

Der nach der Destillation der Verseifungsflüssigkeit hinterbleibende Rückstand wurde durch Verdampfen mit Wasser vollkommen von Alkohol befreit und dann mit Schwefelsäure übersättigt. Unter Aufbrausen schied sich eine ölförmige, schweisfartig riechende Säure aus, deren Menge groß genug war, um sie durch Destillation zu reinigen. Sie wurde so leicht als farbloses, vollkommen zwischen 192 und 194° übergehendes Oel (Siedepunkt der Methylpropyleessigsäure nach Saytzeff \*) bei 193° gewonnen, welches bei der Verbrennung folgende Zahlen gab :

I. 0,1520 g Substanz lieferten 0,3440 CO<sub>2</sub> und 0,1430 H<sub>2</sub>O.

II. 0,0987 g " " 0,2231 " " 0,0917 "

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden	
			I.	II.
C	72	62,07	61,72	61,65
H	12	10,34	10,45	10,32
O	32	27,59	—	—
	116	100,00.		

## 88. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester;

von J. Norman Collie aus Bristol.

(Aus der Inauguraldissertation des Verfassers, Würzburg 1883.)

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester und seine Alkylsubstitutionsproducte ist seit dem Jahre 1863, in welchem Geuther \*\*) diese Klasse von Verbindungen entdeckte, mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen.

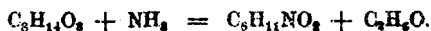
\*) Diese Annalen 193, 349.

\*\*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, 323.

Damals schon erhielt der genannte Forscher aus Aethylacetessigester und starkem wässerigem Ammoniak zwei Verbindungen, von denen die *eine*, in Wasser unlösliche, aus Alkohol in monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt  $59,5^{\circ}$  krystallisirte, während eine *andere*, verfilzte Nadeln von  $90^{\circ}$  Schmelzpunkt, in Wasser löslich war. Die erstere ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel  $C_8H_{15}NO_2$  entsprachen, so dass sie nach der Gleichung :



entstanden sein musste, während die in Wasser löslichen Krystalle,  $C_6H_{11}NO_2$ , nur unter Austritt von Aethylalkohol gebildet sein konnten :



Später \*) theilte Geuther mit, dass die Verbindung  $C_8H_{14}O_2$  durch Wasser, schneller durch verdünnte Salzsäure in Ammoniak resp. Chlorammonium und Aethylacetessigester zurückverwandelt werde.

Unter Geuther's Leitung studirte R. Brandes \*\*) die Einwirkung des Ammoniaks auf Aethylacetessigsäuremethylester und erhielt angeblich die analoge Verbindung  $C_7H_{13}NO_2$ , welche in Wasser unlöslich war, und — als lösliche — angeblich unter Austritt von Aethylalkohol, bei  $82$  bis  $83^{\circ}$  schmelzende Krystalle von der Formel  $C_5H_9NO_2$ .

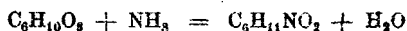
Im Jahre 1878 erhielt Precht \*\*\*) durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas vom Acetessigester selbst eine Verbindung in dicken monoklinen Prismen, welche zwischen  $15$  und  $37^{\circ}$ , nach der Reinigung durch theilweises Schmelzen und Abgiefsen des flüssigen Antheils aber meist bei  $25$  bis

\*) Zeitschrift für Chemie 1871, 247.

\*\*) Dasselbst 1866, 459.

\*\*\*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1193.

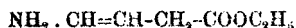
28° schmolzen; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_6H_{11}NO_2$ , sie war also unter Austritt von Wasser :



entstanden. Der Körper zersetzte sich beim Destilliren und war in Wasser unlöslich.

Duisberg \*) nahm diese Versuche 1882 wieder auf, indem er starkes wässriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur während mehrerer Tage mit Acetessigester wiederholt durchschüttelte. Er erhielt dabei ein stark lichtbrechendes Oel, welches in der Kälte krystallinisch erstarrte. Durch Reinigung mittelst theilweisen Schmelzens und Abgießens des flüssig gewordenen Anthells stieg ihr Schmelzpunkt bis auf 21° und die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Precht'schen Amid  $C_6H_{11}NO_2$ . Derselbe, von Duisberg als *Paramidoacetessigester* bezeichnete Körper, der übrigens auch bei der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks auf Acetessigester entstand, wurde durch Salzsäure zunächst in Salmiak und Acetessigester, bei Anwendung eines beträchtlichen Säureüberschusses aber in Salmiak, Aceton, Kohlensäure und Aethylalkohol gespalten. Natronlauge lieferte damit Carbonat, Alkohol und Ammoniak. Phosphorpentoxyd bildete ein schmieriges Harz, Stickstofftrioxyd dagegen Ammoniumnitrit und Oxalsäure.

Ueber die Constitution des aus Acetessigester und Ammoniak entstehenden Products geben die vorliegenden Beobachtungen keine Aufklärung, namentlich ist die von Duisberg für die wahrscheinlichere erklärte Formel :



ganz unbegründet.

In Folge dieser Sachlage wurde durch Herrn Professor Wislicenus eine neue Untersuchungsreihe über die Producte

\*) Diese Annalen 213, 166.

der Einwirkung von Ammoniak und Alkylaminbasen auf den Acetessigester und seine Mono- und Dialkylsubstitutionsproducte geplant und zunächst Herr Miller mit der Bearbeitung der Verbindung  $C_6H_{11}NO_2$  betraut. Derselbe stellte sie nach dem Verfahren von Precht durch Sättigen von abgekühltem Acetessigester mit trockenem Ammoniakgas dar, und gewann sie durch wiederholtes theilweises Schmelzen und Abgießen des verflüssigten Antheils in den von den früheren Untersuchern beschriebenen Formen, aber von dem bisher fast nie erreichten Schmelzpunkt  $34^{\circ}$ . Ihre Analyse ergab zu der Formel  $C_6H_{11}NO_2$  genau stimmende Werthe. Herr Miller begann dann die Einwirkung trockenen Salzsäuregases auf das Amid zu studiren und gewann dabei in kleiner Menge eine krystallinische, schwer schmelzbare Verbindung, welche nur noch 6,9 pC. Stickstoff enthielt. Gezwungen Würzburg zu verlassen, mußte Herr Miller die Untersuchung hier abbrechen, wörauf ich auf Wunsch von Herrn Professor Wislicenus die Weiterführung derselben übernahm.

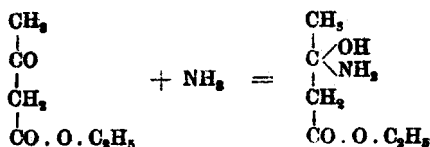
*Darstellung des Körpers  $C_6H_{11}NO_2$ .*

Leitet man trockenes Ammoniakgas schnell in reinen Acetessigester ein, so steigt die Temperatur sehr beträchtlich, oft bis auf  $80^{\circ}$ . Noch ehe volle Sättigung erreicht ist, trübt sich die Flüssigkeit und trennt sich in zwei Schichten, deren obere im Wesentlichen aus wässerigem Ammoniak besteht, während die untere das Hauptproduct in noch nicht ganz reiner Form darstellt. Fährt man mit der Zuleitung des Gases fort, bis die Temperatur wieder auf den Stand der umgebenden Luft herabgesunken ist, so beträgt die Gewichtszunahme 14 pC. von der Menge des angewendeten Acetessigesters, wenig mehr als der Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak (13,08 pC.) entspricht.

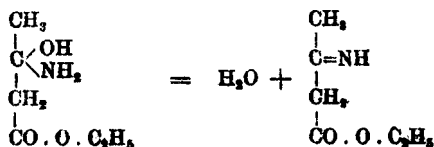
Das von der oberen wässerigen Schicht getrennte Oel erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nur wenn es lange Zeit im Exsiccator verweilt; in einer Kältemischung dagegen wird es schnell fest, indessen läßt sich auch dann noch eine nicht unbeträchtliche Menge Flüssigkeit mit der Wasserluftpumpe absaugen und die zurückbleibenden Krystalle schmelzen schon bei Zimmertemperatur wieder. Durch theilweises Gefrierenlassen und Absaugen der Mutterlauge gelingt es schliesslich, wenn auch nur unter beträchtlichem Verlust, eine festbleibende Substanz zu isoliren, deren Schmelzpunkt bei öfterer Wiederholung desselben Verfahrens schliesslich auf die von Miller beobachtete Höhe gebracht werden kann.

Wird Acetessigester dagegen unter Abkühlung mit Eis in einem mit der Luftpumpe verbundenen Scheidetrichter mit Ammoniak gesättigt, so erstarrt alles zu einer festen Masse, aus der bei 0° nach dem Oeffnen des Hahns so gut wie nichts abgesogen werden kann. Dieselbe läßt sich ohne wesentlichen Verlust einigemal mit kleinen Mengen eiskalten reinen Aethers abwaschen; sie schmilzt dann bei 26 bis 27° zu einer anfangs vollkommen klaren Flüssigkeit, welche sich jedoch nach kurzer Zeit trübt und in zwei Schichten zu trennen beginnt. Dieselbe Erscheinung findet unter Verflüssigung statt, wenn das feste, anfangs zu klarem Oel schmelzende Product sich in einem mit Eis umgebenen und wohlverschlossenen Gefäß über Nacht selbst überlassen bleibt. Am nächsten Morgen findet man es regelmässig in eine obere wässerige Schicht, welche wenig Ammoniak enthält, und ein stark lichtbrechendes Oel geschieden, welches in der Kältemischung erstarrt und sich durch das beschriebene Reinigungsverfahren in das Miller'sche Product überführen läßt.

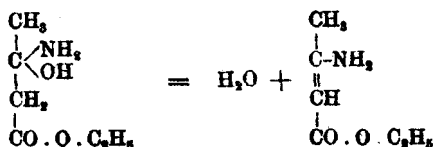
Danach findet zweifellos beim Zusammentreffen der Ingredienzien bei niedriger Temperatur zunächst nur eine Addition statt :



auf welche jedoch selbst bei 0° langsam, weit schneller bei höherer Temperatur, die Abspaltung von Wasser erfolgt. Ob letztere nach der Gleichung :



oder entsprechend dem Ausdruck :



erfolgt, wird durch die Aufklärung der Constitution der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$  zu entscheiden sein.

Die Reindarstellung derselben ist, wie schon angedeutet, stets mit so grossen Verlusten verbunden, dafs die Bereitung einer für meine projectirten Versuche ausreichenden Quantität grosse Massen von Acetessigester verschlungen haben würde. Es war daher sehr gerathen, sich nach einem besseren Weg als dem theilweisen Schmelzen und Absaugen auf dem Trichter umzusehen und namentlich trotz der von Precht und Duisberg behaupteten Nichtdestillirbarkeit der Verbindung ihre Reinigung durch Destillation zu versuchen. Als ich unter gewöhnlichem Luftdruck einen Probeversuch vornahm, zeigte es sich, dafs allerdings weitaus die Hauptmenge unter Rücklassung einer braunen, an der Luft grün werdenden Schmiere, welche schliesslich verkohlte, zersetzt wurde, dafs sich aber aus den übergegangenen flüssigen, stark nach Ammoniak riechenden Antheilen in der Ruhe ein Oel abschied, welches

genau die Eigenschaften des ursprünglichen Products besaß und aus dem sich durch theilweises Ausfrieren und Absaugen die feste Verbindung erhalten liefs.

Nach dieser Beobachtung versuchte ich, und zwar mit bestem Erfolg, die Destillation im Vacuum.

Das nach beendeter Umsetzung zwischen Acetessigester und Ammoniak von der wässerig-ammoniakalischen Flüssigkeit getrennte Oel destillirt unter einem Druck von 90 bis 100 mm Quecksilberhöhe, nachdem zuerst noch etwas Wasser übergegangen ist, fast vollständig zwischen 140 und 165°, so daß nur eine geringe Menge der, beim Destilliren im offenen Gefäfs massenhaft entstehenden grünen Schmiere zurückbleibt. Die oberhalb 150° aufgefangenen Destillate erstarren sämmtlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmelzen allerdings verschieden leicht, geben aber bei der Analyse immer zur Formel  $C_6H_{11}NO_2$  stimmende Zahlen. Die Hauptmenge, welche zwischen 153 und 155° übergeht, erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, kann aber durch Ausfrieren und Absaugen weitaus zum größten Theil als der reine, bei 33 bis 34° schmelzende Körper gewonnen werden. Die zwischen 140 und 150° übergehenden Antheile werden zwar nur beim Abkühlen mit Eis fest, lassen sich aber durch neue Destillation im Vacuum wieder in eine Spur Wasser und direct erstarrende Antheile zerlegen.

Zur Controle der Formel wurden drei Fractionen der Elementaranalyse unterworfen. Die Verbrennung geschah bei vorgelegter Kupferdrahtnetzspirale, die Stickstoffbestimmung durch Lösen abgewogener Quantitäten der Substanz in Salzsäure, Ausfällen mit Platinchlorid und Wägen sowohl des Platinsalmiaks als des aus diesem durch Glühen gewonnenen Platins. Aus Platinsalmiak und Metall ergaben sich immer fast genau gleiche Stickstoffmengen, so daß ersterer rein war.

## a) Vacuumfraction 150 bis 153°.

I. 0,1368 g Substanz gaben 0,2790 CO<sub>2</sub> und 0,1045 H<sub>2</sub>O.

## b) Vacuumfraction 153 bis 155°.

II. 0,1215 g Substanz gaben 0,2490 CO<sub>2</sub> und 0,0928 H<sub>2</sub>O.

III. 0,0655 g       "       "       0,1340       "       "       0,0514       "

IV. 0,4860 g       "       "       0,3110 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und 0,3510 Pt.

V. 0,4140 g       "       "       0,3000 Pt.

## c) Vacuumfraction 155 bis 157°.

VI. 0,3144 g Substanz gaben 0,6505 CO<sub>2</sub> und 0,2440 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für			Gefunden					
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	72	55,81	55,62	55,89	55,79	—	—	56,42
H	11	8,53	8,49	8,49	8,72	—	—	8,62
N	14	10,85	—	—	—	10,37	10,41	—
O	32	24,81	—	—	—	—	—	—
	129	100,00.						

Sehr günstig ist auch die Ausbeute, wenn das Ammoniakgas in mit trockenem Aether gemischten Acetessigester eingeleitet wird. Sobald die Umwandlung nahezu vollendet ist, erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der bei nur einmaligem Absaugen schon ein ziemlich reines Product liefert. Beim Destilliren im Vacuum geht dasselbe gleichfalls zwischen 140 und 165° fast ganz über und bildet auch hier wieder die Fraction 153 bis 155° den Hauptantheil. Dieser gab bei der Analyse aus :

I. 0,1081 g Substanz 0,2210 CO<sub>2</sub> und 0,0835 H<sub>2</sub>O

II. 0,1310 g       "       0,2670       "       "       0,1015       "

oder in 100 Theilen :

	I.	II.
C	55,76	55,58
H	8,58	8,61.

Betreffs der Eigenschaften des Amids habe ich früheren Beschreibungen kaum etwas hinzuzufügen. Es krystallisirt in absolut farblosen, stark glänzenden, leicht in vorzüglicher Ausbildung darstellbaren dicken monoklinen Prismen. welche



sich in Wasser kaum, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen. Der Schmelzpunkt liegt nach möglichst weit getriebener Reinigung bei  $34^{\circ}$ , wird aber schon durch die geringsten Spuren Wasser bedeutend herabgedrückt, so daß sich die verschiedenen Angaben desselben leicht erklären.

Unter gewöhnlichem Druck kommt die Verbindung bei  $210$  bis  $215^{\circ}$  ins Sieden, indem sich der grössere Theil in die erwähnte grünliche Schmiere und Gase zersetzt, in welchen letzteren eine nicht unbeträchtliche Menge des unveränderten Körpers sich mit verflüchtigt.

In Bestätigung der Angaben Duisberg's fand auch ich, daß wässerige Salzsäure sofort unter Abspaltung von Ammoniak Acetessigester regenerirt und in der Hitze letzteren in normaler Weise weiter in Alkohol resp. Chloräthyl, Kohlensäure und Aceton spaltet. Ebenso bilden sich beim Erwärmen mit Natronlauge neben Ammoniak die normalen Zersetzungsproducte des Acetessigesters.

Um zu versuchen, ob sich die Oxyäthylgruppe nicht durch einen weiteren Amidrest substituiren lasse, behandelte ich die Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr mit höchst concentrirter Ammoniakflüssigkeit und liefs die Temperatur schliesslich bis  $180^{\circ}$  steigen. Von einem Amidderivat des Acetessigesters jedoch war keine Spur zu entdecken, dafür aber waren in der Lösung grofse Mengen von Ammoniumcarbonat vorhanden.

*Umsetzungen des Paramidoacetessigesters unter vorübergehender Rückbildung des Acetessigesters*

finden auch bei der Einwirkung anderer Reagentien mit besonderer Leichtigkeit statt und habe ich einige derselben neu aufgefunden, als ich Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution des Körpers zu gewinnen suchte. Ich prüfte zunächst die

*Einwirkung schwerer Metallsalze*, in der Erwartung, den organischen Metallamid- oder Metallimidverbindungen entsprechende Derivate zu erlangen.

Als die wässrige alkoholische Lösung von „Paramidoacetessigester“ mit Silbernitrat gemischt wurde, blieb alles klar, dagegen entstanden mit Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Kupfervitriol, Zinksulfat und Eisenchlorid Niederschläge. Dieselben waren theilweise amorph und bestanden, wie die mit beiden letzteren erhaltenen, fast nur aus den Oxydhydraten der betreffenden Metalle, während Acetessigester — durch den Geruch deutlich zu erkennen — regenerirt war; z. B. :

$$2 \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{ZnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Zn}(\text{OH})_2,$$

andere, und namentlich der grünblaue Kupferniederschlag, enthielten dagegen organische Substanz, welche sich unter Rücklassung von nur wenig Hydroxyd in heissem Benzol löste und beim Erkalten in den für Metallacetessigester charakteristischen Formen erhalten liefs.

Der so direct gewonnene *Kupferacetessigester* z. B. krystallisirte in glänzenden grünen Nadeln, welche von 178° an sublimirten und bei 182° \*) schmolzen :

0,4830 g gaben 0,1190 Kupferoxyd, enthielten demnach 19,67 pC. Cu, während sich nach der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cu}$  19,73 pC. Metall berechnen.

*Die Einwirkung von Essigsäure* verlief ganz wie die primäre Salzsäurereaction, indem essigsaures Ammon und Acetessigester entstanden, als 13 g des krystallinischen Amids mit 10 g Eisessig und 2 g Wasser eine Stunde lang gekocht wurden. An Aether, in welchen die Hauptmenge überging, gab das Reactionsproduct Acetessigester ab. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels destillirte weitaus die Hauptmenge zwischen 170 und 180° als ganz wie Acetessig-

---

\*) M. Conrad, diese Annalen 188, 270.

ester riechendes Oel, welches stickstofffrei war und beim Schütteln mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung den charakteristischen, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 182° schmelzenden Kupferacetessigester lieferte, von welchem 0,4980 g 0,1240 g Kupferoxyd (19,89 pC. Cu) gaben. Im Rückstand blieb etwas Harz und Ammoniumacetat, welches größtentheils in der wässerigen Flüssigkeit gefunden wurde.

*Einwirkung von nascentem Wasserstoff.* — Als eine alkoholische, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung des Amids bei guter äußerer Abkühlung während drei Tagen mit Natriumamalgam behandelt wurde, trat von Anfang an deutlicher, mit der Dauer der Reaction immer energischer werdender Ammoniakgeruch auf. Die Flüssigkeit wurde darauf mit Salzsäure genau neutralisirt. auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Salzkückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der stark eingeeengten Lösung krystallisirte im Exsiccator ein zerfließliches stickstofffreies Natriumsalz, dessen concentrirte wässerige Lösung mit Silbernitrat einen weissen krystallinischen Niederschlag gab. Derselbe krystallisirte aus warmem Wasser in feinen verfilzten Nadeln \*), welche auf dem Filter abgesogen und im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet wurden. Die Analyse ergab, daß sie aus *β-oxybuttersaurem Silber* bestanden :

I. 0,1130 g Substanz gaben 0,0580 Silber.

II. 0,2310 g „ „ 0,1180 Silber, 0,1900 CO<sub>2</sub> und 0,0725 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> AgO <sub>3</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	22,75	—	22,43
H	3,32	—	3,48
Ag	51,18	51,33	51,08

\*) Wislicenus, diese Annalen 149, 212.

0,3845 g des völlig trockenen Natriumsalzes mit Schwefelsäure abgeraucht hinterließen 0,1625  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NaO}_2$	
Na	18,25	18,48.

Die aus dem Silbersalz durch genaue Zersetzung mit Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzte  $\beta$ -Oxybuttersäure wurde als nicht krystallisirender Syrup erhalten. Bei der Destillation liefs dieser zuerst Wasser und darauf ein zu fester Masse erstarrendes Product übergehen, welches sich ganz wie  $\alpha$ -Crotonsäure verhielt.

Die *Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid* auf „Par-amidoacetessigester“ ist bereits von Duisberg studirt worden. Derselbe erhielt, wenn er die ätherische Lösung des Amids mit dem Gas vollkommen sättigte, Ammoniumnitrit und Oxalsäure. Es war dadurch nicht ausgeschlossen, dafs bei gemäfsigter Reaction noch falsbare Zwischenproducte entstehen konnten, aus denen sich irgend welches Licht betreffs der Natur des Amids gewinnen liefs.

Beim Einleiten von Stickstofftrioxydgas in eine alkoholische Lösung des Amids scheiden sich aus der braun werdenden Flüssigkeit einige farblose *Krystallblättchen* ab, deren Menge — wenn auch noch immer gering — doch wesentlich gröfser ausfällt, wenn während der Absorption des Gases von aufsen gut gekühlt wird.

Es gelang mir auf diese Weise schliesslich so viel dieses Körpers zu erhalten, dafs derselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden konnte. Dabei erreichte er bald den Schmelzpunkt  $170^\circ$ , bei welcher Temperatur zugleich totale Zersetzung eintrat. Mit Schwefelsäure und Phenol giebt die in Wasser gelöste Verbindung die Liebermann'sche Reaction.

I. 0,1565 g bei  $100^\circ$  getrocknet gaben mit vorgelegtem Kupferdrahtnetz verbrannt 0,2070  $\text{CO}_2$  und 0,0940  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1380 g gaben 32,2 cbcm Stickstoffgas bei 21° und 751 mm Barometer.

In 100 Theilen :

C	36,13
H	6,67
N	26,23
O	30,97.

Eine einfache, von dem Ausgangsmaterial ableitbare Formel läßt sich aus diesen Zahlen nicht ableiten, denn der ihnen etwa entsprechende möglichst einfache Ausdruck  $C_8H_{17}N_5O_5$ , welcher 36,50 pC. C, 6,46 pC. H und 26,62 pC. N erfordert, hat nicht gerade viel Wahrscheinlichkeit für sich.

Eine Wiederholung der Analysen wurde leider dadurch vereitelt, daß die in einem mit Kork verstopften Gläschen befindliche Verbindung sich nach kurzer Zeit von selbst vollkommen in braune Schmieren zersetzte, in welchen salpetersaures Ammon nachgewiesen werden konnte. Andere inzwischen angestellte und mehr Erfolg versprechende Versuche ließen mich auf die Wiederdarstellung dieser blätterig-krystallisirenden Verbindung, welche sicherlich nicht das Hauptproduct der Reaction war, vorläufig verzichten.

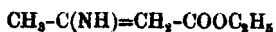
Die von diesen Krystallen abfiltrirte braune alkoholische Lösung entwickelte auf dem Wasserbad Massen von Kohlensäure und Blausäure und hinterließ eine braune Schmiere, welche bei der Destillation aus einem Retörtchen oberhalb 200° eine geringe Menge eines Oels übergehen ließ, größtentheils aber zu einer als hartes Pech erstarrenden schwärzlichen Masse wurde. Acetessigester, auf welchen besonders gefahndet wurde, ließ sich nicht nachweisen.

Bei einem zweiten Versuch wurde in die abgekühlte alkoholische Lösung des Amids nur kurze Zeit Stickstofftrioxyd eingeleitet, und die von den auch hier wieder gebildeten blätterigen Krystallen abfiltrirte Lösung im Vacuum über Schwe-

felsäure verdunstet. Nach einiger Zeit trennte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere eine wässrige Lösung von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon war, während die obere ein in Wasser unlösliches Oel darstellte, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und sich beim Erhitzen wie oben beschrieben zersetzte. Durch Aufnehmen in reinem Aether, Filtriren und Verdunsten im Vacuum wurde es möglichst gereinigt und dann analysirt, ohne indessen zu einer Formel führende Zahlen zu liefern.

Augenscheinlich tritt bei allen diesen Reactionen unter theilweiser Oxydation weitgehende Condensation des Acetessigesterrests zu hochmolecularen stickstoffhaltigen Producten ein, aus denen sich isolirbare Körper nicht leicht darstellen lassen.

Ich stellte schliesslich noch einen Versuch an, das Amid mit genau einem Molecul salpetriger Säure in Wechselwirkung zu bringen, indem ich 13 g desselben in Weingeist löste und eine wässrige Lösung von 7 g reinem Natriumnitrit (1 Mol.), welche mit 6 g Eisessig (1 Mol.) versetzt worden war, hinzufügte. Das Gemisch färbte sich sofort unter Gasentwicklung rosenroth, bald aber orangegelb und reagirte nun intensiv sauer. Im Vacuumexsiccator verdunstet, theilte es sich in zwei Schichten. Die untere, wässrige, enthielt Natriumacetat, die obere bestand aus einem stickstoffreichen Oel, welches die Liebermann'sche Reaction nicht gab, aber durch Phenol und Schwefelsäure orangeroth und von Eisenvitriol prachtvoll blau gefärbt wurde. Ein Nitrosimid, welches erwartet werden durfte, wenn die Formel des Ausgangskörpers die eines  $\beta$ -Imidobuttersäureesters :



wäre, konnte demnach nicht entstanden sein, dagegen liefs sich die Bildung eines dem Nitrosacetessigester entsprechenden Körpers vermuthen, welcher durch wässrige Säuren

wahrscheinlich in jenen selbst überführbar war. Durch Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde dem Oel in der That Ammoniak, wahrscheinlich von unverändertem Amid herrührend, entzogen. Als es wieder mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet worden war, wurde es analysirt und gab zur Formel des *Nitrosacetessigesters* ziemlich gut stimmende Zahlen.

- I. 0,6775 g gaben 48,2 cbcm Stickstoffgas bei 11,8° und 743 mm Druck.  
 II. 0,4430 g gaben 34,8 cbcm Stickstoffgas bei 13° und 745 mm Druck.  
 III. 0,2670 g gaben 0,4450 CO<sub>2</sub> und 0,1430 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	45,28	—	—	45,45
H	5,66	—	—	5,94
N	8,80	8,27	9,10	—

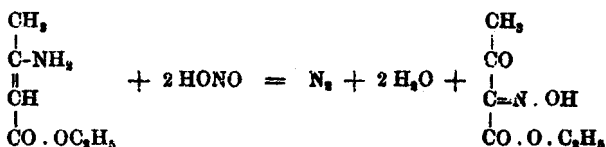
Um die Identität dieses Oels mit dem bekanntlich nur schwer krystallisirenden *Nitrosacetessigester* \*) nachzuweisen, wurde die Ueberführung in *Nitrosaceton* durch Verseifen mit Alkali und Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether versucht. Die abgehobene Aetherschicht hinterliess in der That beim Verdunsten ein Oel, welches im Exsiccator glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 63° (V. Meyer und Züblin \*\*) fanden ihn bei 65°) hinterliess. Dieselben lösten sich in Alkali mit intensiv gelber Farbe, so dafs an der Identität des analysirten Oels mit *Nitrosaceton* nicht zu zweifeln ist.

Freie Salpetrigsäure liefert daher mit dem „Paramidoacetessigester“ kein Nitrosimid, sondern läst sofort *Nitrosacetessigester* entstehen. Diese Reaction spricht daher dafür, dafs der „Paramidoacetessigester“ ein  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Croton-

\*) V. Meyer und Züblin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 320.

\*\*) V. Meyer und Züblin, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 695.

säureester ist, der sich nach folgender Gleichung umsetzen würde :



*Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf „Paramidoacetessigester“.*

Wird Paramidoacetessigester mit mehr als einem Molecul Essigsäureanhydrid während mehrerer Stunden auf 160° erhitzt und das wieder erkaltete flüssige Reactionsproduct der Destillation unterworfen, so gehen zwischen 120 und 150° Essigsäure und unverändertes Anhydrid über; das Thermometer steigt dann schnell auf 220° und hierauf langsam bis 240°. Zwischen diesen Temperaturen destillirt ein farbloses, bald erstarrendes Oel. Löst man die Masse in heissem Alkohol, dem Wasser bis zur beginnenden Trübung zugefügt wird, so scheidet sich beim Erkalten die neue Verbindung in prachtvollen langen weissen Nadeln aus. Dieselbe ist direct rein, da ihr Schmelzpunkt (63°) sich durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht ändern läßt. Zwischen 234 und 232° destillirt sie unzersetzt ohne Rückstand.

Nach der Analyse ist der Körper ein „Acetylparamidoacetessigester“ oder wahrscheinlich  $\beta$ -Acetamido- $\alpha$ -Crotonsäureester :



- I. 0,1640 g Substanz gaben 12,1 cbcm Stickstoff bei 16° und 754 mm Druck.  
 II. 0,1735 g lieferten 0,3550 CO<sub>2</sub> und 0,1215 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,2415 g „ 0,4935 „ „ 0,1670 „

	Berechnet für	Gefunden		
	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	I.	II.	III.
C	56,14	—	55,80	55,73
H	7,60	—	7,78	7,68
N	8,19	8,52	—	—



Der acetylrte Körper ist in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen und beim Kochen mit wässerigen Säuren und Alkalien vollständig zersetzt, wobei sich neben Essigsäure und Ammoniak die Spaltungsproducte des Acetessigesters bilden.

*Condensation des „Paramidoacetessigesters“ durch Wärme.*

Bei Beschreibung der Reinigung des Einwirkungsproducts von Ammoniak auf Acetessigester durch Destillation habe ich wiederholt einer durchsichtigen braunen, an der Luft sich grün färbenden Schmiere Erwähnung gethan, welche bei stark vermindertem Luftdruck nur in geringen Mengen, bei gewöhnlichem Druck aber massenhaft entsteht. Ueberläßt man dieses zähe Oel einige Zeit sich selbst, so beginnt Krystallausscheidung, welche nach und nach so reichlich wird, daß das Ganze breiartig erstarrt.

Die Trennung des festen Körpers von der zäh-ölgigen Mutterflüssigkeit läßt sich nicht durch Absaugen, ohne zu große Verluste aber durch Lösen des Ganzen in absolutem Alkohol und Zusatz des mehrfachen Volums Aether bewerkstelligen. In der Ruhe setzen sich aus der trüb gewordenen Flüssigkeit kleine farblose, in alkoholischer Lösung auf Lackmus nicht reagirende Nadeln ab, welche auf dem Filter gesammelt werden und sich nun aus heissem Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, umkrystallisiren lassen. Ihr Schmelzpunkt erreicht sehr bald die bleibende Höhe von 160°. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich. Von Wasser und Aether werden sie nicht aufgenommen, aber beim Kochen mit Kalilauge unter Entwicklung des Geruchs nach Aethylalkohol bald gelöst. Ammoniak tritt dabei nicht auf, obgleich die Substanz Stickstoff enthält. Die alkalische Lösung giebt bei vorsichtigem Neutralisiren mit Mineralsäuren einen pulverig-

krystallinischen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuß der letzteren löst. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird kein Ammoniak entwickelt, dagegen destillirt ein unangenehm nach Pyridinbasen riechendes, stark alkalisch reagirendes Oel.

Bei der Analyse lieferte die Substanz Zahlen, aus welchen sich die Formel  $C_{10}H_{13}NO_3$  ableitet.

- I. 0,2975 g gaben 0,6770  $CO_2$  und 0,1830  $H_2O$ .  
 II. 0,1935 g " 0,4390 " " 0,1225 "  
 III. 0,2190 g " 0,5000 " " 0,1375 "  
 Zu I, II, III diente Substanz von verschiedenen Darstellungen.  
 IV. 0,3710 g noch mehrmals krystallisirte Substanz gaben 0,8320  $CO_2$  und 0,2290  $H_2O$ .  
 V. 0,3275 g gaben 22,0 cbcm  $N_2$  bei  $18,5^\circ$  und 743 mm Druck.  
 VI. 0,3970 g " 26,5 " " "  $18,5^\circ$  " 748 " "  
 VII. 0,4620 g " 30,8 " " "  $18,5^\circ$  " 748 " "

Berechnet für



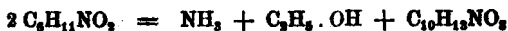
C	61,54
H	6,67
N	7,18
O	24,61

100,00

Gefunden

	I	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C	62,05	62,18	62,24	61,16	—	—	—	61,91
H	6,84	7,07	6,97	6,84	—	—	—	6,93
N	—	—	—	—	7,54	7,48	7,49	7,50
O	—	—	—	—	—	—	—	23,66
								100,00.

Die Entstehung des Körpers läßt sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Derselbe muß dann der Aethylester einer einbasischen Säure, d. h. :



sein und aus ihm sich die Säure  $C_8H_9NO_3$  gewinnen lassen.

Ich schritt deshalb zur Verseifung einer größeren Menge

und konnte den beim Kochen mit Kalilauge abdestillirenden Aethylalkohol mit Sicherheit constatiren. Die nicht mehr nach diesem riechende Lösung wurde darauf mit Schwefelsäure ganz schwach angesäuert; sie liefs einen kaum krystallinischen Niederschlag fallen, welcher auf dem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Trocknen aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so ein aus kleinen Nadelchen bestehendes Pulver, welches nach wiederholter Krystallisation constant zwischen 246 und 247° schmilzt.

I. 0,2770 g lufttrocken verloren bei 120° 0,0270 H<sub>2</sub>O.

II. 0,6560 g gaben ebenso 0,0610 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	9,73	9,74	9,70.

I. 0,1765 g getrocknet gaben 0,3680 CO<sub>2</sub> und 0,0895 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2015 g " " 0,4220 " " 0,1000 "

III. 0,3300 g " " 25,5 ccm N<sub>2</sub> bei 18,5° und 743 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57,49	56,86	57,12	—
H	5,39	5,63	5,51	—
N	8,38	—	—	8,63.

In Barytwasser löst sich die Säure wie in Alkalilaugen leicht auf. Durch Einleiten von Kohlensäure und Verdampfen auf dem Wasserbad wurde der Ueberschufs des Baryumhydrats, die letzten Spuren durch nochmaliges Eindampfen entfernt. Die wässrige Lösung scheidet dann nach der Filtration kein Carbonat mehr ab, sondern liefert das reine *Baryumsalz* als sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse.

0,4000 g Baryumsalz im Vacuum getrocknet gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2050 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba	Gefunden
Ba	29,21	29,40.

Aus der Baryumsalzlösung fällt Silbernitrat das *Silbersalz* in Gestalt eines weissen amorphen Pulvers, welches sich schon am Licht und sehr schnell in gelinder Wärme unter Schwärzung zersetzt.

0,2760 g desselben vacuumtrocken hinterliessen 0,1120 Silber.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9NO_3 \cdot Ag$	
Ag	39,41	40,56.

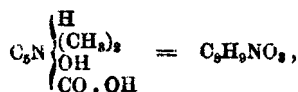
Versetzt man die stark concentrirte Baryumsalzlösung vorsichtig mit einer kalt gesättigten Lösung von Kupferacetat, so scheidet sich das Kupfersalz in hellblauen mikroskopischen Nadeln ab, welche kein Krystallwasser enthalten.

0,1900 g hinterliessen 0,0390 CuO.

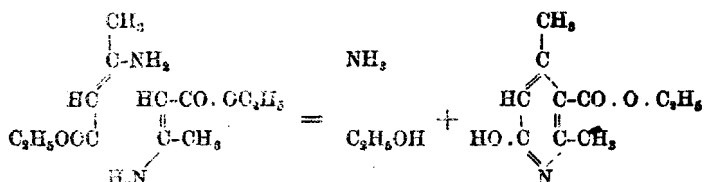
	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_9NO_3)_2Cu$	
Cu	16,03	16,39.

Es ist damit die Formel der Säure zu  $C_8H_9NO_3$ , die ihres Esters zu  $C_{10}H_{13}NO_3$  festgestellt. Nach ihrem ganzen Verhalten ist nicht zu bezweifeln, dafs sie die Carbonsäure eines pyridinartigen Körpers ist. Leider war ihr nur schwer in einigermafsen beträchtlichen Mengen erhältlicher Ester bei den beschriebenen Versuchen und Bestimmungen so weit verbraucht, dafs ich auf weiter eingehendes Studium, namentlich auch auf die Untersuchung des beim Erhitzen mit Natronkalk entstehenden pyridinartig riechenden basischen Oels verzichten mufste und höchstens noch kleine Proben anstellen konnte. So überzeugte ich mich z. B., dafs Ester und Säure beim Uebergiefsen mit Chloracetyl sofort Chlorwasserstoff entwickelten und letztere dadurch in einen aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirenden neuen Körper, zweifellos ein Acetat, überging.

Die vorliegenden Beobachtungen gestatten indefs doch wohl einen Schluss auf die Constitution der Säure, sie ist höchst wahrscheinlich eine *Hydroxylutidinmonocarbonsäure* :



deren Aethylester sehr wohl nach dem folgenden Schema entstehen könnte :



Diese Annahme würde wesentlich an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelänge, aus dem „Paramidoacetessigester“ in einfacher Reaction Verbindungen der Pyridinreihe zu gewinnen.

Dafs der Acetessigester solche leicht liefert, hat A. Hantzsch \*) in seiner schönen Arbeit über das Product der Condensation zwischen Acetessigester und Aldehydammoniak : den *Hydrocollidindicarbonsäureester* bewiesen. Es liefs sich vermuthen, dafs der aus Acetessigester und Ammoniak entstehende Körper sich mit dem Aldehyd selbst in die Hantzsch'sche Verbindung verwandeln lasse. Ein angestellter Versuch bestätigte diese Vermuthung in einfachster Weise.

#### *Condensation des „Paramidoacetessigesters“ mit Paraldehyd.*

Beim Erwärmen des Amidoesters mit Paraldehyd tritt keine Reaction ein, wohl aber sofort, wenn eine geringe Menge von Schwefelsäure hinzugefügt wird. Am besten verdünnt man letztere vorher mit etwas Aether. Die Einwirkung erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und vollendet sich in kurzer Zeit. Wird dann zur Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser gewaschen, so erstarrt das Product

\*) Diese Annalen 215, 1.

zu einem farblosen Krystallkuchen, den man aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle farblose harte Tafeln von schön blauer Fluorescenz, welche bei  $128^{\circ}$  schmelzen und dem *Dihydrocollidindicarbonsäureäthylester* von Hantzsch (Schmelzpunkt  $131^{\circ}$ ) nicht nur zum Verwechseln gleichen, sondern auch bei der Analyse der Formel  $C_{14}H_{21}NO_4$  ebenso gut entsprechende Procentzahlen liefern, wie Hantzsch sie erhielt :

I.	0,1290 g	gaben 0,3210 CO <sub>2</sub> und 0,0945 H <sub>2</sub> O.					
II.	0,1135 g	"	0,2590	"	"	0,0780 "	
III.	0,2240 g	"	11,7 cbem N <sub>2</sub> bei 23° und 745 mm Druck.				
IV.	0,1855 g	"	6,8	"	"	21° " 751 " "	
Berechnet für		Gefunden				Hantzsch fand	
C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>		I.	II.	III.	IV.		
C	62,92	62,98	62,23	—	—	62,50-62,89	
H	7,86	7,55	7,64	—	—	7,87	
N	5,25	—	—	5,74	5,75	5,87-6,25.	

Um übrigens die Identität vollkommen sicher zu stellen, wurde noch die Ueberführung der Krystalle in den *Collidindicarbonsäureäthylester* durch Oxydation mit Salpetrigsäuregas \*) ausgeführt und so in der That ein zwischen  $307$  und  $310^{\circ}$  destillirendes Oel gewonnen, welches bei der Analyse zur Formel  $C_{14}H_{19}NO_4$  sehr gut stimmende Werthe gab.

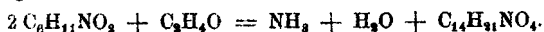
- I. 0,2570 g Substanz gaben 0,5980  $CO_2$  und 0,1680  $H_2O$ .  
 II. 0,2610 g " " 11,7 cbem  $N_2$  bei  $21^{\circ}$  und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{19}NO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	63,40	63,45	—
H	7,17	7,26	—
N	5,28	—	5,01.

Der „Paramidoacetessigester“ condensirt sich demnach unter der Einwirkung von etwas Schwefelsäure mit Paraldehyd

\*) Diese Annalen 215, 21.

zu *Dihydrocollidindicarbonsäureester*, entsprechend der Gleichung :



*Einwirkung von Jodäthyl auf den „Paramidoacetessigester.“*

30 g des Amidkörpers wurden mit 40 g Jodäthyl zehn Stunden lang im verschlossenen Gefäß im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich im Innern kein Druck. Die Flüssigkeit hatte Krystalle abgeschieden, welche an sich farblos waren, aber an der Luft bald unter Abscheidung von freiem Jod braun wurden, bei Zusatz von Kalilauge trat starker Ammoniakgeruch auf. Als ihre wässrige Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt wurde, entstand ein hellgelber mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, welcher in Aether und Weingeist ganz unlöslich war. Ueber Schwefelsäure getrocknet hinterließen 0,1900 g desselben 0,0830 g Platin oder 43,68 pC. Damit war bewiesen, daß derselbe nur aus *Ammoniumplatinchlorid*,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , bestand, welches 43,86 pC. Metall verlangt. Eine Aethylaminbase ist demnach bei der Reaction nicht entstanden. Die von den Krystallen abgegos-sene Flüssigkeit schied auf Zusatz von Aether noch etwas Jodammonium ab. Nach der Filtration wurde sie fractionirt destillirt. Nachdem unterhalb 100° Aether und ein wenig unverändertes Jodäthyl übergegangen waren, stieg das Thermometer schnell über 180° und nun destillirte bis 200° etwa ein Drittel des ursprünglichen Reactionsproducts, dann stieg der Quecksilberfaden rapid auf 270°, langsam bis 310°, während ein pyridinartig riechendes Oel überging. Es blieb eine kleine Menge nichtflüchtiger Schmiere zurück.

Die Fraction 180 bis 200° destillirte bei wiederholter Rectification fast vollkommen zwischen 190 und 195°. Das hier angesammelte farblose Oel roch durchaus wie Aethyl-acetessigester, enthielt weder Jod noch Stickstoff und gab mit

Eisenchlorid Blaufärbung. Die Analyse zeigte in der That, daß *Aethylacetessigester* vorlag.

0,2130 g Substanz gaben 0,4720 CO<sub>2</sub> und 0,1710 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für Aethylacetessigester	Gefunden
C	60,76	60,43
H	8,86	8,92.

Das hochsiedende pyridinartig riechende Oel konnte, obgleich es hauptsächlich um 290° herum destillirte, auf diesem Weg in Folge steter theilweiser Zersetzung nicht analysenrein erhalten werden. Es enthielt Stickstoff, gab aber beim Kochen mit Aetzkali kein Ammoniak, löste sich in wässriger Salzsäure und gab dann mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich war, aus letzterem aber durch Aether als ein bald erstarrendes Oel niedergeschlagen wurde. Als die Lösung in absolutem Alkohol bis zu starker Trübung mit Aether versetzt wurde, schieden sich gelbrothe Kryställchen ab, welche im Vacuum getrocknet und mit vorgelegter Silberspirale verbrannt wurden.

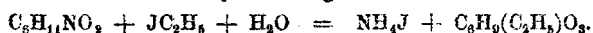
0,0900 g Substanz gaben 0,0970 CO<sub>2</sub> und 0,0330 H<sub>2</sub>O.

0,2600 g „ hinterließen beim Glühen 0,0750 Pt.

Läfst sich aus diesen Zahlen (wegen Mangels an Material konnte ich die Analyse nicht wiederholen) auch keine definitive Formel ableiten, so ist es doch nach dem ganzen Verhalten des hochsiedenden Oels und des Platinchloriddoppelsalzes nicht fraglich, daß hier ein sauerstoffhaltiger Pyridinkörper vorliegt. Am ehesten lassen sich die aus vorstehenden Analysenergebnissen berechneten Procentzahlen (C = 29,39; H = 4,07 und Pt = 28,84) mit der Formel des Platindoppelsalzes eines Aethyloxylutidins (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO, HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> vereinigen, welches 30,36 pC. C, 3,93 pC. H und 27,34 pC. Pt verlangt, und welches sich, angesichts der Bildung von Hydroxylutidincarbonsäureester aus dem Amidkörper allein, auch wohl von letzterem bei der Jodäthyleinwirkung ableiten läßt. Die Ent-



stehung eines derartigen Condensationsproducts würde dann auch die Quelle zur Bildung von Wasser abgeben können, ohne welches die theilweise Umsetzung der Ingredienzien in Jodammonium und Aethylacetessigester nicht denkbar ist :



*Einwirkung von Brom auf „Acetparamidoacetessigester.“*

Der „Paramidoacetessigester“ wird durch Brom heftig angegriffen und unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt. Ich wählte deshalb, um die Bromwirkung zu studiren, das oben beschriebene Product der Umsetzung mit Essigsäureanhydrid, welches sich durch eine gewisse Beständigkeit auszeichnet.

Wird zu einer Lösung des Acetoamids mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom gefügt, so verschwindet die Farbe des letzteren auch bei Abkühlung mittelst Eis und Kochsalz sofort, ohne dafs Bromwasserstoff austritt. Erst wenn mehr als zwei Bromatome zu einem Molecul des Amids kommen, erhält sich die Gelbfärbung eine Zeit lang.

Ich suchte nun das augenscheinlich entstehende Bromadditionsproduct zu isoliren. 4,8 g der Acetoverbindung in 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst wurden allmählich mit 4,0 g Brom in 100 g  $\text{CS}_2$  — beide vorher und während der Einwirkung auf  $-18^\circ$  abgekühlt — versetzt. Als die homogene Flüssigkeit aus der Kältemischung herausgenommen wurde und allmählich die Temperatur der Luft annahm, fing sie an, Bromwasserstoff zu entwickeln und trübte sich bald unter Abscheidung eines schmierigen Oels. Von letzterem wurde die Flüssigkeit möglichst schnell abgegossen und in der Kälte in einem mit Paraffinstücken gefüllten Vacuumexsiccator verdunstet. Es hinterblieben dabei farblose, in eine ölige Flüssigkeit eingebettete Krystalle vom Schmelzpunkt  $138$  bis  $140^\circ$ . Dieselben wurden rasch zwischen Fließpapier möglichst voll-

kommen abgepresst und zu einer Brombestimmung verwendet. Da sie von Wasser, wahrscheinlich unter sofortiger Veränderung, gelöst werden, so wurde die Zersetzung mit Natriumamalgam in starkem Ueberschuß vorgenommen; die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt.

0,1755 g gaben 0,1900 AgBr, entsprechend 46,07 pC. Brom.

Obgleich die gefundene Menge nicht ganz die einem Bromadditionsproduct  $C_8H_{13}Br, NO_3$  entsprechende (48,34 pC.) erreicht, so kommt sie derselben doch so nahe und übersteigt den Halogengehalt eines Bromsubstitutionsproducts  $C_8H_{12}BrNO_3$  (32,00 pC.) so beträchtlich, daß die ausgeführte Bestimmung entschieden für das Vorhandensein des Additionsproducts spricht, um so mehr, wenn man die außerordentlich leichte Zersetzbarkeit des Körpers mit in Anschlag bringt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur giebt derselbe, namentlich bei Zutritt von Feuchtigkeit, Bromwasserstoff ab und wird daher schwer in reinerem Zustand zu erhalten und zur Analyse zu bringen sein.

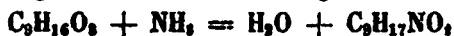
Setzt man Brom zur ätherischen Lösung des Amids selbst, so scheidet sich Bromammonium ab und der Aether enthält ein Oel von stechendem Geruch, welches wahrscheinlich gebromter Acetessigester ist.

Ich will zum Schlusse noch kurz erwähnen, daß auch *Acetessigsäureisamylester* \*) durch Ammoniak in ein dem „Paramidacetessigester“ ganz analoges Product unter Wasserabscheidung verwandelt wird. Dasselbe siedet im Vacuum zwischen 190 und 195° und erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. Ich gewann bei einem Versuch nur so viel, daß ich außer der Analyse nur einige Reactionen machen konnte, auf vollkommene Reinigung aber verzichten mußte.

---

\*) M. Conrad, diese Annalen 188, 228.

Gleichwohl ergibt die Analyse sehr nahezu die Zusammensetzung des nach der Gleichung :



entstehenden *Paramidoacetessigsäureisamylesters*.

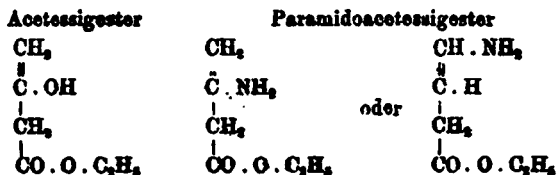
- I. 0,3150 g Substanz gaben 0,7229  $\text{CO}_2$  und 0,2900  $\text{H}_2\text{O}$   
 II. 0,1470 g " " 0,3380 " " 0,1355 "  
 III. 0,2080 g " " 15,3 chem  $\text{N}_2$  bei  $21^\circ$  und 751 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_7$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	63,15	62,52	62,71	—
H	9,94	10,23	10,24	—
N	8,18	—	—	8,48.

### Schlusswort.

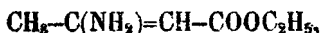
Durch die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen ist zwar eine Reihe von interessanten Umsetzungen des „Paramidoacetessigesters“ aufgefunden worden, durchschlagende Gründe für die eine oder andere Ansicht über seine Constitution aber konnten nicht beigebracht werden.

Sieht man von der sehr unwahrscheinlichen Formel ab, welche Duisberg aus seiner so zahlreichen Thatssachen durchaus widersprechenden Formel für den Acetessigester ableitet, nämlich :

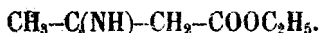


und bleibt bei der zuerst von Frankland vertretenen und durch die zahlreichen Arbeiten von Wislicenus, seinen Schülern und Anderen viel besser begründeten Anschauung über die Constitution des Acetessigesters stehen, so ergeben sich für den „Paramidoacetessigester“ zwei Bildungsgleichungen.

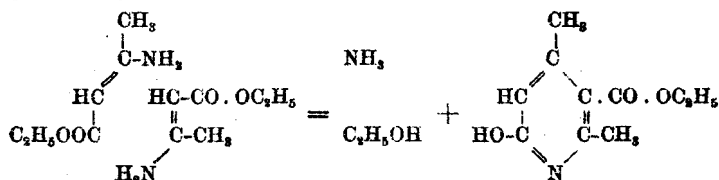
Er ist nämlich, wie schon eingangs erwähnt, entweder  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Crotonsäureester :



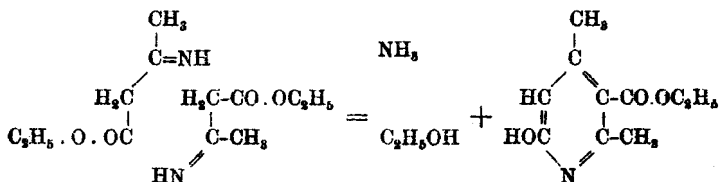
seine Bildung ist dann analog den Uebergängen der  $\beta$ -Oxybuttersäure und  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -Oxybuttersäuren in die  $\alpha$ -Crotonsäure oder  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -Crotonsäuren, oder er ist  $\beta$ -Imidobuttersäureester und durch directen Eintritt von NH für O entstanden :



Beide Formeln sind an sich gleich gut geeignet, um die leichte Ueberführbarkeit in Acetessigester und dessen gewöhnliche Derivate bei der Einwirkung von wässerigen Alkalien, Säuren und Metallsalzen, sowie von nascentem Wasserstoff und Salpetrigsäureanhydrid auszudrücken, beide lassen die Entstehung eines Acetoderivats durch Essigsäureanhydrid, sowie die Condensation zu Pyridinabkömmlingen gleich verständlich erscheinen. So z. B. kann die Bildung des *Hydroxylutidin-carbonsäureesters* gleich gut wie durch das oben S. 314 gegebene Symbol :

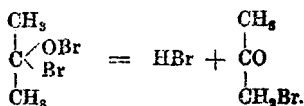


durch das Folgende erklärt werden :

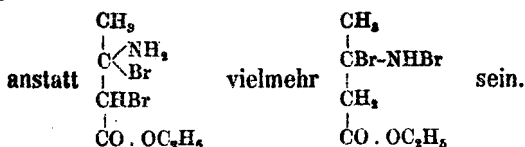


Dagegen scheint der Nachweis, daß der „Paramidoacetessigester in der Kälte zwei Bromatome addirt, zunächst für die  $\beta$ -Amidocrotonsäureesterformel zu stimmen. Es ist das aber eben auch nur ein Scheingrund, da sich der Acetessig-

ester gegen Brom ganz ebenso verhält und auch das Aceton bekanntlich in der Kälte das sehr unbeständige Acetondibromür liefert, welches bei geringer Temperaturerhöhung schon in Bromwasserstoff und Bromaceton zerfällt :



Das kaum beständigere Bromadditionsproduct des „Paramidoacetessigesters“ könnte daher sehr wohl



Die Frage nach der Constitution des „Paramidoacetessigesters“ wird überhaupt auf dem Wege der Untersuchung seiner Umsetzungsproducte kaum zu entscheiden sein, sondern sich nur durch das Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf Alkyl- und Dialkylacetessigester und der Alkylaminbasen auf den Acetessigester selbst beantworten lassen. Versuche in dieser Richtung sind im hiesigen Universitätslaboratorium im Gange.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.

## I. Ueber Lactone und Lactonsäuren ;

von *Rudolph Fittig*.

Die im Folgenden mitgetheilten Arbeiten sind im weiteren Verfolg des Gedankenganges ausgeführt worden, den ich im