

544. R. Serda und J. Wiedemann: Ueber Succinaminsäure.

(Eingegangen am 10. November.)

Laurent und Gerhardt versuchten bei ihren Arbeiten über Succinimid, aus dem sie neben anderem auch succinaminsaures Silber erhalten zu haben glaubten, aus letzterem mittelst Salzsäure die Succinaminsäure frei zu machen. Als sie hierbei aber nur Succinimid bekamen, schlossen sie daraus, dass die Säure, infolge ihrer Unbeständigkeit, bei dem Versuche, sie aus den Salzen zu isoliren, sich in Succinimid und Wasser zersetzte (Compt. rend. des travaux de chimie I, 108; Journ. f. prakt. Chem. XLVII, 71).

Nach den Versuchen von Teuchert (Ann. Chem. Pharm. 134, 147) scheinen aber Laurent und Gerhardt kein succinaminsaures Silber, sondern vielmehr ein Hydrat des Succinimidsilbers in Händen gehabt zu haben.

Teuchert selbst hat aus Succinimid analog der Darstellung der Diglycolaminsäure aus Diglycolimid (Ann. Chem. Pharm. 128, 140) mit Barythydrat wohl die Succinaminsäure erhalten, (Ann. Chem. Pharm. 134, 139), er giebt jedoch an, dass sein Versuch, dieselbe ganz rein darzustellen, als gescheitert zu betrachten sei (Ann. Chem. Pharm. 134, 147).

Erst L. Wolff gelang es durch Zersetzung der Nitrosoglutarsäure mittelst Essigsäureanhydrid die Succinaminsäure in reinem Zustande zu erhalten (Ann. Chem. Pharm. 260, 114).

Der Umstand, dass die Angaben von Wolff und Teuchert über die Eigenschaften der Säure durchaus nicht übereinstimmten, veranlasste uns 1) die Reindarstellung der Succinaminsäure aus Succinimid mit Barytwasser zu versuchen und 2) die Vergleichung der aus der Nitrosoglutarsäure erhaltenen Succinaminsäure mit der nach der ersten Methode dargestellten Säure anzustellen.

Wir haben dabei insofern eine neue Darstellungsweise der in Frage stehenden Säure gefunden, als wir dieselbe neben Kohlensäure durch blosses Erhitzen der Nitrosoglutarsäure erhielten, und wollen wir in Folgendem unsere diesbezüglichen Resultate mittheilen.

Darstellung der Succinaminsäure aus Succinimid.

In eine kaltgesättigte, auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Succinimid in Wasser wird etwas mehr als die berechnete Menge des vor dem Gebrauche titrirten Barytwassers (1 Mol. Succinimid zu $\frac{1}{2}$ Mol. Barythydrat) in kleinen Portionen eingetragen, wobei man vor jedem neuen Zusatze das Verschwinden der alkalischen Reaction abwartet. In der so erhaltenen Flüssigkeit wird nun in der Wärme

mit einer zur vollständigen Fällung des Baryums nicht ganz ausreichender Menge Schwefelsäure das Baryumsalz zersetzt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der aus saurem bernsteinsaurem Ammonium, geringen Mengen bernsteinsaurem und succinaminsaurem Baryum, sowie Succinaminsäure bestehende Trockenrückstand ist nun 4—5 Mal mit heissem Aceton auszuziehen. Es geht nur die Succinaminsäure in das Aceton, aus welchem sie in schönen Nadeln auskrystallisirt. Es gelingt schon nach einmaligem Umkrystallisiren die Säure in reinem Zustande zu erhalten. Schmelzpunkt 156—157°.

0.2319 g gaben Wasser 0.1278 g, d. i. Wasserstoff 6.12 pCt.; Kohlen- säure 0.3511 g, d. i. Kohlenstoff 41.26 pCt.

0.1850 g gaben 0.0226152 g Stickstoff, d. i. Stickstoff 12.22 pCt.

	Ber. für C ₄ H ₇ NO ₃	Gefunden
H	5.98	6.12 pCt.
C	41.02	41.26 »
N	11.96	12.22 »

Darstellung der Succinaminsäure aus Nitrosoglutarsäure.

Die Nitrosoglutarsäure von der Formel $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C}(\text{NOH}) \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ und

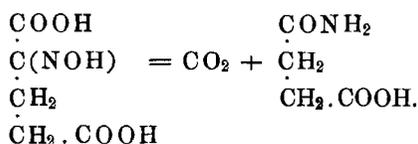
dem Schmelzpunkt 152° (Ann. Chem. Pharm. 260, 112) giebt beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab, unter heftiger Entwicklung weisser Dämpfe. Um keine zu weit gehende Zersetzung zu erhalten, wurde die Kohlensäureabspaltung so vorgenommen, dass immer nur kleine Portionen von ca. 0.5 g in einem Reagensglas im Schwefelsäurebade zersetzt wurden. Bei der Abspaltung resultirte ein in Wasser theils leicht, theils schwer löslicher, bräunlicher Körper, der schon jetzt schöne Krystallnadeln zeigte. Der Inhalt der einzelnen Reagensgläser wurde mit lauwarmem Wasser ausgespült und nach Verdunstung des Wassers im Vacuum von den harzigen Zersetzungsproducten zwischen Filtrirpapier abgepresst. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser krystallisirte der Körper in langen weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 156—157° zeigten. Die wässerige Lösung zersetzte kohlen-saures Kali und röthete Lakmusfarbstoff.

0.2244 g gaben Wasser 0.1250 g, Kohlensäure 0.3355 g; d. i. Wasserstoff 6.18 pCt., Kohlenstoff 40.77 pCt.

0.1716 g gaben Stickstoff 0.02098776 g, d. i. Stickstoff 12.23 pCt.

	Ber. für C ₄ H ₇ NO ₃	Gefunden
H	5.98	6.18 pCt.
C	41.02	40.77 »
N	11.96	12.23 »

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass durch die Kohlensäureabspaltung eine Säure von der Zusammensetzung $\begin{matrix} \text{CHN(OH)} \\ \cdot \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ entstanden wäre, was jedoch die Untersuchung nicht bestätigte, indem Eisenchlorid nicht die rothe Färbung hervorrief, wie sie bei Nitrosoverbindungen einzutreten pflegt. Die Eigenschaften der Säure lehrten vielmehr, dass bei der Zersetzung eine Umlagerung stattgefunden und zwar so, dass die Succinaminsäure resultirte.



Wie V. Meyer, Jul. Zublin und Alois Janny einerseits (Diese Berichte XI, 692; XV, 1527) und Ebert andererseits (Ann. Chem. Pharm. 229, 76) gefunden haben, zersetzen sich die Nitropropionsäure und die Oximidobernsteinsäure beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter stürmischer Gasentwicklung. Die entstehenden Zersetzungsproducte sind bis jetzt nicht untersucht worden. Es ist nicht unmöglich, dass auch in diesen beiden Fällen bei der Kohlensäureabspaltung eine moleculare Umlagerung stattgefunden und im ersten Falle Acetamid und im zweiten Falle Malonaminsäure sich gebildet hat.

Eigenschaften der Succinaminsäure.

Die aus Succinimid mit Barythydrat und aus der Nitrosglutar-säure durch einfaches Erhitzen erhaltenen Säuren erwiesen sich als identisch mit der von L. Wolff aus Nitrosglutar-säure mit Essigsäureanhydrid dargestellten Säure und waren diese Körper als Succinamin-säure anzusprechen.

Wie schon oben angegeben, schmilzt die Succinaminsäure bei 156—157°. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, während sie schwer oder gar nicht löslich erscheint in absolutem Alkohol, Ligroin und Benzol.

Dagegen ist sie in heissem Aceton ziemlich leicht löslich und kann aus demselben umkrystallisirt werden. Man erhält sie dann in schönen, weissen Nadeln, während sie aus Wasser in häufig gut ausgebildeten, theils tafelförmigen, theils nadelförmigen Krystallen gewonnen wird.

Succinaminsäure kann auf dem Wasserbade, ohne bedeutende Zersetzung zu erleiden, eingedampft werden, während sie bei mehrstündigem Kochen mit Wasser sich vollständig in saures bernsteinsaures Ammonium verwandelt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure bei 200° glatt in Wasser und Succinimid.

Was die Salze der Succinaminsäure anbelangt, so konnten wir die Richtigkeit der von Teuchert (Ann. Chem. Pharm. 184, 139) und Landsberg (Ann. Chem. Pharm. 215, 200) angegebenen Daten bestätigen.

Wir möchten nur noch auf das sehr charakteristische succinamin-saure Baryum aufmerksam machen. Das aus der Säure mit kohlen-saurem Baryum dargestellte Salz zersetzt sich beim Eindampfen der wässerigen concentrirten Lösung in bernsteinsaures Baryum, während es in verdünnter Lösung beim Eindampfen weit beständiger ist. Im Vacuum eingeengt, erhält man das Baryumsalz als syrupöse Masse, welche aber nach mehrtägigem Stehen an der Luft in Warzen an-schiesst und schliesslich vollständig fest wird. Wird das Salz wieder in Wasser gelöst, so kann es durch überschüssigen Alkohol wieder ausgefällt werden, und zwar erhält man auf diese Weise aus der alko-holischen Flüssigkeit feine, verfilzte Krystallfitter, die für die Säure charakteristisch sind.

545. Hugo Eckenroth und A. Donner: Ueber *p*-Chloracet-toluid und *m-p*-Nitrochloracetoluid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Dr. Eckenroth in Ludwigs-hafen a. Rh.]

(Eingegangen am 11. November.)

p-Chloracetoluid.

Das Verhalten der Chloressigsäure zu *p*-Toluidin ist bereits unter verschiedenen Bedingungen studirt; die bisher erhaltenen Reactions-producte sind das *p*-Tolyglycin¹⁾, das Toluidinsalz der Diglycol-*p*-toluylamidsäure²⁾ und das Toluylglycocolloid³⁾. Letzteres wurde von P. Meyer durch Zusammenschmelzen von Chloressigsäure mit 2 Molekülen *p*-Toluidin und Aufnehmen der Schmelze mit heissem Wasser, welches das Toluylglycocolloid ungelöst lässt, dargestellt.

Einen anderen Verlauf der Reaction beobachteten wir, als wir das Verhältniss von *p*-Toluidin zu Chloressigsäure abänderten, indem wir 1 Molekül des ersteren mit 2 Molekülen Monochloressigsäure zu-

¹⁾ P. Meyer, diese Berichte VIII, 1158, und Schwebel, diese Be-richte X, 2047.

²⁾ P. Meyer, diese Berichte XIV, 1324.

³⁾ P. Meyer, diese Berichte VIII, 1161.