Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität
Bonn.

Ueber die Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure;
von *Richard Anschütz* und *Paul Walter*.

(Eingelaufen am 1. April 1908.)

In einer Abhandlung¹⁾ „Ueber Ester- und Amidsäuren der Phenylbernsteinsäure“ wurde unlängst unter Anderem gezeigt, dass bei der Anlagerung von Ammoniak an Phenylbernsteinsäureanhydrid sich das „*Amidyl*“ mit dem Carbonyl verbindet, das in der freien Phenylbernsteinsäure dem schwächeren Carboxyl angehört.

Mein befreundeter College Bredt machte mich dann brieflich darauf aufmerksam, dass er das Problem der Anlagerung von Ammoniak an Phenylbernsteinsäureanhydrid bereits von seinem Schüler Gustav Lüttgen habe behandeln lassen, der seine Beobachtungen allerdings nur in seiner von mir übersehenen Inaugural-Dissertation: „Ueber die Anlagerung von Blausäure an Benzalmalonsäureäthylester und über die Einwirkung von Ammoniak auf Cyanmalonsäureester“, Bonn 1899, mitgetheilt hatte. Lüttgen war zu dem umgekehrten Ergebniss gekommen, wie wir.

¹⁾ Diese *Annalen* **354**, 117 (1907).

Lüttgen hatte durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzalmalonsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur das Monokaliumsalz des α -carboxylirten Phenylsuccinamidsäureäthylesters und daraus durch Abspaltung von Kohlensäure den bei 167° schmelzenden Phenylsuccinamidsäureäthylester selbst erhalten, dessen Constitution durch diese Bildungsweise bestimmt war:

Aus Phenylbernsteinsäureanhydrid erhielt Lüttgen mit Ammoniak eine Amidsäure, deren Silbersalz (6 g) mit Jodäthyl behandelt *in sehr geringer* Menge (0,1 g) denselben bei 167° schmelzenden Ester ergab. Lüttgen nahm an, dass dieser Ester trotz seiner geringen Menge dem Hauptproducte der Anlagerung von Ammoniak an Phenylbernsteinsäure entspräche. Daraus zog er den Schluss, dass bei der Anlagerung von Ammoniak an das Phenylbernsteinsäureanhydrid die Vereinigung der Amidgruppe mit dem Carbonyl erfolge, das mit dem Kohlenstoffatom verbunden ist, an dem auch das Phenyl steht:

Nach Kenntniss unserer Abhandlung sprach mir Bredt seine Ansicht dahin aus: „Immerhin wäre es möglich, dass bei der Umsetzung des Phenylbernsteinsäureanhydrides mit Ammoniak die beiden Amidsäuren neben einander entstünden und zwar die β -Amid- α -säure in Hauptmenge und die α -Amid- β -säure als Nebenproduct, das würde den Beobachtungen entsprechen, die ich bei der Umsetzung des Kamphersäureanhydrides mit Ammoniak in indifferenten Lösungsmitteln gemacht habe. Demzufolge würde der feste Phenylsuccinaminsäureäthyl-

ester vom Schmelzp. 167° , den Lüttgen in sehr geringer Ausbeute erhalten hat, nur ein Nebenproduct sein, welches voraussichtlich überhaupt nicht entstanden wäre, wenn Lüttgen von der umkrystallisirten Amidsäure vom Schmelzp. 145° , resp. deren Ammoniaksalz und nicht von dem Rohproducte der aus dem Aldehyd erhaltenen Ammoniaksalze ausgegangen wäre. Dafür spricht auch die Schwerlöslichkeit in Aether, welche dem Verhalten des entsprechenden Phenylbernstein- α -amid- β -methylesters vom Schmelzp. 145° analog ist.“

Bei der Bedeutung, die die Erkenntniss der Anlagerung von Ammoniak an die Anhydride unsymmetrisch gebauter Dicarbonsäuren beanspruchen darf, habe ich mit Herrn Dr. Paul Walter unsere früheren Versuche und die von Herrn Lüttgen wiederholt. Die Schwierigkeit, die Herr Lüttgen bei der Darstellung des *Aethylesters* der Phenylsuccinaminsäure entgegentrat, fällt bei dem von uns gewählten *Methylester* weg, da beide Isomere sehr leicht krystallisiren.

Zunächst bereiteten wir nach der Vorschrift von Bredt und Kallen²⁾ den Phenylcyanpropionsäureäthylester. 5 g dieses Esters in 15 g concentrirter Schwefelsäure zwölf Stunden sich selbst überlassen, gingen glatt in den entsprechenden Amidsäureäthylester über, den Lüttgen auf dem oben beschriebenen Wege erhalten hatte. Den Schmelzpunkt des mit Eis abgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Esters fanden wir bei 173° , also 6° höher wie Lüttgen.

Der Phenylbernstein- α -amid- β -säureäthylester,

ist in der Kälte sowohl in Aether als in Alkohol schwer löslich.

I. 0,2746 g gaben 0,6586 CO_2 und 0,1716 H_2O .

II. 0,2128 g „ 11,7 ccm Stickgas bei 9° und 760 mm Druck.

²⁾ Diese Annalen **293**, 345 (1896).

	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	65,12	65,41	—
H	6,83	6,99	—
N	6,35	—	6,65
O	21,70	—	—

Behandelt man phenylsuccinamidsaures Silber, aus dem durch unmittelbare Anlagerung von Ammoniak an das Phenylbernsteinsäureanhydrid entstehenden Ammoniumsalz durch Silbernitrat gefällt, mit Jodäthyl im Ueberschusse bei 50—60°, so geht die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaction leicht zu Ende. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Jodäthyls erhält man durch Ausziehen des Rückstandes mit warmem Aether oder Alkohol ein schwach gefärbtes Oel, das nach mehreren Tagen von selbst erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol fällt zuerst eine kleine Menge des schwer löslichen, nach noch zweimaligem Umkrystallisiren bei 173° schmelzenden Phenylbernstein- α -amid- β -säureäthylesters. Aber es ist ersichtlich, dass das ein Nebenproduct ist. Das Hauptproduct, das in den Mutterlaugen dieses Esters zurückbleibt, hat die grösste Neigung, sich beim Verdunsten des Lösungsmittels ölförmig abzuscheiden und dann allmählich strahligkrystallinisch zu erstarren. Allein durch mehrmaliges Umkrystallisiren mit verdünntem Alkohol gelingt es, den bei 148° bis 150° schmelzenden isomeren Aethylester — das Hauptproduct — herauszuarbeiten, das bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

I. 0,1375 g gaben 0,3278 CO₂ und 0,0866 H₂O.

II. 0,2229 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 10° und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	65,12	65,02	—
H	6,83	7,05	—
N	6,35	—	6,54
O	21,70	—	—

Der bei 148—150° schmelzende Phenylbernstein- β -amidsäure- α -äthylester ist in kaltem Alkohol leicht löslich. Eine quantitative Trennung von dem isomeren Aethylester ist schwierig und wurde nicht durchgeführt, da sich die beiden Methylester fast quantitativ von einander trennen lassen.

Nachdem der Versuch von Lüttgen ergänzt war, musste derselbe Versuch mit der aus dem Silbersalz der durch Ammoniakanlagerung an die Phenylbernsteinsäure erhaltenen Amidsäure und Jodmethyl wiederholt werden. Bei der Schwerlöslichkeit des Phenylsuccin- α -amid- β -säuremethylesters war zu erwarten, dass er beim Ausziehen der durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl entstandenen Reaktionsmasse von dem Jodsilber zurückgehalten wird. Das ist in der That der Fall. Aus 12 g Silbersalz gelang es, durch mehrfaches Auskochen des Jodsilbers mit Methylalkohol 0,4 g des bei 145° schmelzenden Phenylbernstein- α -amidsäure- β -methylesters zu gewinnen, dessen Bildung bei dieser Reaction uns früher entgangen war. Die Schuld daran trägt mit die sehr geringe Löslichkeit dieses Esters in Aether, in dem sich der hauptsächlich entstehende, bei 119° schmelzende Phenylbernstein- β -amidsäure- α -methylester leicht löst, so dass sich die beiden Isomeren fast quantitativ trennen lassen.

Wie so oft in ähnlichen Fällen erleichtert die hervorragende Krystallisationsfähigkeit der Methylester der beiden isomeren Phenylbernsteinamidsäuren im Vergleiche zu den Aethylestern die Arbeit sehr wesentlich.

Berechnet man aus den 0,4 g Phenylbernstein- α -amidsäure- β -methylester die Menge der bei der Anlagerung von Ammoniak neben der Phenylbernstein- β -amid- α -säure entstandenen isomeren Säure, so erhält man etwa 5 pC.

Die Möglichkeit der gleichzeitigen Bildung kleiner Mengen der isomeren Säure bei der Anlagerung von Ammoniak an Phenylbernsteinsäureanhydrid habe ich übrigens schon bei der

Abfassung meiner ersten Abhandlung in Betracht gezogen:
 „Die Anlagerung von Ammoniak an das Phenylbernstein-
 säureanhydrid erfolgt demnach so, dass das Amidyl wesentlich
 an das Carbonyl tritt, das dem schwächeren Carboxyl der
 Phenylbernsteinsäure angehört.“³⁾

³⁾ Diese Annalen **354**, 133.