

$C_{13}H_{16}O_2N_2S$ . Ber. C 59.06, H 6.10, N 10.60, S 12.13.  
Gef. » 59.41, » 6.36, » 10.84, » 12.25.

Aus dem alkoholischen Filtrat fällt beim langsamen Verdünnen mit Wasser in der Hauptsache eine gefärbte Substanz aus, die aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisiert, Schmp. 144—145°, identisch mit dem oben erhaltenen Phenyl-hydraxon des *p*-Tolyl-sulfon-acetaldehyds (XIII.).

0.1047 g Sbst : 8.9 ccm N (13°, 740 mm).

$C_{13}H_{16}O_2N_2S$ . Ber N 9.72. Gef. N 9.88.

Freiburg in Baden und Wien, Februar 1922.

### 128. R. Stoermer und E. Robert: Über das Verhalten der Crotonsäure im ultravioletten Licht (II).

[Aus d. Organ. Abteilung d. Chem. Instituts zu Rostock.]

(Eingegangen am 25. Februar 1922.)

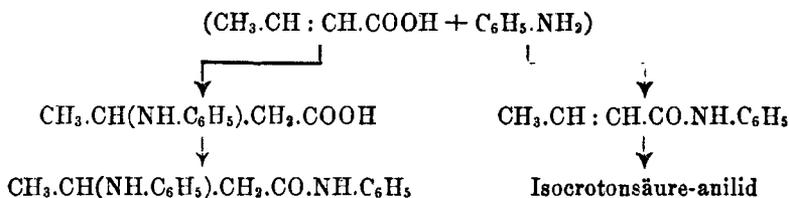
In der unter dem gleichen Titel erschienenen Arbeit haben Stoermer und Stockmann<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß Crotonsäure mit Hilfe der Schottischen Uviollampe sich nicht mit Sicherheit in Isocrotonsäure umlagern, daß sich aber die Elemente des Wassers, Methyl- und Äthylalkohols bei Bestrahlung durch ultraviolettes Licht leicht an die Doppelbindung addieren ließen. Da andererseits die Umlagerung des Crotonsäure-amids in Isocrotonsäureamid sehr leicht vor sich ging, so haben wir schon damals die Versuche mit reiner Crotonsäure an der Heräusschen Quarzlampe wieder aufgenommen und sind in der Tat zum Ziele gelangt, wenn auch bei dem spröden Verhalten dieser Säure eine Umlagerung nur zu einem kleinen Teile gelang<sup>2)</sup>. Da die Gewinnung reiner krystallisierter Isocrotonsäure bekanntlich mit großen Schwierigkeiten verbunden ist und in unserem Falle großen Materialaufwand erfordert hätte, so haben wir, wenn es uns auch bei einem Versuch geglückt ist, aus einer sehr reinen Isocrotonsäure-Fraktion die krystallisierte Säure beim Abkühlen zu erhalten, uns doch im ganzen darauf beschränkt, die *allo*-Säure in Form ihres leicht isolierbaren Amids abzuscheiden und auf diesem Wege die Ausbeute zu bestimmen.

<sup>1)</sup> B. 47, 1786 [1914].

<sup>2)</sup> Die Versuche konnten erst nach Beendigung des Krieges zum Abschluß gebracht werden.

Den Belichtungsversuchen setzten sich insofern noch Schwierigkeiten entgegen, als in den indifferenten Lösungsmitteln, die nach dem Obigen gewählt werden mußten, teilweise starke Verharzung auftrat, die am geringsten in Toluol-Lösung bemerkbar war, während bei Belichtung in Crotonsäure-ester als Lösungsmittel erhebliche Verluste durch Verdampfung des leicht flüchtigen Esters sich einstellten.

Bei der weiteren Verfolgung der im ultravioletten Lichte erfolgenden Additionsreaktionen zeigte es sich, daß auch Anilin und Ammoniak so mit größter Leichtigkeit an die Doppelbindung  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren addiert werden. Bei der Einwirkung von Anilin auf Crotonsäure entstanden neben wenig Crotonsäure- und Isocrotonsäure-anilid vor allem  $\beta$ -Anilino-buttersäure und etwas Anilino-buttersäure-anilid, bei der Umsetzung mit Ammoniak hauptsächlich  $\beta$ -Amino-buttersäure und Imino-dibuttersäure neben nur sehr wenig Crotonsäure-amid. Die erhaltenen Produkte erwiesen sich als in jeder Beziehung identisch mit den schon bekannten Substanzen, insbesondere konnte die krystallinisch erhaltene  $\beta$ -Amino-buttersäure in Form ihres Esters leicht in das von E. Fischer und Röder<sup>1)</sup> beschriebene Methyl-hydrouracil übergeführt und der Imino-dibuttersäure-ester durch sein Nitroso-Derivat charakterisiert werden. Die Umsetzung zwischen Crotonsäure und Anilin soll sich nach Autenrieth und Pretzell<sup>2)</sup> so vollziehen, daß zuerst  $\rightleftharpoons$  allerdings beim Erhitzen der Komponenten auf 180—190° — sich das Anilid der Crotonsäure bildet und danach erst die Addition von Anilin an die Doppelbindung stattfindet. Wir glauben, daß, obwohl die Reaktion im Bereich der ultravioletten Strahlen sich schon bei sehr niedriger Temperatur abspielt, hinsichtlich des Bildungsmechanismus kein großer Unterschied besteht, und sind der Meinung, daß die Reaktion nach dem folgenden Schema verläuft, wobei der stärker gezeichnete Pfeil die Hauptreaktion wiedergibt:



1) B. 34, 3755 [1901].

2) B. 36, 1263 [1903].

Entstände zuerst Crotonsäure-anilid, so hätte die Ausbeute an Anilino-buttersäure-anilid, die nur wenige Procente betrug, wesentlich höher sein müssen, und wir müssen aus der noch viel schwerer erfolgenden Amid-Bildung, über die, auch bei gesättigten Säuren, weitere Untersuchungen im Gange sind, schließen, daß zur Umsetzung zwischen basischem Bestandteil und Carboxyl ein größerer Energieaufwand nötig ist, als zur Addition des ersteren an die ungesättigte Gruppe.

Die  $\beta$ -Anilino-buttersäure selbst haben wir niemals krystallinisch erhalten können, so daß wir zweifelhaft sind, ob die von Balbiano<sup>1)</sup> vor lungen Jahren beschriebene  $\beta$ -Anilino-buttersäure vom Schmp. 125—127° wirklich diese Säure darstellt. Auch die  $\beta$ -Anilino-propionsäure haben Harries und Loth<sup>2)</sup> nicht krystallisiert gewinnen können. Im Vakuum läßt sich die Säure nicht unzersetzt destillieren, sie zerfällt dabei in Anilin und Crotonsäure, wie dies ähnlich von Bischoff und Mintz<sup>3)</sup> bereits bei der  $\beta$ -Anilino-propionsäure beobachtet wurde.

Was die Entstehung der beiden Anilide anlangt, so neigen wir auf Grund der Beobachtungen über direkte Anilid-Bildungen durch ultraviolettes Licht (s. u.) zu der Annahme, daß sie hierbei und nicht erst bei der Destillation des Gemisches, die überdies im Vakuum vorgenommen wurde, entstanden sind, jedenfalls nicht aus Anilino-buttersäure-anilid, das sich bei der Belichtung, wie erwähnt, immer nur in sehr kleiner Menge bildet und nur bei Gegenwart überschüssigen Anilins, was bei den betreffenden Versuchen gerade vermieden war.

Die Trennung des Crotonsäure-anilids von Isocrotonsäure-anilid bereitete übrigens außerordentliche Schwierigkeiten, und auch als wir reines stabiles Anilid belichteten, war die Menge des erhaltenen Isoanilids nicht groß genug, um auch bei sorgfältiger fraktionierter Krystallisation eine völlige Trennung gelingen zu lassen. Das steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Autenrieth und Pretzell<sup>4)</sup>, die das reine Isoanilid vom Schmp. 102° auch nur aus völlig crotonsäure-freier Isosäure erhalten konnten. Zur Bestimmung von Isocrotonsäure neben der stabilen Säure eignet sich daher nur das Amid, bei dem die Trennung mit Hilfe von Benzol ohne Schwierigkeit gelingt.

Die oben erwähnten Amid- und Anilid-Bildungen durch ultraviolettes Licht stellen sich den früher beobachteten Esterbildungen<sup>5)</sup> an die Seite. Wir haben diese Reaktionen zunächst nur an einigen wenigen gesättigten Säuren studiert und festgestellt, daß die Umsetzungen der Säuren mit

1) B. 13, 313 [1880].      2) B. 29, 515 [1896].

3) B. 25, 2352 [1892].      4) B. 38, 2543 [1905].

5) Stoermer u. Ladewig, B. 47, 1803 [1914]. Über weitere Beobachtungen auf diesem Gebiete wird demnächst berichtet werden.

Anilin teilweise recht glatt, die mit Ammoniak viel schwerer erfolgt. Sowie die im Gange befindlichen Untersuchungen hierüber es gestatten, soll davon genauer Mitteilung gemacht werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Umlagerung von Crotonsäure-amid.

Da nach den früheren Versuchen von Stoermer und Stockmann (loc. cit.) zur Umlagerung des stabilen Crotonsäure-amids in das Isoamid nur die Schottische Uviollampe verwendet worden war, so wurden nunmehr diese Arbeiten an der Quarz-Quecksilber-Lampe von Heräus wieder aufgenommen. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Quarzlampe etwa zehn Mal so intensiv wirkt wie die Uviollampe, wurde das Maximum der Umlagerung schon nach zweitägiger Belichtung erreicht (ca. 40%). Eine Vergrößerung der Ausbeute ließ sich auch bei längerer Belichtung nicht erreichen, zumal hier stärkere Verharzungen auftraten als an der Uviollampe. Im Übrigen wurde genau so verfahren, wie früher angegeben, also die Belichtung in Aceton-Lösung unter Ersatz des hier rascher verdampfenden Lösungsmittels vorgenommen, und die Isolierung des reinen Alloamids vom Schmp. 102<sup>o</sup> gelang mit Hilfe von Benzol ebenso leicht und sicher, wie früher.

#### Umlagerung der Crotonsäure.

Von den verschiedenen Lösungsmitteln, in denen die Belichtung vorgenommen wurde, eignete sich am besten Toluol. 100 g Crotonsäure wurden in Toluol gelöst und in Quarzgläsern 10—11 Tage den Strahlen der Quarz-Quecksilber-Lampe in einer Entfernung von ca. 10 cm ausgesetzt. Das aus den verkorkten Gläsern etwa entwichene Lösungsmittel wurde jeweils durch Nachfüllen ergänzt. Danach wurde, um Verluste an Säure beim Verjagen des Toluols zu vermeiden, die gesamte Lösung mit der berechneten Menge alkoholischen Natriumäthylats genau neutralisiert und das rein weiß ausfallende Crotonat abgesogen. Die Hauptmenge des Isocrotonats befand sich im Filtrat, das im Vakuum von Toluol und Alkohol befreit, mit Salzsäure eben angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Das stabile, sorgfältig bei 100 g getrocknete Crotonat wurde mit absol. Alkohol ausgezogen<sup>1)</sup>, der alkoholische Auszug eingedampft und nochmals ebenso behandelt, wodurch fast alle Crotonsäure entfernt und nur das in Alkohol leicht lösliche Isocrotonat

<sup>1)</sup> vergl. Michael, J. pr. [2] 46, 245 [1892].

herausgeholt wurde. Die hieraus gewonnene Isocrotonsäure wurde mit dem obigen Äther-Auszug vereint und dieser nach scharfem Trocknen destilliert. Bei 20 mm Druck siedete die Isocrotonsäure im Paraffinbad bei 72—76° (3.8 g., ein geringer Nachlauf (0.4 g) siedete bei 81—83°. Für Isocrotonsäure wird der Siedepunkt angegeben zu 74° bei 15 mm, zu 76° bei 18 mm Druck<sup>1)</sup>. Daß es sich um fast reine Isocrotonsäure handelte, wurde durch Analyse und Überführung in Isocrotonsäure-amid nachgewiesen.

0.0830 g Sbst.: 0.1692 g CO<sub>2</sub>, 0.0523 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.81, H 6.98.  
Gef. » 55.60, » 7.05.

3 g der flüssig bleibenden Säure wurde mit der genau berechneten Menge Natriumäthylat in das Natriumsalz verwandelt<sup>2)</sup> und dies nach dem Trocknen bei 75° (3.71 g) mit 1 Mol. SOCl<sub>2</sub> in wasserfreiem Äther durch Erwärmen in das Chlorid übergeführt. Die gesamte ätherische Lösung wurde nach dem Köhlen mit fester Kohlensäure und Äther in verflüssigtes Ammoniak eingetragen und dies Gemisch nach dem Abdunsten mit reinem Aceton ausgezogen, das beim Verdunsten 2.45 g Amid (statt 2.96 g) ergab. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag ohne weiteres bei 105°, während stabiles Crotonsäure-amid bei 159—160°, labiles bei 102° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol konnte die nicht bedeutende Beimengung des höher schmelzenden Amids (?) entfernt und danach der Schmp. 102° beobachtet werden. Der Betrag der durch Umlagerung entstehenden Isocrotonsäure ist also sehr gering, er wurde auch bei Parallelversuchen niemals höher gefunden; aber es ist jedenfalls sicher erwiesen, daß auch die stabile Crotonsäure durch Energiezufuhr in die labile Form übergeführt und nahezu rein erhalten werden kann.

Um festzustellen, ob bei Belichtung von Crotonsäure etwa auch Vinyl-essigsäure entstehe, deren Siedepunkt wir in Übereinstimmung mit Fichter<sup>3)</sup> (71° bei 12–14 mm Druck) unter 16 mm Druck bei 73–74°, also fast identisch mit dem der Isocrotonsäure, fanden, haben wir nach der oben angegebenen Methode aus dieser Säure deren Amid bereitet, das schon auf anderem Wege<sup>4)</sup> hergestellt war und dessen Schmelzpunkt wir, wie angegeben, bei 73° fanden. Beide Amide unterscheiden sich übrigens makroskopisch wie mikroskopisch sehr deutlich voneinander. Vinyl-acetamid bildet große glänzende, fettig aussehende Blätter, Isocrotonsäure-amid ganz kleine, kaum glänzende Blättchen.

<sup>1)</sup> vergl. Fußnote zu S. 1033.

<sup>2)</sup> Hierbei trat beim Eindampfen ein kleiner Verlust durch Verspritzen ein.

<sup>3)</sup> B. 32, 2799 [1899]; 35, 938 [1902]; vergl. zur Darstellung auch Houben, B. 36, 2897 [1903].

<sup>4)</sup> Brulé, Bl. [4] 5, 1022 [1909].

## Crotonsäure und Anilin.

Löst man 10 g Crotonsäure und 20 g destilliertes Anilin in Benzol und belichtet die Lösung drei Tage an der Quarzlampe, so färbt sie sich tief braun, ohne indessen wesentliche Verunreinigungen zu enthalten. Zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde nach dem Abdunsten des Benzols auf dem Wasserbade der Rückstand mit 10-proz. Sodalösung durchgeschüttelt und die sodan unlöslichen Bestandteile mit Äther entzogen. Diese betragen etwas mehr als die Hälfte des angewandten Anilins (11.2 g statt 9.2 g, falls sich genau eine Molekel Anilin, 10.8 g, addiert hätte) und bestanden, wie sich bei der Destillation zeigte, zum größten Teile aus Anilin und etwa 2 g einer viel höher siedenden, krystallinisch erstarrenden Masse. Diese letztere gab beim Behandeln mit Salzsäure ein Salz, das, aus salzsäurehaltigem Wasser oder verd. Aceton umkrystallisiert, bei 212—213° schmolz und sich als identisch mit dem von Autenrieth und Pretzell<sup>1)</sup> dargestellten salzsauren  $\beta$ -Anilino-buttersäure-anilid herausstellte, wie sich bei direktem Vergleich ergab (Mischprobe).

Die Sodalösung wurde mit Salzsäure angesäuert und gab beim Ausschütteln mit Äther nur wenig verunreinigte Crotonsäure an diesen ab. Die salzsaure Lösung, auf dem Wasserbade eingedampft und mit absol. Alkohol ausgezogen, ergab einen Rückstand, der jetzt weder in Äther, Benzol noch anderen Lösungsmitteln, und in Alkohol nur schwer löslich war, sich dagegen in Wasser auflöste. Der Schmelzpunkt dieses aus verd. Aceton umkrystallisierten Salzes, das sich an der Luft leicht rot färbte, lag bei 173°; die Ausbeute betrug 19.7 g. Behandelte man das Salz mit Soda oder Ammoniak, so fiel ein Öl aus, das im Vakuum unter 13 mm Druck bei 154 bis 156° als schwach gelbliches Öl überging, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Nach der Analyse stellt es den  $\beta$ -Anilino-buttersäure-äthylester dar, dessen salzsaures Salz die für dieses stimmende Chlorwerte ergab.

0.2762 g Sbst.: 16.2 ccm N (16°, 751 mm). — 0.2811 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$ . Ber. N 6.76. Gef. N 6.72, 6.90.

0.1413 g H Cl-Salz: 0.0823 g AgCl. — 0.1830 g H Cl-Salz: 0.1100 g AgCl.

$C_{12}H_{17}O_2N$ , HCl. Ber. Cl 14.57. Gef. Cl 14.31, 14.7.

Das salzsaure Salz schmeckt brennend scharf und sein Staub reizt außerordentlich zum Niesen. Auffallend ist die so leichte Veresterbarkeit der  $\beta$ -Anilino-säure, deren salzsaures Salz schon

<sup>1)</sup> B. 36, 1266 [1903].

beim Eindampfen mit Alkohol stets glatt den Ester gab<sup>1)</sup>. Die freie  $\beta$ -Anilino-buttersäure haben wir nicht krystallinisch erhalten können. Sie entstand als sauer reagierendes zähes Öl, als wir 10 g des frisch destillierten Esters mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge unter gelindem Erwärmen verseiften, darauf vorsichtig mit Salzsäure ansäuerten und mit Äther ausschüttelten. Die Säure ist eine in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer lösliche Substanz.

0.1725 g Sbst.: 10.9 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.55,

Erwärmt man etwas davon mit Alkohol und Salzsäure, so erhält man leicht wieder den obigen salzsauren Anilino-ester. Auch als wir aus einem belichteten Gemisch äquimolekularer Mengen von Crotonsäure und Anilin die Säure durch Kochen mit Bleioxyd in ihr Bleisalz überführten und dies durch Schwefelwasserstoff zerlegten, konnte sie nach dem Eindampfen im Vakuum ebensowenig krystallinisch erhalten werden. Bei der Destillation im Vakuum zerfiel sie in Anilin und Crotonsäure. Hierbei wurde aus einem belichteten Anilin-Crotonsäure-Gemisch (1:1) in den höher siedenden Fraktionen (von 170—200°) auch stabiles Crotonsäure-anilid (vom Schmp. 118°) aufgefunden und beim Umkrystallisieren dieses Anilids aus verd. Alkohol in den Mutterlauge auch etwas Isocrotonsäure-anilid, dessen Schmelzpunkt wir, vielleicht wegen der zu kleinen Menge, nicht höher als 90° (statt 102°) treiben konnten.

#### Belichtung von Crotonsäure-anilid.

Crotonsäure-anilid neigt bei der Belichtung an der Quarzlampe stark zur Verharzung. Es wurden jedesmal 10 g des nach Autenrieth<sup>2)</sup> dargestellten Präparates in Benzol-Lösung 2—4 Tage der Einwirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt, danach das Lösungsmittel verdunstet und der einen eigenartigen Geruch zeigende, halb feste, von Krystallen durchsetzte, gelbbraune Rückstand der fraktionierten Krystallisation aus verd. Alkohol unterworfen, nach jeweiliger Reinigung durch Kochen der Lösung mit Tierkohle am Rückflußkühler. Nachdem die Hauptmenge des sta-

<sup>1)</sup> Das Verhalten der salzsauren  $\beta$ -Anilino-buttersäure gegenüber siedendem Alkohol erinnert durchaus an die von H. Salkowski, B. 28, 1917 [1895], studierte Umsetzung der Chlorhydrate von Amino-phenyllessigsäuren, Amino-hydrozimsäuren u. a. m. mit Alkohol, die unter gleichen Bedingungen ebenso in die Ester übergehen.

<sup>2)</sup> B. 86, 1267 [1903].

bilen Anilids vom Schmp. 118° (etwa 5—6 g) ausgefallen war, krystallisierten Anteile heraus, die wechselnde Schmelzpunkte, von 76—98°, zeigten, aus denen aber das reine *allo*-Amid vom Schmp. 102° auf keine Weise zu erhalten war. Bei der Destillation im Hochvakuum gingen diese Anteile bei 0.5 mm Druck bei 89—92° über, erstarrten farblos, zeigten aber nur den Schmp. 90°. Die Ausbeute betrug meist nur 0.3 g. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln gelang es nicht, den Schmelzpunkt wesentlich zu erhöhen. Anscheinend bilden beide Formen hartnäckige Mischkrystalle, wie das ja auch sonst bei Stereoisomeren häufig beobachtet ist. Die Analyse bewies die Reinheit hinsichtlich der Abwesenheit fremder Substanzen.

0.1265 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 768 mm). — 0.3325 g Sbst.: 23.5 ccm N (18°, 760 mm). — 0.0998 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{10}H_{11}ON$ . Ber. N 8.69. Gef. N 8.47, 8.59, 8.44.

#### Anilin und Acrylsäure.

Wird Acrylsäure<sup>1)</sup> in derselben Weise, wie oben für Crotonsäure angegeben, mit etwas überschüssigem Anilin in Toluol-Lösung dem Licht der Quarzlampe 3 Tage lang ausgesetzt, so findet ebenso glatt Addition an die Doppelbindung statt unter gleichzeitiger Bildung von etwas  $\beta$ -Anilino-propionsäure-anilid. Die Trennung wurde in ganz analoger Weise vorgenommen, wie bei der Crotonsäure angegeben. Das Anilid krystallisierte aus der salzsauren Lösung nach Zusatz von etwas Soda oder Natronlauge in perlmutterglänzenden Schüppchen vom Schmp. 95°, während Autenrieth 93° angibt. Die Anilino-propionsäure wurde in Form ihres Esters isoliert, der ein an der Luft zerfließliches salzsaures Salz vom Schmp. etwa 64° lieferte. Der Siedepunkt des Esters wurde unter 30 mm Druck bei 185—186° gefunden. (Haries und Loth<sup>2)</sup>): 175° bei 18 mm).

0.1407 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N$ . Ber. N 7.25. Gef. N 7.49.

Der Ester bildet ein hellgelbes Öl und gibt mit salpetriger Säure sofort den öligen Nitroso-anilino-propionester. Die freie Anilino-propionsäure haben wir auch nicht im festen Zustande erhalten können.

#### *p*-Toluidin und Crotonsäure.

In der Hoffnung, eine krystallinische  $\beta$ -*p*-Toluidino-buttersäure zu erhalten, haben wir, wie oben, *p*-Toluidin und Crotonsäure in

<sup>1)</sup> Biilmann, J. pr. [2] 61, 222, 462 [1900].

<sup>2)</sup> B. 29, 515 [1896].

äquimolekularen Mengen belichtet. Die Vereinigung erfolgte ebenso leicht wie bisher, und die Isolierung gelang ebenfalls leicht über den Ester hinweg, der allerdings erst nach sehr langem Stehen ein schlecht krystallisierendes salzsaures Salz lieferte. Der  $\beta$ -*p* Toluidino-buttersäure-ester siedete unter 30 mm Druck bei 186–188° und lieferte leicht eine ölige Nitrosoverbindung.

0.1659 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{19}H_{19}O_2N$ . Ber. N 6.34. Gef. N 6.21,

Eine krystallisierte Toluidino-buttersäure wurde nicht erhalten.

### Crotonsäure und Ammoniak.

10 g Crotonsäure wurden mit stark überschüssigem, konz. wäßrigem Ammoniak 3–4 Tage an der Quarzlampe belichtet, wobei die Temperatur im Lampengehäuse etwa 40–50° betrug. Danach wurde die Flüssigkeit im Vakuum eingedampft, wobei zuweilen ein krystallinisches Sublimat beobachtet wurde, das aus Crotonsäure-amid, Schmp. 159°, bestand. Der Abdampfrückstand bestand aus einem zähen Öl, aus welchem durch Zusatz von etwas konz. Ammoniak in einem Falle noch etwas krystallinisches crotonsaures Ammonium (Schmp. 130° unter Aufschäumen) zur Abscheidung gebracht werden konnte. Das Filtrat davon blieb auch beim Abdampfen mit Alkohol<sup>1)</sup> zäh ölig und ohne krystallisierte  $\beta$ -Amino-buttersäure auszuscheiden, was wohl auf Rechnung der verschiedenen Nebenprodukte zu setzen ist. Der Sirup wurde in Methylalkohol gelöst und in diese Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei ein geringer Niederschlag von Chlorhydraten ausfiel. Ohne diesen zu entfernen, wurde die Gesamtmenge unter gelindem Erwärmen im Vakuum eingedampft, danach mit wenig Wasser aufgenommen und mit fester Pottasche gefällt, wobei nach und nach ein Öl ausfiel, das in der Hauptsache aus Amino-buttersäure-methylester und wenig Imino-dibuttersäure-ester bestand. Es wurde mit Äther aufgenommen, einen Tag lang mit Ätzkalk getrocknet und danach der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei unter 20 mm Druck bei 59–60° die Hauptmenge überging. Dieser Amino-buttersäure-methylester wurde nach E. Fischer und Scheibler<sup>2)</sup> durch 4-stündiges Kochen mit Wasser am Rückflußkühler verseift, wonach die vorher stark alkalische Reaktion verschwunden war. Die zur Trockne gedampfte Lösung erstarrte im Exsiccator über Nacht zu schönen Krystalldrusen, die mit etwas absol. Alkohol verrieben, den Schmp. 180°

<sup>1)</sup> Scheibler, B. 45, 2278 [1912].

<sup>2)</sup> A. 383, 341 [1911].

unter Aufschäumen zeigten. Sie wurden in heißem absol. Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit etwas der festen Säure geimpft. Über Nacht fielen eine Menge feiner weißer Kriställchen aus, die nun bei 186—187° schmolzen (Fischer und Scheibler: 187—188°, Stadnikoff<sup>1)</sup>: 185—187°).

Bei einem andern Versuche wurde in analoger Weise das Gemisch der rohen Aminosäuren mit Äthylalkohol esterifiziert, wobei Amino-buttersäure-äthylester und Imino-dibuttersäure-äthylester zu etwa gleichen Teilen gewonnen wurden, wovon der erstere nach wiederholter Destillation unter 20 mm Druck bei 65—67° (E. Fischer und Röder<sup>2)</sup>: 59—60° bei 12.5 mm), der letztere unter 21 mm Druck bei 159—160° (Stadnikoff<sup>1)</sup>: 150—151° bei 15 mm) überging. Das aus dem ersteren Ester mit Hilfe von Kaliumcyanat nach Fischer und Röder dargestellte Methyl-hydrouracil bildete schöne weiße Blättchen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 216—217° (statt bei 219—220°) schmolzen.

Der Imino-dibuttersäure-ester verriet seine Natur als sekundäres Amin durch Bildung einer im Wasser kaum löslichen Nitrosoverbindung und stimmte in seinen Eigenschaften ganz mit dem von Stadnikoff dargestellten Produkt überein.

11.607 mg Sbst.: 0.645 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{12}H_{23}O_4N$ . Ber. N 5.7. Gef. N 6.3<sup>3)</sup>.

Kochte man die wäßrige Lösung der  $\beta$ -Amino-buttersäure mit Bleioxyd und filtrierte heiß, so schieden sich beim Erkalten Kristalle eines basischen Bleisalzes aus, die, nach dem Trocknen bei 100°, unscharf bei 193—197° schmolzen und nach der Blei-Bestimmung die Zusammensetzung  $CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot Pb \cdot OH$  zeigten.

0.5620 g Sbst.: 0.5168 g  $PbSO_4$ .

$C_4H_9O_3NPb$ . Ber. Pb 63.50. Gef. Pb 62.83.

#### Anilid- und Amid-Bildungen durch ultraviolettes Licht.

Die Auffindung von Crotonsäure-anilid bei der Belichtung von Crotonsäure und Anilin legte den Gedanken nahe, daß auch Fettsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, oder aromatische Säuren, wie Benzoesäure, sich analog verhalten könnten. Diese

<sup>1)</sup> B. 44, 47 [1911].    <sup>2)</sup> B. 34, 3755 [1901].

<sup>3)</sup> Analyse des Hrn. Dr. Bachér.

Vermutung fanden wir in vollem Umfange bestätigt, als wir äquimolekulare Mengen von Essigsäure, Propionsäure oder Benzoesäure und Anilin 24 Stdn. an der Quarzlampe belichteten. Wir erhielten dabei fast quantitative Ausbeuten an Acetanilid, von etwa  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Menge Propionanilid, aber erheblich geringere Mengen von Benzanilid. Daß diese Umsetzung lediglich auf die Wirkung der ultravioletten Strahlen zurückzuführen ist, und nicht etwa auf die in der Nähe der Lampe innerhalb des Lampengehäuses herrschende Temperatur, wurde dadurch sichergestellt, daß beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Essigsäure und Anilin auf 50—60° im Ölbad während 24 Stdn. nur 2—3% Acetanilid entstanden und bei der Benzoesäure so überhaupt kein Benzanilid gebildet wurde.

Amid-Bildungen erfolgen an der Quarzlampe sehr viel schwieriger. Eine Lösung von Ammoniumacetat, dargestellt aus Essigsäure und Ammoniumcarbonat, die noch mit überschüssigem konz. Ammoniak versetzt war und nach der Belichtung destilliert wurde, ergab nur etwa 5.3% Acetamid, während bei einer einfachen Destillation von Ammoniumacetat überhaupt nur Spuren von Acetamid nachweisbar waren.

Noch geringer war die Bildung von Benzamid bei der Belichtung einer konz. ammoniakalischen Lösung von Ammoniumbenzoat.

Über weitere Versuche dieser Richtung, welche zwecks genauerer Ermittlung der hier obwaltenden Verhältnisse im Gange sind, wird später berichtet werden.

Rostock, Februar 1922.

---

**129. Robert Schwarz und Walter Friedrich:  
Über die Beeinflussung der Platin-Katalyse des Hydroperoxyds durch Röntgen-Strahlen  
(nach Versuchen in Gemeinschaft mit H. Wunnerlich).**

[Aus d. Chem. u. Radiolog. Institut. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 6. März 1922.)

Da bekanntlich Röntgen-Strahlen im Organismus tiefgreifende biologische Veränderungen hervorrufen, welche in vielen Fällen auf kolloid-chemische Vorgänge zurückzuführen oder zum mindesten von solchen begleitet sein dürften, erscheint es wünschenswert, an möglichst einfachen Systemen den Einfluß dieser Strahlenart auf kolloid-chemische Prozesse zu verfolgen. Als erstes Untersuchungsobjekt wurde die bekannte Bredigsche Katalyse des Hydroperoxyds durch Platinsol ausgewählt. Sie erschien uns deshalb besonders geeignet, weil hier erstens sehr einfache che-