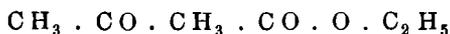


diesem Aether zu Grunde liegende Oxyphthalsäure, durch das unlösliche Bleisalz gereinigt, krystallisirt aus Aether in schmutzig gefärbten, mikroskopischen Tafeln; durch das bei 165—166° schmelzende, in federförmig vereinigten Nadeln sublimirende Anhydrid gereinigt, krystallisirt sie aus wässriger Lösung in zu Rosetten vereinigten Spiessen und hat den Schmelzpunkt, unter Anhydridbildung, bei 180°. Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid rothgelb gefärbt. Die von mir erhaltenen Resultate sind in vollkommenster Uebereinstimmung mit den von Hrn. Baeyer gemachten Angaben über den Amidoäther¹⁾ und die Oxysäure, (ausgenommen den Schmelzpunkt des Amidoäthers der in der citirten Abhandlung nicht enthalten ist), und ich glaube somit bewiesen zu haben, dass die von diesem Gelehrten in den angeführten Abhandlungen beschriebenen Phthalsäure-derivate nicht der gewöhnlichen Nitrophthalsäure-Reihe, sondern der Isonitrophthalsäure-Reihe angehören. — Ueber die der ersten Reihe angehörigen Amido- und Oxyderivate hoffe ich in kürzester Zeit berichten zu können.

Moskau, Univ.-Labor., 12./24. Mai.

300. H. Precht: Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther.
[Mittheilung a. d. chemischen Laborat. des Hrn. Prof. Kraut zu Hannover.]
(Eingegangen am 28. Mai.)

Ueber den Acetessigäther sind unter den Chemikern Vorstellungen verbreitet, welche in der Formel



ihren Ausdruck finden. Nur Geuther,²⁾ der Entdecker dieser Verbindung, betrachtete sie als Säure und nannte sie Aethylendimethylencarbonsäure oder Aethyldiacetsäure. Im Sinne dieser Anschauung fortgesetzte Untersuchungen führten ihn zur Darstellung von äthyl-diacetsauren Salzen und Aethern (Ethern), namentlich zur Darstellung des äthyl-diacetsauren Aethyl- und Methylesters. Ferner erhielt Geuther durch Einwirkung von concentrirtem, wässrigem Ammoniak auf Aethyldiacetsäure-Aethyläther zwei Amide von den Formeln $\text{C}_8\text{NH}_{15}\text{O}_2$ und $\text{C}_6\text{NH}_{11}\text{O}_2$. Das Erste, Geuther's Aethylen-dimethylencarbon-Aethylenammoniak, bildet weisse, in Wasser unlösliche Krystalle, welche bei 59.5° schmelzen und bei 53° erstarren. Das zweite Amid, Geuther's Aethylendimethylencarbon-Ammoniak, wird aus Weingeist und Aether in bei 90° schmelzenden Krystallen erhalten, welche sich durch Auflöslichkeit in Wasser von dem ersten

¹⁾ Diese Berichte X, 125.

²⁾ Archiv der Pharmacie 125, 29 und 201; J. B. 1875, 302.

Amid unterscheiden. Die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf den Acetessigäther selbst hat Geuther nicht untersucht, obwohl auch diese Anhaltspunkte über die Constitution des Acetessigäthers versprechen.

Ich habe 1876 in Gemeinschaft mit Prof. Oppenheim im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin nachgewiesen, dass Anilin aus Acetessigäther Diphenylharnstoff ¹⁾ erzeugt und bereits damals einige Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks angestellt. Gasförmiges, wässriges und alkoholisches Ammoniak bildete bei gewöhnlicher Temperatur aus Acetessigäther nicht, wie anfangs erwartet wurde, Harnstoff, sondern ein flüssiges Produkt, welches bei der Destillation etwa zur Hälfte gegen 200 — 210° überging, der Rest blieb als zähe, fadenziehende, syrupartige Masse zurück, die nach einigen Wochen krystallinisch wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Auflösen in Alkalien und Fällen mit Säuren wurde eine gut krystallisirbare, stickstoffhaltige Säure erhalten, die indess, da sie durch tief eingreifende Zersetzung entstanden ist, bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Bei Wiederaufnahme dieser Versuche in Hannover, wurde durch lange Röhren mit Aetzkalk und Kalihydrat vollkommen getrocknetes Ammoniak in Acetessigäther geleitet, und dabei mit Eis gekühlt, weil während der Absorption Wärmeentwicklung stattfand. 100 Gr. Acetessigäther nahmen 16.4 Gr. oder nahezu 1 Molekül Ammoniak auf (Rechn. 14.16). Schon während des Einleitens von Ammoniak begann die Ausscheidung von Krystallen, nach beendigter Absorption erstarrte das Produkte zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche durch Pressen zwischen Fließpapier von der anhängenden Mutterlauge getrennt werden konnte. Die so dargestellten Krystalle zeigten bei verschiedenen Darstellungen keinen constanten Schmelzpunkt. Ein Mal schmolzen sie bei 37°, meistens bei niedrigerer Temperatur. Die durch Einschmelzen erhaltene Flüssigkeit liess bei 15—17° langsam bis zu 3 Cm. lange Krystalle anschiessen, und erstarrte erst bei 5—10° vollständig. Durch Abgiessen des zu Anfang flüssig bleibenden Antheils gelang es Krystalle von 25—28° Schmelzpunkt zu erhalten, welche bereits beim Berühren mit den Fingern zerfliessen. Es sind nach den Beobachtungen des Hrn. Prof. Ulrich kurze, dicke, monokline Prismen, an denen vorzugsweise die Flächen — P, OP, ∞ Pn, mitunter auch ∞ P ∞ entwickelt sind. Untergeordnet treten noch ∞ P ∞, ∞ P, P ∞, — P ∞ auf. Winkelmessungen waren wegen raschen Zerfliessens nicht möglich. In Alkohol und Aether lösen sich die Krystalle nach jedem Verhältniss, Wasser löst sie nicht, aber ver-

¹⁾ Precht, Ueber Derivate des Acetessigäthers und der Dehydracetsäure, Hannover 1877.

wandelt sie bei gewöhnlicher Temperatur in eine in Wasser unter-sinkende, farblose Flüssigkeit, welche bei 2—4° erstarrt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.3065 Gr. gaben 0.6245 Gr. $\text{CO}_2 = 55.57 \text{ C}$
und 0.2360 Gr. $\text{H}_2\text{O} = 8.55 \text{ H}$.

II. 0.3335 Gr. gaben 0.6820 Gr. $\text{CO}_2 = 55.77 \text{ C}$
und 0.2602 Gr. $\text{H}_2\text{O} = 8.66 \text{ H}$.

I. 0.7684 Gr. wurden durch Kochen mit Barytwasser zerlegt. Das entweichende Ammoniak neutralisirte 12.5 CC. einer Schwefelsäure, von der 10 CC. 0.1908 Gr. SO_3 enthielten. Demnach gefunden 10.86 N.

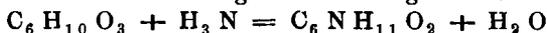
II. 1.0938 Gr. mit 20 CC. derselben titrirten Schwefelsäure 2 Minuten gekocht, neutralisirten 17.55 CC. entsprechend 10.71 N.

III. 1.1400 Gr. mit derselben Schwefelsäure 3 Minuten gekocht, neutralisirten 18.5 CC. = 10.84 N.

	Berechnet		Gefunden		
C_6	72	55.81	55.57	55.77	—
H_{11}	11	8.53	7.55	8.66	—
O_2	32	24.81	—	—	—
N	14	10.85	10.86	10.71	10.84

$\text{C}_6\text{NH}_{11}\text{O}_2$ 129 100.00.

Die Analyse ergibt, dass diese Verbindung, welche vorläufig Amid des Acetessigäthers genannt werden mag durch Abspaltung von Wasser aus dem Acetessigäther nach folgender Gleichung



entstanden ist, während der normalen Umsetzung entsprechend Alkohol gebildet werden sollte. Auch bei der Darstellung zeigt sich die Bildung von Wasser, welches das flüssige Amid als wässrige Schicht überdeckt.

Wie man sieht, hat dieses Amid die Zusammensetzung des von Geuther dargestellten Aethylendimethylencarbon-Ammoniaks. Beide Körper sind jedoch sehr verschieden, namentlich ist, wie bereits erwähnt, Geuther's Amid löslich in Wasser, sublimirbar und hat einen um 63° höher liegenden Schmelzpunkt; das Amid des Acetessigäthers ist dagegen in Wasser unlöslich und durch Erhitzen zerlegbar.

Ich enthalte mich hier an dieser Stelle jeder theoretischen Bemerkung, weil zur vollständigen Aufklärung noch weitere Versuche erforderlich sind, welche in Hannover unter Leitung des Hrn. Prof. Kraut angestellt werden.

Neu-Stassfurt, Kali- und Steinsalzbergwerk, 25. Mai 1878.