

dem Eindampfen mit Salzsäure erfolgte. Ueber Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet, enthielt die Verbindung noch 12.3 pCt. Wasser (3.21 Mol.). Es entsteht also beim Behandeln von Kaliumpyroantimoniat mit heissem Wasser ohne Zweifel das gummiartige Salz.

Durch Eindampfen einer in der Kälte bereiteten Lösung von $K_2H_2Sb_2O_7 + 4H_2O$ im Vacuum wurde eine weisse Krystallmasse erhalten, welche sich nur träge in Wasser löste und mit Natriumacetat sofort einen krystallinischen Niederschlag lieferte.

Die Analyse ergab:

| | | |
|-----------|-----------|-------------|
| K_2O | | 18.36 pCt. |
| Sb_2O_5 | | 62.45 „ |
| H_2O | | 19.19 „ |
| | | 100.00 pCt. |

Das Verhältniss von $K_2O : Sb_2O_5$ ist genau 1 : 1.

Das feingepulverte Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und enthielt dann noch 17.6 pCt. Wasser ($K_2Sb_2O_6 + 5H_2O$ verlangt 17.85 pCt.).

Bei einem Theil dieser Arbeit haben wir uns der umsichtigen Beihilfe des Hrn. stud. R. Heise zu erfreuen gehabt, welchem wir hiermit unseren besten Dank aussprechen.

In der Folge gedenken wir uns mit anderen antimonisauren Salzen zu beschäftigen.

Berlin. Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

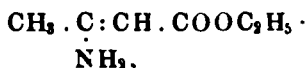
621. M. Conrad und W. Epstein: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Acetessigester und dessen Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

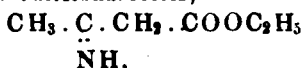
Der durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester sich bildende Paraamidoacetessigester, $C_6H_{11}NO_2$, ist bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die eine Entscheidung über seine Constitution herbeiführen sollten. Nach den von Collie¹⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 320.

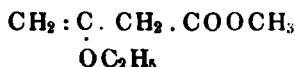
gefundenen Thatsachen ist der Paraamidoacetessigester als β -Amido-crotonsäureester,



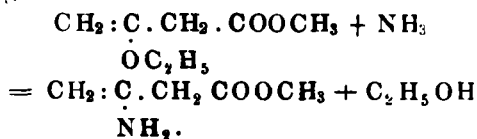
oder aber als β -Imidobuttersäureester,



aufzufassen. Eine höchst merkwürdige und sehr unwahrscheinliche Reaction, die mit diesen Anschauungen gar nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist, hat Brandes¹⁾ im Jahre 1866 beschrieben. Durch Einwirkung von concentrirtem, wässerigen Ammoniak auf Aethylacetessigsäuremethylester sollen nämlich zwei verschiedene Körper entstehen. Der eine bildet in Wasser lösliche Krystalle, die bei 83° schmelzen, der andere dagegen ist in Wasser unlöslich und flüssig. Das erstere Product wurde von Brandes als das »Methyldiacetamid« aufgefasst und ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$ zuerkannt; das letztere betrachtete er als Aethylmethyldiacetamid, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Bekanntlich hatte Geuther früher die Ansicht, dass der Acetessigsäuremethylester eine Säure — Methyldiacetsäure —, der daraus durch Natrium und Jodäthyl entstehende Aethylacetessigsäuremethylester der Aethylester dieser Säure sei. Einer solchen Auffassung entspräche allerdings die Beobachtung von Brandes, d. h. es müsste dann in der That beim Zusammenbringen von Ammoniak mit Aethylacetessigsäuremethylester nicht Methyl-, sondern Aethylalkohol austreten. — Als Geuther später diese Anschauungsweise nicht mehr aufrecht erhalten konnte, suchte Duisberg²⁾ die Angaben von Brandes in anderer Weise plausibel zu machen. Nach ihm käme dem Aethylacetessigsäuremethylester die Formel



zu. Die Abspaltung von Aethylalkohol wäre dann nach folgender Gleichung möglich:



Wenn auch dieses allen übrigen bekannten Thatsachen widersprechende Schema von keiner Seite sonst acceptirt worden ist³⁾, so

¹⁾ Jenaische Zeitschr. 3, 35.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 169.

³⁾ Wir glauben darauf hinweisen zu müssen, dass Beilstein in seinem Handbuch das von Brandes erhaltene Oel, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$, als Aethylimido-

hielten wir es doch für wichtig, die Angaben von Brandes, die Geuther und seine Schüler zu solch unwahrscheinlichen theoretischen Folgerungen zwangen, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Dabei hat sich, wie dies aus dem nachfolgenden experimentellen Theil hervorgeht, gezeigt, dass Brandes in dieser Beziehung sich getäuscht hat, resp. dass er nicht mit reinem Material operirte.

Amidoacetessigsäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$
 NH_2 .

Die Amidirung von Acetessigester und seiner Substitutionsproducte gelingt am besten durch Einleiten von Ammoniakgas in abgekühlten und mit etwa dem doppelten Volum Aether versetzten Acetessigester. Sehr vortheilhaft erweist es sich, in der Flüssigkeit gepulvertes Ammonnitrat zu suspendiren, wodurch die Absorptionsfähigkeit für Ammoniak erhöht wird. Als wir 4.9 g Acetessigsäuremethylester in ätherischer Lösung mit etwa 3 g Ammonnitrat versetzten und dann Ammoniak bis zur Verflüssigung des letzteren einleiteten, so erhielten wir nach zweitägigem Stehenlassen im verschlossenen Gefäss beim Verdunsten des Aethers 3.5 g einer festen, weissen Masse. Dieselbe konnte aus Weingeist umkrystallisirt werden, sie ist sublimirbar und schmilzt bei 85° .

| | Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ | Gefunden |
|---|--|------------|
| C | 52.17 | 52.32 pCt. |
| H | 7.83 | 7.85 „ |
| N | 12.17 | 12.35 „ |

Der so erhaltene Amidoacetessigsäuremethylester krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, stark glänzenden, centimeterlangen Prismen.

Amidoäthylacetessigsäuremethylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOCH}_3$
 NH_2 .

Versetzt man 11.6 g Acetessigsäuremethylester mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 25 g Methylalkohol, schüttelt einige Male um und giebt zu dem noch warmen Gemisch die berechnete Menge Aethyljodür, so tritt eine lebhafte Reaction ein, die nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet ist. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols erhält man auf Zusatz von Wasser ein Oel, das zwischen $186-188^\circ$ übergeht und reiner Aethylacetessigsäuremethylester ist.

Äthylidenessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOCH}_3$, fasst, während er die für die Krystalle aufgeführte Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ als unwahrscheinlich bezeichnet und die Vermuthung ausspricht, dass dieselben das Amid der Aethylacetessigsäure, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2$, seien.

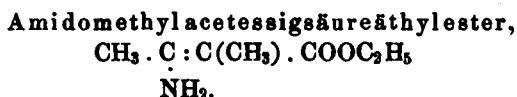
Wird Aethylacetessigsäuremethylester in der oben angegebenen Weise mit Ammoniak behandelt, so erhält man als Rückstand der ätherischen Lösung eine ölige Flüssigkeit. Dieselbe erstarrt in einer Kältemischung zu weissen Blättchen, die nach dem Abpressen und wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 36—37° schmelzen. Bei der Elementaranalyse erwies sich die Verbindung als Amidoäthylacetessigsäuremethylester:

| | Ber. für $C_7H_{13}NO_2$ | Gefunden |
|---|--------------------------|------------|
| C | 58.74 | 58.50 pCt. |
| H | 9.09 | 9.00 » |
| N | 9.79 | 9.87 » |

Ausser dem Amidoäthylacetessigsäuremethylester war kein anderer Körper entstanden, und müssen wir die Angaben von Brandes entschieden als unrichtig bezeichnen. Wir können uns dieselben nur dadurch erklären, dass Brandes mit einem Aethylacetessigsäuremethylester operirte, der sehr viel Acetessigsäuremethylester enthielt, aus dem dann natürlich die vorher von uns beschriebene, bei 85° schmelzende Amidoverbindung resultirte. Das von Brandes beschriebene Aethylmethyldiacetamid, das sicherlich mit unserem Amidoäthylacetessigsäuremethylester identisch ist, konnte wahrscheinlich wegen geringer Verunreinigung nicht fest erhalten werden.

Beim Studium des Amidoacetessigesters schien uns die Frage, ob derselbe auch Natrium aufzunehmen im Stande ist, von allgemeinem Interesse zu sein. Versuche in dieser Richtung zeigten, das wirklich ein Natriumamidoacetessigester existirt, und dass derselbe mittelst Alkylhalogenverbindungen leicht in Amidoalkylacetessigester überzuführen ist.

Der Amidoacetessigsäureäthylester wurde nach Collie's Angaben dargestellt und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Der Schmelzpunkt des Esters liegt nach Collie bei 84°, wir fanden denselben bei 37°.



Drahtförmiges Natrium wird unter lebhafter Wasserstoffentwicklung von dem mit etwas Aether gemengten Amidoacetessigester aufgenommen. Es gelingt leicht, 1 Atom des Metalles in 1 Molekül Ester in Lösung zu bringen. Setzt man eine grössere Menge Aether hinzu und sorgt für gute Abkühlung, so entsteht Amidonatracetessigester als weisse, schleimige Masse. Diese Natriumverbindung reagirt lebhaft mit Jodmethyl unter Bildung von Jodnatrium. Nach kurzem Erhitzen auf

dem Wasserbade ist die Einwirkung vollendet und es scheidet sich jetzt auf Wasserrzusatz eine oben aufschwimmende ätherische Schicht ab, die nach dem Verdunsten des Aethers eine weisse, feste Masse hinterlässt. Dieselbe ist in Aether, Alkohol und Ligroin leicht löslich. Aus den Lösungen resultiren Krystalle von ziemlich scharfem Geruch und Geschmack, die merklich schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten und sich leicht sublimiren lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 52°

| | Ber. für $C_7H_{13}O_2N$ | Gefunden |
|---|--------------------------|------------|
| C | 58.74 | 58.66 pCt. |
| H | 9.09 | 9.26 » |

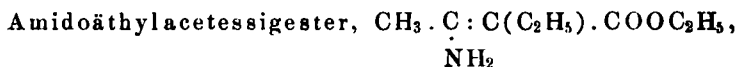
Der Amidomethylacetessigsäureäthylester zersetzt sich durch Kochen mit Salzsäure sehr leicht in Chlorammonium und Methylacetessigester.

0.2927 g Substanz gaben 0.4592 g Platinsalmiak (berechnet 0.4534 g).

0.2294 g des Platinsalzes gaben 0.0599 g Platin.

| | Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
|----|-----------------------------|------------|
| Pt | 43.79 | 43.81 pCt. |

Durch diese Zersetzung ist die Annahme, dass das Natrium resp. das Methyl am Stickstoff gebunden sein könnte, ausgeschlossen. Wir haben ausserdem noch gasförmiges Ammoniak auf Methylacetessigsäureäthylester einwirken lassen und dabei constatirt, dass auch auf diesem Wege der nämliche Amidomethylacetessigester vom Schmelzpunkt 52° entsteht.



dargestellt durch Einleiten von Ammoniakgas in Aethylacetessigester, bildet weisse Krystallblättchen, die bei 60° schmelzen. Diese Verbindung ist bereits von Geuther beschrieben.

In Diäthylacetessigester wurde wiederholt Ammoniak eingeleitet. Das erhaltene Oel zeigte aber den unveränderten Siedepunkt des angewandten Esters. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Amidoacetessigester als Amidocrotonsäureester und nicht als Imidobuttersäurederivate anzusehen sind. Eben dasselbe hat Kuckert¹⁾ noch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass er nicht nur aus Monomethylamin und Acetessigester Monomethylamidoacetessigester darstellte, sondern auch durch Anwendung von Diäthylamin einen Diäthylamidoacetessigester erhielt.

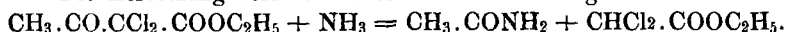
Auch der Dichloracetessigester giebt beim Einleiten von Ammoniak (unter Abkühlung mit Eis) keinen Amidoester, sondern

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 618.

er zerfällt in bei 156° siedenden Dichloressigester und Acetamid. Das Acetamid wurde durch seinen Schmelzpunkt (78°) und durch die Analyse als solches erkannt.

| | Ber. für C_2H_5ON | Gefunden |
|---|---------------------|------------|
| C | 40.68 | 40.31 pCt. |
| H | 8.47 | 8.49 „ |

Die Zersetzung verläuft im Sinne der Gleichung:



Vergleicht man die Schmelzpunkte der dargestellten Amidoacetessigester mit einander, so findet man, dass der Schmelzpunkt des Amidoacetessigsäureäthylesters durch Einführung der Methyl- und noch mehr der Aethylgruppe erhöht wird, während umgekehrt der Amidoacetessigsäuremethylester höher schmilzt als sein Aethyl-Substitutionsproduct. Es interessirte uns daher noch, den Fusionspunkt des Amidomethylacetessigsäuremethylesters zu bestimmen.

Amidomethylacetessigsäuremethylester,



Der Methylacetessigsäuremethylester ist bereits von Brandes¹⁾ beschrieben worden. Wir stellten denselben nach dem jetzt üblichen Verfahren dar. Es sei nur erwähnt, dass hierbei — und ebenso bei der Darstellung der übrigen mono- und disubstituirten Acetessigsäuremethylester — das Natrium nicht in Weingeist, sondern in Methylalkohol gelöst werden muss, da sonst der Methylester in höherem oder geringerem Grade in Aethylester umgewandelt wird²⁾.

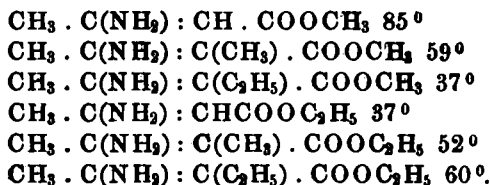
Der erhaltene Amidoester gab bei der Analyse folgendes Resultat:

| | Ber. für $C_6H_{11}NO_2$ | Gefunden |
|---|--------------------------|------------|
| C | 55.81 | 55.82 pCt. |
| H | 8.53 | 8.58 „ |
| N | 10.85 | 11.23 „ |

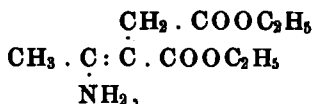
¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1866, 458.

²⁾ Wir haben umgekehrt auch beobachtet, dass durch eine Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol der Acetessigsäureäthylester in die Methylverbindung übergeführt wird. Es sind dies Reactionen, auf die schon von verschiedener Seite aufmerksam gemacht wurde (Isbert, Ann. Chem. Pharm. 234, 160 und Purdie, diese Berichte XX, 1555). Hr. Purdie hat dies Kapitel einem besonderen Studium unterzogen, und haben wir daher die uns gelegentlich aufgestossenen Thatsachen nicht weiter untersucht.

Er schmilzt bei 58—59°, so dass sich für die Amidocester folgendes merkwürdige Verhalten der Schmelzpunkte ergibt:



Von den verschiedenen Derivaten des Acetessigesters wurde noch der Acetsuccinsäureester auf sein Verhalten gegen Ammoniak geprüft. Der hierbei resultirende Amidoacetsuccinsäureester,



bildet weisse, glänzende Prismen, die bei 72° schmelzen.

| Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ | | Gefunden |
|--|-------|-----------|
| H | 7.91 | 7.83 pCt. |
| C | 55.81 | 55.77 „ |
| N | 6.51 | 6.49 „ |

622. Lothar Meyer: Ueber Sauerstoffüberträger.

(Eingegangen am 7. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor vierundzwanzig Jahren stellte F. Kessler¹⁾ unter der Bezeichnung der »inducirten Sauerstoffübertragung« eine Reihe von theils von ihm selbst, theils von Anderen beobachteten Fällen zusammen, in welchen die Oxydation eines Stoffes durch einen zweiten durch die Gegenwart eines dritten erheblich beschleunigt wird. Als typisches Beispiel hebe ich aus diesen Beobachtungen die Hempel'sche Titrirung der Oxalsäure durch Uebermangansäure hervor, bei welcher bekanntlich die Farbe des Chamäleons um so schneller verschwindet, je mehr bereits von demselben zugesetzt wurde. Kessler zeigte, dass diese Beschleunigung der Reaction durch die Gegenwart des Manganoxydulsulfates bedingt wird, welches als Sauerstoffüberträger wirkt. Aehnliche Beobachtungen theilte um dieselbe Zeit A. Vernon-

¹⁾ F. Kessler, Pogg. Ann. 1863, 119, 218 ff.