ist daher im vollen Einklang mit der Art seiner Entstehung, sowie mit allen bis jetzt bekannten Reactionen dieses Körpers.

Der polymerisirende Einfluss anderer Säuren, sowie verschiedener Halogenderivate wird in der nächsten Zeit studirt werden.

Ann Arbor, Mich., December 1902.

77. H. Euler: β -Aminocrotonsäureester und salpetrige Säure.
(Eingegangen am 21. Januar 1903.)

Die bekannte charakteristische Fähigkeit der aromatischen Amine, mit salpetriger Säure Diazoniumsalze zu bilden, habe ich in einer früheren Arbeit¹⁾ auf die Atomgruppierung $:C.NH_2$ zurückgeführt. Eine solche Gruppe enthält auch der Aminocrotonsäureester, $CH_3.C(NH_2):CH.CO_2C_2H_5$, dessen Reaction mit salpetriger Säure deshalb einer erneuten Untersuchung unterworfen wurde.

Für den genannten Körper kommen zwei Constitutionsformeln in Betracht, nämlich, ausser der obigen Formulirung als Amin, noch diejenige als Iminobuttersäureester,

$$\begin{array}{c} CH_3.C.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ NH \end{array}$$

In der Mehrzahl der vorliegenden Untersuchungen haben sich die Verfasser für die Aminform entschieden, nämlich Collie²⁾, da eine entsprechende Nitrosoverbindung nicht erhalten werden konnte, Conrad und Epstein³⁾, da Dialkylderivate des Acetessigesters nicht mehr mit Ammoniak reagiren, Knoevenagel⁴⁾ und Emery⁵⁾ auf Grund der Versuche von O. Kuckert⁶⁾, welcher fand, dass auch secundäre Amine (Dialkylamine) mit Acetessigester reagirten.

Der besprochene Körper tritt in zwei verschiedenen Krystallformen auf, welche verschiedene Schmelzpunkte zeigen, nämlich ca. 20° und 33°. Diese beiden Formen entsprechen aber nicht etwa den beiden chemisch möglichen Isomeren, sondern stellen nach den Untersuchungen von Behrend, Meyer und Buchholz⁷⁾, sowie von Knoevenagel⁸⁾ physikalisch Isomere dar, und zwar des Aminocrotonsäureesters. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde der Aminoester immer nach Precht durch Einleiten von trockenem

¹⁾ Oevoersigt K. Vet. Akad. Torh. 1902 No. 4.

²⁾ Ann. d. Chem. 226, 294 [1884].

³⁾ Diese Berichte 20, 3052 [1887].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 853 [1899].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 260, 143.

⁶⁾ Diese Berichte 18, 618 [1885].

⁷⁾ Ann. d. Chem. 314, 200.

⁸⁾ Diese Berichte 32, 853 [1899].

Ammoniak in Acetessigester dargestellt und demgemäss immer in der niedriger schmelzenden Modification erhalten¹⁾).

Wie aus Folgendem ersichtlich, kann in wässriger Lösung die salpetrige Säure auf die Aminogruppe des Esters weder unter Nitritbildung noch diazotirend einwirken, da, wie es sich zeigte, die unmittelbare Wirkung der salpetrigen Säure in der Abspaltung der Amingruppe besteht.

Dies geht hervor aus der Untersuchung:

1. Der Geschwindigkeit der Ammoniakabspaltung aus dem Aminoester.

2. Des vollständigen Reactionsverlaufs der salpetrigen Säure mit dem in Wasser gelösten Aminocrotonsäureester (= Acetessigester + NH_3), welcher quantitativ ermittelt wurde.

I.

Die Zersetzung des Aminoesters in Acetessigester und Ammoniak ist schon von Duisberg²⁾ und Collie beobachtet worden. Um aber zu erfahren, wie lange sich der Ester in saurer und neutraler Lösung hält, wurden quantitative Versuche über die Geschwindigkeit der Ammoniakabspaltung angestellt.

Zu diesem Zweck wurde eine Methode ausgearbeitet, um den Aminocrotonsäureester quantitativ in Gegenwart von Acetessigester zu bestimmen. Dieselbe gründet sich auf die von Collie constatirte Thatsache, dass β -Aminocrotonsäureester viele Schwermetallsalze, wie z. B. FeCl_3 , unter Abscheidung von Metallhydroxyd fällt. Dabei wird Acetessigester frei und giebt mit überschüssigem Salz die bekannte Violettfärbung. Es wurde nun gefunden, dass aller Aminoester sich mit FeCl_3 umsetzt, bevor das violett gefärbte, lösliche Eisensalz des Acetessigesters entsteht, und Controllanalysen zeigten, dass der Punkt, an welchem die Auflösung des flockigen Eisenhydroxyds und die Bildung des Acetessigestersalzes beginnt, bei geeigneten Concentrationsverhältnissen genügend scharf erkannt werden kann. Solange noch Aminoester vorhanden ist, scheidet sich bei energischem Umrühren Eisenhydroxyd aus der farblosen Lösung flockig aus, während die Flocken verschwinden und die Lösung colloidal trübe wird, sobald die Bildung des Acetessigestersalzes beginnt.

Man verfährt also in folgender Weise: Die zu untersuchende Lösung wird mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt (etwa $\frac{1}{10}$ -Lösung eignet sich am besten) titrirt, bis die zuerst entstandene flockige Fällung in der beschriebenen Weise in die colloïdale Lösung

¹⁾ Vergl. Behrend, Meyer und Buchholz, l. c.

²⁾ Ann. d. Chem. 213, 171.

übergeht. Die verbrauchte Eisenmenge ist äquivalent mit dem aus dem Aminoester freigemachten Ammoniak.

Mit diesem Verfahren wurden folgende Resultate erhalten:

1. Eine $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung des Aminoesters in Wasser (ohne Zusatz von Säure) wird bei 18° in 60 Stunden zu ca. 50 pCt. zersetzt.

2. Dieselbe Lösung wird bei Gegenwart einer äquivalenten Menge Schwefelsäure in weniger als 5 Minuten vollständig in Ammoniak und Acetessigester gespalten.

3. War die $\frac{1}{10}$ -n.-Aminoesterlösung $\frac{1}{100}$ n. in Bezug auf Schwefelsäure, so wurde die der Säure entsprechende Estermenge augenblicklich zersetzt, worauf die für reines Wasser gefundene Zersetzungsgeschwindigkeit eintrat.

Essigsäure spaltet den Ester in analoger Weise.

Es ist somit einleuchtend, dass auch salpetrige Säure den Aminocrotonsäureester sofort in Acetessigester und Ammoniak zerlegt. Die weitere Einwirkung der salpetrigen Säure geschieht also auf den Acetessigester.

II.

Die Reaction zwischen salpetriger Säure und Aminocrotonsäureester ist von Collie¹⁾ untersucht worden, welcher dieselbe in folgender Weise formulirt hat:

Diese Formulirung bestätigt sich indessen nicht.

Wie nämlich aus Collie's Angaben hervorgeht, arbeitete er, entgegen der Reaktionsgleichung, mit äquivalenten Mengen; ferner tritt Stickstoff, wenn überhaupt, nur in kleinen, variirenden Mengen auf, und seine Bildung ist nur durch eine unbedeutende Nebenreaction veranlasst. Nach Collie reagirt die Lösung nach der Umsetzung sauer, eine Beobachtung, welche ich nicht bestätigen kann.

Ich habe die Reaction zwischen salpetriger Säure und Aminocrotonsäureester einer erneuten Untersuchung unterworfen.

a) 1 Mol. Aminoester + 1 Mol. NaNO_2 + $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4
in $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung.

In obigen Verhältnissen wurden die Lösungen von Aminoester und Natriumnitrit gemischt und dann die verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Es trat dabei eine nach wenigen Minuten vorübergehende Rothfärbung auf. Gasentwicklung fand nicht statt. Nach einer Stunde zeigte sich die Reaction bereits beendet, indem eine Probe der schwach alkalischen Lösung, direct mit Aether ausgeschüttelt, die der Hälfte

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 309 [1884].

des angewandten Aminocrotonsäureesters entsprechende Menge Acetessigester¹⁾ hinterliess.

Hierauf wurde die Lösung genau mit Salzsäure neutralisirt, wieder extrahirt und eine der vorher erhaltenen Menge Acetessigester äquivalente Menge Isonitrosoacetessigester erhalten.

Aus 1.2 g Aminocrotonsäureester:

Gef. 0.6 g Acetessigester, 0.70 g Isonitrosoacetessigester.

Ber. 0.6 » » 0.74 » »

In der ursprünglichen Lösung wurde Ammoniumnitrit nachgewiesen. Genau dieselben Resultate wurden mit einer nach 3 Tagen entnommenen Probe erhalten.

Die gefundenen Resultate entsprechen quantitativ folgender Reaktionsgleichung:

d. h. der Aminoester wird zuerst vollständig in Acetessigester verwandelt, welch' letzterer zur Hälfte nitrosirt wird, während die zweite Hälfte der salpetrigen Säure mit dem freigewordenen Ammoniak gesättigt wird. Der Ueberschuss an Ammoniak macht die Lösung schwach alkalisch.

b) 1 Mol. Aminoester + 1 Mol. NaNO_2 + 1 Mol. H_2SO_4 in $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung.

Ester und Nitrit werden gemischt und die Säure dann zugesetzt. Die wie vorher anfangs auftretende Rothfärbung verschwand schnell beim Zusatz der zweiten Hälfte der Säure. Gasentwicklung erfolgte nur bei energischem Schütteln und in untergeordneter Menge (15 ccm N aus 6.5 g Ester). Die Lösung zeigte nach zwei Stunden neutrale Reaction²⁾ und enthielt Nitrit. Durch directes Umschütteln mit Aether wurde eine dem ursprünglichen Aminoester äquivalente Menge Isonitrosoacetessigester erhalten.

Aus 1.2 g Aminocrotonsäureester:

Gef. 1.45 g Isonitrosoacetessigester. Ber. 1.47 g Isonitrosoacetessigester.

Es ergibt sich also folgende Formel:

d. h. der gesammte Aminoester wird in Isonitrosoester übergeführt.

¹⁾ Der Acetessigester wurde als frei von Aminoester erkannt. Isonitrosoester geht aus alkalischer Lösung nicht in den Aether.

²⁾ Mit der Zeit wurde die Lösung schwach sauer.

c) 1 Mol. Aminoester + 2 Mol. NaNO_2 + 1 Mol. H_2SO_4 in
 $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung.

Auch als der Versuch bei 40° angestellt wurde, trat keine Stickstoffentwicklung ein, dagegen beim Zusatz der Schwefelsäure die oben erwähnte Rothfärbung.

Stockholms Högskola, Chemisches Laboratorium.

78. Carl Bülow und Ernst Nottbohm: Ueber den
p-[*N*-Benzoylbrenztraubensäureäthylester]-dimethylpyrrol-
 dicarbonsäurediäthylester.

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

(Eingegangen am 17. Januar 1903.)

Durch die Untersuchungen Claisen's und seiner Mitarbeiter sind Acylbrenztraubensäuren und ihre Ester, im engsten Anschluss an die von dem erstgenannten Forscher kurz vorher aufgefundenene neue Synthese der 1.3-Diketone¹⁾, bekannt geworden²⁾. Sie werden gewonnen, indem man auf geeignete Monoketone äquimolekulare Mengen von Oxalsäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat einwirken lässt.

Auf gleiche Weise haben neuerdings v. Kostanecki und seine Schüler complicirter zusammengesetzte Verbindungen dieser Art, wie z. B. 2.4- und 2.5-Diäthoxy-, 2.4.6-Trimethoxy-, 4-Aethoxy-2-oxy-, 4.6-Dimethoxy-2-oxy-Benzoyl- und *o*-Oxynaphtoyl-Brenztraubensäureester, hergestellt und aus ihnen Chromonabkömmlinge erzeugt³⁾.

1.3-Diketone oder die ihnen entsprechenden 1.3-Diketocarbonsäureester, welche eine active Amidogruppe enthalten, sind seither weder nach der Fischer-Kuzel-Bülow'schen⁴⁾ noch nach der

¹⁾ Claisen, diese Berichte **20**, 655 [1887]. — C. Beyer und Claisen, diese Berichte **20**, 2178 [1887]. — Claisen und Stylos, diese Berichte **20**, 2188 [1887]. — Brömme und Claisen, diese Berichte **21**, 1131 [1888]. — Claisen und Stylos, diese Berichte **21**, 1141 [1888].

²⁾ v. Kostanecki, Paul und Tambor, diese Berichte **34**, 2475 [1901]. — v. Kostanecki und Froemsdorff, diese Berichte **35**, 859 [1902]. — v. Kostanecki und C. de Ruijter de Wildt, diese Berichte **35**, 861 [1902].

³⁾ C. Bülow und Herm. Wagner gedenken demnächst der Gesellschaft einige Arbeiten vorzulegen, durch die der Beweis erbracht werden wird, dass aus Acylbrenztraubensäuren und ihren Estern unter geeigneten Bedingungen auch Benzopyranolderivate gewonnen werden können.

⁴⁾ E. Fischer und C. Bülow, diese Berichte **18**, 2131 [1885].