

85. L. Claisen und K. Meyer: Ueber das Amid der Acetessigsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Januar 1902.)

Da das *Amid der Acetessigsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, unseres Wissens noch nicht bekannt ist¹⁾, dürfte es interessiren, dass dieser Körper sich ziemlich leicht aus Acetessigester durch längeres (mehrwöchentliches) Zusammenstehen mit wässrigem, ca. 10-procentigem Ammoniak erhalten lässt. Nach beendeter Einwirkung trennt man die klare, wässrige Lösung von dem am Boden befindlichen, ungelöst gebliebenen Oel (Mischung von Acetessigester und Aminocrotonsäureester), entfernt dessen letzte Reste durch Ausschütteln mit Aether und dampft nun die ammoniakalische Flüssigkeit im Vacuum auf dem Wasserbade ein. Es verbleibt ein dicklicher Syrup, welcher über Schwefelsäure langsam zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute an rohem Amid beträgt etwa 30–40 pCt. vom Gewicht des angewendeten Acetessigesters. Die abgepressten und alsdann rein weissen Krystalle ergaben bei der Analyse folgende, mit der Zusammensetzung des Amids scharf übereinstimmende Zahlen:

$$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2. \text{ Ber. C } 47.53, \text{ H } 6.93, \text{ N } 13.86.$$

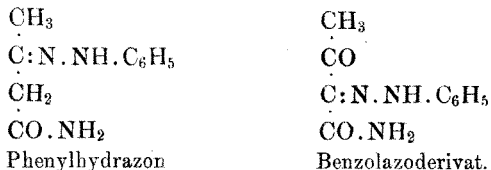
$$\text{Gef. } \gg 47.38, \gg 7.01, \gg 14.00.$$

Das Acetessigsäureamid schmilzt bei 50°; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Ammoniakalisches Kupfervitriol scheidet aus seiner wässrigen Lösung allmählich ein schön krystallinisches, grünes *Kupfersalz* ab, welches die normale Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ besitzt:

$$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu. Ber. C } 36.46, \text{ H } 4.56, \text{ N } 10.63, \text{ Cu } 24.04.$$

$$\text{Gef. } \gg 36.27, \gg 4.52, \gg 10.54, \gg 24.41.$$

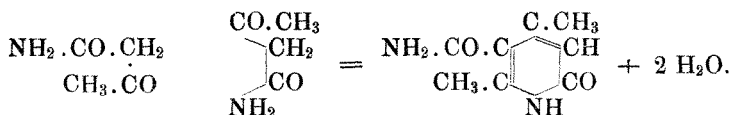
Gut krystallisirende Derivate sind das *Phenylhydrazon* (Schmp. 128°) und die »Benzolazoverbindung« (gelbe Kryställchen vom Schmp. 151°):



Das Phenylhydrazon verliert im Contact mit Mineralsäuren rasch Ammoniak und geht in (1)-Phenyl-(3)-Methylpyrazolon, das bekannte Derivat des Acetessigesters, über.

¹⁾ In der Literatur fanden wir nur Angaben über die Amide der monoalkylieren Acetessigsäuren, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$; auf Diäthylacetessigester wirkt Ammoniak überhaupt nicht ein. Vergl. James, Ann. d. Chem. **231**, 244; Peters, ebendasselbst **257**, 339, und Dieckmann, ebendasselbst **317**, 38.

Das Acetessigsäureamid ist nicht destillierbar; beim Erhitzen condensirt es sich zu zwei Molekülen unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einer krystallinischen Substanz $C_8H_{10}N_2O_2$, welche, da sie sich in Ammoniak und die Lutidoncarbonsäure von Nieme und v. Pechmann ¹⁾ spalten lässt, als das Amid der letzteren Säure betrachtet werden muss. Bildung und Constitution des Körpers sind demnach durch das folgende Schema auszudrücken:



Andeutungen über die Entstehung des Acetessigsäureamids aus Acetessigester und wässrigem Ammoniak finden sich bereits in einer 1882 erschienenen Abhandlung von C. Duisberg ²⁾. In ähnlicher Weise verfahren, wie oben mitgetheilt, erhielt dieser Forscher einen Syrup, der wenigstens annähernd — die Kohlenstoffbestimmung ergab 2—3 pCt. zu viel — der Zusammensetzung $C_4H_7NO_2$ entsprach. Die krystallinische Substanz, welche Duisberg beim Erhitzen des Syrups gewann und aus deren Analyse keine bestimmte Formel abgeleitet werden konnte, dürfte mit dem obigen Lutidoncarbonsäureamid wohl identisch gewesen sein.

Wir gedenken, das Acetessigsäureamid etwas eingehender zu untersuchen, und bitten daher, dass seine Bearbeitung uns für einige Zeit überlassen bleibt.

86. Richard Willstätter: Ueber Betaïne.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 4. Januar 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Das verschiedenartige Verhalten der Oxy Säuren und der halogenirten Säuren je nach der Stellung des Substituenten zur Carboxylgruppe ist eingehend studirt worden; bei den Aminosäuren hingegen blieb die vergleichende Untersuchung im Wesentlichen beschränkt auf Versuche der Wasserabspaltung. Es soll nun gezeigt werden, dass im Verhalten der Aminosäuren die Abhängigkeit von der Stellung der basischen Gruppe zum Carboxyl viel deutlicher hervortritt, wenn man die erschöpfend alkylirten Verbindungen, die Betaïne, vergleicht.

¹⁾ Ann. d. Chem. **261**, 206.

²⁾ Ann. d. Chem. **213**, 174.