurem Barium. Das in üblicher Weise erhaltene Oxytrimethylen-glycin-barium löst sich in der 25-30-fachen Menge ausgekochten, kalten Wassers leicht und so gut wie klar auf; wird die Lösung jedoch erhitzt, dann tritt noch unter 100° eine zwar nicht sehr starke, aber doch recht merkliche Trübung von aus dem carbamino-carbonsauren Barium stammendem Bariumcarbonat auf. Das Oxytrimethylen-glycin-barium erleidet jedenfalls ähnlich wie das freie Oxytrimethylen-glycin während der Darstellung eine geringe Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure, die auf nicht in Reaktion getretenes Glykokoll-barium unter Bildung von carbamino-carbonsaurem Barium einwirkt. Daß eine solche Reaktion tatsächlich noch bei 50° stattfindet, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt; es konnten bei dieser Temperatur noch 3% des angewandten Glykokoll-bariums in carbamino-carbonsaures Salz übergeführt werden.

Es war schon früher²⁾ ganz kurz auf die Darstellung des Barytsalzes aus freiem Oxytrimethylen-glycin und Barytlauge hingewiesen worden. Es sei hier nachgetragen, daß damals eine kalte, 2.5% BaO enthaltende Lauge benutzt wurde, so daß das gebildete Salz in der großen Flüssigkeitsmenge gelöst blieb und erst durch Alkohol, jedoch in amorpher Form, gefällt werden mußte. Die Zusammensetzung

¹⁾ B. 51, 143 [1918].

²⁾ B. 51, 144 [1918].

Des seinerzeit nur in Mengen von einigen Zehntel Gramm dargestellten Salzes war nur durch die Bariumbestimmung kontrolliert worden. Bei neueren Versuchen wurde nun eine 25-prozentige Lösung von wenige Tage vorher erst hergestelltem Oxytrimethylen-glycin in Formalin mit der theoretischen Menge einer 15-prozentigen Paste von Ätzbaryt verrührt, wobei eine fast klare Lösung entstand, die, verschlossen aufbewahrt, selbst nach 48-stündigem Stehen nichts ausschied, auch nicht durch Impfen mit ein wenig krystallisiertem Oxytrimethylen-glycin-barium. Aus der Flüssigkeit wurde nun mit dem achtfachen Volumen 80-prozentigem Methylalkohol ein amorpher, durch Rühren sehr feinkörnig werdender Niederschlag gefällt. Nach dem Absaugen wurde erst mit 70-prozentigem, dann mit absolutem Methylalkohol gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Aus 4.0 g freiem Oxytrimethylen-glycin wurden 1.6 g Salz erhalten. Dieses hatte aber ganz andere Eigenschaften als das in gewöhnlicher Weise erhaltene. Von amorpher Beschaffenheit, war es in Wasser äußerst löslich, an feuchter Luft sogar zerfließlich, verhielt sich also ganz wie andere Oxytrimethylen-glycin-Salze. Abgesehen von einem kleinen, vielleicht auf Formaldehydverlust zurückzuführenden Mindergehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff gab die vollständige Analyse der Substanz die Werte des normalen Barytsalzes¹⁾.

0.3114 g Stbst.: 0.2352 g CO₂, 0.1154 g H₂O. — 0.5598 g Stbst.: 5.70 cem $\frac{1}{2}$ -NH₃ (Kjeldahl). — 0.1056 g Stbst.: 0.0626 g BaSO₄.

C₇H₁₂O₅N₂Ba + 3H₂O. Ber. C 21.24, H 4.55, N 7.08, Ba 34.74.

Gef. > 20.6, > 4.1, > 7.1, > 34.9.

Aus einem 8 Monate aufbewahrten Oxytrimethylen-glycin wurde ein Barytsalz mit 20.4 % C, 3.8 % H und 34.8 % Ba erhalten.

Anscheinend hat also das leicht lösliche Bariumsalz dieselbe Zusammensetzung wie das schwer lösliche; eine Überführung in das letztere scheint im Gegensatz zu früheren Beobachtungen doch nicht möglich zu sein.

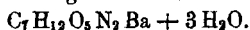
An einer früheren Stelle²⁾ war mitgeteilt worden, daß durch Umsetzung einer formalinhaltigen Lösung von Oxytrimethylen-glycin-kalium mit Bariumacetat allmählich Oxytrimethylen-glycin-barium, jedoch mit nur 1½ Mol. Krystallwasser, ausfiel. Durch

¹⁾ Für die anlässlich der vorliegenden Untersuchung notwendigen zahlreichen Verbrennungen, von denen hier nur ein Teil zur Veröffentlichung kommt, die aber zur Charakterisierung der später zu erwähnenden Salzgemische erforderlich waren, bin ich wieder Hrn. Dr. H. Langbein, Niederlöbnitz, zu größtem Dank verpflichtet.

²⁾ B. 51, 543 [1918].

eine vollständige Analyse des ausgeschiedenen Salzes, das bei den neueren Versuchen genau den damaligen Angaben entsprechend hergestellt wurde, hat sich dies nicht bestätigt.

I. 0.3712 g Sbst.: 0.2737 g CO₂, 0.1505 g H₂O. — 0.2698 g Sbst.: 0.1651 g BaSO₄. — II. (neues Präparat) 0.3586 g Sbst.: 0.2673 g CO₂, 0.1512 g H₂O. — 0.3550 g Sbst.: 3.60 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃. — 0.2932 g Sbst.: 0.1775 g BaSO₄.

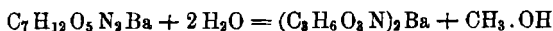


Ber. C 21.24, H 4.55, N 7.08, Ba 34.74.

Gef. » 20.1, 20.3, » 4.5, 4.7, » 7.1, » 36.0, 35.8.

Beide Präparate enthielten etwas carbamino-carbonsaures Salz, was die etwas hohen Werte für Barium teilweise erklärt.

Auffallend ist der um rund 1% zu niedrige Kohlenstoffgehalt. Vielleicht hat ein Teil des Salzes die mittelständige —CH(OH) -Gruppe als Formaldehyd abgespalten; die Annahme, daß etwa eine teilweise Bildung von *N*-Oxymethyl-glycin-barium nach der Gleichung



stattfindet, scheint ausgeschlossen, da das Auftreten von Methylalkohol bei der Reaktion nicht nachgewiesen werden konnte.

Das durch Umsetzung entstandene Bariumsalz machte unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck und bildete ziemlich lange, sehr dünne Stäbchen; so wird das Oxytrimethylen-glycin-barium immer erhalten, wenn es nicht, wie bei der normalen Darstellung, aus konzentrierter Lösung in sehr beschränktem Raum ausgeschieden wird. In diesem Fall bilden sich neben den dann mehr gedrun-genen Stäbchen vielfach Blättchen. In besonders feinen, sehr lang-gestreckten Stäbchen wird das Salz erhalten, wenn man eine ge-sättigte Lösung in 15–20-prozentigem Formalin mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und einige Zeit stehen läßt.

Erwähnt sei endlich noch, daß Oxytrimethylen-glycin-barium über Schwefelsäure, besonders im Vakuum, ziemlich rasch sein Krystall-wasser verliert¹⁾, dessen direkte Bestimmung auf diese Weise zuver-lässiger geschieht als durch Erwärmen im Vakuum auf 80°.

Bildung von Oxytrimethylen-glycin-barium und *N*-Oxymethyl-glycin-barium nebeneinander.

Bei einer Reihe von Versuchen über die Bildungsbedingungen dieser beiden Körper wurden Salze mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 19 und 21% erhalten; sie waren demnach als Gemische der beiden Verbindungen anzusehen und über ihre Zusammensetzung

¹⁾ Die in der ersten Abhandlung (B. 51, 136 [1918]) beschriebenen Salze waren über Chlorcalcium getrocknet worden, was damals nicht ausdrücklich hervorgehoben worden war.

gab allein die Verbrennung einigermaßen sicheren Aufschluß. Unter Verzicht auf eine ausführliche Wiedergabe der Einzelversuche und der Analysendaten dieser Gemische sei über die Versuchsergebnisse in summarischer Weise berichtet.

Erwärmt man eine etwa 50-prozentige Lösung von Glykokollbarium mit reiner, 30-prozentiger Formaldehydlösung in einigem Überschuß etwa 15 Minuten lang auf 50°, so erhält man etwa gleiche Teile der beiden Salze; aber selbst wenn die Formaldehydmenge nicht ganz zur Bildung des Oxymethyl-glycin-Salzes zureicht, entsteht bei der angegebenen Temperatur noch viel Oxytrimethylen-glycin-barium. Mit technischem Formalin im Überschuß erhält man bei 50° schon bei der genannten kurzen Reaktionsdauer im wesentlichen nur Oxytrimethylen-glycin-Salz; nur wenn die beiden Komponenten in erheblich verdünnter Lösung aufeinander einwirken, bildet sich auch hier Oxymethyl-glycin-barium in beschränkten Mengen.

Andererseits wurden die stark sauren Lösungen von Glykokoll in Formaldehydlösung nach Zusatz von etwas Phenolphthalein (in Barytwasser gelöst) gegen diesen Indicator mit einem 12—15 % BaO enthaltenden Brei von Barythydrat rasch neutralisiert, wobei unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zunächst klare Lösung, nach ganz kurzer Zeit aber Krystallisation eintrat. Arbeitet man mit überschüssiger, 30—40-prozentiger, reiner oder technischer Formaldehydlösung, ohne besondere Kühlung, so erhält man vorwiegend die Oxytrimethylen-glycin-Verbindung; bei guter Kühlung und bei Anwendung 10-prozentiger Formaldehydlösung in recht geringem Überschuß bildet sich auch mehr oder weniger Oxymethyl-glycin-barium.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Bildung von Oxymethyl-glycin-barium begünstigt wird durch tiefe Temperatur und durch recht vorsichtiges Arbeiten mit reinem Formaldehyd unter Vermeidung eines irgend erheblichen Überschusses. Damit war allgemein der Weg zur Darstellung der *N*-Oxymethyl-glycin-Salze gewiesen.

N-Oxymethyl-glycin-Salze.

Von solchen sind schon früher beschrieben worden das Silber-¹⁾ und das Kupfersalz²⁾, eine Quecksilberoxydulverbindung³⁾, einige Bleisalze⁴⁾ und ein Blei-Silber-Doppelsalz⁵⁾. Hier soll nun noch über einige Salze der Alkalien und alkalischen Erden berichtet werden. Das Verfahren, das vorzugsweise zur Gewinnung dieser Salze benutzt wurde, beruht auf vorsichtiger Einwirkung

¹⁾ B. 51, 149, 1567 [1918]. ²⁾ B. 51, 547 [1918]. ³⁾ B. 51, 548 [1918].

⁴⁾ B. 51, 550 [1918].

⁵⁾ B. 51, 1570 [1918].

von reinem Formaldehyd auf die Lösung des entsprechenden Glykokollsalzes.

N-Oxymethyl-glycin-kalium, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{K} = 143.2$.

20.45 g reine, kohlen-äurefreie Kalilauge, die 2.30 g KOH enthielt, wurde mit 3.09 g Glykokoll (theoretisch 3.08 g) auf 9.5 g eingedampft und nach Abkühlen auf fast 0° allmählich unter Rühren mit 4.0 g reiner, 33-prozentiger Formaldehydlösung tropfenweise versetzt. Die Temperatur der Flüssigkeit blieb immer unter 5°. Dann wurde mit 50 ccm eiskaltem absolutem Alkohol gut verrührt, die abgeschiedene Salzlösung durch noch zweimaliges Verrühren mit je 20 ccm kaltem Alkohol weiter entwässert, dann noch zweimal mit je 20 ccm Äther in gleicher Weise behandelt und über Schwefelsäure anfangs im Vakuum, zuletzt, wenn die Masse zu einer spröden, leicht zerreiblichen Kruste eingetrocknet ist und nur noch kleine Gewichtsabnahmen stattfinden, bei gewöhnlichem Druck getrocknet. Erhalten 5.0 g, d. h. 85 % der Theorie.

0.3712 g Sbst.: 0.3312 g CO_2 , 0.1436 g H_2O . — 0.4158 g Sbst.: 6.00 ccm $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$. — 0.5146 g Sbst.: 0.3189 g K_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{NK}$. Ber. C 25.13, H 4.22, N 9.79, K 27.31.

Gef. > 24.3, • 4.3, > 10.1, > 27.8.

Die Zahlen deuten darauf hin, daß die Substanz noch eine kleine Menge Glykokollkalium enthält.

Amorphe, spröde, leicht zerreibliche, farblose Masse, in Wasser äußerst leicht mit stark alkalischer Reaktion löslich, an der Luft zerfließlich. In absolutem Alkohol lösen sich nur Spuren. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das Salz anscheinend etwas Konstitutionswasser. Rascher entweicht dies bei 80° im Vakuum, und zwar verlieren zwei Moleküle Salz ein Molekül Wasser; es bildet sich also ein dem früher erwähnten Anhydro-Bleisalz¹⁾ entsprechend zusammengesetztes Anhydrid.

0.5601 g Sbst. verloren 33.6 mg, davon Formaldehyd 1.1 mg, folglich Wasserverlust 32.5 mg entsprechend 5.8 %. Ber. 6.29 %.

Das Kaliumsalz wurde auch und in noch reinerem Zustand aus dem normalen Bleisalz $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Pb}^2)$ mit Kaliumsulfid erhalten; Kaliumsulfat oder -carbonat ist für die Umsetzung nicht brauchbar, da das entstehende Bleisulfat bezw. -carbonat in der Oxymethyl-glycin-kalium-Lösung beträchtlich löslich ist.

16.6 g Bleisalz wurden in einem Gemisch aus 10 ccm absolutem Alkohol und 10 ccm reiner Formaldehydlösung (10-prozentig) suspendiert und ganz allmählich innerhalb einer Stunde unter fortwährendem gutem Durchrühren

¹⁾ B. 51, 553 [1918].

²⁾ B. 51, 550 [1918].

eine 40-prozentige reinste K_2S -Lösung zugetropft. Die Temperatur wurde durch gute Kühlung ständig etwas unter 0° gehalten. Man braucht ziemlich genau die theoretische Menge Kaliummonosulfid; gegen Ende der Umsetzung muß man durch eine Tüpfelprobe möglichst genau den Punkt zu treffen suchen, wo eben das Blei ausgefällt ist. Ein Überschuß an Kaliumsulfid ist durchaus zu vermeiden; er ist nicht ohne weiteres nachweisbar, da sich das Sulfid mit Formaldehyd zu einer Bleilösung nicht leicht schwärzenden Verbindung vereinigt, die auch von dem gebildeten Oxymethyl-glycin-kalium nicht zu trennen ist¹⁾. Man saugt nun, ständig bei tiefer Temperatur, vom Bleisulfid so gut wie möglich ab und wäscht zweimal mit je 5 ccm eiskaltem Alkohol von 50 % nach. Das durch Spuren von kolloidal gelöstem Bleisulfid gelblich gefärbte Filtrat wird mit 150 ccm absolutem Alkohol und 75 ccm Äther versetzt, die nach mehrstündigem Stehen bei 0° abgeschiedene Salzlösung noch zweimal mit absolutem Alkohol und ebenso mit Äther durchgearbeitet und wie vorher getrocknet. Erhalten 3.8 g Salz, d. h. 33 % der Theorie.

0.2741 g Sbst.: 0.2542 g CO_2 , 0.1074 g H_2O . — 0.5229 g Sbst.: 7.10 ccm $\frac{1}{2}$ - NH_3 . — 0.2355 g Sbst.: 0.1439 g K_2SO_4 .

$C_2H_6O_3NK$. Ber. C 25.13, H 4.22, N 9.79, K 27.31.

Gef. • 25.3, • 4.3, • 9.5, • 27.4.

N-Oxymethyl-glycin-natrium,
 $CH_2(OH).NH.CH_2.CO_2Na = 127.1$.

Dieses Salz kann wie die Kaliumverbindung direkt erhalten werden; ein reineres Präparat gewinnt man aber auch hier aus dem Bleisalz.

¹⁾ Ich hoffe Gelegenheit zu finden, die anscheinend noch nicht studierte Reaktion zwischen Alkalisulfid und Formaldehyd untersuchen zu können. Bisher habe ich nur einige orientierende Versuche mit Natriumsulfid angestellt. Läßt man dieses auf überschüssiges Formalin bei Zimmertemperatur wirken, so scheidet sich allmählich ein flockiger, beim Umrühren dichter werdender, weißer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop aus feinen, dünnen, fadenförmigen Gebilden besteht. Das deutlich nach Formaldehyd riechende Filtrat von dem Niederschlag gab mit Bleilösung einen rotbraunen, sehr rasch schwarz werdenden Niederschlag, mit Silbernitrat sofort eine schwarze Fällung. Mit überschüssigem Kupfersulfat entsteht ein grüner, beim Erwärmen gelb werdender Niederschlag; mit wenig Kupfersulfat erhält man eine zunächst ebenfalls grünliche, aber rasch gelb und bräunlich, beim Erhitzen schwarz werdende Ausscheidung. Auf Zusatz von Salzsäure zu dem erwähnten Filtrat scheidet sich ein in Wasser untersinkendes Öl ab, das chloroformähnlich riecht und beim Kochen mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung allmählich zersetzt wird, wobei wieder ein fester, gleichfalls wasserunlöslicher Körper abgeschieden wird. Die Abscheidung des Öls erfolgt auch mit Essigsäure.

12.5 g desselben werden in 15 ccm 50-prozentigem Alkohol (ohne Formaldehydzusatz!) suspendiert und unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie beim Kaliumsalz mit einer 20-prozentigen reinen Na_2S -Lösung versetzt. Aus dem Filtrat vom Bleisulfid wird die Salzlösung durch 100 ccm Aceton abgeschieden, noch je zweimal mit je 15 ccm Aceton und Äther durchknetet und wie das Kaliumsalz getrocknet. Auch hier muß immer bei tiefer Temperatur gearbeitet werden. Erhalten 3.5 g, entsprechend 46% der Theorie. Bei Gegenwart von Formaldehyd bildet sich schon bei 0° etwas Oxytrimethylen-glycin-Salz.

0.3844 g Sbst.: 0.3982 g CO_2 , 0.1624 g H_2O . — 0.2899 g Sbst.: 4.73 ccm $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$. — 0.1686 g Sbst.: 0.0964 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{NNa}$. Ber. C 28.34, H 4.76, N 11.02, Na 18.08.

Gef. » 28.3, » 4.7, » 11.4, » 18.5.

Das Salz gleicht durchaus der Kaliumverbindung, ist aber noch etwas zerfließlicher. Bei 80° verliert es im Vakuum rasch 6.7% Wasser; für 1 Mol. Konstitutionswasser auf 2 Mol. Salz berechnet 7.09%; demnach bildet sich das gleiche Anhydrid wie beim Kaliumsalz.

N-Oxymethyl-glycin-barium,
 $(\text{CH}_2(\text{OH})\text{.NH}\text{.CH}_2\text{.CO}_2)_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} = 381.6$.

Eine warme, etwa 10-proz. Barytlaug, die 2.10 g BaO enthält, wurde mit 2.07 g Glykokoll auf 10 g eingedampft und nach zweistündigem Stehen in der Kälte bei einer Temperatur zwischen 0° und 5° mit 5% mehr als der theoretischen Menge reiner 30-proz. Formaldehydlösung tropfenweise, jedoch ziemlich rasch unter Umrühren versetzt. Die erst klare Lösung begann bald zu krystallisieren und kam dadurch zum Gestehen. Die Masse wurde mit 10 ccm Eiswasser verrührt, rasch abgesaugt, noch zweimal mit wenig Eiswasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet. Erhalten 3.1 g, d. h. 60% der Theorie.

0.4575 g Sbst.: 0.3190 g CO_2 , 0.1832 g H_2O . — 0.4122 g Sbst.: 4.30 ccm $\frac{1}{2}\text{-NH}_3$. — 0.2353 g Sbst.: 0.1451 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ba}$. Ber. C 18.87, H 4.23, N 7.34, Ba 36.00.

Gef. » 19.0, » 4.5, » 7.3, » 36.3.

Unter dem Mikroskop bildet das Salz feine dünne Stäbchen, die dem aus verdünnter Lösung ausgeschiedenen Oxytrimethylen-glycin-barium zum Verwechseln ähnlich sehen. In Wasser von 18° im Verhältnis 1 : 21 mit alkalischer Reaktion löslich; auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol scheidet sich wieder viel Salz in häufig garbenförmig zusammengelagerten dünnen Stäbchen aus. Über Schwefelsäure verliert das Salz schon bei Atmosphärendruck rasch das Krystall,

weiter noch langsam Konstitutionswasser; auch hier beträgt die Abnahme an Konstitutionswasser annähernd ein Molekül auf ein Molekül des Salzes. Eine Überführung des Salzes in die Oxytrimethylen-glycin-Verbindung mit Formalin scheint nicht leicht möglich zu sein.

5 g Oxymethyl-glycin-barium wurden mit 7 ccm technischem Formalin sieben Stunden auf 50° erwärmt, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Das erhaltene Salz zeigte keine deutliche Zunahme des Kohlenstoffgehalts gegenüber dem Ausgangsmaterial.

Es wurde auch versucht, das Bariumsalz aus Oxymethyl-glycin-blei durch Umsetzung mit Bariumacetat zu erhalten. Dabei scheidet sich aber aus dem Lösungsgemisch nichts aus; durch Zusatz von 80-proz. Alkohol wird lediglich eine schmierige Masse in Flocken gefällt, die nach dem Waschen erst mit 70-proz., dann mit absolutem Alkohol und mit Äther und Trocknen über Schwefelsäure 39.2 % Pb und 12.3 % Ba, dagegen fast keine Essigsäure enthielt (1.2 %, offenbar nur infolge mangelhafter Reinigung der schwierig auswaschbaren Masse). Es hat sich also jedenfalls ein leicht lösliches Doppelsalz von Oxymethyl-glycin-barium und Oxymethyl-glycin-blei gebildet. Dafür spricht auch der Umstand, daß das Bariumsalz in einer Lösung von Oxymethyl-glycin-blei in der fünffachen Wassermenge bei 20—25° sehr leicht löslich ist; auf Zusatz von 80-proz. Alkohol scheiden sich auch hier nur schmierige Produkte, dagegen keine Krystalle des reinen Bariumsalzes aus.

N-Oxymethyl-glycin-calcium,



Eine aus 3.8 g Glykokoll in üblicher Weise hergestellte Glykokoll-calcium-Lösung wurde auf 15 g eingedampft und in gleicher Weise, wie es bei der Bariumverbindung angegeben, mit 5.20 g reiner Formaldehydlösung (= 1.70 g CH₂O statt der theoretisch erforderlichen Menge von 1.52 g) zur Reaktion gebracht. Die von einer geringen Carbonattrübung rasch abgesaugte Flüssigkeit wurde mit 100 ccm absolutem Alkohol in der Kälte verrührt, die abgeschiedene weiche Salzmasse nochmals mit absolutem Alkohol durchgearbeitet, nach Erhärten unter Alkohol zerrieben, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Erhalten 5.8 g, d. h. 86 % der Theorie.

0.2910 g Sbst.: 0.2968 g CO₂, 0.1508 g H₂O. — 0.4228 g Sbst.: 6.45 ccm $\frac{1}{2}$ -NH₃. — 0.2722 g Sbst.: 0.1498 g C₂O₄Ca + H₂O.

C₆H₁₄O₇N₂Ca. Ber. C 27.07, H 5.30, N 10.53, Ca 15.06.

Gef. » 27.8, » 5.8, » 10.7, » 15.1.

In Wasser leicht und mit alkalischer Reaktion lösliches, weißes, amorphes Pulver; an sehr feuchter Luft zerfließlich, an einigermaßen trockner haltbar. Über Schwefelsäure verliert es namentlich im Vakuum rasch das Hydrat-, dagegen nur einen kleinen Teil seines Konstitutionswassers. Mit Formalin einige Stunden auf 50° erwärmt und in üblicher Weise durch Alkohol aus der Lösung wieder abgeschieden, erwies sich das Salz bei der Verbrennung als in seiner Zusammensetzung ungeändert. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß also nicht nur das in Formalin fast unlösliche *N*-Oxymethyl-glycin-barium, sondern auch das leicht lösliche Calciumsalz, wenn erst einmal gebildet, durch Formalin nicht in merklichem Grad in die Oxytrimethylen-glycin-Verbindung übergeführt wird.

Schwermetallsalze des *N*-Oxymethyl-glycins.

Hier mögen noch einige Beobachtungen über die früher beschriebenen Salze des Kupfers und Bleis mitgeteilt werden. Zunächst eine Richtigstellung: die Salze dürfen nicht, wie damals versehentlich angegeben war, über Schwefelsäure, sondern müssen über Chlorcalcium getrocknet werden, da sie über der Säure nicht nur Hydrat- und Konstitutionswasser, sondern anscheinend auch etwas Formaldehyd verlieren.

Oxymethyl-glycin-kupfer¹⁾). Das Salz läßt sich, freilich nicht rein, auch aus Oxymethyl-glycin-natrium gewinnen.

1.2 g Natriumsalz wurden in 6 cem 50-proz. Alkohol gelöst, dazu unter Umrühren die theoretische Menge einer 20-proz. wäßrigen Kupfernitratlösung gegeben. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der durch Rühren dichter und größtenteils krystallinisch wurde. Er wurde abgesaugt, einige Male mit 50-proz., mit absolutem Alkohol und mit Äther gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Erhalten fast 0.6 g. Unter dem Mikroskop waren, außer den das Oxymethyl-glycin-Salz bildenden unregelmäßigen Blättchen als vorwiegendem Bestandteil, noch kleinere Mengen Nadeln, die sicher Glykokollkupfer waren, außerdem noch Flöckchen, vielleicht Kupferhydroxyd, wahrzunehmen. Das Gemisch wurde analysiert.

0.2642 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 0.0461 g CuO.

Für Oxymethyl-glycin-kupfer (mit $\frac{1}{2}$ aq). Ber. C 25.67, H 4.67, Cu 22.65.
 » Glykokoll-kupfer (mit 1 aq). » » 20.91, » 4.39, » 27.67.
 Gef. » 23.8, » 4.5, » 25.5.

Ferner wurde versucht, Oxymethyl-glycin-kupfer aus der formaldehydhaltigen Lösung des Bleisalzes mit der äquimolekularen Menge

¹⁾ Vergl. B. 51, 547 [1918].

Kupfernitrat, zu erhalten. Beim Zusammenbringen der Lösungen, gleichgültig, ob das Kupfersalz allmählich zum Bleisalz gegeben oder umgekehrt verfahren wird, entsteht anfangs ein leichter Niederschlag, der sich bei weiterem Salzzusatz wieder löst. Versetzt man die in der Kälte auch nach stundenlangem Stehen klare, tiefblaue Lösung mit dem vierfachen Volumen 80-proz. Alkohol, so scheidet sich ein flockiger, hellblauer Niederschlag aus. Er wurde von der noch tiefblau gefärbten Lösung abgesaugt und mit 75-proz. Alkohol so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nach Verjagen des Alkohols keine irgend nennenswerte Salpetersäurereaktion mit Diphenylaminschwefelsäure mehr gab. Das Salz wurde dann noch mit absolutem Alkohol und Äther gewaschen und über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet. Der Körper enthielt 38.6% Pb, 8.0% Cu und bemerkenswerterweise 12.1% Salpetersäure (N_2O_5), die also nicht durch 75-proz. Alkohol, worin Kupfernitrat leicht und Bleinitrat wenigstens nicht beträchtlich löslich ist, entfernt werden konnte. Behandelt man die Substanz mehrfach mit wenig Wasser, so geht Kupfernitrat in Lösung und Oxymethyl-glycin-blei bleibt als schmierige Masse zurück. Es liegt also offenbar ein durch mäßig verdünnten Alkohol nicht zerlegbares Doppelsalz aus Kupfernitrat und Oxymethyl-glycin-blei vor. Da je nach der Menge des zur Fällung benutzten Alkohols der Niederschlag seine Zusammensetzung ändert, sind die Fällungen jedenfalls Gemische.

Anhydro-oxymethyl-glycin-blei¹⁾. Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde die Beobachtung gemacht, daß sie ähnlich wie Oxymethyl-glycin-barium und Oxytrimethylen-glycin-barium leicht stark übersättigte Lösungen bildet. Wird Glykokollblei als feinstes Pulver bei 55° in der gleichen Gewichtsmenge 40-proz. technischem Formalin durch Schütteln rasch gelöst und die Lösung weiter auf 50—55° erhalten, dann kann man es erreichen, daß die Flüssigkeit noch nach mehr als einer Stunde klar geblieben ist und auch bei starkem Schütteln nichts ausscheidet. Durch Zusatz einer Spur festen Anhydro-Salzes erfolgt aber rasche Krystallisation, ebenso aber auch durch einige Milligramme Glykokoll-blei. War dieses für die Darstellung der Anhydro-Verbindung weniger sorgfältig gepulvert worden, dann werden einige noch nicht völlig gelöste Teilchen die Keimwirkung übernehmen und baldige Krystallisation der Reaktionsflüssigkeit bewirken.

Das, wie schon früher angegeben, in kaltem Wasser nur 1:100 lösliche Anhydro-Salz läßt sich bei 80° bequem in der anderthalb-

¹⁾ Vergl. B. 51, 553 [1918].

fachen Gewichtsmenge Wasser lösen; beim raschen Abkühlen scheidet es sich, öfter erst nach Reiben oder Impfen, unverändert wieder aus. Als normales Anhydrid des Oxymethyl-glycin-bleis kann es also nicht aufgefaßt werden. Wird die konzentrierte wäßrige Lösung ohne Wasserverlust etwa 15 Minuten gekocht, so entweicht viel Formaldehyd, und jetzt scheidet sich beim Abkühlen auch durch Reiben oder Impfen nichts mehr aus; auch bildet sich nicht die ölartige Trübung, wie sie für Oxymethyl-glycin-blei charakteristisch ist. Setzt man vorsichtig unter fortwährendem Schütteln 90-proz. Alkohol hinzu, so erhält man eine durch feine Tröpfchen von Salzlösung bewirkte Trübung der Flüssigkeit. Nach einigem Stehen wird die Ausscheidung krystallinisch; sie besteht teils aus Blättchen, teils aus Nadeln und ist offenbar ein Gemisch des Anhydro-Salzes mit Glykokollblei.

Dresden, im April 1919.

132. Hugo Krause: Neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure. (Erwiderung an Hrn. Erwin Ott.)

(Eingegangen am 23. April 1919.)

In Heft 4, S. 752 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte weist Hr. Ott darauf hin, daß er den meiner neuen Methode¹⁾ zugrunde liegenden Vorgang bereits 1913 veröffentlichen konnte. Hr. Ott hat gefunden, daß Oxalsäure durch Essigsäure-anhydrid nach Zusatz einer Spur Schwefelsäure innerhalb 12 Stunden bei Zimmertemperatur ziemlich genau die berechnete Menge Kohlenoxyd liefert und diese Beobachtung am Schluß seiner Abhandlung: Über die Ketonspaltung bei β -Lactonen und ihre Anwendung zur Synthese der Ketene²⁾ erwähnt. Die Stelle ist von mir übersehen worden; Hr. Ott wird mir aber gewiß zugeben, daß ich die Angabe der Reaktion in seiner eben zitierten Abhandlung nicht gerade erwarten durfte; auch im Zentralblatt³⁾ ist die Beobachtung nicht referiert.

Eine Richtigstellung muß ich Hrn. Ott gegenüber jedoch noch geltend machen. Hr. Ott hat seinen Versuch mit schwefelsäurehaltigem Essigsäure anhydrid angestellt und nimmt für diese Reaktion offenbar mit Recht die Priorität in Anspruch. Er irrt aber, wenn er mir die Behauptung unterlegt, daß die Zerlegung der Oxalsäure durch schwefelsäure-haltiges Anhydrid neu sei. Ich habe tatsächlich gesagt, daß die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Oxalsäure, also ohne Schwefelsäurezusatz, anscheinend in der Literatur bisher

¹⁾ B. 52, 426 [1919].

²⁾ A. 401, 159 [1913].

³⁾ C. 1914, I 124.