

Auf Grund der Analyse und des Ganges der Synthese unterliegt es keinem Zweifel, dass wir es mit Allentetracarbonsäureester,



zu thun hatten. Die alkoholische Lösung dieses Esters wird durch Eisenchlorid schön dunkelblau gefärbt. Eine ähnliche Reaction giebt bekanntlich der Dicarboxyglutaconsäureester von Conrad und Guthzeit¹⁾, mit welchem unser Körper in naher Beziehung steht.

Allentetracarbonsäureester zeigte ein in mancher Beziehung interessantes Verhalten, mit dessen Studium wir gegenwärtig beschäftigt sind. Unter Anderem besitzt der Ester die Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur Wasser zu addiren. Lässt man denselben in analysenreinem Zustande über Wasser unter einer Glasglocke längere Zeit stehen, so verflüssigen sich die Krystalle, wobei eine syrupartige farblose Flüssigkeit resultirt.

Dieselbe wurde analysirt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 41.21, H 6.6.

Gef. » » 41.30, » 6.9.

Unsere weiteren Versuche sollen entscheiden, ob die freien Allendicarbonsäuren existenzfähig sind.

Bekanntlich hat P e c h m a n n²⁾ gelegentlich seiner Arbeit über Glutinsäure die Ansicht geäußert, dass eine Säure, in welcher ein Kohlenstoffatom gleichzeitig mit zwei anderen Kohlenstoffatomen doppelt gebunden ist, wahrscheinlich nicht existenzfähig sein wird.

M o s k a u, November 1894. Universitäts-Laboratorium.

622. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester.

(Eingegangen am 8. December.)

Die durch Einwirkung von Ammoniak³⁾, Methylamin und Diäthylamin⁴⁾ auf Acetessigester zufolge gleicher Reactionsweise entstehenden Verbindungen werden gegenwärtig als Amido-, Methylamido- und Diäthylamidocrotonsäureester aufgefasst.

Nach der Theorie von Le Bel und van 't Hoff sollten derartige Körper in zwei stereomeren Formen darstellbar sein, indessen sind

1) Ann. d. Chem. 222, 250; diese Berichte 22, 1415.

2) Diese Berichte 20, 147.

3) Precht, diese Berichte 11, 1193; Duisberg, Ann. d. Chem. 213, 166; Collie, Ann. d. Chem. 226, 296.

4) Kuckert, diese Berichte 18, 618.

die in Rede stehenden Substanzen in einer zweiten Form entweder thatsächlich nicht zu isoliren, oder man hat bisher die zu deren Isolirung geeigneten Bedingungen noch nicht gefunden.

Vielleicht ist in dieser Hinsicht die Moleculargrösse des mit Acetessigester sich condensirenden Amins von Bedeutung, denn es hat sich gezeigt, dass der Benzyl- β -amidocrotonsäureester, in welchem ein höher molecularer Kohlenwasserstoffcomplex mit Stickstoff verbunden ist, in zwei isomeren Formen existiren kann.

Benzylamin und Acetessigester vereinigen sich zunächst mit einander zu einem krystallinischen Additionsproduct, aus welchem dann durch Wasserabspaltung die beiden geometrisch isomeren Formen des Benzyl- β -amidocrotonsäureesters, unter gewissen Bedingungen gleichzeitig, hervorgehen.

Dass die neben der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$ ebenfalls discutirbare und die Isomerie der Verbindungen gleichfalls erklärende Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$ des Benzyl- β -imidobuttersäureesters der Zusammensetzung derselben nicht entspricht, dass mit anderen Worten ihre Existenz — wenigstens aller Wahrscheinlichkeit nach — auf Kohlenstoff- und nicht auf Stickstoffisomerie zurückzuführen ist, ergibt sich bei der gleichen Moleculargrösse der Körper aus dem Umstande, dass Benzylamin und Diäthylacetessigester selbst bei Wasserbadtemperatur nicht unter Wasserbildung auf einander reagiren.

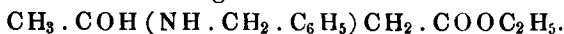
Man könnte ferner an die Möglichkeit denken, es sei der eine Körper als Benzyl- β -amidocrotonsäureester, der andere als Benzyl- β -imidobuttersäureester zu betrachten. Aber dieser Annahme steht die Beobachtung entgegen, dass beide, übrigens optisch inactive Verbindungen, durch Temperaturerhöhung bezw. Lichtwirkung in einander überführbar sind.

Nachstehend sind dieselben durch die Praefixe α und β unterschieden.

Experimenteller Theil.

Gleichzeitige Bildung von α - und β -Benzyl- β -amidocrotonsäureester.

In eine auf -5° abgekühlte Lösung von 39 g (1 Mol.) Acetessigester in 100 g Aether lässt man unter Rühren 32 g (1 Mol.) Benzylamin eintropfen. Die Flüssigkeit erstarrt allmählich zu einem Brei feiner Nadeln des nicht isolirbaren Additionsproductes von der muthmaasslichen Zusammensetzung



Während etwa einstündigem Stehen verschwinden diese Nadeln und an ihrer Statt erscheinen compactere Krystalle, welche die Hälfte des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens erfüllen. Die davon ab-

filtrirte ätherische Lösung scheidet beim vorsichtigen Eindunsten im Exsiccator bis auf die Hälfte des Volumens noch einige Gramm des selben Körpers aus, sodass die Gesamtausbeute 25 g beträgt.

Diese Verbindung, welche ich als α -Benzyl- β -amidocrotonsäureester bezeichne, krystallisirt in Prismen vom Schmp. 79—80°. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether, leicht löslich in Benzol. Sie ist vollkommen geschmacklos.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$.

Procente: C 71.2, H 7.8, N 6.4.

Gef. » » 71.4, » 8.0, » 6.8.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Benzol ergab
Berechnet 219, Gefunden 212.

Von verdünnter Salzsäure wird der Körper in der Kälte leicht gelöst. Die Lösung ergibt auf Zugabe von Platinchlorid eine ölige, orangegelbe Fällung eines Platindoppelsalzes, welches aus wenig absolutem Alkohol in orangegelben Blättchen krystallisirt. Nach der

Analyse: Ber. für $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 31.1.

Gef. » » 31.0.

ist dasselbe das Platindoppelsalz des Benzylamins. Daneben entsteht Acetessigester. In der Hitze treten die Spaltungsproducte des letzteren, Aceton, Alkohol und Kohlensäure auf. Desgleichen bilden sich beim Erwärmen mit Natronlauge neben Benzylamin die normalen Zersetzungsproducte des Acetessigesters.

Der α -Benzyl- β -amidocrotonsäureester verwandelt sich während des Schmelzens und Erhitzens bis zu 10° über den Schmelzpunkt in den isomeren β -Ester.

Letzterer bildet neben dem α -Ester den quantitativ ungefähr gleichen zweiten Bestandtheil der vorerwähnten ätherischen Lösung, kann aber von diesem nicht vollständig getrennt werden. Für seine Reindarstellung bietet die leichte Umwandlung des α -Esters beim Schmelzen die Handhabe. Man dunstet die ätherische Lösung ab, trocknet den Rückstand im Exsiccator und erwärmt ihn allmählich auf 90°, währenddessen er sich schon meist unter dieser Temperatur verflüssigt. Im Exsiccator erstarrt die schwach gelbliche Flüssigkeit zu Krystallen, welche zur Reinigung mit verdünntem Alkohol gewaschen werden. Man erhält 35 g derselben, sodass die Gesamtausbeute an beiden Estern 60 g gegenüber 65.7 g der theoretischen Ausbeute beträgt.

Der β -Benzyl- β -amidocrotonsäureester krystallisirt in tafelförmigen Prismen und schmilzt, im Exsiccator bei Lichtabschluss getrocknet, bei 21—21.5°.

Er ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig; er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Er schmeckt intensiv süß und zugleich pfefferartig.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$.

Procente: C 71.2, H 7.8, N 6.4.

Gef. » » 71.1, » 7.9, » 6.7.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Benzol ergab
Berechnet 219, Gefunden 210.

Salzsäure und Natronlauge gegenüber verhält sich der β -Ester dem α -Ester vollständig gleich.

Bei Lichtabschluss bleibt er gänzlich unverändert. Unter dem Einfluss des Lichtes wandelt er sich allmählich in den höher schmelzenden α -Ester um.

Weder der β - noch der α -Ester ist unzersetzt destillirbar. Beim Erhitzen derselben auf $270-300^\circ$ (Thermometer in der Flüssigkeit) entweicht ein aus Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehendes Gasgemisch, während ein dunkelgelbes Oel überdestillirt, in welchem sich Essigäther, Aceton und Alkohol nachweisen lassen. Letztere sind in dem die geringere Menge bildenden niedriger siedenden Theil enthalten. Der die grössere Menge ausmachende über 360° siedende Theil bildet ein dunkelgelbes, grün fluorescirendes Oel, welches mit der Zeit farblose Krystalle absetzt. Dieselben wurden mit Salzsäure und Natronlauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, bei 167° schmelzenden Nadeln erwiesen sich nach allen Eigenschaften als Dibenzylharnstoff.

Analyse: Ber. für $CO(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$.

Procente: C 75.0, H 6.7.

Gef. » » 74.9, » 6.8.

Das Oel enthält ferner einen basischen Körper. Ob derselbe seine Entstehung einer analogen Reaction verdankt, wie das γ -Oxychinaldin bei der Condensation des Phenyl- β -amidocrotonsäureesters¹⁾, ist bisher ebensowenig festgestellt wie untersucht ist, ob der dritte, in Säuren und Alkalien unlösliche Bestandtheil eine dem Phenyl-lutidoncarbonsäureester entsprechend zusammengesetzte Verbindung repräsentirt.

Bildung von β -Benzyl- β -amidocrotonsäureester.

Werden 39 g (1 Mol.) Acetessigester und 32 g (1 Mol.) Benzylamin bei gewöhnlicher Temperatur mit einander vereinigt, so erwärmt sich das Gemisch alsbald bis auf 70° und es tritt plötzlich eine Trübung in Folge Wasserabscheidung ein. Die Temperatur steigt bis 90° und darüber. Zur besseren Abtrennung des Wassers setzt man

¹⁾ Conrad u. Limpach, diese Berichte 20, 944.

zu einem Drittel des Volumens geblühte Potasche hinzu und stellt noch kurze Zeit aufs Wasserbad. Nach dem Erkalten wird das klare, flüssige Reactionsproduct von der Potasche abgesaugt. Es erstarrt im Exsiccator alsbald zu grossen Krystallen des β -Benzyl- β -amidocrotonsäureesters vom Schmp. 21—21.5°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$.

Procente: C 71.2, H 7.8.

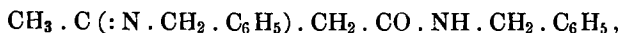
Gef. » » 71.4, » 7.9.

Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester bei höherer Temperatur unter Druck.

Zum Schlusse sei noch darauf hingewiesen, dass die Wechselwirkung zwischen Benzylamin und Acetessigester zu einem anderen Resultat führt, wenn dieselbe unter Druck bei höherer Temperatur erfolgt.

Werden die molecularen Mengen beider Verbindungen im geschlossenen Gefässe 3 Stunden auf 150° erhitzt, so enthält das dunkelrothe, flüssige Reactionsproduct Aethylalkohol, nach dessen Abdunsten im Vacuum der grösste Theil zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

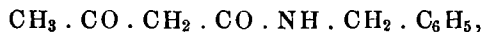
Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung bildet farblose Nadeln und ist entweder als Benzyl- β -amidocrotonsäurebenzylamid, $CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, oder als Benzyl- β -imidobuttersäurebenzylamid,



aufzufassen.

Dies ergibt sich einerseits aus ihrem Zerfall in Benzylamin und Acetessigsäurebenzylamid beim Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure, andererseits aus ihrer Synthese durch Condensation von Benzylamin mit Acetessigsäurebenzylamid bei Wasserbadtemperatur.

Das Acetessigsäurebenzylamid,



besitzt keine basischen Eigenschaften. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmp. 96—97°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$.

Procente: C 69.1, H 6.8.

Gef. » » 68.9, » 6.9.

Bei Anstellung dieser Versuche bin ich von Hrn. E. v. Hornbostel in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Dresden, im December 1894.