	flüssig	Diacetyl- ¹⁾	Dinitro-
Weinsäuredimethylester.	$[\alpha]_D = + 2.14^0$	$[\alpha]_D = - 14.2^0$ (in Alkohol)	$[\alpha]_D = + 27.51^0$ (in Alkohol)
Weinsäurediäthylester .	$[\alpha]_D = + 7.66^0$	$[\alpha]_D = + 4^0$ ²⁾	$[\alpha]_D = + 27.10^0$
Weinsäuredipropylester .	$[\alpha]_D = + 12.2^0$	$[\alpha]_D = + 13.5^0$	$[\alpha]_D = + 30.86^0$
Weinsäurediisobutylester	$[\alpha]_D = + 20.6^0$ (in Alkohol)	$[\alpha]_D = + 11.3^0$	$[\alpha]_D = + 32.89^0$

Meinem Assistenten Hrn. A. Wessel, welcher 1899 bei der Isolierung und Untersuchung dieser Ester erfolgreich mitgewirkt hat, spreche ich auch hier meine volle Anerkennung aus.

Riga, Physico-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

716. O. Lutz: Ueber einige Fälle von Sauerstoffwanderung in der Molekel. II. Einwirkung von Ammoniak auf alkylsubstituierte Monobrombernsteinsäuren.

(Eingegangen am 4. December 1902.)

Vor Kurzem wurde gezeigt, dass die monohalogensubstituierten Bernsteinsäuren bei der Einwirkung von Ammoniak unter Wanderung eines Carboxylsauerstoffs Malaminsäuren³⁾ und nicht Asparaginsäuren liefern. Aus den Monobrommalonsäuren, — der Brommalonsäure, Brommethyl- und Brom-äthyl-Malonsäure, — erhält man in normaler Reaction Aminomalonsäuren⁴⁾. Die alkylsubstituierten Monobrombernsteinsäuren zeigen gegen Ammoniak ein verschiedenes Verhalten. Die einen gehen unter Sauerstoffwanderung alkylsubstituierte Malaminsäuren, die anderen der Hauptmenge nach Aminosäuren. Als typische Fälle wurden zunächst folgende vier Säuren einem näheren Studium unterzogen: 1. die Citrabrombrenzweinsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, in der die Alkylgruppe und das Halogen an einem Kohlenstoffatom sitzen, 2. und 3. die stereoisomeren 2-Brom-äthyl-bernsteinsäuren (Brom- α' -Äthylbernsteinsäuren), $\text{HOOC} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, in denen Alkyl und Halogen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen der Hauptkette, 4. die Itabrombrenzweinsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Br}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, mit dem Brom in der Seitenkette. Nur die niedrig schmelzende 2-Brom-äthyl-bernsteinsäure giebt, in Abweichung von dem

¹⁾ Nach Pictet u. nach Freundler, cf. Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 499 [1898].

²⁾ McCrae u. Patterson, Journ. Chem. Soc. 77, 1098 [1900].

³⁾ Diese Berichte 35, 2460 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 35, 2549 [1902].

Verhalten der einfachen Monohalogenbernsteinsäuren, eine Amino-äthylbernsteinsäure, aus den übrigen resultiren die entsprechenden Malaminsäuren.

Citrabrombrenzweinsäure und Ammoniak.

Die nach Fittig¹⁾ aus Citraconsäureanhydrid und bei 0° gesättigter wässriger Lösung von Bromwasserstoff dargestellte Citrabrombrenzweinsäure vom Schmp. 149° wird in Methylalkohol gelöst und unter sorgfältiger Kühlung mit einer entsprechenden Menge von methylalkoholischem Ammoniak (mit etwa 10 Mol.-Gew.) versetzt. Nach 6—8 Tagen ist die Reaction bei Zimmertemperatur beendet. Man erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des Ammoniaks und des Methylalkohols und versetzt den Rückstand mit der für die Darstellung der freien Säure nothwendigen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure (auf 1 Molekül Citrabrombrenzweinsäure 1 Molekül Mineralsäure). Nach einigem Stehen scheiden sich aus der sauren Flüssigkeit schöne Krystallaggregate des Monamids der 2-Methyl-2-Butanoldisäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, aus, welche leicht vom beigemengten Chlorammonium durch schnelles Behandeln mit kaltem Wasser befreit werden können. Die Verbindung löst sich in Wasser leicht, in Alkohol schwerer; sie schmilzt bei 139—141°. Mit Barythydrat lässt sich die freie Carboxylgruppe genau titriren:

0.2 g erfordern 14.45 ccm Lauge, anstatt 14.42 ccm. Titer des Barythydrats gegen N_{10} -Salzsäure: 1.06.

0.2532 g Sbst.: 21.8 ccm N (15°, 759 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 9.52. Gef. N 10.07.

Beim Erhitzen des Monamids der 2-Methyl-2-Butanoldisäure mit verdünnten Lösungen von Alkalihydroxyden oder Barythydrat entweicht Ammoniak, und es bildet sich nach der Zersetzung der Barymverbindung mit Schwefelsäure die freie Citramalsäure (2-Methyl-2-Butanoldisäure) in nahezu quantitativer Ausbeute. Dieselbe schmilzt bei 116—117° und zeigt im Uebrigen die gleichen Eigenschaften wie die Säure, welche von Ssemenow²⁾ aus der Citrabrombrenzweinsäure und Natriumcarbonat, von Piutti³⁾ aus Methylasparaginsäure und salpetriger Säure, von Carius⁴⁾ und Morawski⁵⁾ durch Reduction der Chlorcitramalsäure, von Michael⁶⁾, Demarçay⁷⁾ und

¹⁾ Ann. d. Chem. 188, 72.

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 289.

³⁾ Diese Berichte 31, 2046 [1898].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 129, 160.

⁵⁾ Jahresb. Fortschr. Chem. 1878, 721.

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 46, 287.

⁷⁾ Bull. soc. chim. 27, 120.

Morris¹⁾ durch Einwirkung von Cyankalium auf Acetessigester, von Bredt²⁾ durch Oxydation von Isovaleriansäure erhalten wurde.

Die Zusammensetzung der Säure ergab sich aus der Analyse des wasserunlöslichen Silbersalzes.

0.7668 g Subst.: 0.4554 g Ag.

$C_5H_6O_5Ag_2$. Ber. Ag 59.67. Gef. Ag 59.39.

Für die Constitution der Verbindung, welche sich aus Citrabrombernsteinsäure und Ammoniak darstellen lässt, kommen auf Grund des Verhaltens der Monohalogenmalonsäuren und der Monohalogenbernsteinsäuren (l. c.) gegen Ammoniak zwei Fälle in Betracht. Es kann sich erstens eine Methylasparaginsäure (I), zweitens eine Methylmalaminsäure (II) gebildet haben. Jene ist bereits von Piutti³⁾ aus dem entsprechenden Asparagin gewonnen worden und gänzlich verschieden von der

vorliegenden Säure. Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit übrig. Die leichte Zersetzbarkeit mittels wässriger Alkalien weist übrigens von vornherein auf ein Säureamid⁴⁾. In Analogie mit den Malaminsäuren, welche sich aus den Halogenbernsteinsäuren und Ammoniak bilden, kann mit Sicherheit angenommen werden, dass die Aminogruppe an dem vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entfernter stehenden Carbonyl sitzt.

Die hoch schmelzende α -Brom- α' -Aethylbernsteinsäure und Ammoniak.

Die Säure wurde nach C. A. Bischoff⁵⁾ durch Bromiren der Butenyltricarbonsäure in wässriger Lösung neben der niedrig schmelzenden, stereoisomeren Verbindung dargestellt. Zur Trennung der beiden Producte ist die fractionirte Krystallisation aus bromwasserstoffhaltigem Wasser derjenigen aus Chloroform vorzuziehen, da sie schneller zum Ziel führt. Die hoch schmelzende (Schmp. 202–203°) Säure wurde vor der weiteren Verarbeitung sorgfältig auf ihre Reinheit geprüft. Eine Brombestimmung ergab 35.30 pCt. Brom, anstatt 35.53 pCt. Bei der Bearbeitung der reinen Verbindung mit Ammoniak gab folgendes Verfahren die günstigsten Ausbeuten:

30 g des Ausgangsmaterials werden in wenig Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit 200 g einer frisch bereiteten, gesättigten

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 37, 6.

²⁾ Diese Berichte 14, 1872 [1881]; 15, 2318 [1882].

³⁾ Diese Berichte 31, 2046 [1898].

⁴⁾ Vergl. auch E. Bosshard, Zeitschr. für analyt. Chem. 23, 160.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 3421 [1890]; 24, 2014 [1891].

Lösung von Ammoniak in Methylalkohol allmählich versetzt. Man lässt einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt alsdann vorsichtig auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des Ammoniaks und Alkohols, lässt erkalten und fügt zur Zersetzung des gebildeten Ammoniumsalzes die theoretische Menge verdünnter Säure hinzu. Nach einiger Zeit fällt das Monamid der 2-Aethyl-Butanol-(3)-Disäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, in zusammenge wachsenen Täfelchen aus, welche, aus warmem Wasser umkrystallisiert, bei $158-159^\circ$ schmelzen. Die Gesamtausbeute beträgt 13.5 g oder etwa 64 pCt. der Theorie (21.5 g). Nimmt man wässriges Ammoniak, so erhält man ähnliche Resultate, nur ist die Ausbeute geringer.

0.1694 g Sbst.: 0.2754 g CO_2 , 0.1036 g H_2O . — 0.1516 g Sbst.: 0.2481 g CO_2 , 0.0958 g H_2O . — 0.2060 g Sbst.: 15.8 ccm N (16° , 759 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 44.72, H 6.83, N 8.71.
Gef. » 44.33, 44.69, » 6.79, 7.02, » 8.96.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger leicht in Aethylalkohol, unlöslich in Aether. Bei der Titration mit Barythydrat wurden verbraucht auf 0.322 g Sbst. 16.05 ccm, berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ als einbasische Säure 16.12 ccm (10 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure erfordern 8.06 ccm Lauge).

Beim Erhitzen mit wässrigem Baryumhydroxyd wird das Monamid leicht verseift; unter Ammoniakentwicklung resultirt das wasserlösliche Baryumsalz der 2-Aethyl-Butanol-(3)-Disäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, aus dem durch quantitative Umsetzung mit Schwefelsäure die freie Säure leicht als allmählich erstarrender Syrup zu gewinnen ist. Aus Aether unter Zusatz von etwas Benzol umkrystallisiert, schmilzt sie bei $108-109^\circ$.

0.2000 g Sbst.: 0.3250 g CO_2 , 0.1135 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 44.42, H 6.22.
Gef. » 44.32, » 6.31.

Die Titration mit Barytlösung ergab für 0.1621 g Sbst. 21.2 ccm Lauge anstatt 21.8 ccm (auf 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Salzsäure werden 10.9 ccm Barythydrat verbraucht). Die Säure ist leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Essigester löslich, in Benzol und Chloroform unlöslich. Die Salze, welche sie mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet, sind in Wasser löslich. Mit Bleisalzen erhält man amorphe Niederschläge, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen. Ähnliche weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Salze sind leicht aus den löslichen Salzen der Säure mit Mercuronitrat und Zinksulfat darzustellen.

Silbernitrat erzeugt einen weissen, krystallinischen Niederschlag; derselbe erwies sich bei näherer Untersuchung als normales Salz der Aethyläpfelsäure.

Die vorliegenden Daten beweisen zur Genüge, dass wir es mit einer der beiden möglichen, stereoisomeren 2-Aethyl-Butanol-(3)-Disäuren zu thun haben.

Da das Monamid der 2-Aethyl-Butanol-(3)-Disäure sich vollkommen analog der Malaminsäure aus Halogenbernsteinsäure verhält, so erscheint es gerechtfertigt, ihm die entsprechende Strukturformel beizulegen, auch ohne die umständliche, experimentelle Beweisführung anzutreten, die bei der Malaminsäure von Nöthen war.

Die niedrig schmelzende α -Brom- α' -Aethylbernsteinsäure und Ammoniak.

Die Säure wurde neben der stereoisomeren Verbindung¹⁾, wie bereits angedeutet, erhalten. Sie schmilzt bei 112—115°. Ihre Reinheit wurde durch eine Titration mit Barytlauge constatirt. 0.2 g benötigten 18.74 ccm zu ihrer Sättigung, während die Theorie 18.72 ccm verlangt (auf 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure werden 10.59 ccm Barytlösung verbraucht). Die Säure wurde, genau wie bei der isomeren Verbindung angegeben, mit methylalkoholischem Ammoniak bearbeitet, nur mit dem Unterschied, dass man das Reaktionsgemisch gegen Ende der Reaction noch einige Tage im Wasserbade auf 40—50° erwärmte. Nach dem Verdampfen der Reaktionsflüssigkeit giebt man die zur Zersetzung des Ammoniumsalzes notwendige Menge verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu. Hierbei scheidet sich die Säure, welche ihren Eigenschaften nach als 2-Amino-3-Aethylbutandisäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, anzusprechen ist, in kleinen Nadelchen aus. Man kann sie leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen und erhält hierbei zu Büscheln vereinigte, prismatische Nadelchen von seidenartigem Glanz. Sie ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser. Auch die analysenreine, krystallwasserhaltige Säure schmilzt unscharf bei 110—112°.

0.2203 g Subst.: 15.1 ccm N (20°, 773 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. N 7.81. Gef. N 7.98.

17 g des Ausgangsmaterials ergaben 9.2 g reine Aminoäthylbernsteinsäure oder 67 pCt. der Theorie. Die aus Wasser umkrystallisierte Säure enthält ein Molekül Krystallwasser, das sie bei längerem Stehen im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure oder Phosphoroxyd bei 55—65° allmählich verliert.

0.6000 g Subst. verringern ihr Gewicht um 0.08062 g.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 10.06. Gef. H_2O 10.08.

Die, wie beschrieben, entwässerte Säure stellt ein weisses Pulver dar, das glatt bei 132° schmilzt und sich beim Stehen an der Luft

Vergleiche C. A. Bischoff, l. c.

langsam wieder mit einem Molekül Wasser vereinigt. Sie giebt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, auf's Neue die charakteristischen Nadelchen der krystallwasserhaltigen Verbindung. Beide Säuren, sowohl die wasserhaltige als die entwässerte, sind beim Kochen mit wässrigen Alkalien beständig und zeigen hierbei keine Ammoniakentwicklung, wie sie stets an den Säureamiden dieser Reihe unter den angegebenen Bedingungen constatirt werden konnte, niemals hingegen an den echten Monoaminosäuren. Die Analyse der wasserfreien Aminoäthylbernsteinsäure vom Schmp. 132° liefert befriedigende Resultate:

0.1706 g Sbst.: 0.2815 g CO_2 , 0.1070 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 44.72, H 6.83.

Gef. » 45.01, » 7.02.

Von den zahlreich dargestellten Salzen der vorliegenden Verbindung wurde bislang nur das Silbersalz analysirt. Man erhält es am besten aus der Ammoniumverbindung und Silbernitrat. Da es in Wasser leicht löslich ist, giebt man zur concentrirten, wässrigen Lösung viel Alkohol. Das Silbersalz krystallisirt unter dieser Bedingung in glänzenden Prismen aus, welche sich allmählich an der Luft schwärzen.

0.7792 g Sbst.: 0.3146 g Ag.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NAg}$. Ber. Ag 40.30. Gef. Ag 40.38.

Die Aminoäthylbernsteinsäure verhält sich, ähnlich den Aminoalansäuren, zum Theil als einbasische Säure. Mit etwa $\frac{2}{10}$ -Barythydrat lässt sich annähernd nur eine Carboxylgruppe titriren; 0.179 g Sbst. erfordern 10.65 ccm Lauge anstatt 10.90 ccm (Titer: 1.09).

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach Kohlrausch-Ostwald¹⁾ ergab folgende Resultate:

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$. $M = 161.2$. Temp. = 25° .

$v^2)$	μ	100 m	100 k
16	—	7.14 (ber.)	—
32	35.28	10.02	0.0347
64	48.38	13.74	0.0339
128	67.56	19.19	0.0356
256	89.78	25.50	0.0341
512	119.3	33.89	0.0340
1024	153.2	43.52	0.0327

$\mu_{\infty} = 352$.

Im Mittel ergibt sich also die Affinitätsconstante zu 0.0343. Um dem Einwand zu begegnen, die Säure entspräche nicht der obigen Formel, sondern sei ein Vielfaches davon, wurde das Molekulargewicht derselben in Wasser nach der Gefrierpunktmethode bestimmt.

¹⁾ Ostwald-Luther, Hand- und Hilfs-Buch, S. 395 u. ff. [1902]

²⁾ Wegen der Bezeichnung der Buchstaben s. Ostwald-Luther

Für eine $\frac{1}{16}$ -normale Lösung beträgt die Erniedrigung des Gefrierpunkts 0.141° . Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 146.9. Nach van't Hoff¹⁾-Arrheuius²⁾ ist

$$i = 1 + n = \frac{M \text{ theor.}}{M \text{ ber.}}$$

Nach der obigen Tabelle beträgt n bei $v = 16$ 0.0714; daraus berechnet sich das Molekulargewicht der undissociirten Säure zu 157.3, während die Formel dafür 161.2 verlangt.

Wird die krystallwasserhaltige Aminoäthylbernsteinsäure, welche ihren Eigenschaften und ihrer Darstellung nach eine der beiden theoretisch möglichen, inactiven 2-Amino-3-Aethyl-Butandisäuren repräsentirt, auf $95 - 100^{\circ}$ anhaltend erhitzt, so verliert sie in kurzer Zeit ihr Krystallwasser und sintert zu einem Syrup zusammen. Dieser zeigt wohl die procentuelle Zusammensetzung der wasserfreien Aminoäthylbernsteinsäure, ist aber in seinen Eigenschaften von ihr vollkommen verschieden. Aus der Lösung in Wasser erhält man den wasserfreien Syrup zurück und nicht die charakteristischen Nadelchen der krystallwasserhaltigen Aminoäthylbernsteinsäure vom Schmp. $110 - 112^{\circ}$. Weiter giebt die syrupöse neue Substanz beim Kochen mit Barytlauge leicht Ammoniak ab, was weder bei der krystallwasserhaltigen, noch bei der entwässerten Aminoäthylbernsteinsäure vom Schmp. 132° zu constatiren war. Es verändert sich also durch zu hohes Erhitzen die Molekularstructur der 2-Amino-3-Aethyl-Bernsteinsäure unter Bildung einer neuen, bislang nicht näher untersuchten Substanz.

Weitere Versuche konnten wegen Mangels an Material vorläufig nicht angestellt werden. Die vorliegenden genügen jedoch, um bei der Wahl zwischen einer Aminosäure und einem Säureamid zu Gunsten der Ersteren zu entscheiden. Nach den Untersuchungen von E. Bosshard³⁾ werden die echten Amidosäuren durch Alkalilauge und Magnesiumoxyd nicht zersetzt. Die Säureamide dieser Reihe hingegen geben unter den angegebenen Bedingungen leicht Ammoniak ab, wie an der Tartronaminsäure, dem Malonylamid, der Malaminsäure u. s. w. constatirt werden konnte. Als weiteres Argument für die Constitution einer Aminosäure kann die Aehnlichkeit mit den Aminomalonsäuren gelten. Gleich diesen krystallisirt die Aminoäthylbernsteinsäure mit 1 Molekül Wasser. Mit Barythydrat lassen sich die Aminosäuren dieser Reihe nur annähernd genau titriren und der Farbumschlag ist unscharf (vergl. die Aminomalonsäure, Aminoäthylmalonsäure, die Asparaginsäure), während die Monamide eine

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 1, 481.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 1, 631.

³⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 23, 160.

scharfe Endreaction zeigen (vergl. die Tartronaminsäure, die Malaminsäure, die Succinaminsäure, sowie die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Monamide).

Itabrombrenzweinsäure und Ammoniak.

Die Säure, welche als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Versuche diente, wurde nach Fittig¹⁾ aus Itaconsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure dargestellt und vor der weiteren Verarbeitung sorgfältig auf ihre Zusammensetzung geprüft. Die reine Itabrombrenzweinsäure wurde, wie bei der Citrabrombrenzweinsäure angegeben, mit methylalkoholischem Ammoniak in methylalkoholischer Lösung bearbeitet. Nach 4—5 Tagen schied sich das Ammoniumsalz einer Säure aus, welche sich als β -Itamalaminsäure,

bei der näheren Untersuchung erwies. Aus 20 g Itabrombrenzweinsäure erhält man 12 g des Ammoniumsalzes der neuen Verbindung oder 77 pCt. der Theorie. Das Letztere ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 98—101°.

0.1417 g Subst.: 20.6 ccm N (20°, 766 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 17.10. Gef. N 16.95.

Die freie Säure lässt sich schwer erhalten, da sie in Wasser ungemein löslich ist. Zu ihrer Darstellung wurde zunächst das in Wasser leicht lösliche Silbersalz aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat unter Zugabe von viel Alkohol gewonnen. Es fällt als syrupöse Masse aus und erstarrt erst allmählich krystallinisch.

1.000 g Subst.: 0.4292 g Ag.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{NAg}$. Ber. Ag 42.49. Gef. Ag 42.92.

Aus der wässrigen Lösung des Silbersalzes entfernt man durch Schwefelwasserstoff das Silber und verdampft das Filtrat im Vacuum-exsiccator. Es hinterbleibt dabei eine syrupöse, allmählich krystallinisch erstarrende Masse, die sich durch fractionirtes Lösen in Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben Mittel in verschiedene Fractionen zerlegen lässt. Die meisten geben Krystallkrusten oder körnige Kryställchen vom Schmp. 118—120° (unscharf).

0.1343 g Subst.: 0.1997 g CO_2 , 0.0709 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 40.78, H 6.18.

Gef. » 40.55, » 5.90.

Die freie Säure sowohl als auch das Silbersalz geben beim Kochen mit wässrigen Alkalien leicht Ammoniak ab. Kocht man das Ammoniumsalz der Itamalaminsäure mit einer Lösung von Baryumhydroxyd, so entweicht nicht nur das Ammoniak der Ammoniumgruppe, sondern auch die Amidgruppe wird unter Ammoniak-

¹⁾ Ann. d. Chem. 188, 73.

entbindung verseift. Nach der quantitativen Ausfällung des Baryums durch Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats resultirt in quantitativer Ausbeute die zu erwartende Paraconsäure vom Schmp. 58—59°. Dieselbe ist identisch mit der Säure, welche Swarts¹⁾ durch Behandeln der Itachlorbrenzweinsäure mit Silberoxyd oder kochendem Wasser, Beer und Fittig²⁾ aus den itamalsäuren Salzen, Reitter³⁾ durch Erwärmen der Aconsäure mit Zinkstaub und Eisessig darstellten.

Die Säure aus Itabrombrenzweinsäure und Ammoniak ist wegen der überaus leichten Verseifbarkeit ihrer Amidogruppe wohl von vornherein als saures Säureamid anzusehen. Die Amidogruppe ist, in Analogie mit der Malaminsäure aus Brombernsteinsäure, an das vom asymmetrischen Kohlenstoffatom entferntere Carbonyl placirt worden; den directen Beweis dafür hoffe ich demnächst erbringen zu können.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich also dahin zusammenfassen, dass von den vier untersuchten alkylsubstituirten Bernsteinsäuren, die Citrabrombrenzweinsäure, die hochschmelzende 2-Brom-äthyl-bernsteinsäure und die Itabrombrenzweinsäure bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak Sauerstoffwanderung zeigen, während die niedrig schmelzende 2-Brom-äthyl-bernsteinsäure ein Homologes der Asparaginsäure giebt.

Riga, Polytechnicum, den 2. December 1902.

717. R. Pschorr, B. Jaeckel und H. Fecht: Über die Constitution des Apomorphins.

(Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin).

[Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juli von Hrn. R. Pschorr].

(Eingegangen am 3. December 1902).

Das Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$ entsteht, wie Matthiessen, Wright⁴⁾ und Meyer⁵⁾ gezeigt haben, aus Morphin durch Erhitzen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Chlorzink auf Temperaturen zwischen 120—140°. In seiner Zusammensetzung unterscheidet es sich vom Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser.

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1866, 404; 1867, 651.

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 77.

³⁾ Diese Berichte 31, 2723 [1898].

⁴⁾ Ann. Spl. 7, 172.

⁵⁾ Diese Berichte 4, 121 [1871].