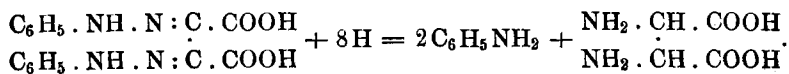


381. J. M. Farahy und Julius Tafel: Ueber isomere Diamidobbernsteinsäuren (Butandiamino . 2.3 . disäuren)¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Durch Reduction des Diphenylhydrazons oder Osazons der Dioxysäure (Butandiphenylhydrazon . 2.3 . disäure) hat der Eine von uns (T.) eine Diamidobbernsteinsäure gewonnen²⁾:



Dieselbe stimmte in Zusammensetzung und Eigenschaften mit einem vorher von Theodor Lehrfeld³⁾ aus Dibrombernsteinsäure und Ammoniak in geringer Menge erhaltenen Producte überein. Bei wiederholter Anwendung der l. c. mitgetheilten Vorschrift zur Herstellung der Säure ergab sich hie und da ein negatives Resultat, insofern bei der Reduction statt einer farblosen oder schwach gelben Lösung eine sehr stark gefärbte erhalten wurde, aus welcher nur mit Mühe kleine Mengen der reinen Säure abgeschieden werden konnten.

Wir haben nunmehr als Ursache dieser Erscheinung eine Verschiedenheit des verwendeten Ausgangsmaterials erkannt. Wird dasselbe in der Wärme bereitet oder wird es umkrystallisirt, so geht es zum Theil in sein Anhydrid, die von Ludwig Knorr⁴⁾ durch Kochen des Osazons mit Eisessig rein erhaltene Phenylhydrazin . 4 . Ketophenylpyrazoloncarbonsäure über. Diese letztere Verbindung liefert bei längerer Behandlung mit Natriumamalgam allerdings geringe Mengen Diamidobbernsteinsäure, in der Hauptsache aber andere, nicht näher untersuchte Substanzen, welche sich an der Luft rasch braun und violett färben und, auch wenn sie in untergeordneter Menge vorhanden sind, die Abscheidung der Diamidosäure erschweren. Solche Stoffe bilden sich ferner auch aus dem reinen Osazon, wenn das früher empfohlene zeitweise Abstumpfen des Alkalis während der Reduction nicht sehr vorsichtig geschieht, und es hat sich daher als vortheilhafter erwiesen, wenigstens im Anfange der Operation in stark alkalischer Lösung zu arbeiten.

Bei Darstellung grösserer Mengen Diamidosäure nach dem neuen Verfahren liess sich leicht erkennen, dass ausser der früher beschriebenen und analysirten Säure eine zweite, mit der ersteren isomere Säure auftritt.

¹⁾ vgl. Tiemann, diese Berichte 26, 1612 und 1615.

²⁾ Diese Berichte 20, 244.

³⁾ Diese Berichte 24, 1817.

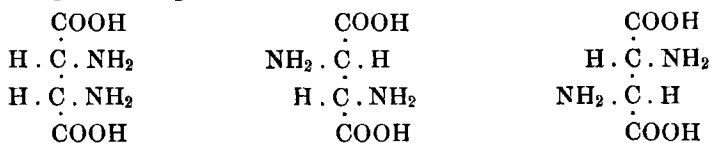
⁴⁾ Diese Berichte 21, 1201.

Die beiden Säuren sind sich äusserlich sehr ähnlich, aber sie zeigen doch in mancher Beziehung prägnante Unterschiede. Die neue Säure krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, die früher beschriebene wasserfrei; die letztere sublimirt unzersetzt, die erstere zersetzt sich beim Erhitzen vollständig. Die neue Säure ist in heissem Wasser etwas löslich, die früher beschriebene unlöslich, die erstere löst sich ferner weit leichter in verdünnter Salzsäure und in verdünntem Ammoniak, als die letztere. Diesem Umstande ist es auch zuzuschreiben, dass die geringen Mengen der zweiten Säure, welche jedenfalls in dem früher erhaltenen Rohproduct enthalten gewesen sind, nicht schon damals zur Entdeckung derselben geführt haben. Bei der seiner Zeit ausgeführten Krystallisation aus Ammoniak blieb die zweite Säure in der Mutterlauge.

Die Verschiedenheit der beiden Diamidobernsteinsäuren bleibt auch in ihren Derivaten erhalten. Wir haben von beiden die Hydrochlorate der Aethylester, die Dibenzoyl- und Diacetylverbindungen dargestellt.

Die Entstehung zweier isomerer Diamidobernsteinsäuren bei der Reduction des Dioxyweinsäureosazons ist nichts weniger als überraschend; sie steht vielmehr vollkommen im Einklang mit unseren gegenwärtigen structurtheoretischen Anschauungen.

Durch die Reduction werden die beiden vorher durch doppelte Bindung mit Stickstoff verknüpften Kohlenstoffatome asymmetrisch und es sind für die Anlagerung von Wasserstoff verschiedene Combinationen möglich, d. h. es können drei stereoisomere Diamidosäuren entstehen, welche nach der von Emil Fischer¹⁾ eingeführten Formulierungsweise folgendermaassen unterschieden werden können:

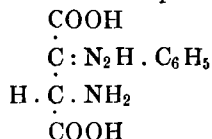


Die erste Formel stellt ein durch intramoleculare Aufhebung der optischen Activität inactives System nach Art der Mesoweinsäure vor, die beiden letzten verhalten sich zu einander, wie Rechts- und Links-Weinsäure, sie werden, da ihre Bildungsbedingungen bei der Reduction vollkommen gleiche sind, in gleicher Menge entstehen und sich zu einem inactiven Product nach Art der Traubensäure verringern.

Ob sich nun bei der Reduction des Dioxyweinsäureosazons alle möglichen Combinationen der Wasserstoffanlagerung realisiren, ob also zweierlei inactive Säuren entstehen werden, war von vornherein nicht zu beurtheilen. Die Hydrazingruppen des Osazons werden, wie dies

¹⁾ Diese Berichte 24, 2684.

früher²⁾ nachgewiesen wurde, nicht gleichzeitig angegriffen, sondern successive reducirt. Es tritt als Zwischenproduct der Reduction die Säure



auf, und es war sehr wohl möglich, dass bei der Reduction der zweiten Hydrazongruppe der Wasserstoff so orientirt werde, dass ausschliesslich die intramolecular-inactive Säure entstehe.

Nachdem aber das Experiment die Entstehung zweier Säuren festgestellt hatte, durften wir dieselben ohne Weiteres als Analogie der Mesoweinsäure und Traubensäure ansehen. Um zu entscheiden, welche von unseren Säuren der Traubensäure, welche der Mesoweinsäure entspricht, haben wir sie der Behandlung mit salpetriger Säure unterworfen. Die letztere wirkt auf beide Säuren sehr heftig ein, aber meist entweicht neben Stickstoff auch Kohlensäure und ein einigermaassen glatter Ersatz der Amidogruppen durch Hydroxylgruppen ist nur unter bestimmten Bedingungen zu erzielen. Wir haben in sehr verdünnter salzsaurer Lösung gearbeitet und die salpetrige Säure sehr langsam einwirken lassen. Unter diesen Umständen erhielten wir aus der schon früher beschriebenen, wasserfrei krystallisirenden Säure Mesoweinsäure, welche wir an der Zusammensetzung des mit 3 Molekülen Wasser krystallisirenden Kalksalzes, an dessen Krystallisationsverhältnissen, an der Leichtlöslichkeit des sauren Kalisalzes und endlich an ihrer optischen Inactivität sicher erkannten. Die neuerdings aufgefundene krystallwasserhaltige Diamidosäure dagegen liefert Traubensäure. Letztere konnte durch die Analyse des mit Molekülen Wasser krystallisirenden Kalksalzes, durch directe Vergleichung desselben mit einem aus käuflicher Traubensäure hergestellten Controllpräparate, durch Analyse des schwerlöslichen, sauren Kalisalzes und durch die optische Prüfung unzweifelhaft identificirt werden.

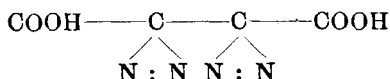
Wir bezeichnen also unsere schon früher beschriebene Diamidosäure als Mesodiamidobbernsteinsäure, die neuerdings aufgefundene als racemische Diamidobbernsteinsäure¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 20, 245.

²⁾ Diese Säure wird sich in zwei active Modificationen spalten lassen; ich beabsichtige, diese Spaltung durchzuführen. Ferner werde ich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden inactiven Säuren einer genaueren Vergleichung unterziehen. Ich glaube, dass dieser einfache, in Folge der Reactionsfähigkeit der Amidogruppen dem Experimente besonders leicht zugängliche Fall dazu angethan ist, allgemeine Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Einflusses der Configuration auf das Verhalten der Stereoisomeren sowohl, als auch für die Erkenntniss der intramolecularen gegenseitigen Beeinflussung verschiedener Molekültheile zu liefern. Tafel.

Lehrfeld giebt an, aus seiner Diamidobernsteinsäure unter verschiedenen Bedingungen mit salpetriger Säure Weinsäure, resp. schwerlösliches Kaliumbitartrat erhalten zu haben, was darauf zu deuten scheint, dass er eine der optisch activen Diamidosäuren unter den Händen gehabt habe. Doch ist dies wohl ausgeschlossen, weil er seine Säure aus inactivem Material, aus Bernsteinsäure bereitet hat. Der Analyse und Beschreibung nach war die Lehrfeld'sche Diamidosäure mit unserer Mesosäure identisch. Wir glauben aber, dass derselben racemische Säure beigemischt war, sodass bei Behandlung mit salpetriger Säure Traubensäure entstand, welche für Weinsäure angesehen wurde.

Aus dem Umstande, dass die Diamidobernsteinsäuren bei der Zersetzung mit salpetriger Säure verschiedene Weinsäuren liefern, kann man auf das Wesen dieser Einwirkung insofern einen Schluss ziehen, als die Bildung eines intermediär auftretenden Diazokörpers nach Art der Curtius'schen Diazoester, also etwa eines Körpers



ausgeschlossen erscheint, weil in einem solchen die Asymmetrie der Kohlenstoffatome aufgehoben wäre und also aus beiden Diamidosäuren dasselbe Zwischenproduct und damit auch dieselben Endproducte, d. h. Traubensäure und Mesoweinsäure erhalten werden müssten.

Experimentelles.

I. Darstellung des Dioxyweinsäureosazons¹⁾.

300 g rohes dioxyweinsäures Natron werden in 3 l Wasser und 480 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) unter schwachem Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 500 g Phenylhydrazin in 3 l Wasser und 220 g concentrirter Salzsäure gemischt und 2 bis 3 Tage unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Der dicke, gelbe Niederschlag wird filtrirt, mit viel Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, ausgepresst und an der Luft getrocknet.

II. Reduction des Dioxyweinsäureosazons.

100 g des fein gepulverten Osazons werden in 600 ccm eiskaltem Wasser und 25 g Aetznatron gelöst und mit 1 kg reinem Eis versetzt. Dazu werden (am bequemsten in dem von dem Einen von uns beschriebenen Schüttelapparat²⁾) 3 kg 2¹/₂ procentiges Natriumamalgam

¹⁾ vergl. Ziegler und Locher, diese Berichte 20, 837.

²⁾ Diese Berichte 22, 1868.

in grossen Portionen etwa innerhalb 5 Minuten eingetragen. Nach halbstündigem Schütteln lässt man langsam 167 g Schwefelsäure in 30procentiger Lösung zufließen, wobei die Temperatur auf etwa 40° steigt. Nach weiterem einstündigem Schütteln wird gekühlt und mit viel Aether ausgezogen. Die filtrirte alkalische Flüssigkeit soll jetzt nur ganz wenig gefärbt sein, sie nimmt aber beim nun folgenden Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure braune Färbung an, gleichzeitig fällt ein flockiger, schwach brauner Niederschlag, welcher nach 24stündigem Stehen filtrirt wird. Durch Waschen mit heissem Alkohol wird ihm die Hauptmenge der färbenden Bestandtheile entzogen. Er besteht dann zum grössten Theil aus Mesodiamidobbernsteinsäure. Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 16 g.

Die Mutterlauge wird mit Natronlauge genau neutralisirt und dann mit grossen Mengen Aether durchgeschüttelt. Bei mehrtägigem Stehen färbt sich die Flüssigkeit dunkler, scheidet aber einen krystallinischen Niederschlag ab, welcher in der Hauptsache aus racemischer Diamidobbernsteinsäure besteht. Ausbeute bis zu 10 g.

III. Mesodiamidobbernsteinsäure.

Zur Reinigung und speciell zur Entfernung beigemengter racemischer Säure kann das oben erwähnte Rohproduct nach der früher benutzten Methode¹⁾ in concentrirtem Ammoniak gelöst und durch unvollständiges Wegkochen des Ammoniaks gefällt werden. Besser aber wird zu diesem Zweck 1 Theil des Rohproducts in 13 Theilen heisser 10procentiger Salzsäure gelöst, filtrirt und mit 26 Theilen Wasser verdünnt, wobei sofort Krystallisation reiner Mesosäure beginnt. Eventuell wird diese Behandlung wiederholt.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2O_4$.

Procente: C 32.43, H 5.41.

Gef. » » 32.30, » 5.29.

Die Eigenschaften dieser Säure sind schon früher beschrieben worden.

Mesodiamidobbernsteinsaures Kupfer. Dasselbe wurde durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit Kupfervitriol als ein ultramarinblauer flockiger Niederschlag erhalten, der sich in Salmiakgeist leicht löst und beim Verdunsten des Ammoniaks auf dem Wasserbade in tiefblauen Krystallblättchen ausfällt. Dieselben halten neben Krystallwasser meist etwas Ammoniak zurück²⁾, verlieren aber beides bei $110-115^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2O_4Cu \cdot H_2O$.

Procente: H_2O 7.93.

Gef. » » 9.75, 8.17.

¹⁾ Diese Berichte 20, 247.

²⁾ Die Menge desselben wurde durch Destillation mit verdünnter Kalilauge bestimmt, sie betrug in einem Fall etwa 3 pCt.

Ber. für $C_4H_6N_2O_4Cu$.

Procente: Cu 30.14.

Gef. » » 30.20, 30.11.

Mesodiamidobernsteinsäureäthylester, $COOC_2H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOC_2H_5$. Die Säure wird in absolutem Alkohol suspendirt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade einige Stunden Salzsäuregas eingeleitet, wobei allmählich Lösung eintritt. Der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Syrup krystallisirt bei längerem Stehen über Natronkalk und wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Er ist das Hydrochlorat des Esters.

Analyse: Ber. für $C_8H_{18}N_2O_4Cl_2$.

Procente: C 34.68, H 6.50, N 10.12, Cl 25.56.

Gef. » » 34.43, » 6.46, » 10.08, » 25.40.

Der salzsaure Ester löst sich in kaltem Wasser sehr leicht, viel schwerer in kaltem Alkohol, aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisiren farblose Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt Verseifung ein. Wird die concentrirte wässrige Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so tritt auch bei starker Kühlung heftige Reaction ein und es scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung in reicher Menge ein gelbbraunes, ätherlösliches Oel von eigenthümlichem Geruch ab. Wir haben die Reaction bisher noch nicht weiter verfolgt.

Diacetylmесodiamidobernsteinsäure,

$COOH \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$.

Bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100^0 wird die Säure in eine harzige Masse verwandelt, welche nach dem Abdestilliren des Chlorids beim Verreiben mit Wasser die Acetylverbindung auskrystallisiren lässt. Sie wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

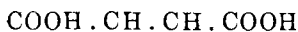
Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_6$.

Procente: C 41.38, H 5.17, N 12.07.

Gef. » » 41.26, » 5.15, » 12.02.

Das Acetylderivat ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in Krystallkörnern aus. In heissem Alkohol löst es sich schwer, in Aether und Benzol garnicht. Von Salzsäure wird es nicht leichter aufgenommen als von Wasser, dagegen löst es sich sehr leicht in Alkalien und kohlensaurer Alkalien. Beim Erhitzen auf etwa 235^0 zersetzt es sich unter heftiger Gasentwicklung und es destilliren neben krystallisirenden Substanzen reichliche Mengen Essigsäure.

Dibenzoylmesodiamidobernsteinsäure,



Dieselbe wird durch Behandlung der alkalischen Lösung der Säure mit Benzoylchlorid in guter Ausbeute erhalten und kann durch Ausziehen mit Aether leicht von gleichzeitig gebildeter Benzoëssäure, mit 10procentiger Salzsäure von unveränderter Diamidosäure befreit werden. Wir haben das Product aus 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$.

Procente: C 60.68, H 4.49, N 7.87.

Gef. » » 60.48, » 4.66, » 7.79.

Das Benzoylderivat schmilzt bei etwa 213° unter Zersetzung. Es löst sich in heissem Wasser, in Benzol und Aether fast garnicht, wohl aber in Alkohol und Essigsäure. Alkalien und kohlen saure Alkalien nehmen es leicht auf. Aus heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt es in Krystallkörnern.

IV. Mesoweinsäure aus Mesodiamidobernsteinsäure.

10 g reine Säure wurden in der auf's neutrale Salz berechneten Menge Natronlauge gelöst, mit 2 Molekülen Natriumnitrit gemischt und auf 1 Liter verdünnt. Diese Flüssigkeit wurde in Portionen von 2—3 ccm in 1 Liter verdünnte Salzsäure, enthaltend 5 Moleküle Chlorwasserstoff, unter häufigem Schütteln eingetragen, so zwar, dass mit weiterem Zugeben gewartet wurde, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war und eventuell ausgeschiedene freie Amidosäure wieder verschwunden war. Die Operation nahm mehrere Tage in Anspruch. Die farblose Reactionsflüssigkeit wurde mit Natronlauge fast vollständig neutralisirt, dann auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingedampft und durch Chlorcalcium und Ammoniak gefällt. Das ausgeschiedene Kalksalz wurde nach längerem Stehen filtrirt, es wog 6 g.

Die ganze Menge des Kalksalzes wurde unter Anwendung von Thierkohle nach der von Anschütz ¹⁾ empfohlenen Methode, durch Lösen in Salzsäure, Verdünnen auf 480 ccm, Neutralisiren der heissen Lösung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure umkrystallisirt. Es wurden dann farblose, wohlausgebildete Krystalle erhalten. Sie zeigten zwischen Papier getrocknet, den für das mesoweinsaure Calcium charakteristischen Gehalt an 3 Molekülen Krystallwasser, welches sie erst bei 170° vollständig verloren.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca}$, 3 H_2O .

Procente: H_2O 22.31.

Gef. » » 22.57, 23.02.

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 199.

Ber. für $C_4H_4O_6Ca$.

Procente: C 25.53, H 2.13, Ca 21.28.

Gef. » » 25.39, » 2.16, » 21.11.

Dem ursprünglich aus der Reactionsflüssigkeit ausgefallten Calciumsalz kann nur sehr wenig traubensaures Calcium beigemischt sein, denn solches wäre, wenn in irgend beträchtlicher Menge vorhanden, beim Uebersättigen der heissen salzsauren Lösung mit Ammoniak sofort ausgefallen, was auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht beobachtet werden konnte.

Aus dem Calciumsalze wurde durch Zersetzen mit der berechneten Menge heisser, verdünnter Schwefelsäure und Abscheidung des Gypses durch verdünnten Alkohol, die freie Mesoweinsäure gewonnen. Die 10procentige Lösung derselben wurde im Polarisationsapparate geprüft und optisch inactiv befunden. Ein Theil der Säure wurde auf die übliche Methode in das saure Kalisalz verwandelt. Dieselbe krystallisirte aus der zum Syrup verdampften Lösung beim Stehen in Nadelchen, welche zum weitaus grössten Theil in kaltem Wasser viel leichter löslich waren, als Weinstein oder saures traubensaures Kali. Aber ein kleiner Theil war doch schwerlöslich und konnte aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Wir halten denselben in der That für saures traubensaures Kali, vermuthen aber, dass die seine Bildung verursachende Traubensäure ihre Entstehung einem kleinen Gehalte der verwendeten Mesodiamidobernsteinsäure an racemischer Säure verdanke.

V. *Racemische Diamidobernsteinsäure.*

Die Säure kann aus dem bei der Reduction des Dioxyweinsäureosazons zuletzt krystallisirenden Rohproducte durch Auskochen mit viel Wasser gewonnen werden, wobei die Mesosäure ungelöst bleibt. Bequemer ist folgendes Verfahren: 10 g des Rohproducts werden in 55 ccm 10procentiger Salzsäure in der Wärme gelöst, mit 200 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei scheidet sich Mesosäure ab. Beim Neutralisiren des Filtrats mit Natron fällt sofort racemische Säure krystallinisch aus. Nach längerem Stehen betrug ihre Menge 7.5 g. Geringe Mengen Mesosäure sind ihr wohl immer noch beigemischt; eventuell wird das Verfahren wiederholt. Die Krystalle der racemischen Säure enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches sie sehr langsam an der Luft, rascher und vollständig bei $130-140^\circ$ verlieren. Die bei 140° getrocknete Säure hat die Zusammensetzung $C_4H_8N_2O_4$.

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O_4, H_2O$.

Procente: C 28.92, H 6.02, N 16.86, H_2O 10.84,

Gef. » » 29.27, » 6.35, » 16.86, » 11.04, 10.65, 10.46.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_4$.

Procente: C 32.43, H 5.41.

Gef. » » 32.37, » 5.45.

Die racemische Diamidobernsteinsäure zeigt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die Mesosäure, aber sie ist in heissem Wasser, wenn auch schwer, doch merklich löslich. Von den anderen üblichen indifferenten Lösungsmitteln wird sie nicht aufgenommen. Beim Ansäuern verdünnter Lösungen krystallisirt sie langsam in wohlausgebildeten, farblosen Prismen. Beim Erhitzen sublimirt sie im Gegensatze zur Mesosäure, nicht, sondern zersetzt sich unter Verkohlungs- und Ammoniakentwicklung. In verdünntem Ammoniak ist die racemische Säure viel leichter löslich, als die inactive, und die ammoniakalische Lösung der ersteren lässt erst bei längerem Kochen freie Säure ausfallen.

0.5 g der racemischen Säure in 8 ccm 10procentiger Salzsäure aufgenommen, bleiben auch nach dem Verdünnen mit 30 ccm Wasser und bei längerem Stehen in Lösung. Von 0.5 g Mesosäure, in derselben Menge kochender Salzsäure gelöst, hatten sich nach dem Verdünnen mit 30 ccm Wasser und 15 stündigem Stehen, etwa 0.4 g wieder abgeschieden.

Kupfersalz der racemischen Diamidobernsteinsäure. — Von den Salzen der Säure haben wir nur diese Verbindung bisher genauer untersucht. Sie wurde wie das entsprechende Salz der Mesosäure gewonnen und aus Ammoniak umkrystallisirt, wobei sie in tiefblauen in Wasser unlöslichen Blättchen erhalten wird. Diese enthalten Krystallwasser und daneben etwas Ammoniak. Ersteres entweicht bei 130°, letzteres dagegen bleibt auch bei dieser Temperatur, sodass sich der Kupfergehalt der bei 130° getrockneten Substanz etwas niedriger erwies, als die Formel des neutralen Kupfersalzes verlangt.

Analyse: Ber. für $C_4H_6N_2O_4Cu$

Procente: Cu 30.14,
gef. » » 29.18.

Diäthylester. — Das Hydrochlorat des Esters wurde wie bei der Mesosäure beschrieben dargestellt, konnte aber bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Diacetylderivat. — Dasselbe wird wie das Mesosäurederivat gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}N_2O_4$

Procente: N 12.07,
gef. » » 12.21.

Beim Erhitzen auf 235° tritt wie beim entsprechenden Mesoderivat Zersetzung ein, aber es scheint dabei keine Essigsäure zu entstehen. Die Producte dieser Zersetzung sollen erst genauer untersucht werden.

Das Dibenzoylderivat der racemischen Diamidobernsteinsäure krystallisirt aus 50 procentiger Essigsäure in feinen,

glänzenden Nadeln und hält auch im Vacuum ein Molekül Krystallwasser zurück.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_6, H_2O$

Procente: C 57.75 H 4.81 N 7.48

gef. » » 57.75 » 5.27 » 7.58.

Die Substanz schmilzt bei 182^0 (uncorr.) unter Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit. Sie ist in absolutem Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich, unlöslich in Aether und Benzol. In heissem Wasser löst sie sich etwas leichter, als das Mesoproduct.

VI. Traubensäure aus racemischer Diamidobernsteinsäure.

6 g der Diamidosäure wurden in 120 ccm 10 procentiger Salzsäure gelöst, mit 1 L Wasser verdünnt und dazu bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 9 Stunden eine Lösung von 5.6 g Natriumnitrit unter häufigem Schütteln eingetragen. Schliesslich wurde einige Stunden stehen gelassen, die Säure mit Natron zum grössten Theil neutralisirt und auf ca. 250 ccm eingedampft. Durch Füllen mit Chlorcalcium und Ammoniak wurden 3.9 g Kalksalz erhalten.

Das Kalksalz wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure gekocht, der gebildete Gyps durch Zusatz von Alkohol abgeschieden, das Filtrat eingengt und nochmals mit Alkohol gefällt. Die nach Verjagen des Alkohols in der Lösung befindliche freie Säure wurde auf die übliche Weise in das saure Kalisalz verwandelt, welches sich zum grossen Theil sofort als krystallinischer Niederschlag abschied. Aus dem Filtrat wurden noch weitere Mengen durch Einengen und Zugeben des gleichen Volumens Alkohol gewonnen, im Ganzen 2.25 g. Sie wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und stimmten dann in Löslichkeit, Krystallisation etc. vollkommen mit einem aus käuflicher Traubensäure gewonnenen Kontrollpräparate überein.

Analyse: Ber. für $C_4H_5O_6, K$

Procente: K 20.74,

gef. » » 20.55, 20.47.

Aus einem Theil des Kalisalzes wurde mit Schwefelsäure die freie Säure hergestellt, durch Alkohol vom Kaliumsulfat getrennt und im Polarisationsapparat geprüft. Eine etwa 10 procentige Lösung zeigte in 10 ccm langer Schichte keine Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes.

Ein anderer Theil des schwerlöslichen Kalisalzes wurde durch Füllen der heissen Lösung mit Calciumacetat ins Calciumsalz übergeführt. Dasselbe zeigt den für das traubensaure Calcium charakteristischen Wassergehalt von 4 Molekülen Krystallwasser, welche es erst bei 170^0 vollständig verliert.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_6Ca$, 4 H_2O

Procente: H_2O 27.69,

gef. » » 27.69.

Ber. für $C_4H_4O_6Ca$

Procente: Ca 21.28,

gef. » » 21.20.

Aus den letzten alkoholischen Mutterlaugen des sauren traubensauren Kalis wurde beim Eindampfen ein syrupöses Kalisalz gewonnen, dessen wässrige Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak 0.35 g eines schwerlöslichen Calciumsalzes lieferte. Diese wurden in möglichst wenig Salzsäure gelöst, auf 28 ccm verdünnt und 2 Tage stehen gelassen. Nachdem sich hierbei nichts ausgeschieden hatte (Abwesenheit von Traubensäure) wurde zum Kochen erhitzt, mit Ammoniak alkalisch und sofort mit Essigsäure wieder sauer gemacht. Bei längerem Stehen krystallisirten 0.3 g eines Calciumsalzes, welches nach Aussehen, Wasser- und Calciumgehalt zu schliessen, mesoweinsaures Calcium war.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_6Ca$, 3 H_2O

Procente: H_2O 22.31

gef. » » 23.51.

Ber. für $C_4H_4O_6Ca$

Procente: Ca 21.28

gef. » » 21.18.

Wir haben also aus 6 g racemischer Diamidobbernsteinsäure etwa 3.5 g traubensaures und nur den zehnten Theil mesoweinsaures Calcium erhalten. (Zusammen ungefähr 50 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge). Wir sind der Ansicht, dass die geringe Menge Mesosäure von einem kleinen, schwer zu entfernenden Gehalt unseres Ausgangsmaterials an Mesodiamidobbernsteinsäure herstamme.

362. H. Erdmann: Ueber die Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und über die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Trotz der zahlreichen in der Literatur verzeichneten Bildungsmethoden für Phosgen benutzt man zu dessen Darstellung bis jetzt fast ausschliesslich die directe Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd; also dieselbe Reaction, durch welche J. Davy¹⁾ im Jahre 1812 das

¹⁾ On a gaseous Compound of carbonic Oxide and Chlorine, Phil. Trans. 1812, 144.