

677. Th. Peters: Ueber die Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf alkylisirte Acetessigsäurealkylester und den Einfluss von Alkoholen auf die Carboxyl-Alkylgruppen der Acetessigester.

(Eingegangen am 13. December.)

Nach den von Brandes ¹⁾ veröffentlichten Angaben soll die Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak auf Aethylacetessigsäuremethylester in der Weise erfolgen, dass zwei Producte entstehen, nämlich ein in Wasser unlösliches Oel durch Austritt von einem Molekül Wasser und eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Substanz von 83° Schmelzpunkt durch Austritt von einem Molekül Aethylalkohol aus je einem Molekül des Esters und einem Molekül Ammoniak im Sinne folgender Gleichungen:



Nimmt man die Constitution des Acetessigesters als durch die den bisher bekannten Verhältnissen am meisten entsprechende Formel: $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$ ausgedrückt an, so würde dem Aethylacetessigsäuremethylester die Formel $CH_3.CO.CH(C_2H_5).COOCH_3$ zukommen und demnach das durch Austritt von einem Molekül Wasser aus diesem Ester bei der oben angegebenen Reaction entstandene Product als ein dem Paramidoacetessigester $CH_3.C:CH.COOC_2H_5$



gleich constituirter, nur um ein CH_2 reicherer Amidoester $CH_3.C:C(C_2H_5).COOCH_3$ aufzufassen sein, während die Ent-



stehung des anderen, bei 83° schmelzenden Productes aus dieser Formel nicht ersichtlich ist, vielmehr dieselbe unter Austritt von einem Molekül Methylalkohol die Bildung des Amides der Aethylacetessigsäure erwarten lässt. Dagegen würde bei Annahme der auf Grund eines gewissen Thatachenmaterials für den Acetessigester allerdings nicht absolut von der Hand zu weisenden, durch die Form $CH_3.C(OH):CH.COOC_2H_5$ repräsentirten Zusammensetzung der Aethylacetessigsäuremethylester nach der Anschauung Geuther's als die Verbindung: $CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$ eventuell aufgefasst werden können und würde eine solche Constitutionsformel nicht nur die Bildung eines durch den Austritt von einem Molekül Aethylalkohol entstehenden Productes erklärbar machen, sondern auch ihrerseits dadurch eine grosse Stütze finden.

¹⁾ Jen. Zeitschrift 3, 35. Zeitschrift für Chemie 1866, 457.

Um diese für die Constitution des Acetessigesters äusserst wichtige Frage zu entscheiden, betraute mich Hr. Prof. Dr. Wislicenus mit der Untersuchung der Ammoniakwirkungproducts der an dem Methankohlenstoffatom¹⁾ alkylisirten Acetessigesters, demgemäss zunächst mit einer Controlle der Brandes'schen Angaben zu beginnen war.

Bei dem erstmaligen Versuche der Darstellung von Aethylacetessigsäuremethylester durch Einwirkung von Jodäthyl auf aus Natriumäthylat und Acetessigsäuremethylester voraussichtlich zu erhaltenden Natriumacetessigsäuremethylester wurde in äthylalkoholischer Lösung operirt und dabei ein bei 192—194° (uncorr.) siedendes Product erhalten, welches nach Siedepunkt und Elementaranalyse als Aethylacetessigsäureäthylester²⁾ erkannt wurde:

Ber. für $C_8H_{14}O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	60.76	60.42	60.65 pCt.
H	8.86	8.98	8.92 „

Wendet man anstatt des Aethylalkohols Benzol an, wobei indess die Umsetzung infolge der Unlöslichkeit des Natriumacetessigsäuremethylesters in Benzol nur sehr langsam, unvollständig und unter theilweiser Zersetzung vor sich geht, oder operirt man in einer methylalkoholischen Lösung, so destillirt die Hauptmenge der erhaltenen Flüssigkeit bei 180—184° (uncorr.) über und zeigt bei der Analyse auf den Aethylacetessigsäuremethylester passende Werthe.

Ber. für $C_7H_{12}O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	58.33	58.59	58.61 pCt.
H	8.33	8.85	8.78 „

Lässt man auf diesen Ester in der von Brandes beschriebenen Weise concentrirtes wässriges Ammoniak (auf 1 Volumen Ester 3 bis 4 Volumina Ammoniakliquor) unter häufigem Umschütteln mehrere Tage lang einwirken, so verringert sich allmählich die nach jedesmaligem Umschütteln am Boden sich wieder ansammelnde ölige Schicht mehr und mehr, bis sie schliesslich, auf circa ein Drittel des ursprünglichen Volumens reducirt, keine Abnahme mehr bemerken lässt. In der Kältemischung konnte dieses Oel bisher noch nicht zum Erstarren gebracht werden. Es kommt demselben voraussichtlich die ihm auch

¹⁾ Den Acetessigester als $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ aufgefasst.

²⁾ Auf die bei Benutzung des Aethylalkohols als Lösungsmittel hierbei stattfindende Verdrängung der Methylgruppe des Acetessigsäuremethylesters durch die Aethylgruppe wurde in der vor kurzem publicirten, einen ähnlichen Gegenstand behandelnden Abhandlung von Conrad und Epstein gleichfalls ausdrücklich hingewiesen: Diese Berichte XX, 3057.

bereits von Brandes zugeschriebene Formel $C_7H_{13}O_2N$ zu und ist es demnach die von Conrad und Epstein¹⁾ jüngst durch Einleiten von Ammoniakgas in Aethylacetessigsäuremethylester erhaltene, bei 37° schmelzende Amidverbindung genannten Esters.

Die über der öligen Schicht befindliche klare, wässrig ammoniakalische Flüssigkeit wurde von dem Oele abgegossen, durch Stehenlassen über Schwefelsäure vom Ammoniak befreit und hierauf auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine braungefärbte, ölige Schmiere hinterblieb, welche beim Abkühlen im Exsiccator zu einer braunen, krystallinischen, nach Acetamid riechenden Masse erstarrte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem absoluten Aether in glänzend weissen, völlig geruchlosen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 96° erhalten wurde, welche sich in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Sublimirbarkeit und Analyse als mit dem aus dem Aethylacetessigsäureäthylester von Geuther²⁾ zuerst erhaltenen Amid der Aethylacetessigsäure (s. weiter unten) identisch erwiesen:

Berechnet für		Gefunden		
$CH_3.CO.CH.(C_2H_5).CONH_2$ $= C_8H_{11}O_2N$		I.	II.	III.
C	55.81	55.78	55.58	— pCt.
H	8.53	8.85	8.63	— „
N	10.85	—	—	11.20 „

Das Brandes'sche Amid, $C_7H_{13}O_2N$, würde dagegen erfordern: Kohlenstoff 52.17, Wasserstoff 7.83 und Stickstoff 12.17 pCt.

Hieraus ergibt sich, dass die von Brandes gemachten Angaben sich als den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechend erweisen, dass vielmehr die gemäss der oben zuerst angeführten Constitutionsformel des Acetessigesters zu erwartende Verbindung $C_8H_{11}O_2N$ sich bildet.

In jüngster Zeit nun ist, wie bereits oben erwähnt wurde, von Conrad und Epstein der Aethylacetessigsäuremethylester der Einwirkung von Ammoniakgas unterworfen worden und dabei nur die Bildung eines einzigen Productes bemerkt worden, nämlich des bereits von Brandes, wenn auch nur in flüssiger Form erhaltenen Amidoäthylacetessigsäuremethylesters, nicht aber diejenige eines Säureamides. Dass aber Conrad und Epstein daraus den Schluss ziehen, die Angaben von Brandes seien falsch und die von ihm als bei 83° schmelzend bezeichnete Verbindung sei nichts weiter gewesen als Amidoacetessigsäuremethylester, ist nicht zulässig. Denn nicht nur, dass jedenfalls bei einem genauen Vergleich zwischen der von Brandes beschriebenen krystallinischen Verbindung und dem Amidoacetessig-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3054.

²⁾ Jahresbericht für Chemie 1863, 323.

säuremethylester, die allerdings beide einen ziemlich übereinstimmenden Schmelzpunkt zeigen, erhebliche Verschiedenheiten sich zu erkennen gegeben haben würden, so ist vor allem der Umstand maassgebend, dass Conrad und Epstein mit gasförmigem Ammoniak operirten, Brandes dagegen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak gearbeitet hat, und somit zunächst die Möglichkeit gegeben war, dass der Grund der abweichenden Resultate von Brandes einerseits und von Conrad und Epstein andererseits in dem verschiedenen Verhalten von Ammoniakgas und Ammoniakliquor gegen alkylisirte Acetessigester liege. In der That scheint dies auch allgemein der Fall zu sein, indem gasförmiges Ammoniak ausschliesslich oder wenigstens beinahe ausschliesslich den Amidoester erzeugt, soweit dies aus den Abhandlungen von Collie¹⁾ und von Conrad und Epstein hervorgeht, in welchen von der beobachteten Bildung eines zweiten Amides nirgends die Rede ist. Concentrirtes wässeriges Ammoniak dagegen giebt, zur Volumenmenge des Esters im Verhältniss 3:1 oder 4:1 angewendet, wie aus den im Folgenden skizzirten Beobachtungen bis jetzt hervorgeht, zwei Producte, ein Säureamid und einen Amidoester. Bei einem bedeutenden Ueberschusse von concentrirtem wässerigen Ammoniak gegenüber dem Ester dagegen scheint nach den Erfahrungen, die Duisberg²⁾ beim Acetessigester gemacht hat, fast ausschliesslich die Bildung von Säureamid zu erwarten zu sein. Der Grund der von den wirklich obwaltenden Verhältnissen abweichenden Beobachtungen von Brandes dürfte jedenfalls daran liegen, dass es ihm nicht gelang, durch Abpressen zwischen Fliesspapier, wie er angiebt, das Amid von der anhaftenden braunen Schmiere völlig zu befreien. Schon geringe Beimengungen derselben sind im Stande, den Schmelzpunkt des Amides bedeutend herabzudrücken.

Der aus dem Acetessigsäuremethylester erhaltene Aethylacetessigsäureäthylester (s. oben) lieferte bei Behandlung mit concentrirtem wässerigem Ammoniak die beiden Geuther'schen Amide³⁾, von denen das in Wasser leicht lösliche Product das Amid der Aethylacetessigsäure darstellt, welches identisch ist mit dem oben beschriebenen, aus dem Aethylacetessigsäuremethylester erhaltenen Amid (Geuther giebt als Schmelzpunkt 90° an, ich finde ihn, wie angegeben, einige Grade höher).

Der Methylacetessigsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, gab bei analoger Behandlung gleichfalls zwei Producte. Einmal den von Conrad und Epstein in der mehrmals citirten Ab-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 294.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 171.

³⁾ Jahresbericht für Chemie 1863, 323.

handlung bereits beschriebenen Amidomethylacetessigsäureäthylester $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, welcher bei 53° schmilzt, gewürz-

NH_2

artig riecht, im Vacuum destillirbar ist, im Uebrigen dem Geutherschen Amid vom Schmelzpunkt 60° sehr ähnelt und bei der Analyse eine der berechneten entsprechende procentische Zusammensetzung ergab:

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$		Gefunden	
		I.	II.
C	58.74	58.52	— pCt.
H	9.09	9.12	— „
N	9.79	—	10.07 „

andererseits das Amid der Methylacetessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CONH}_2 = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, in Form von weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 73° , die, der Analyse unterworfen, folgende Werthe lieferten:

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$		Gefunden	
		I.	II.
C	52.17	52.12	52.07 — pCt.
H	7.82	7.82	7.86 — „
N	12.17	—	— 11.91 „

In gleicher Weise wurde aus dem Isoamylacetessigsäureäthylester¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, ein in der Kältemischung erstarrendes Oel (Amidoester?) und ein bei $127-128^\circ$ (uncorr.) schmelzendes Product (Säureamid?) erhalten, mit deren Untersuchung ich gegenwärtig noch beschäftigt bin, und aus dem Isobutylacetessigester ein bisher noch nicht zur Erstarrung gebrachtes Oel (in Wasser unlöslich) und bei 85° schmelzende Krystallnadeln (in Wasser löslich).

Das bisher in zu geringer Menge zur Verfügung stehende Material lässt genauere Angaben darüber mitzuthellen noch nicht zu, doch erhellt wenigstens soviel, dass, während nach der Brandes'schen Annahme aus dem Methyl-, Isobutyl- und Isoamylacetessigsäureäthylester unter Austritt von bezw. Methyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol identische Producte hätten entstehen müssen, schon die Schmelzpunkte (73° , 85° , 127°) der als Säureamide anzusprechenden Verbindungen darauf hinweisen, dass verschiedene Körper vorliegen, also die Brandes'sche Reaction nicht eintrat.

¹⁾ Dieser Ester, soviel mir bekannt, noch nicht beschrieben, wurde bei der Einwirkung von Isoamyljodid auf Natracetessigester in äthylalkoholischer Lösung als eine bei $227-228^\circ$ (uncorr.) siedende Flüssigkeit erhalten. Die Analysen ergaben:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	66.00	65.85	65.72 pCt.
H	10.00	10.01	9.97 „

Der Diäthylacetessigsäureäthylester erwies sich der Einwirkung von Ammoniak, wie Conrad und Epstein gleichfalls angeben, bisher zwar unzugänglich¹⁾, doch dürfte es durchaus noch nicht ausgeschlossen sein, dass ein Säureamid aus demselben nicht zu erhalten wäre.

Die bei der erstmaligen Darstellung von Aethylacetessigsäuremethylester in äthylalkoholischer Lösung gemachte Beobachtung der Verdrängung der Methylgruppe des Esters durch die Aethylgruppe wurde für mich Veranlassung, die dabei in Betracht kommenden Verhältnisse näher zu untersuchen. Es schien mir besonders nach den Beobachtungen von Friedel und Crafts²⁾ wahrscheinlich, dass aus Acetessigester durch Erhitzen mit einem grossen Ueberschusse von Isobutylalkohol oder Isoamylalkohol der Acetessigsäure-isobutylester und Isoamylester erhalten werden könne. Als ich eben im Begriff war, die diesbezüglichen Versuche anzustellen, erschien der über die Wechselwirkung zwischen Alkoholen und Säureestern insbesondere bei Gegenwart von Natriumalkylaten handelnde Bericht von Purdie³⁾. Genannter Herr hatte nach persönlicher Anfrage des Hrn. Professor Wislicenus bei ihm — Hr. Purdie war zufällig in Leipzig anwesend — die Güte, da er nicht die Absicht habe, seine Untersuchungen auf die Acetessigester auszudehnen, mir dieses Gebiet zur weiteren Bearbeitung zu überlassen.

Es zeigte sich, dass sowohl bei längerem Stehenlassen von je 30 g Acetessigester mit 150 g Methylalkohol und 150 g Isobutylalkohol und je 0.5 g Natrium eine fast vollständige Umwandlung des Acetessigsäureäthylesters in den entsprechenden Methyl- und Isobutylester vor sich gegangen war, als dass auch in kürzerer Zeit beim Erhitzen auf dem Wasserbade die Ueberführung des Acetessigsäureäthylesters in den Isobutylester und den Isoamylester in analoger Weise sich vollziehen liess. Letztere beiden Ester können auch ohne Natrium durch Erhitzen auf dem Oelbade mit den betreffenden Alkoholen erhalten werden, ebenso der Aethylacetessigsäure-isoamylester aus dem Aethylacetessigsäure-äthylester.

Die Umwandlung des Acetessigesters und Aethylacetessigsäureäthylesters in die betreffenden Methylester gelingt indess ohne Gegenwart von Natrium nicht, bei dem Aethylacetessigsäureäthylester, soweit bis jetzt hat festgestellt werden können, auch bei Gegenwart

¹⁾ Ich operirte dabei auch mit gasförmigem Ammoniak und beobachtete hierbei und insbesondere beim Erhitzen mit völlig wasserfreiem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 180° Bildung von carbaminsaurem Ammon.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 207.

³⁾ Diese Berichte XX, 1555.

von Natrium nur unvollständig¹⁾. Auf gleiche Weise ist auch der bisher noch nicht dargestellt gewesene Aethylacetessigsäure-isobutylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_4\text{H}_9$, durch Erhitzen von Aethylacetessigsäureäthylester mit Isobutylalkohol und einer geringen Menge Natrium als eine bei 211—215° (uncorr.) siedende Flüssigkeit erhalten worden. Eine Analyse dieses Esters ergab folgende Procentzahlen:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gefunden
C 64.52	64.29 pCt.
H 9.68	9.62 »

Es ist diese Methode der Darstellung insbesondere der kohlenstoffreicheren Ester der Acetessigsäure und Aethylacetessigsäure gegenüber den bisher üblichen Methoden entschieden zu empfehlen. Allerdings ist zu bemerken, dass die Umwandlung keine ganz quantitative ist. Es ist das Reactionsproduct, auch wenn kein Natrium angewendet wurde, stets rothbraun gefärbt und hinterbleiben insbesondere bei der erstmaligen Destillation dicke dunkle Schmierer, auch erhält man fast immer etwas höher als der erhaltene Ester siedendes Product ohne constanten Siedepunkt.

Ich hoffe, in nicht zu ferner Zeit mit den bereits vorliegenden analytischen Belegen noch einige ausführlichere Mittheilungen hierüber geben zu können.

Betreffs der Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf alkylisirte Acetessigester, welche eine Fortsetzung der von Collie²⁾ und von Kuckert³⁾ im Laboratorium des Hrn. Prof. Wislicenus unternommenen Arbeiten über die Ammoniakwirkungseprodukte des Acetessigesters geben soll, möchte ich bitten, mir dieses Gebiet auf einige Zeit zur Bearbeitung noch überlassen zu wollen.

Leipzig, am 2. September 1887. Chemisches Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. Wislicenus.

¹⁾ Möglicherweise wirkt hierbei der beim Abdestilliren des Methylalkohols so zu sagen mehr und mehr die Oberhand gewinnende, aus dem Ester event. abgespaltene Aethylalkohol wieder rückwärts Methyl verdrängend ein und steht zu erwarten, dass durch Zerstörung der diese Umwandlungen besonders begünstigenden Natriumalkylatverbindungen z. B. durch Zusatz von verdünnter Essigsäure vor dem Abdestilliren des Methylalkohols ein solcher event. in rückwärtigem Sinne eintretender Process stark verzögert, bezw. ganz aufgehalten wird.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 294

³⁾ Diese Berichte XVIII, 618.