

124. Otto Kuckert: Ueber die Einwirkung von Alkylaminbasen auf Acetessigester.

[Vorläufige Mittheilung.]

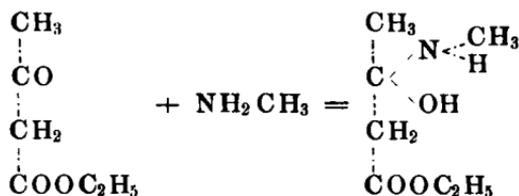
(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem im hiesigen Laboratorium von Collie¹⁾ das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Acetessigester näher untersucht worden war, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Wislicenus Methylamin und Diäthylamin auf Acetessigester einwirken lassen.

Methylamin und Acetessigester.

Leitet man gut getrocknetes Methylamin in reinen Acetessigester, so steigt die Temperatur sehr schnell bis auf 50—60°. Die Flüssigkeit trübt sich von ausgeschiedenem Wasser unter Bildung eines Oeles.

Wird dagegen Acetessigester bei einer Abkühlung unter 0° mit Methylamin gesättigt, so erstarrt der grösste Theil zu einer weissen festen Masse, welche den Schmelzpunkt 42—43° besitzt. Dieser Körper ist als Anlagerungsprodukt von Methylamin und Acetessigester aufzufassen und seine Entstehung nach folgendem Schema zu denken:



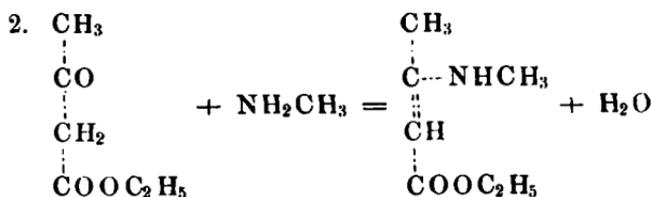
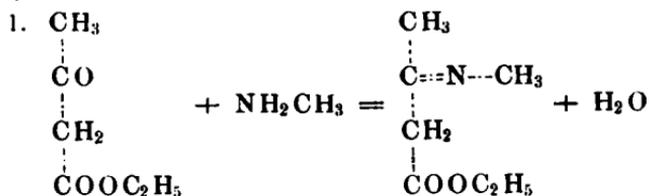
Bei gewöhnlicher Temperatur ist die erhaltene Verbindung nicht beständig, sondern scheidet Wasser aus unter Bildung eines Oeles. Die Reindarstellung dieses Oeles wurde durch fraktionirte Destillation im Vacuum bewirkt. Der grösste Theil ging bei 133° bei 50 mm Druck über (bei normalem Druck 215°) und die Analysen gaben folgende Resultate:

I.	0.2732 g	Substanz	gaben	0.5917 g	CO ₂	und	0.2338 g	H ₂ O
II.	0.3019 »	»	»	0.6509 »	»	»	0.2582 »	»
III.	0.2105 »	»	»	0.4539 »	»	»	0.1811 »	»
IV.	0.3911 »	»	»	33 ccm N	bei 8°	und 750 mm Bar.		
							= 0.04026 g N	
V.	0.3424 »	»	»	29.6 ccm N	bei 8.5°	und 746 mm Bar.		
							= 0.03481 g N.	

¹⁾ Dissertation Würzburg 1883.

	Ber. für		Gefunden					pCt.
	C ₇ H ₁₃ NO ₂		I.	II.	III.	IV.	V.	
C ₇	84	58.74	59.06	58.80	58.80	—	—	
H ₁₃	13	9.10	9.50	9.50	9.55	—	—	»
N	14	9.79	—	—	—	10.29	10.11	»
O ₂	32	22.37	—	—	—	—	—	»
	143	100.00.						

Nach welcher der beiden folgenden Gleichungen sich die Wasserabspaltung vollzieht,



konnte mit Sicherheit noch nicht erwiesen werden.

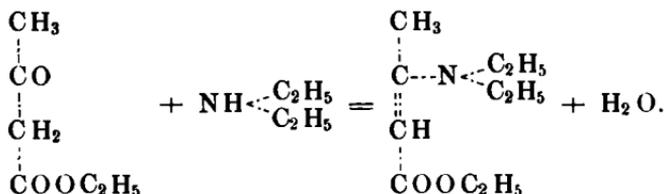
Diäthylamin und Acetessigester.

Lässt man ein Gemisch von Diäthylamin und Acetessigester (1 Mol. auf 1 Mol.) 3—4 Wochen lang stehen, so färbt sich die anfangs helle Flüssigkeit gelblich, dann rothbraun unter Abscheidung von Wasser. Wenn man das dabei entstandene Oel im Vacuum fraktionirt, so geht bei 20 mm Druck die Hauptmenge zwischen 160—163° über. Die Analysen lieferten folgende Werthe:

I.	0.2566 g	Substanz	gaben	0.6061 g	CO ₂	und	0.2409 g	H ₂ O
II.	0.2368 »	»	»	0.5588 »	»	»	0.2190 »	»
III.	0.5439 »	»	»	34.6 ccm	N bei 10°	und 760 mm	Bar.	
							= 0.0409 g	N
IV.	0.2515 »	»	»	17.6 ccm	N bei 14°	und 743.5 mm	Bar.	
							= 0.02024 g	N.

	Ber. für		Gefunden				pCt.
	C ₁₀ H ₁₉ NO ₂		I.	II.	III.	IV.	
C ₁₀	120	64.86	64.42	64.36	—	—	
H ₁₉	19	10.27	10.43	10.27	—	—	»
N	14	7.56	—	—	7.61	8.04	»
O ₂	32	17.29	—	—	—	—	»
	185	99.98.					

Der Wasseraustritt ist im Sinne folgender Gleichung zu denken:



Das Methylaminprodukt lässt sich mit Paraldehyd und Schwefelsäure condensiren. Man erhält schön blau fluorescirende rhombische Krystalle, welche dem von Hantzsch ¹⁾ erhaltenen Dihydrocollindicarbonsäureäthylester ähnlich sind. Die Krystalle schmelzen bei 86° und die Analysen ergaben:

- I. 0.1377 g Substanz gaben 0.3220 g CO₂ und 0.1062 g H₂O
 II. 0.2253 » » » 10.3 ccm N bei 14° und 739 mm Bar.
 = 0.01177 g N.

	Ber. für C ₁₅ H ₂₃ NO ₄		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₅	180	64.06	63.77	—	
H ₂₃	23	8.19	8.56	—	»
N	14	4.98	—	5.22	»
O ₄	64	22.77	—	—	»
	281	100.00.			

Der Condensationsprocess entspricht dem Schema:



Das Diäthylaminprodukt lässt sich mit Paraldehyd und Schwefelsäure nicht condensiren. Es wird dabei Diäthylamin und Acetessigester regenerirt.

Chemisches Laboratorium der Universität Würzburg.

¹⁾ Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 215, 1.