

äthert; etwas Dioxy-naphthalin ging in den Äther. Die ausgeätherte, klare Lösung wurde nunmehr mit Bicarbonat neutralisiert. Hierbei fiel das Amino-7-naphthol-2 in Blättchen vom Schmp. 208° aus.

Zur Identifizierung wurde das Acetylderivat nach dem Rezept von Kehrman und Wolff¹⁾ hergestellt. Die beiden Autoren geben als Schmp. 220° an. Wir fanden 232°. Der Grund ist vermutlich folgender: Während Kehrman und Wolff das Rohprodukt der Acetylierung sogleich aus Alkohol umkrystallisierten, behandelten wir es zuerst mit ganz verdünntem Alkali in der Kälte. Hierbei blieben minimale Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Substanz, wahrscheinlich das Diacetat, ungelöst. Das Filtrat wurde angesäuert und das ausfallende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2476 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. N 6.90. Gef. N 6.87.

Brünn, Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

83. Richard Anschütz und Siegfried Jaeger: Beiträge zur Kenntnis der Diglykolsäure oder Anhydroglykolsäure.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Bern.]

(Eingegangen am 18. Januar 1922.)

Kürzlich ist eine Abhandlung: »Cyclische Imidoäther der Diglykolsäure als Süßstoffe« von Max Sido²⁾ erschienen, in der eine Reihe neuer Diglykolsäure-Abkömmlinge beschrieben werden. Das bemerkenswerte Ergebnis dieser auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Thoms ausgeführten Untersuchung ist die Entdeckung, daß die Diglykolsäure-alkylimide »dulcigene Eigenschaften« haben, die im Diglykolsäure-*n*-propylimid ihre größte Intensität erreichen. Außer Alkyl-Abkömmlingen beschreibt Sido auch Aryl-Abkömmlinge des Diglykolsäure-imides, von denen das Diglykolsäure-phenylimid oder Diglykolsäure-anil vor Jahren von R. Anschütz und Fernand Biernaux³⁾, die übrigen im Verlauf einer auf meine Veranlassung von Siegfried Jaeger ausgeführten Untersuchung⁴⁾ der Umwandlungsprodukte des Diglykolsäure-anhydrids⁵⁾ dargestellt worden sind.

¹⁾ B. 33, 1538 [1900].

²⁾ Berichte d. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 31, 118—129, Heft 3, März 1891.

³⁾ A. 273, 64—73 [1892].

⁴⁾ »Beiträge zur Kenntnis der Diglykolsäure« als Inaug.-Dissertat. von Siegfried Jaeger der philos. Fakult. d. Univers. Bonn am 23. November 1920 vorgelegt, im Auszug gedruckt Januar 1921.

⁵⁾ A. 259, 187—193 [1890]: R. Anschütz: »Über das mit dem Glykolid isomere Diglykolsäure-anhydrid.«

Am Schlusse seiner Abhandlung stellt Hr. Sido die von ihm benutzte Literatur zusammen, woraus hervorgeht, daß er die beiden vorher erwähnten Abhandlungen von mir und Biernaux nicht gekannt hat, in denen u. a. das »Diglykolsäure-anhydrid« und das »Diglykolsäure-anil« beschrieben sind. Dort ist angegeben, daß das Diglykolsäure-anhydrid aus der wasserfreien, bei 148° schmelzenden Diglykolsäure auf dreierlei Art entsteht: 1. durch Erhitzen der Diglykolsäure unter stark vermindertem Druck (11 mm) auf 200°; 2. durch Umsetzung von Diglykolsäure mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid; 3. durch Kochen der Diglykolsäure mit Acetylchlorid. Die 3. Methode, nach der das Diglykolsäure-anhydrid zuerst erhalten worden ist, halte ich für die zweckmäßigste. Ferner ist damals die Vereinigung des Diglykolsäure-anhydrids mit Anilin zur »Diglykol-anilsäure« und ihre Umwandlung in »Diglykolsäure-anil« mittels Acetylchlorids beschrieben worden. Die im nachfolgenden behandelten Diglykol-arylamidsäuren sind von Jaeger sämtlich durch Einwirkung äquimolekularer Mengen primärer aromatischer Amine auf das Diglykolsäure-anhydrid in Chloroform-Lösungen gewonnen und aus ihnen mittels Acetylchlorid die entsprechenden Diglykolsäure-arylimide bereitet worden.

Hr. Sido hat das Diglykolsäure-anhydrid durch Destillation der Diglykolsäure unter vermindertem Druck dargestellt, es aber nur zur Bereitung des Diglykolsäure-imides durch Erhitzen mit Salmiak verwendet. Dagegen erhält er die *N*-alkylierten und *N*-arylierten Abkömmlinge des Diglykolsäure-imides, oder besser des Diglykoylimides durch Destillation der von ihm dargestellten sauren Monarylammoniumsalze der Diglykolsäure; er arbeitet dabei über die sicherlich als Zwischenprodukte entstehenden Diglykol-alkyl- und Diglykol-aryl-amidsäuren hinweg.

Im Anschluß an diese aromatischen Abkömmlinge der Diglykolsäure untersuchten wir die Anlagerung von Hydrazin und von Methylalkohol an Diglykolsäure-anhydrid. Das Produkt der Vereinigung von Diglykolsäure-anhydrid mit 2 Mol. Hydrazin ist das Hydrazoniumsalz der »Diglykol-hydrazidsäure«, die man mit Salzsäure aus der wäßrigen Lösung ihres Hydrazoniumsalzes abscheidet. Mit Methylalkohol verbindet sich das Diglykolsäure-anhydrid zu dem sauren Methylester der Diglykolsäure, für den ich den Namen »Diglykol-methylidsäure« vorschlage.

Die Bezeichnung der sauren Alkylester der Dicarbonsäuren als Alkyl-dicarbonsäuren, wie Äthyl-oxalsäure, entsprechend Äthyl-schwefelsäure, ist bei den höheren Homologen der Oxalsäure zweideutig; da man z. B. mit dem Namen Methyl-bernsteinsäure auch

die Brenzweinsäure bezeichnet. Man hat daher für den saueren Ester der Bernsteinsäure den Namen Bernstein-methylester-säure gebildet, der den Namen des neutralen Esters enthält. Namen, die an die Namen der entsprechenden Amidsäuren erinnern, erhält man, wenn man dem Namen des Alkyls die Endsilbe »id« anhängt, was zu den Bezeichnungen Bernstein-methylidsäure, Diglykol-methylidsäure für die saueren Ester dieser Säuren führen würde. Bei der Bezeichnung von cyclischen Doppelestern, den Lactiden, ist die Endsilbe »id« ebenfalls verwendet worden.

Bei der Bildung der Diglykol-methylidsäure wird der Anhydridring des Diglykolsäure-anhydrids durch die Anlagerung des Methylalkohols aufgespalten. Man erhält aus der Diglykol-methylidsäure mit Thionylchlorid das Diglykol-methylid-säurechlorid, das durch Umsetzung mit primären aromatischen Aminen die Methylester der betreffenden Diglykol-aryl amidsäuren oder Arylamide der Diglykol-methylidsäure gibt.

Mit Cyansilber behandelt, geht das Diglykol-methylid-säurechlorid in das Diglykol-methylid-säurecyanid über, ein Nitril, aus dem die Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensäure, eine gemischte Äthersäure erhalten worden ist. Der für diese Säuren von mir gewählte Name würde für die Diglykolsäure zu der Bezeichnung Anhydro-glykolsäure oder Anhydro-oxyessigsäure führen, die mir in der Tat manche Vorzüge vor dem alten Namen Diglykolsäure zu haben scheint. Jedenfalls lassen sich so verständliche Namen für die gemischten Anhydrosäuren, wie die Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensäure ableiten.

Beschreibung der Versuche.

Diglykol- oder Anhydroglykol-arylamidsäuren.

Mit dem Sammelnamen Diglykol-arylamidsäuren seien alle Diglykol-amidsäuren bezeichnet, in denen ein einen aromatischen Rest enthaltendes Amidyl vorkommt. Man erhält diese Säuren, indem man Diglykolsäure-anhydrid (3 g) in Chloroform (50 ccm) löst und auf die Lösung die äquimolekulare Menge des Amins, ebenfalls in Chloroform (50 ccm) gelöst, einwirken läßt.

Meist scheiden sich die Arylamidsäuren nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aus, manche erst nach längerem Erwärmen der Chloroform Lösung unter Rückflußkühlung. Einige Arylamidsäuren sind allerdings so leicht in Chloroform löslich, daß man, um sie abzuscheiden, die Chloroform-Lösung stark konzentrieren muß. Die meisten Arylamidsäuren lassen sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren.

Diglykol-anilidsäure, $C_6H_5.NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 118°, ist früher bereits von Anschütz und Biernaux beschrieben worden.

Diglykol-*o*-toluididsäure, $CH_3[1].C_6H_4[2]NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 120°, bildet aus Wasser umkrystallisiert feine weiße Nadeln, die sich leicht in Chloroform lösen.

0.2378 g Sbst.: 12.9 ccm N (17°, 761 mm). — 0.261 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$. Ber. N 6.29. Gef. N 6.26, 6.25.

Diglykol-*m*-toluididsäure, $CH_3.[1]C_6H_4[3].NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 131–132°, bildet aus Wasser oder Chloroform umkrystallisiert feine, weiße Nadeln.

0.204 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 753 mm). — 0.222 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$. Ber. N 6.29. Gef. N 6.16, 6.15.

Diglykol-*p*-toluididsäure, $CH_3.[1]C_6H_4[4].NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 148°, scheidet sich aus Chloroform in Blättchen, aus Wasser umkrystallisiert in langen Nadeln ab.

0.2024 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 749 mm). — 0.2216 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$. Ber. N 6.29. Gef. N 6.2, 6.24.

Diglykol-*p*-xylylidsäure, $(CH_3)_2[1.4]C_6H_3[3].NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 106°, leicht löslich in Chloroform, bildet aus Wasser umkrystallisiert flache, tafelförmige Krystalle.

0.1975 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 750 mm). — 0.203 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N$. Ber. N 5.9. Gef. N 5.82, 5.83.

Diglykol-*as*-*m*-xylylidsäure, $(CH_3)_2[1.3]C_6H_3[4].NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 116–117°, hinterbleibt beim Verdunsten ihrer Chloroform-Lösung als krystallinische Masse, die aus Wasser umkrystallisiert feine Nadeln bildet.

0.3017 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 757 mm). — 0.3057 g Sbst.: 15.2 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N$. Ber. N 5.9. Gef. N 5.8, 5.76.

Diglykol-1.2.4.5-pseudo-cumididsäure, $(CH_3)_3[1.2.4]C_6H_2[5].NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 133–135°, bleibt beim Abdestillieren ihrer Lösung in Chloroform als krystallinische Masse zurück, die aus Wasser in feinen Nadeln krystallisiert.

0.221 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 750 mm). — 0.2308 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N$. Ber. N 5.57. Gef. N 5.66, 5.58.

Diglykol- α -naphthylidsäure, $C_{10}H_7[\alpha].NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 165°, scheidet sich beim Vermischen der Chloroform-Lösungen der Generatoren als fein krystallinischer Niederschlag ab, der aus heißem Wasser beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisiert.

0.2468 g Sbst.: 12.1 ccm N (17°, 757 mm). — 0.2765 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.53, 5.49.

Diglykol- β -naphthilidsäure, $C_{10}H_7[\beta].NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 153°, bildet sich augenblicklich unter freiwilliger Erwärmung der vermischten Chloroform-Lösungen der Generatoren, als aus mikroskopisch feinen Krystallnadeln bestehender Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

0.2208 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 745 mm). — 0.2278 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.61, 5.58.

Diglykol- oder Anhydro-glykolsäure-arylimide.

Mit Ausnahme der Diglykol-*pseudo*-cumididsäure bilden die sämtlichen beschriebenen Diglykol-arylamidsäuren beim Kochen mit Acetylchlorid, wie die schon von Anschütz und Biernaux dargestellte Diglykolanilidsäure die entsprechenden Diglykol- oder Anhydro-glykolsäure-arylimide. Die Arylamidsäuren lösen sich unter Chlorwasserstoff-Entwicklung in kochendem Acetylchlorid auf, und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorides sowie der entstandenen Essigsäure erhält man als Rückstand die Diglykolsäure-arylimide, die man einmal aus verd. Alkohol umzukrystallisieren hat, um sie völlig rein zu gewinnen. Die Diglykolsäure-arylimide lösen sich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, in Wasser und Schwefelkohlenstoff sind sie sehr wenig löslich.

Diglykolsäure-anil, $O[CH_2.CO]_2N.C_6H_5$, Schmp. 195^{o1}), krystallisiert, wie Anschütz und Biernaux angaben, aus Chloroform in kleinen Prismen.

Diglykolsäure-*o*-tolil, $O[CH_2.CO],N.[2]C_6H_4[1].CH_3$, Schmp. 126°, bildet aus Alkohol umkrystallisiert büschelförmig zusammengewachsene Nadeln.

0.1695 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 756 mm). — 0.189 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{11}H_{11}O_4N$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.93, 6.94.

¹⁾ In der Abhandlung: A. 273, 66 [1892] findet sich ebenso wie in der Inaug.-Dissertat. von Fernand Biernaux »Beiträge zur Kenntnis der Diglykolsäure, Thiodiglykolsäure und Diglykolamidsäure«, Bonn 1891, S. 22, der Schmelzpunkt des Anils zu 111° angegeben, während Hr. Sido den Schmp. bei 195° fand. Mein Assistent Hr. Riepenkröger stellte daher das Diglykolsäure-anil aus der Diglykol-anilidsäure mit Acetylchlorid von neuem dar. Nicht umkrystallisiert schmolz das Anil bei 192—193°, einmal aus Chloroform umkrystallisiert schmolz das Anil bei 195°. Die Angabe von 111° als Schmelzpunkt des Anils beruht daher auf einem Schreibfehler oder Druckfehler und sollte wohl 191° heißen. Anschütz.

Diglykolsäure-*m*-tolil, $O[CH_2.CO]_2N.[3]C_6H_4[1].CH_3$, Schmp. 114°, bildet aus Wasser umkrystallisiert mikroskopisch kleine, feine Nadeln.

0.208 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 754 mm). — 0.225 g Sbst.: 13 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.89, 6.62.

Diglykolsäure-*p*-tolil, $O[CH_2.CO]_2N.[4]C_6H_4[1].CH_3$, Schmp. 180°, wird aus Alkohol umkrystallisiert als verfilzte Masse nadelförmiger Krystalle erhalten.

0.152 g Sbst.: 9.2 ccm N (15°, 745 mm). — 0.1708 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. N 6.83. Gef. N 6.9, 6.74.

Diglykolsäure-*p*-xylidil, $O[CH_2.CO]_2N.[3]C_6H_3[1.4](CH_3)_2$, Schmp. 127°, wird durch Umkrystallisieren aus 50-proz. wäßrigem Aceton in Form sechsseitiger, flacher Tafeln erhalten.

0.2061 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 746 mm). — 0.188 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{12}H_{12}O_3N$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.57, 6.43.

Diglykolsäure-*as*-*m*-xylidil, $O[CH_2.CO]_2N.[4]C_6H_3[1.3](CH_3)_2$, Schmp. 102°, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln.

0.113 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 745 mm). — 0.1338 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 745 mm).

$C_{12}H_{12}O_3N$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.45, 6.46.

Diglykolsäure- α -naphthil, $O[CH_2.CO]_2N.[\alpha]C_{10}H_7$, Schmp. 174—176°, bildet nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. wäßriger Essigsäure feine, säulenförmige Krystalle.

0.1955 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 752 mm). — 0.205 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.8. Gef. N 5.93, 6.15.

Diglykolsäure- β -naphthil, $O[CH_2.CO]_2N.[\beta]C_{10}H_7$, Schmp. 172.5°, erhält man aus Alkohol umkrystallisiert in feinen vierkantigen Säulen.

0.2172 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 748 mm). — 0.2352 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.8. Gef. N 6.39, 6.29.

Diglykol- oder Anhydro-glykol-hydrazidsäure.

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diglykolsäure-anhydrid entsteht die Hydrazidsäure als Hydrazoniumsalz, die noch in das entsprechende cyclische Imid umzuwandeln ist. Auch die Darstellung der Diglykol-phenylhydrazidsäure und ihre Umwandlung in ein cyclisches Imid steht noch aus.

Diglykol-hydrazidsäure, $NH_2.NH.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 113—114°, scheidet man aus der wäßrigen Lösung ihres Hydrazoniumsalzes durch Zusatz von Salzsäure aus; sie bildet aus heißem Wasser umkrystallisiert feine Nadeln.

0.1853 g Sbst.: 0.2165 g CO₂, 0.0893 g H₂O. — 0.2453 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.121 g H₂O. — 0.111 g Sbst.: 18.4 ccm N (17°, 750 mm).

C₄H₈O₄N₂. Ber. C 32.4, H 5.4, N 18.8.

Gef. » 32.18, 32.5, » 5.4, 5.48, » 18.8.

Das Hydrazoniumsalz der Diglykol-hydrazidsäure scheidet sich unter starker Erwärmung als weiße, in Chloroform unlösliche, an der Luft zerfließliche Krystallmasse aus, wenn man die diäquimolekulare Menge wasserfreies Hydrazin in Chloroform gelöst auf eine Lösung von Diglykolsäure-anhydrid in Chloroform einwirken läßt.

Diglykol-hydrazidsaures Silber, NH₂.NH.CO.CH₂.O.CH₂.CO₂Ag, fällt als weißer, blättrig-krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine wäßrige Lösung der Diglykol-hydrazidsäure in der berechneten Menge Natriumcarbonat mit einer Silbernitrat-Lösung fällt. Der feuchte Niederschlag färbt sich beim Stehen im zerstreuten Tageslicht bald dunkel; schnell abgeseugt und getrocknet, ist er weniger lichtempfindlich.

0.2472 g Sbst.: 0.108 g Ag.

C₄H₇O₄N₂Ag. Ber. Ag 43.3. Gef. Ag 43.3.

Methylester der Diglykol- oder Anhydro-glykolsäure.

Schon früher hat man den neutralen Methyl- und Äthylester der Diglykolsäure bereitet: den Äthylester 1. aus dem Silbersalz mit Jodäthyl, 2. aus Monochlor-essigester durch Erhitzen mit Natriumcarbonat auf 180—200°), 3. aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff, 4. den Methylester aus dem Chlorid mit Methylalkohol²⁾. Durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Diglykolsäure-anhydrid gewannen wir den ersten sauren Ester der Diglykolsäure.

Diglykolsäure-dimethylester, O[CH₂.CO₂CH₃]₂, Schmp. 36°, Sdp.₁₃ 130°, entsteht auch, wenn man Diglykolsäure-anhydrid in einem Überschuß von Methylalkohol löst, die Lösung mit Chlorwasserstoffgas sättigt, und unter stark vermindertem Druck den Ester herausrektifiziert.

Diglykol-methylidsäure, CO₂CH₂.CH₂.O.CH₂.CO₂H, Sdp.₁₂ 173—174°, entsteht unter starker Erwärmung beim Vermischen äquimolekularer Mengen Diglykolsäure-anhydrid (10 g) und Methylalkohol (2.8 g). Durch Destillation unter stark vermindertem Druck trennt man die Estersäure von einem unter 13 mm Druck zwischen 120—130° übergehendem Gemisch von Anhydrid und neutralem Ester (1 g) und erhält sie als farblose, über 40° höher als der neutrale Ester siedende, schwer bewegliche Flüssigkeit (9.5 g). In einer Kältemischung erstarrt die Diglykol-methylidsäure strahlig krystallinisch; sie ist in Wasser, Alkohol und Aceton löslich.

¹⁾ A. 144, 95 [1867]. ²⁾ A. 273, 65 [1892].

0.35 g Sbst.: 0.5221 g CO₂, 0.1752 g H₂O. — 0.2314 g Sbst.: 0.347 g CO₂, 0.1142 g H₂O.

C₅H₈O₅. Ber. C 40.54, H 5.44.
Gef. » 40.68, 40.8, » 5.56, 5.48.

Diglykol-methylid-säurechlorid, CH₂O.CO.CH₂.O.CH₂.CO.Cl, Sdp.₁₂ 107—108°, Sdp.₁₃ 114—115°, wird aus der Säure (15.5 g) durch 3—4-stündiges Kochen am Rückflußkühler mit einem Überschuß von Thionylchlorid (40 g) gebildet und von Thionylchlorid durch Rektifikation unter stark vermindertem Druck getrennt. Das Chlorid (14.5 g, 82% der berechneten Menge) ist eine leicht bewegliche, angreifend riechende Flüssigkeit.

0.35 g Sbst.: 0.4629 g CO₂, 0.1327 g H₂O. — 0.3015 g Sbst.: 0.397 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.359 g Sbst.: 0.308 g AgCl.

C₅H₇O₄Cl. Ber. C 36.15, H 4.21, Cl 21.3.
Gef. » 36.06, 35.75, » 4.2, 4.15, » 20.74.

Diglykol-methylid-säureanilid, Diglykol-anilidsäuremethylester, CH₂O.CO.CH₂.O.CH₂.CO.NH.C₆H₅, Sdp. 175—180°, entsteht beim Vermischen einer Lösung der dimolekularen Menge Anilin in Chloroform mit einer Chloroform-Lösung des Diglykol-methylid-säurechlorids. Man filtriert das Anilin-Chlorhydrat ab und erhält durch Destillation unter vermindertem Druck das Diglykol-methylid-säureanilid rein, als hellgelbes Öl.

0.2012 g Sbst.: 0.438 g CO₂, 0.1014 g H₂O. — 0.256 g Sbst.: 0.5515 g CO₂, 0.128 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄N. Ber. C 59.00, H 5.65.
Gef. » 59.37, 58.76, » 5.6, 5.55.

Diglykol-*o*-toluidid-säuremethylester, CH₂O.CO.CH₂.O.CH₂.CO.NH.[2]C₆H₄[1].CH₃, Sdp.₁₃ 185°, bildet ein gelbes Öl, das bei Zimmertemperatur erstarrte, sich aber nicht aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ.

0.2246 g Sbst.: 0.4994 g CO₂, 0.1375 g H₂O. — 0.214 g Sbst.: 0.4726 g CO₂, 0.128 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₄N. Ber. C 60.7, H 6.33.
Gef. » 60.2, 60.22, » 6.74, 6.64.

Diglykol-*p*-toluidid-säuremethylester, CH₂O.CO.CH₂.O.CH₂.CO.NH.[4]C₆H₄[1].CH₃, Schmp. 41°, bildet aus Methylalkohol umkrystallisiert feine, weiße Nadeln.

0.2731 g Sbst.: 0.606 g CO₂, 0.16 g H₂O. — 0.252 g Sbst.: 0.56 g CO₂, 0.1402 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₄N. Ber. C 60.7, H 6.33.
Gef. » 60.5, 60.6, » 6.5, 6.18.

Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensäure.

Wie L. Claisen und J. Shadwell¹⁾ von dem Acetyl-cyanid zur Brenztraubensäure, so kommt man zu der Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensäure von dem Anhydro-oxyessig-methylid-säurecyanid.

Diglykol- oder Anhydro-glykol-methylid-säurecyanid, $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$, Sdp.₁₆ 165–170°, entsteht durch Umsetzung von Diglykol-methylidsäurechlorid mit Cyansilber. Übergießt man mit dem Chlorid (10 g) die gleich große Menge bei 100° getrocknetem, fein zerteiltem Cyansilber (die äquimolekulare Menge beträgt 8 g), so wirken beide Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur nur träge aufeinander ein. Erwärmt man allmählich, so setzt bei einer Badtemperatur von 70° eine stürmische Reaktion ein und der Kolbeninhalt wird zu einer breiigen Masse. Wendet man äquimolekulare Mengen Chlorid und Cyansilber oder einen Überschuß von Chlorid an, so tritt nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine stürmische Reaktion ein, die man zunächst durch äußere Kühlung mäßigt, um später die Reaktionsmasse allmählich auf 160–170° mehrere Stunden zu erhitzen. Zweckmäßig nimmt man die Reaktion in einem Fraktionskolben mit angeschmolzener Vorlage vor und fraktioniert nach Beendigung der Reaktion das Produkt unter vermindertem Druck heraus. Die ersten Anteile gehen unter 13 mm Druck bei 130° über. Das Thermometer steigt allmählich auf 170°. Die bei 165–170° übergehende Fraktion ist das reine Cyanid, eine farblose, schwere Flüssigkeit, die nach Blausäure riecht. Die Ausbeute an reinem Cyanid ist leider gering.

0.2206 g Sbst.: 0.3649 g CO₂, 0.0862 g H₂O. — 0.2426 g Sbst.: 0.4064 g CO₂, 0.094 g H₂O. — 0.2677 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 760 mm).

C₆H₇O₄N. Ber. C 45.8, H 4.4, N 8.9.

Gef. » 45.66, 45.6, » 4.34, 4.3, » 8.5.

Um aus dem Cyanid das entsprechende Amid zu erhalten, behandelte man es mit der ein Mol. Wasser enthaltenden Menge rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.2). Unter Erwärmung schied sich eine sehr kleine Menge nadelförmiger Krystalle aus, die bei 138° schmelzen; bald darauf krystallisierte Salmiak aus. Die bei 138° schmelzende Substanz euthielt Stickstoff, ist also vermutlich das erwartete Amid, von dem jedoch zu wenig für eine Analyse erhalten worden ist.

Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 129–130°, Sdp.₁₃ 160°, entsteht, wenn man gleich große Mengen Cyanid und rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1.2) mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken läßt. Es hat sich dann reichlich Salmiak ausgeschieden. Man dampft

¹⁾ B. 11, 1563 [1878].

zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit Äther aus und unterwirft die abfiltrirte ätherische Lösung nach dem Abdestillieren des Äthers der Destillation unter vermindertem Druck. Der größte Teil des nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand siedet unter 13 mm Druck bei 160° und erstarrt zu einer bei 129—130° schmelzenden, in Wasser, Alkohol und Äther löslichen Krystallmasse, deren Analyse gut auf die Formel der Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensäure stimmende Werte ergab.

0.1881 g Sbst.: 0.256 g CO₂, 0.067 g H₂O. — 0.2205 g Sbst.: 0.2975 g CO₂, 0.077 g H₂O.

C₅H₆O₆¹⁾. Ber. C 37.0, H 3.7.
Gef. » 37.07, 36.8, » 3.95, 3.87.

Anhydro-oxyessig-oxybrenztraubensaures Silber, C₅H₄O₆Ag₂, entsteht, wenn man die Auflösung der Säure in der diäquimolekularen Menge verd. Natronlauge mit Silbernitrat fällt. Das in Wasser lösliche, amorphe Silbersalz hält sich rasch getrocknet ziemlich gut im zerstreuten Tageslicht, feucht färbt es sich am Licht bald dunkel.

0.1296 g Sbst.: 0.0745 g Ag. — 0.152 g Sbst.: 0.087 g Ag.
C₅H₄O₆Ag₂. Ber. Ag 57.44. Gef. Ag 57.48, 57.24.

¹⁾ In der Inaug.-Dissertat. und in ihrem Auszug ist von Hrn. Siegfried Jaeger diese Säure irrtümlich als Methylstersäure, CO₂CH₂.CH₂.O.CH₂.CO.CO₂H = C₆H₈O₆ beschrieben worden, obgleich die obigen Analysen auf C₅H₆O₆ und nicht auf die Formel C₆H₈O₆ stimmen. Nachdem ich diesen Irrtum aufgefunden hatte, titrierte mein Assistent Hr. Riepenkröger das vorhandene Präparat Jaegers und fand in der Tat auf die Formel CO₂H.CH₂.O.CH₂.CO.CO₂H = C₅H₄O₆(CO₂H)₂ annähernd stimmende Werte.

0.3257 g Sbst. verbrauchten 43.84 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge, enthaltend 0.173 g NaOH, berechnet für C₅H₆O₆ = C₃H₄O₂(CO₂H)₂ waren 0.161 g NaOH erforderlich. — 0.2462 g Sbst. verbrauchten 32.3 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge, enthaltend 0.129 g NaOH; berechnet 0.122 g NaOH. Anschütz.