Die Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure;

von

Dr. Hermann Möller.

Aus den von Mertens¹⁾ über die Cyanamidverbindungen einiger einbasischer Säuren angestellten Untersuchungen ergibt sich, dass diese Säurecyamide grosse Aehnlichkeit mit dem Cyanamid haben. Es war nun wünschenswerth, auch das Verhalten der Cyanamidverbindungen zweibasischer Säuren kennen zu lernen, und so unterzog ich mich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Drechsel der Aufgabe, letztere darzustellen und zu untersuchen. Da Mertens mit der Reactionsfähigkeit der Säureanhydride betreffs Darstellung von Cyanamidverbindungen gute Erfahrungen gemacht hatte, wählte ich die Bernsteinsäure zur Untersuchung, weil das Anhydrid derselben, sowie das Chlorid und der Aethyläther, die weiterhin verwendet werden sollten, leicht und in grosser Menge darzustellen waren.

Darstellung von succincyaminsaurem Kali.

In Erwartung, dass Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumcyanamid sich direct addiren würden nach der Gleichung

liess ich zunächst 1 Molekül des Anhydrids in alkoholischer Lösung auf 1 Mol. Kaliumcyanamid einwirken. Da die gewöhnlichen, zur Darstellung des Bernsteinsäureanhydrids angegebenen Methoden mir keine genügende Ausbeute lieferten, benutzte ich nach einigen in dieser Richtung gemachten Versuchen mit besserem Erfolge nachstehendes Verfahren:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 17, 1.

1) 0,611 Grm. im Schiffehen im Sauerstoffstrome verbrannt gaben 0,3665 Grm. CO_2 = 0,0999545 Grm. C = 16,36 % und 0,074 Grm. H_2O = 0,008822 Grm. H = 1,34 % und 0,3745 Grm. Ag = 61,29 %.

2) 0,327 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0,198 Grm. Ag = 60,55 %.

Diese Resultate führen zu der Formel:

aus welcher sich folgende Procente berechnen:

	Berechnet.	Gefunden.
5 C = 60 =	16,85	16,36 —
4 H = 4 =	1,12	1,34 —
2 Ag = 216 =	60,67	61,29 60,55
2 N = 28 =	7,86	— —
3 O = 48 =	13,50	— —
	356	100,00

Obiges war somit das neutrale Silbersalz; es musste, weil das Filtrat vom Silbersalz freie Salpetersäure nicht enthielt, bereits das Kaliumsalz als neutrales bei der ursprünglichen Darstellung mit 2 Atomen Kalium gebildet sein, womit einerseits die oben gefundene Menge Kalium = 35,75 % ($\text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{COK} \cdot \text{CN} \cdot \text{N} \\ \text{COOK} \end{array} \right.$ verlangt 35,78 %) übereinstimmt, andererseits die von Mertens¹⁾ gemachte Erfahrung, dass die Anhydride sich stets mit 2 Mol. Natriumcyamid umsetzen, so dass die Bildung jenes Kaliumsalzes wohl in zwei Phasen verlaufen sein dürfte:

d. h. die zuerst gebildete Kaliumcyamidverbindung hat beim längeren Digeriren auf ein zweites Molekül Kaliumcyamid in der Weise zersetzend eingewirkt, dass sich die Verbin-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 17, 4.

ung mit 2 Atomen Kalium bildete, während Cyanamid regeneriert wurde. Zugleich muss das nicht zur Umsetzung gelangte Bernsteinsäureanhydrid mit dem Alkohol Aetherbernsteinsäure gebildet haben. Um nun sowohl das ganze Anhydrid bei der Darstellung zu verwenden, als auch die Rückbildung von Cyanamid zu verhüten, modificirte ich den obigen Versuch derart, dass ich die doppelte Menge Kalium als Alkoholat verwandte, wobei anzunehmen war, dass die Umsetzung in folgender Weise vor sich gehen würde:

Die Darstellung wurde in der oben angegebenen Weise vorgenommen, jedoch mit dem Unterschiede, dass nicht auf dem Wasserbade digerirt wurde. Vielmehr wurde der entstandene Niederschlag sogleich abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen löste ich ihn in Wasser und fällte ihn mit Alkohol wieder aus. Von dem Salze wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,1815 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen im Trockenschrank auf 110° 0,0155 Grm. H₂O = 8,54 %.

2) 0,1635 Grm., gaben mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und mit vorgelegtem metallischen Kupfer im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,1505 Grm. CO₂ = 0,041045 Grm. C = 25,10 % und 0,045 Grm. H₂O = 0,005 Grm. H = 3,06 %.

3) 0,1455 Grm. gaben 0,109 Grm. K₂SO₄ = 0,04886 Grm. K = 33,58 %.

4) 0,1755 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten 18,00 Ccm. bei 11,6° und 748,0 Mm. = 0,0210684 Grm. N = 12,00 %.

Hieraus berechnet sich annähernd die Formel

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	= 25,42	25,10
6 H	= 6	= 2,54	3,06
2 N	= 28	= 11,86	12,00
2 K	= 78	= 33,05	33,58
4 O	= 64	= 27,13	—
	236	100,00	
H ₂ O	= 18	= 7,63	8,54

Da das Bernsteinsäureanhydrid sich mit kaltem Wasser nur sehr langsam in Bernsteinsäure umsetzt, so vermuthete ich, dass bei der Einwirkung des Anhydrids auf Cyanamid bei Gegenwart von Kali auch in wässriger Lösung obiges Kaliumsalz entstehen müsse. Zur Ausführung des Versuchs wurden 8 Grm. reines Kalihydrat in Wasser gelöst und nach dem Erkalten der Lösung zu der wässrigen Lösung von 3 Grm. Cyanamid gefügt. In die gut gekühlte Flüssigkeit wurden nun nach und nach unter Umschütteln 7,2 Grm. fein zerriebenes Bernsteinsäureanhydrid eingetragen, welches sich unter starker Wärmeentwicklung rasch löste. Eine Probe der so erhaltenen Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der beim Lösen in Ammoniak nur geringe Spuren Silbercyanid hinterliess. Nachdem ich mich so überzeugt hatte, dass Einwirkung stattgefunden hatte, wurde die Flüssigkeit mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt und mehrere Tage starker Kälte ausgesetzt. Das succinyaminsaure Kali war dann krystallinisch ausgeschieden, während Cyanamid und das in nicht zu starkem Alkohol lösliche bernsteinsäure Kali gelöst blieben. Das so erhaltene Salz wurde abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, getrocknet und noch einmal in derselben Weise umkrystallisirt, wodurch es rein erhalten wurde. Die Methode liefert eine so gute Ausbeute, dass z. B. aus 147 Grm. Bernsteinsäureanhydrid 165 Grm. Kalihydrat und 72 Grm. Cyanamid (im Ueberschuss) 309 Grm. statt der berechneten 347 Grm. krystallwasserhaltiges Salz gewonnen wurden.

Succinyaminsaures Kali.

Das succinyaminsaure Kali, dessen Darstellungsweisen oben angegeben sind, ist in Wasser leicht löslich, unlöslich

in Alkohol, krystallisirt in rhombischen, über einander geschichteten Tafeln, ähnlich dem bernsteinsäuren Kali.

1) 0,117 Grm. Substanz verloren, bei 120° getrocknet, 0,0092 Grm. $H_2O = 7,86\%$.

2) 0,2314 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähen verbrannt, 0,2168 Grm. $CO_2 = 0,059127$ Grm. $C = 25,55\%$ und 0,0605 Grm. $H_2O = 0,0067222$ Grm. $H = 2,90\%$.

3) 0,1295 Grm. gaben 0,0949 Grm. $K_2SO_4 = 0,0425$ Grm. $K = 32,85\%$.

4) 0,2251 Grm. Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, 22,75 Ccm. N bei 11,6° und 761 Mm. = 0,0270914 Grm. $N = 12,04\%$.

Die aus den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen für

die Formel $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} CN \\ COK \\ COOK \end{array} \right\} N + H_2O$.

		Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	= 25,42	25,55
6 H	= 6	= 2,54	2,90
2 K	= 78	= 33,05	32,85
2 N	= 28	= 11,86	12,04
4 O	= 64	= 27,13	—
	236	100,00	
H_2O	= 18	= 7,63	7,86

Succinyaminsaures Natron.

Die Schwierigkeiten der Reindarstellung der succinyaminsäuren Salze offenbarten sich am meisten bei der Darstellung des succinyaminsäuren Natrons, welches nicht durch AuskrySTALLIREN aus Weingeist vom bernsteinsäuren Natron rein erhalten wird, weil es gleichfalls darin unlöslich ist. Es musste daher ein absolut bernsteinsäurefreies Salz mit der Vorsicht zersetzt werden, dass dabei neue Bildung von bernsteinsäurem Salz vermieden wurde. Ich wählte deshalb das am leichtesten rein zu erhaltende Silbersalz, welches später beschrieben wird, und zersetzte es mit Chlornatrium. 19,2 Grm. chemisch reines Chlornatrium wurde in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung in einer Reibschale 58,5 Grm. succinyaminsäures Silber gefügt und zerrieben. Da indessen

auf diese Weise nicht alles Silbersalz zersetzt wird, wurde nachträglich noch so viel desselben zugefügt, bis eine Probe der filtrirten Lösung keine Chlorreaction mehr gab. Aus dem Filtrat krystallisirte dann das reine succinyaminsaure Natron nach Zusatz von Alkohol in der Kälte aus. Auch aus dem sogleich zu beschreibenden Kalksalz erhielt ich das succinyaminsaure Natron rein durch Umsetzung mit kohlen-saurem Natron. Das nach der ersten Methode erhaltene Salz wurde analysirt. Das succinyaminsaure Natron ist im Wasser noch leichter löslich, als das Kaliumsalz, und kry-stallisirt daraus mit 5 Mol. Wasser in grossen schwertför-migen Blättern, oft in kleinen nadelartigen Prismen. Beim längeren Stehen an der Luft verwittert es, während es über Schwefelsäure im Vacuum sehr rasch den grössten Theil des Krystallwassers verliert. In Folge des grossen Wassergehaltes schmilzt es in demselben schon bei 60°, doch verliert das so geschmolzene Salz auch bei längerem Erhitzen auf 150° nicht alles Wasser, während das verwitterte bei 120° rasch wasser-frei wird.

1) 0,3818 Grm. drei Tage im Vacuum über Schwefelsäure ge-trocknet und dann bis zur Gewichtsconstanz auf 120° im Luftbade er-hitzt verloren 0,1251 Grm. $H_2O = 32,76\%$.

2) 0,3657 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, 0,2911 Grm. $CO_2 = 0,079391$ Grm. C = 21,7 % und 0,1838 Grm. $H_2O = 0,020422$ Grm. H = 5,58 %.

3) 0,391 Grm. gaben 0,2014 Grm. $Na_2SO_4 = 0,065242$ Grm. Na = 16,68 %.

4) 0,522 Grm. Substanz, nach der Dumas'schen Methode ver-brannt, lieferten 46,5 Ccm. bei 21° und 759 Mm. = 0,052868 Grm. N = 10,13 %.

Dem Salze kommt demnach die Formel

	Berechnet.	Gefunden.
5 C = 60 =	21,73	21,70
14 H = 14 =	5,07	5,58
2 Na = 46 =	16,66	16,68
2 N = 28 =	10,14	10,13
8 O = 128 =	46,40	—
	<hr/>	
	276 100,00	
5 H ₂ O = 90 =	32,61	32,76

Succinyaminsaurer Kalk.

Zur Darstellung des succinyaminsauren Kalks wurde das unten zu beschreibende reine Silbersalz durch Zerreiben in Chlorcalciumlösung zersetzt, und das Filtrat vom Chlorsilber mit Alkohol in der oben angegebenen Weise zur Krystallisation gebracht, alsdann filtrirt, durch Auswaschen mit Alkohol vom Chlorcalcium völlig befreit und getrocknet. Es krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in concentrisch gruppirten, langen, lancettförmigen Blättern. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, leichter in warmem, doch tritt in der warmen wässrigen Lösung sehr bald Zersetzung ein unter Ausscheidung von bernsteinsaurem Kalk. Das Salz verliert einen Theil des Krystallwassers im Vacuum über Schwefelsäure, den Rest beim Erhitzen bis 120°, jedoch nur langsam.

1) 0,415 Grm. Substanz verloren, bis 120° erhitzt, 0,1185 Grm. H₂O = 28,55 %.

2) 0,657 Grm. gaben, im Platintiegel geglüht bis zur Gewichtsconstanz, 0,146 Grm. CaO = 0,10428 Grm. Ca = 15,87 %.

3) 0,2888 Grm., mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehsphären verbrannt, gaben 0,254 Grm. CO₂ = 0,069273 Grm. C = 23,98 % und 0,1327 Grm. H₂O = 0,014744 Grm. H = 5,10 %.

4) 0,446 Grm. Substanz wurden nach der Methode von Will-Varrentrapp verbrannt, das entwickelte Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt aufgenommen und mit Barytlösung zurücktitirt. Es wurden 0,0600118 Grm. NH₃ = 0,0494215 Grm. N = 11,08 % erhalten.

Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel

		Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	= 23,81	23,98
12 H	= 12	= 4,76	5,10
Ca	= 40	= 15,87	15,87
2 N	= 28	= 11,11	11,08
7 O	= 112	= 44,45	—
		<hr/>	
		252	100,00
4 H ₂ O	= 72	= 28,57	28,55

Succinyaminsaurer Baryt.

Die Unlöslichkeit des bernsteinsäuren Baryts in Wasser gestattete, auch den succinyaminsäuren Baryt in wässriger Lösung direct rein darzustellen. 50 Grm. fein gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid wurden in eine Lösung von 21 Grm. Cyanamid in Wasser eingetragen und unter Umschütteln concentrirte Barytlösung hinzugesetzt bis zur schwach alkalischen Reaction, alsdann die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Der abgeschiedene kohlensaure und bernsteinsäure Baryt wurde abfiltrirt und der succinyaminsäure Baryt nach Zusatz von Alkohol in der Kälte auskrystallisiren gelassen. Es wurden 55 Grm. reines Salz erhalten. Das Salz enthält 2 Mol. Wasser und krystallisirt in Bündeln rhombischer Prismen. Es ist im Wasser leichter löslich als das Kalksalz und in wässriger Lösung leichter zersetzbar. Etwa 2 Grm. Salz wurden in wässriger Lösung in einem Proberöhrchen 5 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann der bernsteinsäure Baryt abfiltrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Es entstand ein starker gelber Niederschlag von Silbercyamid, der nach dem Versetzen der Lösung mit überschüssigem Ammoniak abfiltrirt wurde. Im Filtrat wurde beim Neutralisiren nur noch eine Trübung durch ausgeschiedenes succinyaminsäures Silber erhalten. Das Salz war mithin fast völlig zersetzt. Trocken kann der succinyaminsäure Baryt bis 175° erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Bei höherer Temperatur verkohlt er unter Ausgabe von Bernsteinsäureanhydrid dampfen.

1) 0,526 Grm. Substanz gaben bei 120° 0,0615 Grm. H₂O = 11,69 % ab.

2) 0,3122 Grm., mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspähen verbrannt, gaben 0,22 Grm. $\text{CO}_2 = 0,06$ Grm. C = 19,22 % und 0,075 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 0,008333$ Grm. H = 2,67 %.

3) 0,29 Grm. gaben 0,2155 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,12671$ Grm. Ba = 43,69 %.

4) 0,405 Grm. Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, 29,5 Ccm. N bei 12° und 745,4 Mm. = 0,0343479 Grm. N = 8,48 %.

Der Procentgehalt stimmt auf die Formel

	Berechnet.	Gefunden.
5 C = 60 =	19,17	19,22
8 H = 8 =	2,55	2,67
Ba = 137 =	43,77	43,69
2 N = 28 =	8,94	8,48
5 O = 80 =	25,57	—
	313	100,00
2 H_2O = 36 =	11,50	11,69

Succinyaminsaures Silber.

Zur Darstellung des succinyaminsauren Silbers wurde das nach oben mitgetheilte Methode erhaltene, nicht umkrystallisirte Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Es entstand ein flockiger, weisser Niederschlag, der beim längeren Stehen, rascher durch Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch wurde und sich zu Boden setzte. Er wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

0,2365 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer im Schiffehen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben

0,1530 Grm. $\text{CO}_2 = 0,041727$ Grm. C = 17,64 %,
 0,0475 „ $\text{H}_2\text{O} = 0,005277$ „ H = 2,23 „ und
 0,1415 „ Ag = 59,83 %.

Die Formel $\text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO Ag CN} \cdot \text{N} \\ \text{COO Ag} \end{array} \right\}$ verlangt folgende

Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	= 16,85	17,64
4 H	= 4	= 1,12	2,23
2 Ag	= 216	= 60,67	59,83
2 N	= 28	= 7,86	—
3 O	= 48	= 13,50	—
		<hr/> 356	100,00

Aus der Analyse ergibt sich, dass das Salz nicht rein war, und da das angewandte Kaliumsalz nicht vorher durch Umkrystallisiren von bernsteinsaurem Salz getrennt war, so war anzunehmen, dass letzteres als Silbersalz beigemengt sei, worauf auch der zu hoch befundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hindeutet. Um das Kaliumsalz, ohne es umkrystallisiren zu müssen, vor der Ausfällung des Silbersalzes von Bernsteinsäure zu reinigen, verfuhr ich in folgender Weise. Zu der mit etwas Ammoniak versetzten Lösung des succinylaminsauren Kali wurde eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Baryt gesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene bernsteinsaure Baryt abfiltrirt, das Silbersalz ausgefällt und durch Zusatz von Ammoniak gelöst. Durch Zersetzung etwa entstandenes Silbercyanamid bleibt ungelöst und kann abfiltrirt werden. Im Filtrat wurde unter guter Abkühlung das Silbersalz durch verdünnte Salpetersäure ausgefällt, abfiltrirt, ausgewaschen, mit Alkohol und Aether gewaschen, abgepresst und getrocknet. Das succinylaminsaure Silber ist leicht löslich in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure. Bei längerem Liegen im feuchten Zustande färbt es sich unter dem Einfluss des Lichtes gelb in Folge von Zersetzung und Ausscheidung von Silbercyanamid, während diese Zersetzeng rasch beim Erwärmen erfolgt. Trocken hält es sich auch am Lichte ziemlich lange unverändert. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich wie das von Mertens¹⁾ erhaltene Silberacetylcyanamid ohne Verpuffung, im Gegensatz zu dem Silbercyanamid. Dabei giebt es weisse, stechend riechende Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid aus, später ist auch der Geruch von Cyan

¹⁾ Dies. Journ. [2] 17, 17.

wahrzunehmen. Von dem Salz wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,228 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,138 Grm. CO_2 = 0,037636 Grm. C = 16,50 % und 0,034 Grm. H_2O = 0,00377 Grm. H = 1,65 %.

2) 0,3785 Grm. gaben, im Schiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,2325 Grm. CO_2 = 0,06341 Grm. C = 16,78 % und 0,048 Grm. H_2O = 0,005333 Grm. H = 1,41 % und 0,2285 Grm. Ag = 60,37 %.

3) 0,1805 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,109 Grm. Ag = 60,38 %.

4) 0,443 Grm. gaben 0,2685 Grm. Ag = 60,61 %.

5) 0,347 Grm. lieferten nach Dumas verbrannt: 24,5 Ccm. N bei 19° und 750 Mm. 0,027778 Grm. N = 8,00 %.

Diese Resultate stimmen für die Formel

			Gefunden.				
			1.	2.	3.	4.	5.
5 C	= 60	= 16,85	16,50	16,78	—	—	—
4 H	= 4	= 1,12	1,65	1,41	—	—	—
2 Ag	= 216	= 60,67	—	60,37	60,38	60,61	—
2 N	= 28	= 7,86	—	—	—	—	8,00
3 O	= 48	= 13,50	—	—	—	—	—
356			100,00				

Ausser durch salpetersaures Silber wird die Lösung eines neutralen Alkalisalzes der Succinyaminsäure noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd, essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kupferoxyd gefällt. Die beiden ersten liefern schwere weisse, amorphe Niederschläge, von denen der letztere im Ueberschusse von essigsaurem Blei löslich ist. Das Kupfersalz bildet einen hellgrünen Niederschlag, der im Ueberschuss beider Lösungen löslich ist. Wahrscheinlich entstehen dabei verschiedene Doppelsalze; wenigstens konnte ich aus mehreren Darstellungen kein Salz von überstimmendem Kupfergehalt gewinnen.

Von sauren Salzen der Succinyaminsäure versuchte ich das saure succinyaminsaure Kali durch Umsetzung von saurem oxalsauren Kali mit succinyaminsaurem Kalk dar-

zustellen. Da dasselbe indessen aus wässriger Lösung nicht durch Alkohol gefällt, beim Eindampfen oder Concentriren der Lösung im Vacuum aber gleich den übrigen Salzen leicht zersetzt wird, konnte ich es nicht rein erhalten. Dagegen erhielt ich leicht

Saures succinyaminsaures Silber.

Wenn Succinyaminsäure in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung salpetersaures Silberoxyd gesetzt wird, so scheiden sich ölige Tropfen ab, die bald klebrig und später krystallinisch werden und kleine rhombische Prismen bilden. Nachdem das Salz sich völlig krystallinisch abgesetzt hatte, wurde es abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Im Filtrat fiel beim Neutralisiren succinyaminsaures Silber, vermisch mit bernsteinsaurem, aus. Das saure succinyaminsaure Silber ist in verdünnter Salpetersäure schwer, in concentrirter leicht löslich.

1) 0,6216 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,541 Grm. CO_2 = 0,147545 Grm. C = 23,73 % und 0,1172 Grm. H_2O = 0,01302 Grm. H = 2,09 %.

2) 0,181 Grm. hinterliessen 0,0786 Grm. Ag = 43,42 %.

3) 0,3857 Grm. Substanz nach Dumas verbrannt gaben 37,4 Ccm. N bei 15° und 755 Mm. = 0,043513 Grm. N = 11,28 %.

Die Resultate der Analysen entsprechen der Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	= 24,09	23,73
5 H	= 5	= 2,01	2,09
Ag	= 108	= 43,37	43,42
2 N	= 28	= 11,24	11,28
3 O	= 48	= 19,29	—
	<hr/>	<hr/>	
	249	100,00	

Succinyaminsäure.

Zunächst versuchte ich die freie Säure aus dem reinen succinyaminsauren Silber mit Salzsäure zu gewinnen. Das

Silbersalz wurde in einer Reibschale mit der genügenden Menge verdünnter Salzsäure unter Reiben zersetzt, das Chlorsilber abfiltrirt, das Filtrat im Drechsel'schen Aetherverdrängungsapparat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Es blieb eine weisse, blättrige Masse zurück, welche indessen nach den Analysen stark mit Bernsteinsäure verunreinigt war. Auch war sowohl in der extrahirten Flüssigkeit, wie in der ätherischen Lösung Cyanamid nachzuweisen. Um nun alle Umstände, die eine Zersetzung herbeiführen konnten, nämlich Gegenwart von Wasser und Säure, sowie Erwärmen zu vermeiden, versuchte ich, das Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Das fein zerriebene Salz wurde in einem Kölbchen in absolut wasser- und alkoholfreiem Aether suspendirt und getrocknetes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das Silbersalz schwärzt sich sogleich, und ist die Zersetzung unter starkem Umschütteln rasch vollendet. Das Schwefelsilber wurde abfiltrirt, aus dem Aetherfiltrat der Schwefelwasserstoff durch Einleiten getrockneter Kohlensäure verjagt und der Aether verdunsten gelassen. Die Säure wird so als strahlig blättrige Masse rein erhalten. Ich habe für dieselbe, entsprechend der Succinaminsäure, analog welcher sie constituirt ist, den Namen Succinoyaminsäure gewählt.

Die Succinoyaminsäure ist in Wasser unter starker Kälteerzeugung äusserst löslich, auch in Alkohol und Aether löst sie sich leicht und krystallisirt aus den Lösungsmitteln beim Verdunsten in Büscheln lancettförmiger Blätter. Sie ist eine starke Säure, schmeckt scharf sauer-salzig, reagirt stark sauer und vermag die Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben. In wässriger Lösung zersetzt sie sich noch schneller als ihre Salze, besonders bei Gegenwart starker Säuren, und beim Erwärmen in Bernsteinsäure und Cyanamid bez. Dicyandiamid. Trocken hält sie sich unverändert.

Sie schmilzt bei 128° und verkohlt, höher erhitzt, unter Ausstossen der stechenden Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid. Als zweibasische Säure bildet sie neutrale und saure Salze. Die neutralen Salze der Metalle sind in Wasser unlöslich, die der Alkalien und Erdalkalien löslich, aber unlöslich in Alkohol. Die sauren Alkalisalze scheinen auch in Alkohol leicht löslich zu sein. Von der Säure wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,310 Grm. Substanz wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt. Es wurden 0,4826 Grm. CO₂ = 0,131618 Grm. C = 42,45 % und 0,1242 Grm. H₂O = 0,0138 Grm. H = 4,45 % erhalten.

2) 0,1443 Grm., nach Dumas verbrannt, lieferten 24,5 Ccm. N bei 16° und 750,3 Mm. = 0,028194 Grm. N = 19,54 %.

Die Resultate entsprechen der Formel C₂H₄ { $\begin{matrix} \text{CO} & \text{CN} \\ & \text{H} \end{matrix} \} \text{N}$ $\begin{matrix} \text{COOH} \end{matrix}$.

	Berechnet.	Gefunden.
5 C = 60	= 42,25	42,45
6 H = 6	= 4,22	4,45
2 N = 28	= 19,72	19,54
3 O = 48	= 33,81	—
	<hr/> 142	100,00

Darstellung des Succinycaninids.

Als ich in der Hoffnung, durch directe Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf eine ätherische Lösung von Cyanamid nach der Gleichung:

das Succinidcyanid zu bekommen, im Proberöhrchen eine ätherische Cyanamidlösung im Ueberschuss mit Bernsteinsäurechlorid längere Zeit hatte stehen lassen, sah ich, dass sich aus der Flüssigkeit ein amorpher Niederschlag abgeschieden hatte, während an den Wänden kleine glänzende Krystallblätter sassen. Zur Darstellung einer grösseren

Menge desselben wiederholte ich den Versuch in folgender Weise. Zunächst wurde folgendermaassen verfahren, um das Bernsteinsäurechlorid völlig frei von Phosphoroxychlorid zu erhalten: Die Bernsteinsäure wurde 2 Tage am Rückflusskühler im Oelbade mit überschüssigem Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, dann bis 120° der grösste Theil des Phosphoroxychlorids abdestillirt, der Rest filtrirt und mit über Kalk getrocknetem Petroleumäther geschüttelt. Das Chlorid scheidet sich als schwere, ölige Flüssigkeit ab, bedeckt vom Petroleumäther, der das Phosphoroxychlorid aufgenommen hat, während das im Phosphoroxychlorid gelöste Bernsteinsäureanhydrid ausgeschieden wird. Dieses Verfahren wurde 3—4 mal wiederholt, bis das Bernsteinsäurechlorid, mit Wasser zersetzt, keine Phosphorsäurereaction mehr gab. Dann wurde es bei 190° — 200° abdestillirt, wobei nur eine geringe Zersetzung eintrat. Das Destillat erstarrte bei 0° völlig und war somit als rein zu betrachten. Es wurden nun 90 Grm. Bernsteinsäurechlorid zu einem Ueberschuss von Cyanamid (75 Grm.) (2 Mol. = 49 Grm.) in absolut wasserfreiem Aether gefügt, und die Flüssigkeit am Rückflusskühler, welcher oben durch ein Chlorcalciumrohr gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt war, 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Sobald der Aether in's Sieden geräth, tritt die Reaction ein, welche daran zu erkennen ist, dass sich ein graubrauner, amorpher Niederschlag auszuscheiden beginnt, der sich rasch vermehrt, mehr und mehr durchsetzt mit glänzenden, deutlich erkennbar rhombischen Blättchen. Nach Beendigung der Einwirkung, d. h. sobald ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen Aether beim Verdunsten nicht mehr nach Bernsteinsäurechlorid roch, wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit kaltem Aether ausgewaschen. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Erkalten und längeren Stehen noch eine ziemlich grosse Menge Krystalle aus. Der Aether wurde deshalb abdestillirt, die zurückbleibende Krystallmasse zur Entfernung des grössten Theiles des Cyanamids mit etwas kaltem Aether gewaschen und zu dem obigen Niederschlag gefügt. Um die Krystallmasse von dem amorphen Niederschlage zu trennen, prüfte ich zunächst das Ver-

halten gegen Lösungsmittel. Eine Probe des Gemenges, mit kaltem Wasser behandelt, ergab sogleich die Möglichkeit der Trennung beider. Der amorphe dunkle Niederschlag löste sich im Wasser leicht mit dunkler Farbe auf, während die Krystalle ungelöst blieben. Die gesammte Masse wurde nun mit kaltem Wasser behandelt, auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Cyanamidreaction mehr ergab. Im Filtrat konnten Chlor und Cyanamid nachgewiesen werden. Die zurückgebliebene Krystallmasse wog nach dem Trocknen 49 Grm., schien aber, da sie schwach gefärbt war, noch verunreinigt zu sein. Da eine Verbrennung mir auch zunächst keinen Aufschluss über ihre Zusammensetzung gab, suchte ich sie erst durch Umkrystallisiren zu reinigen. In kaltem Alkohol schwer löslich, löste sie sich in siedendem sehr leicht und in grosser Menge auf und schied sich beim Erkalten, ähnlich dem Naphthalin, in dünnen Lamellen, die Flüssigkeit nach allen Richtungen durchsetzend, aus. Die Blättermasse wurde abfiltrirt, getrocknet, ein Theil analysirt, das übrige noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und gleichfalls analysirt.

1) 0,3042 Grm. der einmal umkrystallisirten Substanz gaben 0,5454 Grm. CO_2 = 0,148745 Grm. C = 48,89 % und 0,1014 Grm. H_2O = 0,011266 Grm. H = 3,73 %.

2) 0,295 Grm. der zweimal umkrystallisirten Subst. gaben 0,5272 Grm. CO_2 = 0,1437828 Grm. C = 48,74 % und 0,0908 Grm. H_2O = 0,01009 Grm. H = 3,42 %.

0,277 Grm. lieferten, nach Dumas verbrannt, 53,4 Ccm. N bei 14,5° und 753,4 Mm. = 0,062145 Grm. N = 22,43 %.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ wie folgt:

				Gefunden.	
Berechnet.				1.	2.
5 C	=	60	=	48,38	48,74
4 H	=	4	=	3,73	3,42
2 N	=	28	=	—	22,43
2 O	=	32	=	—	—
<hr/>					
		124	100,00		

Die Zusammensetzung dieser Substanz lässt sich deuten als Cyanamid, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch

das zweiwerthige Säureradical der Bernsteinsäure ersetzt sind, und ihr würde daher der Name Succinylcyanamid zukommen. Diese Benennung entspricht dem Diacetylcyanamid, welchen Namen Mertens einem von ihm dargestellten Körper¹⁾ giebt, der die zwei Atome Wasserstoff im Cyanamid durch die zwei einwerthigen Essigsäureradical e substituirt enthält.

Beiden Körpern ist ausserdem Krystallform und Unlöslichkeit im Wasser gemeinsam. Indessen bin ich bei der Benennung jener Verbindung von einer anderen Ansicht ausgegangen. Wie das Cyanamid $\text{Cy} \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ dem Radical Amid $\text{H} \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ an die Seite zu stellen ist und als ein Amid betrachtet werden kann, in welchem ein Wasserstoffatom durch Cyan vertreten ist, so betrachte ich in obiger Verbindung die Gruppe $\text{Cy} \cdot \text{N}$ als das Imidradical HN , in dem das Wasserstoffatom gleichfalls durch Cyan substituirt ist. Folgende Verbindungen sind dann analog zusammengesetzt:

Ich werde später noch auf die Aehnlichkeit beider Reihen zurückkommen. Der bei der Bildung des Succinecyanimids stattgehabte Process in obigem Versuche müsste daher nach der Gleichung:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 17, 14.

verlaufen sein. Das gleichzeitig gebildete salzsaure Cyanamid war natürlich im wässrigen Filtrat als solches nicht nachweisbar.

Das Succinycyanimid ist in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, leichter in Aether löslich. Ausserdem löst es sich in Chloroform, Benzol und besonders leicht und in noch grösserer Menge, als in heissem Alkohol in heissem Aceton, aus welchem es beim Erkalten und langsamen Verdunsten desselben zwar in grossen Krystallen erhalten wurde, die indessen nicht vollständig genug ausgebildet waren, um eine Charakteristik der Krystallform geben zu können. Das Succinycyanimid schmilzt bei 138° unter Bräunung und zersetzt sich höher erhitzt völlig. Die Analysen sind bereits oben mitgetheilt.

Zersetzungen des Succinycyanimids.

Wenn Succinycyanimid mit möglichst wenig Wasser erwärmt wird, bis eben alles gelöst ist, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung nur ein sehr kleiner Theil wieder aus, während das übrige gelöst bleibt. In dieser Flüssigkeit entsteht durch salpetersaures Silber ein weisser Niederschlag, woraus hervorgeht, dass das Succinycyanimid Zersetzung erlitten hatte. Zur Untersuchung des Zersetzungsproductes wurden 3 Grm. Succinycyanimid in der Wärme in wenig Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirten ungefähr 0,5 Grm. Substanz wieder aus, welche abfiltrirt wurden. Das Filtrat wurde mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt, mit Ammoniak neutralisirt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Er bildete ein weisses Pulver, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich. Die Silberbestimmung bewies, dass es succinycaminsaures Silber war.

0,5022 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,3026 Grm. Ag = 60,25 %.

0,294 Grm. ergaben 0,1776 Grm. Ag = 60,41 %.

Das succinyaminsaure Silber enthält 60,67 %.

Demnach war das Succinyanimid durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Succinyaminsäure übergegangen; in derselben Weise, wie aus Succinimid durch Aufnahme von Wasser Succinaminsäure entsteht.

Auch hierbei entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung mit salpetersaurem Silber ausfällt, erst der ölige Niederschlag von saurem succinyaminsauren Silber, welches durch den Zusatz von Ammoniak in neutrales übergeführt wird.

Eine ähnliche Zersetzung wie mit Wasser erleidet das Succinyanimid durch längeres Erhitzen mit Alkohol. Beim Umkrystallisiren des Succinyanimids aus heissem Alkohol hatte ich schon bemerkt, dass nicht alles Succinyanimid wieder auskrystallisirte. Wurde der Alkohol abdestillirt oder verdampft, so hinterblieb ein Syrup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Ich vermuthete, dass das Succinyanimid sich mit Alkohol vielleicht in Bernsteinsäureäther und Cyanamid zersetzt habe.

Mit Wasser behandelt schied sich der Syrup allerdings gleich dem Bernsteinsäureäther anfangs als schwere Flüssigkeit ab, löste sich aber bald in demselben unter Zersetzung, wodurch das Wasser eine stark saure Reaction annahm. Demgemäss konnte es Bernsteinsäureäther nicht sein, welcher durch Wasser nicht zersetzt wird. Auch war in dem Syrup Cyanamid oder Dicyandiamid nicht nachzuweisen. Ich dige-

rirte nun 2,5 Grm. Succinyanamid mit überschüssigem Alkohol 5 Stunden am Rückflusskühler. Als dann beim Erkalten nichts auskrystallisirte, wurde der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende Syrup mit salpetersaurem Silber gefällt. Es entstand ein klebriger Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wurde und aus kleinen, abgerundeten, lancettförmigen Blättchen bestand. Er wurde auf ein Filter gebracht, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Seine Analyse ergab Folgendes:

1) 0,5498 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähen verbrannt, gaben 0,6017 Grm. CO_2 = 0,1641 Grm. C = 29,84 % und 0,1681 Grm. H_2O = 0,0185545 Grm. H = 3,37 %.

2) 0,2738 Grm. gaben 0,1064 Grm. Ag = 38,85 %.

3) 0,462 Grm. lieferten, nach Dumas verbrannt, 40,4 Ccm. N bei 15° und 759,5 Mm. = 0,0472853 Grm. N = 10,23 %.

Die aus diesen Analysen berechneten Procente stimmen

einigermassen mit den für die Formel $\text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{Cy} \\ \text{CO Ag} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$ zu berechnenden.

	Berechnet.	Gefunden.
7 C = 84	= 30,32	29,84
9 H = 9	= 3,25	3,37
Ag = 108	= 38,99	38,85
2 N = 28	= 10,10	10,23
3 O = 48	= 17,34	—
	277	100,00

Es war somit das Succinyanamid durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Succinyaminsäure, und in gleicher Weise durch Verbindung mit 1 Mol. Alkohol in Aethersuccinyaminsäure übergegangen.

Sehr interessant und für die Auffassung des Cyanamids als Derivat des Ammoniaks Ausschlag gebend würde es sein,

wenn es gelänge, das Cyan in obiger Verbindung zu substituiren und das Succinyanimid in das Succinimid überzuführen. Aber eben so wenig, wie die Einführung des Cyans in das Succinimid bis jetzt gelungen ist, wollte es mir glücken, durch Digeriren mit metallischem Natrium in ätherischer, oder mit Jodsilber, oder mit Silberoxyd in Acetonlösung das Cyan aus dem Succinyanimid zu eliminiren. Ich denke jedoch diese Versuche noch wieder aufzunehmen.

Darstellung des Succinyamidsilbers.

Da es mir bei der Darstellung der Cyanamidverbindung darauf ankam, zu prüfen, ob die Aether der zweibasischen Säuren sich hierzu eigneten, so liess ich zunächst Bernsteinsäureäther auf Cyanamid einwirken. Zu diesem Zwecke wurden 40 Grm. (1 Mol.) Bernsteinsäureäther zu einer Lösung von 18 Grm. (2 Mol.) Kalium und 20 Grm. (2 Mol.) Cyanamid in Alkohol gefügt und 5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt. Erst nach längerer Zeit begann sich ein graubrauner amorpher Niederschlag abzuscheiden. Als die Menge nach Verlauf obiger Zeit nicht mehr zuzunehmen schien, wurde die Digestion unterbrochen, der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes gab eine Analyse keinen Aufschluss; auch nicht, als ich es wiederholt aus Wasser umkrystallisirt hatte. Ich prüfte daher das Verhalten der Lösung des Salzes gegen salpetersaures Silberoxyd und fand, dass durch dasselbe ein voluminöser weisser Niederschlag entstand, der beim Umrühren mit einem Glasstabe sofort krystallinisch und auf ein kleines Volumen reducirt wurde. Er bildete so ein graubraunes Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als kleine Kügelchen von concentrisch gruppirten lancettförmigen Blättern darstellte. Bei der weiteren Untersuchung über sein Verhalten fand ich, dass verdünnte Salpetersäure einen kleinen Theil des Silbersalzes löste, während der Rest auch in concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen unlöslich war. Es wurde nun das gesammte Kaliumsalz gelöst, mit salpetersaurem Silber aus-

gefällt, der Niederschlag mit viel verdünnter Salpetersäure wiederholt umgerührt, und das zurückbleibende Silbersalz abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. 0,2552 Grm. dieses Salzes hinterliessen nach dem Glühen im Porcellantiegel 0,1414 Grm. Ag = 55,41 %. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak entstand im Filtrate ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Da derselbe noch etwas gelb gefärbt erschien, so wurde er wieder in Ammoniak gelöst, vom ausgeschiedenen Silbercyamid getrennt, das Filtrat neutralisirt und der entstandene, jetzt rein weisse Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

0,5022 Grm. desselben lieferten 0,3026 Grm. Ag = 60,25 %.

Das succinylaminsaure Silber verlangt 60,67 % Silber.

Das vorliegende Salz war deshalb nach der Analyse, wie auch nach seinen sonstigen Eigenschaften, als succinylaminsaures Silberoxyd anzusprechen. Das oben erhaltene, in Salpetersäure unlösliche Silbersalz glaubte ich für Succinylamidsilber halten zu müssen, obgleich die erhaltenen 55,41 % Silber nicht völlig mit den für die Formel $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \ Ag \ Cy \ N \\ CO \ Ag \ Cy \ N \end{array} \right.$ berechneten (56,84 %) übereinstimmen. Demnach waren bei obiger Darstellung folgende zwei Processe neben einander verlaufen:

Das angebliche Succinylamidsilber wurde nun gleichfalls in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt und im dünnen Strahl unter starkem Umrühren in ziemlich concentrirte Salpetersäure fließen gelassen. Das ausgefällte Silbersalz setzte

sich sogleich als schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag zu Boden. Es wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

1) 0,2346 Grm. Substanz verloren, bis 120° erhitzt, 0,006 Grm. H₂O = 2,55 %.

2) 0,683 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, gaben 0,4602 Grm. CO₂ = 0,12551 Grm. C = 18,38 % und 0,0826 Grm. H₂O = 0,009177 Grm. H = 1,34 %.

3) 0,7148 Grm. hinterliessen beim Glühen im Tiegel 0,3944 Grm. Ag = 55,17 %.

4) 0,5194 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,2886 Grm. Ag = 55,56 %.

5) 0,7622 Grm., nach der Methode von Dumas verbrannt, gaben 96,6 Ccm. N bei 19° und 754,8 Mm. 0,11028 Grm. N = 14,47 %.

Daraus berechnet sich die Formel

		Berechnet.	Gefunden.	
12 C	= 144	= 18,51	18,35	—
10 H	= 10	= 1,28	1,34	—
4 Ag	= 432	= 55,52	55,17	55,56
8 N	= 112	= 14,40	14,47	—
5 O	= 80	= 10,29	—	—
	778	100,00		
H ₂ O	= 18	= 2,31	2,55	—

Wie man sieht, stimmt mit dieser Formel auch die oben gefundene Menge Silber = 55,41 % gut überein. Um die Entstehung von succinyaminsaurem Salze, und daneben die Rückbildung von Cyanamid zu verhüten, brachte ich das Cyanamid 42 Grm. (2 Mol.) und den Bernsteinsäureäther 87 Grm. (1 Mol.) und 46 Grm. (4 Atome) des Metalls zusammen, indem ich nur insofern eine Aenderung traf, dass ich statt Kalium Natrium anwandte und längere Zeit digerirte. Auch hier erhielt ich eine verhältnissmässig eben so grosse Menge des succinyaminsauren Salzes. Bei beiden Darstellungen wurden zusammen 138,5 Grm. reines Succinamid Silber und 21,5 Grm. succinyaminsaures Silber er-

halten. Die Natriumverbindung des Succinyamids erhielt ich ferner, wie ich erwartet hatte, durch Einwirkung von 1 Mol. Bernsteinsäurechlorid auf 4 Mol. Natriumcyanid nach der Gleichung:

40 Grm. Bernsteinsäurechlorid wurden zu 66 Grm. staubtrocknem Natriumcyanid, welches in absolut alkohol- und wasserfreiem Aether suspendirt war, gefügt und das Gemenge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Als nach Verlauf von ungefähr 6 Stunden das weisse, feinpulverige Natriumcyanid durchgehends ein grobkörniges graubraunes Ansehen gewonnen hatte und ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen Aether beim Verdunsten nicht mehr nach Bernsteinsäurechlorid roch, wurde der Niederschlag heiss abfiltrirt, mit etwas kaltem Aether gewaschen und getrocknet. Aus dem Aetherfiltrat krystallisirten beim Erkalten und längeren Stehen einige rhombische Tafeln aus, die an ihrer Unlöslichkeit in Wasser und durch Bestimmung des Schmelzpunktes als Succinyanimid erkannt wurden. Letzteres musste durch Einwirkung des Bernsteinsäurechlorids auf das regenerirte Cyanamid entstanden sein. Da eine Natriumbestimmung des zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirten Succinyamidsalzes die Unreinheit desselben documentirte, so beschloss ich, auch hieraus das Silbersalz darzustellen und zu analysiren. Zu dem Zwecke war es nöthig, das Chlornatrium, welches noch beigemischt sein konnte, völlig zu entfernen. Ich probirte deshalb das Verhalten der Lösung des Salzes gegen eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Bei vorsichtigem Zusatz des letzteren fiel zuerst der charakteristische, schwarze Kupfercyanidniederschlag aus, welcher abfiltrirt wurde. Alsdann entstand ein grünblauer Niederschlag, welcher noch etwas Kupfercyanid enthielt, sich aber sonst im Ueberschuss des zugesetzten Reagens wieder löste. Da es mir nicht gelang, jenes Kupfersalz rein von Kupfercyanid zu erhalten, so verfuhr

ich folgendermaassen: Die ganze wässrige Lösung von Succin-
cyanidnatrium wurde mit schwefelsaurem Kupferoxyd ver-
setzt, bis sich eben der blaue Niederschlag neben dem
schwarzen zeigte; dann wurde das Kupfercyanid abfiltrirt,
und das Filtrat so lange mit schwefelsaurem Kupferoxyd
versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Dieser
Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen, bis im Filtrat
kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurde er in ver-
dünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silber-
oxyd gefällt. Das entstandene Succinamid Silber wurde ab-
filtrirt und durch Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure
und Wasser vom Kupfersalz gänzlich befreit, getrocknet und
analysirt.

1) 0,7025 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, verloren 0,0186 Grm.
H₂O = 2,50 %.

2) 0,9028 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem me-
tallischen Kupfer verbrannt, gaben 0,6155 Grm. CO₂ = 0,167864 Grm.
C = 18,59 % und 0,1083 Grm. H₂O = 0,012033 Grm. H = 1,33 %.

3) 0,3804 Grm. lieferten beim Glühen 0,211 Grm. Ag = 55,46 %.

4) 0,4337 Grm. gaben bei derselben Behandlung 0,2398 Grm. Ag
= 55,29 %.

5) 0,6008 Grm., nach Dumas verbrannt, gaben 77,5 Ccm. N bei
18° und 760,6 Mm. = 0,089586 Grm. N = 14,91 %.

Es war also auch obiges Salz Succinamid Silber und

nach der Formel $2 \text{C}_2\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{c} \text{CO} \text{ Cy} \\ \text{Ag} \end{array} \right\} \text{N} + \text{H}_2\text{O}$ zusammenge-
setzt.

		Berechnet.	Gefunden.	
12 C	= 144	= 18,51	18,59	—
10 H	= 10	= 1,28	1,33	—
4 Ag	= 432	= 55,52	55,29	55,46
8 N	= 112	= 14,40	14,91	—
5 O	= 80	= 10,29	—	—
	778	100,00		
H ₂ O	= 18	= 2,31	2,50	—

Der Umstand, dass das Succinamid bei so vielen seiner
Umsetzungen sich dem Succinimid ähnlich verhält, liess mich

erwarten, dass dasselbe, wie das Succinimid beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr Succinamid, mit Cyanamid Succincyamid geben würde. Als ich zur Ausführung des Versuchs 0,81 Grm. Cyanamid im Probirröhrchen in einem lebhaft siedenden Wasserbade geschmolzen hatte, und 2,52 Grm. Succincyamid eintrug, löste sich dasselbe langsam zu einer klaren Flüssigkeit auf, die bei weiterem Erwärmen dunkel wurde, plötzlich Gasblasen entwickelte, unter heftigem Verpuffen sich zersetzte und dicke, stechend riechende, weisse Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid ausstieß. Ich wiederholte jetzt den Versuch, indem ich das Sieden des Wasserbades abstellte und bei mässiger Temperatur erwärmte, bis die Flüssigkeit eben begann sich dunkel zu färben. Jetzt wurde das Proberöhrchen rasch herausgenommen und durch einen heftigen Strahl kalten Wassers gekühlt. Nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einem festen Krystallkuchen, der in wenig Wasser gelöst wurde. Aus der Lösung fällte salpetersaures Silberoxyd einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Da die Art der Darstellung und die Unlöslichkeit in Salpetersäure hinreichend bewiesen, dass das Salz Succincyamidsilber war, so begnügte ich mich, eine Analyse des Silbersalzes zu machen.

0,3093 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1715 Grm. Ag = 55,44 %.

Die Umsetzung des Succinyanimids und Cyanamids in Succincyamid war nach folgender Gleichung verlaufen:

Succincyamidsilber.

Wie schon oben bei der Darstellung des Succincyamidsilbers mitgetheilt ist, krystallisirt dasselbe mit $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in Kügelchen concentrisch gruppirter, lancettförmiger Blätter; es ist in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich. In feuchtem Zustande wird es durch Licht sofort dunkel gefärbt, trocken ist es gegen dasselbe weniger empfindlich. Es

kann bis 120° erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Bei höherer Temperatur bläht es sich stark auf und giebt unter Verkohlung Bernsteinsäureanhydrid und Cyangas aus. Die Analysen sind bereits oben mitgetheilt.

Succinamid.

Zur Darstellung des Succinamids wurde das Silbersalz desselben in Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nachdem das Schwefelsilber abfiltrirt war, wurde aus dem Filtrat der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben, und der Alkohol dem Verdunsten überlassen. Es schieden sich bald monokline Pyramiden, zum Theil in Zwillingskrystallen, aus, welche aus der Flüssigkeit herausgenommen, abgepresst und zur Analyse verwandt wurden. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser, welches sie so leicht verlieren, dass dieselben zwischen gut schliessenden Uhrgläsern in 12 Stunden undurchsichtig werden. Das wasserfreie Succinamid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich, in grösster Menge löst es sich auch in Aceton. Wasserfrei schmilzt es bei 104° — 105° und wird bei höherer Temperatur unter lebhafter Verpuffung zersetzt; es erweist sich hierdurch mithin als echte Cyanamidverbindung. Beim Erwärmen oder längeren Stehen mit Wasser wird es in Bernsteinsäure und Cyanamid, bez. Dicyandiamid, zersetzt. Beim Kochen mit Alkohol scheint es ein Polymerisationsproduct zu geben, was mit seinem Verhalten als Cyanamidderivat wohl übereinstimmen würde. Ueber letzteren Punkt denke ich mit dem vorhandenen Material die Versuche fortzusetzen. Vom Succinamid wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,3471 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0613 Grm. H_2O = 17,66 %.

2) 0,2904 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,381 Grm. CO_2 = 0,10391 Grm. C = 35,77 %, und 0,1056 Grm. H_2O = 0,0116 Grm. H = 4,00 %.

3) 0,232 Grm. lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, 55 Ccm. N bei 15° und 755,9 Mm. = 0,064067 Grm. N = 27,59 %.

Für die Formel $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{c} CO \\ H \end{array} \right\}^2 N + 2H_2O$ berechnen

sich folgende Procente:

		Berechnet.	Gefunden.
6 C	= 72	= 35,64	35,77
10 H	= 10	= 4,95	4,00
4 N	= 56	= 27,74	27,59
4 O	= 64	= 31,67	—
	202	100,00	
2 H ₂ O	= 36	= 17,82	17,66

Da die zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung angewandte Substanz schon etwas Krystallwasser verloren zu haben schien, so wurde ein Theil der Verbindung getrocknet und davon folgende Analyse gemacht:

0,2149 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3422 Grm. CO₂ = 0,093327 Grm. C = 43,42 % und 0,0752 Grm. H₂O = 0,008355 Grm. H = 3,86 %.

Für das wasserfreie Succinyamid berechnen sich fol-

gende Procente nach der Formel: $C_2H_4 \left\{ \begin{array}{c} CO \\ H \end{array} \right\}^2 N$.

		Berechnet.	Gefunden.
6 C	= 72	= 43,38	43,42
6 H	= 6	= 3,61	3,86
4 N	= 56	= 33,73	—
2 O	= 32	= 19,28	—
	166	100,00	

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1) Die Bernsteinsäure bildet mit dem Cyanamid drei Verbindungen, welche denen mit dem Ammoniak entsprechen, nämlich Succinyaminsäure, Succinyanimid und Succinyamid.

2) Bernsteinsäureanhydrid giebt mit Kaliumcyanamid in alkoholischer und wässriger Lösung succinyaminsaures Kali.

3) Die Succinyaminsäure ist wie die Succinaminsäure leicht zersetzlich. Sie ist eine starke zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die Salze des Kaliums, Bariums, Calciums, Silbers und das saure Silber-salz beschrieben sind.

4) Durch Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf Cyanamid in absolut alkohol- und wasserfreiem Aether entsteht Succinyanimid neben salzsaurem Cyanamid.

5) Succinyanimid zersetzt sich analog dem Succinimid mit Wasser in Succinyaminsäure, mit Alkohol in Aether-succinyaminsäure.

6) Natriumcyanamid und bernsteinsaures Aethyloxyd in Alkohol geben Succinyamidnatrium.

7) Natriumcyanamid und Bernsteinsäurechlorid geben Chlor-natrium und Succinyamidnatrium.

8) Succinyanimid und Cyanamid geben beim Zusammenschmelzen Succinyamid.

9) Das Succinyamid verhält sich mehr dem Cyanamid als dem Succinamid ähnlich und ist eine Säure.

Obige Versuche eröffnen die Möglichkeit, auch andere Cyamide zweibasischer Säuren darzustellen, und ich behalte mir vor, diese Untersuchung auf die Oxalsäure und die Tartronsäure auszudehnen, zumal die Cyamidverbindung der letzteren, weil sie der Harnsäure isomer ist, besonderes Interesse erweckt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des physiologischen Instituts zu Leipzig ausgeführt, und sage ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Drechsel für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die so oft freundlichst ertheilten Rathschläge meinen wärmsten Dank.