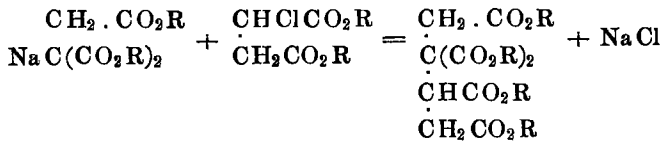


Nach den Resultaten der Analyse ist der neue Ester gemäss der Gleichung:

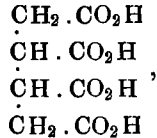


entstanden. Mit einem Sprengl'schen Pyknometer wurde das spec. Gewicht zu

$$d \frac{20}{4} = 1.14088$$

ermittelt.

Durch Verseifen dieses Esters hoffe ich zu der bis jetzt unbekanntem Tetracarbonsäure,



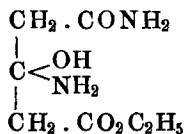
zu gelangen.

621. William Orren Emery: Ueber die Einwirkung von Ammoniak, Isobutylamin und Anilin auf den Acetondicarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

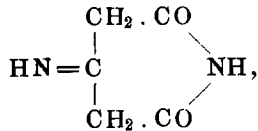
(Eingegangen am 17. December.)

Das Studium der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf den Acetondicarbonsäureester hat v. Pechmann und Stokes¹⁾ zu einer Reihe interessanter Verbindungen geführt. Ein Product dieser Reaction ist der β -Oxyamidoglutaminsäureester, dem v. Pechmann und Stokes folgende Constitutionsformel:

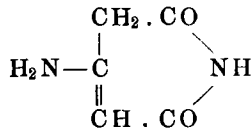


¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2290; XIX, 2708. Americ. Chem. Journ. 8, 375.

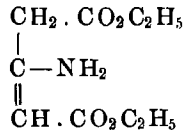
zuschreiben. Durch Condensation dieses Esters erhielten obengenannte Forscher das Glutazin:



für welche Verbindung ich kürzlich¹⁾ die Constitutionsformel:



vorgeschlagen habe. Da nun die einfachen Amidoderivate des Acetondicarbon säureesters noch nicht bekannt waren, habe ich die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Acetondicarbon säureester bei gewöhnlicher Temperatur untersucht und dabei den β -Amidoglutaconsäureester:



erhalten. Zur Bereitung dieses Esters wurde der Acetondicarbon säureester²⁾ mit dem zweifachen Volum einer bei 0° gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak versetzt und mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen. Darauf wurde das gelbe Reaktionsgemisch, nach dem Verdunsten des Ammoniaks in offenen Schalen, der Destillation unter stark vermindertem Drucke unterworfen. Nachdem Alkohol, Wasser und etwas unveränderter Ester übergegangen war, destillierte das neue Product unter einem Drucke von etwa 12—13 mm constant bei 157—158° (Temp. des Paraffinbades 180°) als ein dickes, hellgelbes Oel über. Die Analyse lieferte auf die Formel $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_4$ stimmende Zahlen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 160.

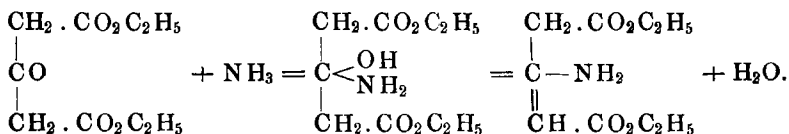
²⁾ Der Acetondicarbon säureäthylester, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit gasförmiger Salzsäure bereitet, siedet unter einem Drucke von 13 mm constant bei 140° (Temp. des Bades 160°),
 » 12 » » » 138° » » 160°,
 » 9 » » » 132° » » 150°.

Das spec. Gewicht, mit einem Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt, wurde zu $d_{20}^4 = 1.11308$ gefunden. Der Acetondicarbon säuremethylester siedet unter 12 mm Druck bei 128° (Temp. des Bades 145°).

- I. 0.1513 g Substanz ergaben 0.2995 g Kohlensäure und 0.1043 g Wasser.
 II. 0.1514 g Substanz ergaben 0.2985 g Kohlensäure und 0.1040 g Wasser.
 III. 0.2014 g Substanz ergaben folgende Data: Barom. = 759, Temp. = 19°,
 Vol. = 12 ccm.

Ber. für C ₉ H ₁₅ NO ₄		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	53.73	53.99	53.77	—	pCt.
H	7.46	7.66	7.63	—	»
N	6.96	—	—	6.84	»
O	31.84	—	—	—	»

Die Bildung dieses Esters wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Der β -Amidoglutaconsäureester besitzt das spezifische Gewicht:

$$d_{\frac{20}{4}} = 1.11169.$$

Leichter und glatter wie Ammoniak reagiert das Isobutylamin auf den Acetondicarbonsäureester. Werden letztere vermischt und zwar im Verhältnisse gleicher Moleküle beider Reagentien, so erwärmt sich die Mischung und nach etwa drei Tagen hat sich eine Wasserschicht an der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit gesammelt. Das Wasser wurde mechanisch entfernt, während das gelbe Reaktionsgemisch im Vacuum rectificirt wurde. Unter etwa 17 mm Druck wurde eine bei 181—182° siedende Fraction erhalten, deren Analyse zu der Formel C₁₃H₂₃NO₄ führte.

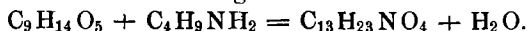
- I. 0.1761 g Substanz ergaben 0.3885 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.
 II. 0.1455 g Substanz ergaben 0.3233 g Kohlensäure und 0.1180 g Wasser.
 III. 0.1830 g Substanz ergaben folgende Data: Barom. = 759.5, Temp. = 11°, Vol. = 9.3 ccm.

Ber. für C ₁₃ H ₂₃ NO ₄		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	60.70	60.17	60.60	—	pCt.
H	8.95	9.06	9.01	—	»
N	5.45	—	—	6.05	»
O	24.90	—	—	—	»

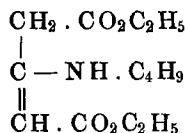
Der neue Ester bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel vom spezifischen Gewicht:

$$d_{\frac{20}{4}} = 1.02725$$

und entsteht aus gleichen Molekülen Acetondicarbonsäureester und Isobutylamin nach der Gleichung:



Diese Verbindung möchte ich als β -Isobutylamidoglutaconsäureester bezeichnen, da ihm folgende Constitutionsformel zukommt:



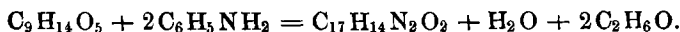
Anilin reagirt mit Acetondicarbonsäureester in der Kälte unter Abscheidung von Wasser. Letzteres wurde durch Abheben möglichst entfernt und das Reactionsgemisch der Destillation im Vacuum unterworfen. Ausser etwas unverändertem Ester, Alkohol und Anilin, konnte nichts zum Destilliren gebracht werden. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zum Theil zu einer mit einem braunen Oel durchsetzten krystallinischen Masse. Durch Behandeln mit kaltem Alkohol wurde der grösste Theil des Oels entfernt. Die Krystalle sind in Alkohol äusserst schwer löslich, konnten jedoch aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurden schwach gelb gefärbte Blättchen erhalten, welche gegen 275° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zur Formel $\text{C}_{17} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{O}_2$.

I. 0.1506 g Substanz ergaben 0.4041 g Kohlensäure und 0.0697 g Wasser.

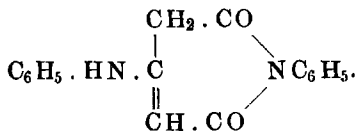
II. 0.2006 g Substanz ergaben folgende Data: Barom. = 756, Temp. = 10° , Vol. = 17.5 ccm.

Ber. für $\text{C}_{17} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{O}_2$	Gefunden		
	I.	II.	
C 73.38	73.18	—	pCt.
H 5.04	5.15	—	»
N 10.07	—	10.39	»
O 11.51	—	—	»

Der Analyse nach ist die Verbindung aus einem Molekül Acetondicarbonsäureester und zwei Molekülen Anilin entstanden, unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und zwei Molekülen Alkohol:



Es erscheint mir daher nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper als ein Derivat des Glutazins aufzufassen sei. Es wäre dann als das Phenylimid der β -Phenylamidoglutaconsäure anzusehen:



Im Anschluss an die soeben beschriebenen Versuche möchte ich noch erwähnen, dass ich das Oxim der Acetondicarbonsäure dargestellt habe, um sein Verhalten gegen Reductionsmittel zu untersuchen.

Vor etwa vier Jahren haben v. Pechmann und Wehsarg ¹⁾ die Entstehung dieser Verbindung kurz erwähnt, ohne Näheres darüber inzwischen mitgetheilt zu haben.

Das Oxim wird erhalten, indem man eine wässrige Lösung von Hydroxylamin einer wässrigen Lösung von Acetondicarbonsäure zusetzt, das Gemisch 24 Stunden stehen lässt und sodann mit Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers wurden grosse, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 53—54° erhalten. Die Krystalle verlieren Wasser an der Luft, rascher über Schwefelsäure und zeigen dann den Schmelzpunkt 89°. Eine Wasserbestimmung bei 70° ergab folgendes:

0.5064 g Substanz verloren 0.0574 g Wasser.

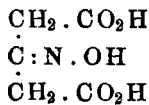
Ber. für $C_5H_5NO_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O 11.18	11.33 pCt.

Eine Silberbestimmung des Silbersalzes (aus dem Ammoniumsalz dargestellt) musste auf nassem Wege ausgeführt werden, da das Salz beim Erhitzen verpufft.

0.1792 g Substanz ergaben 0.1380 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5H_5NO_5 Ag_3$	Gefunden
Ag 57.60	57.95 pCt.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Oxims führte zur Formel $C_5H_5NO_4$, also zum Anhydrid der Säure:



I. 0.1516 g Substanz ergaben 0.2337 g Kohlensäure und 0.0501 g Wasser.

II. 0.2020 g Substanz ergaben folgende Data: B = 763, t = 4.5°, Vol. = 17 ccm.

Ber. für $C_5H_5NO_5$	Gefunden	I.	II.
C 41.96	42.02	—	pCt.
H 3.49	3.67	—	»
N 9.79	—	10.25	»

Durch Reduction dieses Oxims hoffte ich zu der β -Amidoglutar-säure gelangen zu können, allein die bis jetzt angewandten Reductionsmittel haben nur eine Abspaltung von Ammoniak bewirkt, ohne dass eine Spur Amidosäure entstanden wäre. Hoffentlich werden weitere Versuche zum Ziele führen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2467.