

bei der die Vorrichtung aufgesetzt wurde, wird sich das Kautschukplättchen nach oben ausbauchen, sich damit mehr und mehr betreffendem Ende der Röhre *g* vorlegen, beziehentlich mehr und mehr den Abzug des Gases zum Brenner vermindern. Dass dies nicht ganz geschehen, der Brenner nicht vollständig verlöschen kann, besitzt Röhre *g* nahe ihrem Ende bei *e* eine feine Oeffnung, welche ein entsprechend spärliches, beständiges Abströmen von Gas ermöglicht. Mit der Verängerung des dem Brenner zugehenden Gases wird die Dampfspannung sinken, das Kautschukplättchen sich wieder ebenen. In Folge dessen wird die Dampfspannung wieder steigen und so fort.

Für die Siedetemperatur bildet diese Vorrichtung, von Messing gefertigt und in ihrer Handhabung gar nicht empfindlich, einen ganz zuverlässigen Gasregulator, welcher einmal in Gang, keine Beaufsichtigung mehr erfordert. Jede Verdunstung von Wasser, welche ausser der Gefahr des Austrocknens auch immer einen unnützen Aufwand von Gas in sich schliesst und auch anderweitig sehr lästig werden kann, ist durch ihn ausgeschlossen und der Gasverbrauch auf das unumgänglich nothwendige Maass zurückgeführt.

Wasser-, wie Dampfapparate erhalten behufs geeigneter Ventilation im Knie mitten am Boden des Trockenraums anschliessende Zuleitungsrohren für Luft, in denen sich dasselbe zugleich erwärmt. Die Ableitung geschieht wie bei Luftapparaten durch Rohröffnungen in der Dicke.

Die Thürseite ist bei Wasser- und Dampfapparaten, ebenso wie bei doppelwandigen Luftapparaten durch doppelwandige Blechthüren in hohem Grade zu schützen.

Vorstehenden Gesichtspunkten entsprechende Apparate können von der Mechanischen Werkstatt: Eduard Seelig in Heilbronn bezogen werden.

340. Theodor Lehrfeld: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure und auf Bibrombernsteinsäureäthylester.¹⁾

[Aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Lothar Meyer unternahm es Hr. J. Lindner, die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure zu untersuchen.

Es gelang ihm eine Säure von der Zusammensetzung der Diamidobernsteinsäure, deren Kupfersalz und ihre Verbindungen mit Salzsäure

¹⁾ Auszug aus des Verf. Inauguraldissertation, Tübingen 1881.

und mit Salpetersäure darzustellen; auch machte er es durch einen vorläufigen Versuch sehr wahrscheinlich, dass dieselbe durch salpetrige Säure in Weinsäure übergeführt werde. Dieses konnte ich bestätigen, als ich die vom genannten Herrn aus äussern Gründen aufgegebene Arbeit zur Weiterführung übernahm.

Die Bibrombernsteinsäure wurde nach Vorschrift Kekulé's durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Bernsteinsäure bereitet.

Je 15 g Bernsteinsäure, 15 g Brom und 45 g Wasser wurden in eine Röhre eingeschmolzen und auf 170—180° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Röhren geöffnet, die flüssige Mutterlauge abgesaugt und die Bibrombernsteinsäure durch Umkristallisiren aus Wasser gereinigt.

Bibrombernsteinsäure wurde von Lindner mit concentrirtem, wasserfreiem, alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erwärmt; der etwas dunkel gefärbte Röhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft; der Rückstand, welcher sich in Wasser löste, so lange damit gekocht, bis alles Ammoniak verjagt war.

Hierbei entstand eine geringere Menge eines weissen krystallini-schen Niederschlages, welcher zur Reinigung in Ammoniak gelöst und durch Kochen wieder abgeschieden, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde. Er war frei von Brom.

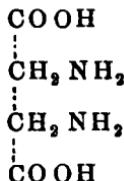
1) 0.3293 g Substanz ergaben 55 ccm N bei 14° C. und 732.4 mm B.
= 0.06299 g N entsprechend 18.92 pCt. N.

2) 0.2638 g Substanz ergaben 40.7 ccm N bei 10° C. und 734 mm B.
= 0.04705 g N entsprechend 18.7 pCt. N.

0.447 g Substanz lieferten:

$$\begin{aligned} 0.2293 \text{ g H}_2\text{O} &= 0.02545 \text{ g H} = 5.69 \text{ pCt. H.} \\ 0.5119 \text{ g CO}_2 &= 0.13961 \text{ g C} = 31.23 - \text{ C.} \end{aligned}$$

Die Formel der Diamidobernsteinsäure



verlangt:

18.92 pCt. N, 32.44 pCt. C, 5.4 pCt. H.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
N	18.92	18.92	18.7
C	32.44	31.23	—
H	5.4	5.69	—

Demnach hat dieser Körper die Zusammensetzung der Diamidobernsteinsäure; er besitzt indessen ganz andere Eigenschaften als die von den Hrn. Claus und Helpenstein dargestellte, in diesen Berichten S. 627 beschriebene Säure derselben Zusammensetzung. Die von Hrn. Lindner und mir erhaltene Säure ist ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen Prismen besteht.

Dieselbe ist ziemlich beständig, wird durch kochendes Wasser nicht verändert und erleidet erst Zersetzung beim Erhitzen über 200° C.

In Wasser, Alkohol und Aether ist sie so gut wie unlöslich. Von Säuren, Alkalien, kaustischen und kohlensauren, und von Ammoniak wird sie leicht aufgenommen.

Ein Ammoniaksalz der Säure konnte nicht erhalten werden, da sowohl beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung auf dem Wasserbade, als auch beim Verdunsten derselben über Aetzkalk im Exsiccator stets wieder die freie Säure abgeschieden wurde. Dieses Verhalten giebt ein Mittel an die Hand, um letztere zu reinigen, da sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, leicht von Ammoniak aufgenommen und hieraus durch Kochen wieder in Freiheit gesetzt werden kann.

Die Lösung in kohlensaurem Natron gab, mit absolutem Alkohol gefällt, eine ölige Flüssigkeit, mit Kupfervitriollösung einen blauen Niederschlag.

Aus der Lösung der Säure in Salzsäure krystallisiren beim Verdunsten im Exsiccator schöne, breit gedrückte Säulen heraus.

0.3435 g derselben ergaben nach Carius erhitzt 0.329 g AgCl, = 0.09376 g, Cl = 27.3 pCt. Chlor.

Der Chlorgehalt des erhaltenen Produktes liegt also zwischen beiden.

Von den Chlorhydraten der Diamidobernsteinsäure verlangt das
 Monochlorhydrat Dichlorhydrat
 Chlor 21.6 31.8 pCt.

Beim Verdunsten der Lösung unserer Säure in Salpetersäure scheidet sich eine Verbindung in radial gruppirten Nadeln ab.

Falls die Substanz wirklich eine Amidosäure war, so musste sie sich durch Behandlung mit salpetriger Säure in eine Oxsäure, und zwar wahrscheinlich in Weinsäure überführen lassen. Um dieses Ziel zu erreichen, kam ich nach mehreren vergeblichen Versuchen auf folgendes Verfahren:

Die Säure wurde in concentrirter Salpetersäure gelöst und salpetrigsaures Calcium in kleinen Quantitäten zugesetzt, hierbei trat eine starke Stickstoffentwicklung ein. Das Eintragen des Calciumnitrites wurde so lange fortgesetzt, bis freie salpetrige Säure vorhanden war, was sich durch Grünfärbung der Flüssigkeit und durch die

Entwicklung rother Dämpfe kundgab. Die Lösung wurde jetzt rasch in Wasser gegossen und durch Kalkmilch neutralisiert, wobei ein Niederschlag von weinsaurem Kalk ausfiel.

Eine andere Methode, die Diamidobernsteinsäure in Weinsäure überzuführen, ist die folgende:

Die Diamidobernsteinsäure wird in Wasser suspendirt und so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis Alles gelöst ist.

Setzt man jetzt essigsaures Kali zu, so scheidet sich das weinsaure Kali in den charakteristischen Körnern aus.

Zur Identificirung der so erhaltenen Salze mit den weinsauren wurden dieselben, das Kalksalz und das Kalisalz, zum Theil nach ihrer Ueberführung in die freie Säure den zur Erkennung der Weinsäure dienenden Reaktion unterworfen:

Die nach beiden Methoden erhaltenen Produkte sind stickstofffrei. Beim Erhitzen derselben scheidet sich Koble aus unter Entwicklung des bekannten eigenthümlichen Geruches.

Durch essigsaures Kali fällt aus der Lösung der freien Säure ein weisser Niederschlag in Form krystallinischer Körper aus, der leicht von Ammoniak aufgenommen wird. Hieraus wird durch Chlorcalcium ein flockiges Pulver niedergeschlagen, welches durch Salmiak und Essigsäure klar gelöst wurde.

Gypswasser erzeugt in der Lösung der Säure keinen Niederschlag; setzt man aber einen Tropfen Ammoniak zu, so wird die Flüssigkeit trübe.

Essigsaures Blei fällt einen weissen Niederschlag, den verdünnte Salpetersäure leicht aufnimmt.

Wurde zu einer Lösung der Säure ein Tropfen Eisenchlorid gesetzt, so blieb die Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak vollständig klar.

Alle diese Reaktionen sind die der Weinsäure. Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, dass die untersuchte Substanz wirklich eine Diamidobernsteinsäure war.

Da die Ausbeute an dieser Säure nach dem angegebenen Verfahren eine ganz ungemein schlechte ist (aus 200 g Bibrombernsteinsäure wurden 4 g Diamidobernsteinsäure erhalten), so bleibt das Ergebniss immerhin etwas zweifelhaft, so lange nicht eine ausgiebigere Darstellungsmethode die Möglichkeit liefert, die Oxysäure in grösserer Menge rein zu gewinnen.

Da die Arbeit der HH. Claus und Helpenstein erst nach dem zu Ende des Wintersemesters erfolgten Schlusse der meinigen erschien, und ich seither durch meine Militärpflicht im Laboratorium zu arbeiten verhindert bin, so vermag ich zur Zeit nicht anzugeben, in welchem

Verhältnisse die von uns erhaltene Substanz zu der von den genannten Chemikern beschriebenen steht.

Aus den Mutterlaugen der unseren, welche sehr bald in schwer zu behandelnde syrupförmige Massen übergehen, habe ich andere wohl charakterisirte Verbindungen, ausser vielem Bromammonium, nicht zu gewinnen vermocht.

Besser war die Ausbeute bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bibrombernsteinsäureäthylester. Doch habe ich auch hier ganz so glatte Ergebnisse, wie die von den HH. Claus und Helpenstein gewonnenen nach deren Mittheilung zu sein scheinen, nicht erhalten.

Der Bibrombernsteinsäureäthylester wurde nach Kekulé¹⁾ dargestellt durch Einwirkung von Salzsäure auf die Lösung der Bibrombernsteinsäure in absolutem Alkohol und nachheriges Ausfällen mit Wasser. Der Ester fiel als Oel aus, das während des Auswaschens erstarnte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er rein, mit dem Schmelzpunkt 68°.

Er wurde zunächst mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak in Röhren eingeschlossen einige Stunden auf 100° C. erhitzt, der dunkelbraun gefärbte Röhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit siedendem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung schieden sich gelbbraune, bromfreie Nadeln aus, die sich auch durch wiederholte Umkrystallisation aus Wasser oder Weingeist nicht farblos bringen liessen. Ihr Schmelzpunkt war 116° C.

Da beim Erhitzen des Bibrombernsteinsäureesters mit überschüssigem Ammoniak offenbar eine weitergehende Zersetzung stattgefunden hatte, was sich durch die Dunkelfärbung der Lösung und durch die Anwesenheit der schmierigen Massen kund gab, so wurde in eine Lösung von Bibrombernsteinsäureester in absolutem Alkohol getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet und das Produkt zur Beschleunigung der Reaktion einige Zeit auf eine Temperatur von circa 60 bis 80° C. gebracht.

Nun liess ich die Flüssigkeit verdunsten und löste durch Alkohol einen Theil des Rückstandes wieder auf, der vom Alkohol nicht gelöste Theil löste sich in Wasser und erwies sich als Bromammonium. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schieden sich gelblich gefärbte Nadeln ab, welche, in mässig erwärmtem concentrirtem wässrigem Ammoniak gelöst, beim Erkalten weiss und bromfrei mit dem Schmelzpunkt 118° C. (uncorr.) anschossen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl.-Bd. 1, 358.

Durch Analysen wurden folgende Zahlen gefunden:

1. 0.2777 g Substanz lieferten 44.4 ccm N bei 17 pCt. C und 732 mm B., entsprechend 17.82 pCt. N.

2. 0.2677 g Substanz ergaben 42.2 ccm N bei 21° C. und 740 mm B., entsprechend 17.86 pCt. N.

1. 0.2829 g Substanz lieferten:

Wasser	0.1098 g	entsprechend	6.66 pCt. H
CO_2	0.3040 g	-	45.93 - C.

2. Aus 0.2794 g Substanz wurden erhalten:

H ₂ O	0.1703	entsprechend	6.8 pCt. H
CO_2	0.4696	-	45.82 - C.

3. Aus 0.2094 g Substanz entstanden:

CO ₂	0.3491	entsprechend	45.46 pCt. C.
-----------------	--------	--------------	---------------

Die Formel C₈H₁₀N₂O₃ verlangt:

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	45.57	45.93	45.82	45.46 pCt.
H	6.34	6.66	6.80	— -
N	17.72	17.82	17.86	— -

Diese Substanz bildet weisse, süßlich schmeckende Nadeln, die bei 118° C. uncorr. schmelzen und über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt sich zersetzen.

Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, conc. Säuren, schwerer in heissem Wasser, Ammoniaklösung und Aether, nicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

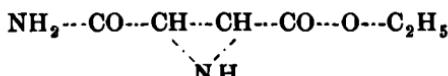
Der Körper ist sehr unbeständig und wird leicht unter Braunkärbung zersetzt. Seine Lösung in warmem Weingeist oder Wasser färbt sich dunkel. Beim Erkalten krystallisiert der Körper nur zum Theil und zwar gefärbt wieder aus, während das Meiste als Schmiererei in Lösung bleibt und nicht wieder krystallisiert erhalten werden kann.

Gegen warme Ammoniaklösung ist das Produkt beständiger, denn es krystallisiert beim Erkalten ungefärbt aus, wenngleich auch über die Hälfte der einmal gelösten Substanz zurückbleibt und beim Verdunsten der Lösung als Schmiererei erscheint. In Alkalien, kaustischen und kohlensauren, ist es unlöslich, beim Stehenlassen oder Erwärmen mit der Lösung derselben wird es verharzt.

Das Destillat gibt die Jodoformreaktion.

Etliche der angegebenen Eigenschaften stimmen nahezu mit den kurzen Angaben überein, welche die Herren Claus und Helpenstein über ihren Diamidobernsteinsäurediäthylester machen, dessen Schmelzpunkt sie zu 122° C. (uncorr.) fanden. Die Entstehung dieses Esters hatte auch ich von vornherein erwartet, habe aber in

allen Analysen $1\frac{1}{2}$ pCt. C. weniger und 4 pCt. N. mehr gefunden, als der Zusammensetzung dieses Stoffes entsprechen würde. Allerdings ist die Darstellung beider Stoffe nicht ganz gleich, da ich bei $60-80^{\circ}\text{C}.$, Claus und Helpenstein aber bei gewöhnlicher Temperatur operirten. Nach meinen Analysen könnte der von mir erhaltene Körper Imidobernsteinsäureamidester:



seine

Setzt man Brom zur ätherischen Lösung dieses Esters, so wird dasselbe entfärbt, und Bromammon scheidet sich ab.

Nach Verblasen des von diesem abfiltrirten Aethers bleibt eine ölige Masse zurück, die auch nach längerer Zeit nicht fest wird; in Wasser ist der Syrup zum Theil löslich. Aus der wässerigen Lösung kann man durch Verdunsten eine wachsartige Masse gewinnen, die brom- und stickstoffhaltig ist, deren Schmelzpunkt aber zwischen 50 und 70° C. schwankt. Dieselbe löst sich rasch in Alkohol, Natronlauge, Sodalösung und Ammon, schwer in Säuren.

Das in Wasser unlösliche Oel wird durch Alkohol aufgenommen, aus welcher Lösung jedoch keine festen Produkte erhalten werden konnten.

Wird der Ester in Salzsäure eingetragen, so löst er sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf, doch schon nach wenigen Sekunden fällt aus der Lösung (falls man genügend Ester zugesetzt hat) ein mikrokristalliner Niederschlag aus, während in der Mutterlauge Salmiak verbleibt.

Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag war wider Erwarten chlorfrei, die Analyse ergab folgende Zahlen:

aus 0.1248 g Substanz wurden 11.1 ccm N bei 23° C. und 738 mm B.
erhalten entsprechend 9,74 pCt. Stickstoff.

0.324 g Substanz lieferten 26.5 ccm N bei 12° C. und 739 mm B.
entsprechend 9.4 p.Ct. N.

0.2038 g ergaben:

H_2O 0.1129 g entsprechen 6.11 pCt. H.

CO_2 0.3446 g - 46.1 pCt. C.

0.1457 g Substanz lieferten 0.2433 g CO₂, entsprechend 45.60 pCt. C.

Die Formel $C_6H_5NO_4$ = HO-CO-CH-CH-CO-O-C₆H₅

NH

verlangt:

45.29 pCt. C., 5.72 pCt. H. und 8.8 pCt. N.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	45.39	46.1	45.6
H	5.72	6.11	—
N	8.8	9.74	9.40

Hiernach ist das Produkt die Aethylimidobernsteinsäure. Diese wird durch Krystallisation aus warmem Wasser in kleinen, bitterschmeckenden Nadelchen gewonnen und schmilzt bei 100° C. unzersetzt, während beim stärkeren Erwärmen der Substanz Zersetzung eintritt.

Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird von Weingeist, Aether, Kalilauge und überschüssigem Ammoniak leicht aufgenommen. Löst man zum Zweck der Darstellung der Aethylimidobernsteinsäure nur wenig ihres Amids in Salzsäure, so fällt erstere nicht vollständig aus, scheidet sich aber ab, wenn die Salzsäure über Aetzkali verdunstet.

Um zu sehen, ob die Säure wirklich noch eine Aethoxylgruppe besitzt, habe ich sie mit Aetzkali destillirt. Das Destillat gab mit einer Lösung von Jod in Kalilauge versetzt einen gelben, krystallinischen Niederschlag. (Jodoformreaktion.)

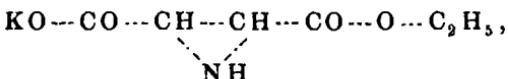
Die Anwesenheit von Aethoxyl kann also für erwiesen betrachtet werden.

Aethylimidobernsteinsäure ist eine schwache Säure und treibt die Kohlensäure nicht aus den Carbonaten aus. Beim Stehenlassen mit der wässerigen Lösung der Alkalien entstehen dunkel gefärbte Schmieren.

Die freie Säure erzeugt in den Lösungen von Silbernitrat, Chlorcalcium, Bleizucker etc. keinen Niederschlag, wohl aber wenn man sie mit einem Tropfen Ammoniak neutralisiert. Dieselbe färbt eine Lösung von Kupfervitriol grün und verhindert die Fällung des letzteren durch Natronlauge, die alkalische Kupferlösung ist intensiv blau gefärbt.

Aethylimidobernsteinsaures Kalium fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure bei Zusatz der berechneten Menge alkoholischen Kali's als weisses, krystallinisches Pulver aus.

0.27 g Säure in absolutem Alkohol wurden mit der abgemessenen Quantität alkoholischen Kali's versetzt, das abgeschiedene Kalisalz wog 0.315 g, während sich der Formel nach 0.32 Gramm bilden sollten. 0.1717 g dieses im Exsiccator getrockneten Kalisalzes verloren bei 100° C. 0.0012 g an Gewicht und wurden bei dieser Temperatur schon dunkel gefärbt. Nach dem Glühen verblieben 0.0601 g K_2CO_3 , welche nach der Aufnahme durch Schwefelsäure und Glühen mit Ammoncarbonat in 0.0757 g Kaliumsulfat übergeführt wurden. Die Formel des Aethylimidobernsteinsauren Kaliums,



verlangt 19.78 pCt. Kalium; gefunden als

Carbonat	Sulfat
K 19.79	19.63 pCt.

Die concentrirte wässrige Lösung des äthylimidobernsteinsauren Kaliums erzeugt mit concentrirten Lösungen verschiedener Metallsalze Niederschläge, welche letztere sämmtlich von Essigsäure und beim Verdünnen mit Wasser aufgenommen werden.

Chlorbaryum-, Kobaltnitrat- und Kupfersulfat-Lösungen geben keine Fällung. Die Lösung von Kupfersulfat und äthylimidobernstein-saurem Kalium wird durch Natronlauge nicht getrübt; ihre grüne Farbe jedoch in blau verwandelt.

Durch Chlorcalcium fällt aus concentrirter Lösung äthylimidobernsteinsaures Calcium als weisses Pulver.

Das Silbersalz, welches beim Zusatz von Höllenstein sich als weisse Flocken ausscheidet, färbt sich auch im Dunkeln rasch braun.

Neutrales Eisenchlorid giebt einen ziegelrothen Niederschlag. Die Lösung desselben in Wasser wird durch Ammoniak nicht getrübt.

Bleiacetat und auch Quecksilberchlorid erzeugen weisse Fällungen, während durch salpetersaures Quecksilberoxydul ein schwarzgraues Pulver, welches beim Verdünnen mit Wasser unverändert bleibt, abgeschieden wird.

Imidobernsteinsäureamidester sollte beim Behandeln mit salpetriger Säure den sauren Ester der Nitrosoimidobernsteinsäure liefern.

Ich erhielt aber stets, wie ich auch die Versuche anstellen möchte, fast nur Oxalsäure neben Aethylnitrit und geringen Quantitäten krystallisirbarer, aber leicht zersetzbare, Stickstoff enthaltender Substanzen, deren Natur sicher zu bestimmen mir bis jetzt nicht gelungen ist.

341. Rudolph Fittig: Zur Kenntniss der bei den Synthesen nach Perkin stattfindenden Reaktion.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 9. August.)

Als Mr. Jayne auf meine Veranlassung die als Phenylisocrotonsäure bezeichnete Säure nach Perkin's Angaben aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium darstellte (vergl. Liebig's Ann. 208, 121), fand er, dass dabei gleichzeitig in erheblicher Menge das Natriumsalz einer anderen, gut krystalli-