

Über eine neue Darstellungsmethode für Amide substituierter Malon- und Acetessigsäuren

von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1906.)

Nach meinen früher mitgeteilten Beobachtungen¹ gelingt es, aus den betreffenden Methylestern Dimethyl-, Methyläthyl- sowie Methylbenzylmalonamid darzustellen und auch Dimethyl- und Methyläthylacetessigsäureamid können mittels wässrigen Ammoniaks leicht gewonnen werden. Für die Darstellung symmetrisch substituierter Malonamide, von der Äthylreihe angefangen, ist man dagegen auf den Umweg über das Chlorid angewiesen, und andere als die genannten Dialkylacetessigsäureamide zu bereiten fehlt überhaupt bis jetzt die Methode.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, gelingt nun aber speziell die Herstellung letzterer Substanzen vermittels des Kunstgriffes, die Einführung des zweiten Alkylrestes in das Molekül der in jedem Falle leicht zugänglichen Monoalkylacetessigsäureamide nachträglich vorzunehmen.

So wird beispielsweise Diäthylacetessigsäureamid durch Behandeln von Monoäthylacetessigester mit Ammoniak, Isolieren des entstandenen Produktes und Kochen desselben mit Natriumäthylatlösung und Jodäthyl in 80prozentiger Ausbeute erhalten. Man kann auch, was natürlich praktisch nie in Frage kommt, vom nicht substituierten Acetessigsäureamid ausgehen.

¹ Monatshefte für Chemie 27, 31 (1906); Berl. Ber., 39, 198 (1906).

Malonsäureamid läßt sich nach diesem Verfahren ebenfalls sehr leicht alkylieren, doch ist vorläufig erst die einmalige Einführung der Alkylgruppe gelungen; indessen werden die Versuche, auch hier zu disubstituierten Derivaten zu gelangen, fortgesetzt.

Darstellung von Diäthylacetessigsäureamid.

5 g Äthylacetessigsäureamid wurden mit 20 cm^3 Natriumäthylatlösung, welche 1 g Natrium entsprach, 5 cm^3 Jodäthyl und 30 cm^3 absolutem Alkohol zwei Stunden stehen gelassen, dann 3 Stunden gekocht, wieder 5 cm^3 Jodäthyl zugesetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Nunmehr wurde eingedampft, bis sich in der Hitze eine Kristallhaut zeigte, 10 cm^3 Wasser zugesetzt und unter Umrühren erkalten gelassen. Das ausgeschiedene Jodnatrium ging in Lösung und die wenige Augenblicke klare Lösung erfüllte sich rasch mit glitzernden Kristallen, bis schließlich alles zu einem Brei erstarrte.

Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser und kristallisiert unter Tierkohlezusatz aus wenig Wasser um. Die so erhaltenen farblosen langen Nadeln schmelzen konstant bei 122 bis 123°.

Aus der eingeengten Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen des Produktes, das nach der Analyse reines Diäthylacetessigsäureamid ist, gewinnen.

0.188 g gaben bei 740 mm und $t = 20^\circ$ 15.5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_8H_{15}O_2N$ | Gefunden |
|---------|----------------------------------|----------|
| N | 8.9 | 9.2 |

Ein Versuch, das durch Lauge abspaltbare Ammoniak zur quantitativen Bestimmung zu verwerten, ergab unverwendbare Resultate.

Methylpropylacetessigsäureamid.

Als Ausgangsmaterial diente Methylacetessigsäureamid, das in der weiter unten angegebenen Weise aus dem nicht substituierten Acetessigsäureamid gewonnen worden war.

Der Versuch wurde ganz ähnlich, wie oben angegeben, mit Natriumpropylat und Propyljodid ausgeführt.

Es wurde in 70prozentiger Ausbeute ein aus Wasser prachtvoll kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 125° erhalten.

Die Analyse ergab:

17 cm^3 Stickstoff bei $t = 20^{\circ}$ und $b = 741$ mm für 0.206 g Substanz.

In 100 Teilen:

| | Berechnet für $C_8H_{15}O_2N$ | Gefunden |
|---------|----------------------------------|----------|
| N | 8.9 | 9.24 |

Acetessigsäureamid.

Das Amid der Acetessigsäure in reiner Form darzustellen, ist nach vergeblichen Versuchen, die Duisberg¹ angestellt hatte, erst Claisen und K. Meyer² gelungen. Nach ihren kurzen Angaben läßt sich der Körper »ziemlich leicht aus Acetessigester durch längeres (mehrwöchentliches) Zusammenstehen mit wässerigem, zirka 10prozentigem Ammoniak« als dicklicher Sirup erhalten, welcher über Schwefelsäure langsam kristallisiert, und durch Abpressen gereinigt, bei 50° schmelzende Kristalle bildet. Die Ausbeute an Rohamid betrug zirka 30 bis 40%.

Nach meinen Erfahrungen läßt sich nach dieser Vorschrift reines Amid nur schwer in größerer Menge erhalten. Die lange Reaktionsdauer bedingt teilweise Verseifung des Amids zu acetessigsäurem Ammon, welches ebenso wie seine mitentstehenden Zersetzungsprodukte, Aceton und kohlen-saures Ammon, die Kristallisation des Amids verhindert. Der nach dem Eindunsten im Vakuum erhaltene Sirup wurde zwar nach langem Stehen unter Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd halbfest und enthielt, wie aus dem folgenden hervorgeht, mindestens 70% Amid, aber ein Isolieren des letzteren durch Absaugen oder Abpressen gelang nur höchst unvollkommen.

¹ Annalen, 213, 174 (1882).

² Berl. Ber., 35, 583 (1902).

Dagegen wird das Amid sehr leicht und rasch in guter Ausbeute rein erhalten, wenn man statt vom gewöhnlichen Acetessigester vom Methyl ester ausgeht.

100 g acetessigsäures Methyl wurden in einem halben Liter 15prozentigem Ammoniak gelöst. Die klare Flüssigkeit schied nach 24stündigem Stehen 7 g einer schönkristallisierenden Substanz aus, die sich nach Schmelzpunkt (84°) und Eigenschaften als Aminocrotonsäuremethyl ester erwies. Geringe Mengen desselben Körpers wurden noch durch mehrmaliges Ausschütteln der ammoniakalischen Lösung mit Äther gewonnen.

Man konzentriert nunmehr im Vakuum bis auf zirka 50 cm^3 und läßt unter öfterem Umrühren in offener Schale stehen. Nach wenigen Stunden beginnen sich am Boden des Gefäßes kompakte farblose Kristalle auszuscheiden, die nach und nach fast die ganze Flüssigkeit aufzehren. Man saugt ab und kristallisiert die bereits fast völlig reine Substanz aus sehr wenig warmem Wasser um. Schmelzpunkt 50° , wie von Claisen und Meyer angegeben.

Zur

Methylierung des Acetessigsäureamids

wurde analog obigen Angaben mit Natriummethylatlösung und Jodmethyl vorerst einige Stunden stehen gelassen, dann noch ein paar Stunden gekocht, konzentriert und auf Zusatz von etwas warmem Wasser erkalten gelassen.

Es schieden sich massenhaft bis zu 8 cm lange farblose, starke Nadeln ab, die sofort den richtigen Schmelzpunkt des Monomethylacetessigsäureamids zeigten. Ausbeute fast quantitativ.

Wie ein weiterer Versuch zeigte, kann man, ohne das Monomethylderivat zu isolieren, durch Zusatz erneuter Mengen Methylat und Jodmethyl direkt zum Dimethylacetessigsäureamid gelangen.

Auch das oben besprochene entwässerte sirupöse Produkt, das aus Acetessigsäureäthylester gewonnen war, ließ sich in gleicher Weise methylieren. Der Ausbeute an Monomethylderivat entsprechend bestand es größtenteils aus Amid.

Äthylierung von Malonsäureamid.

8 g Malonamid wurden mit 70 cm^3 Äthylat (etwas mehr als die berechnete Menge) und 20 cm^3 Jodäthyl in üblicher Weise digeriert. Die schwach gefärbte Lösung wurde mit etwas schwefeliger Säure und Wasser versetzt, konzentriert und heiß von ein wenig Harz filtriert. Beim Erkalten erfolgte reichliche Kristallisation. Das noch gelbliche Reaktionsprodukt unter Tierkohlezusatz aus Wasser umkristallisiert, schmolz bei 214° und erwies sich durch seine Eigenschaften (Mischungsschmelzpunkt etc.) als Monoäthylmalonamid. Ausbeute 7.1 g, unter Zurechnung der aus der Lauge erhaltenen, fast ebenso reinen Anteile.

5 g dieses Produktes wurden nun mit Natriummethylat und Jodmethyl weiterbehandelt. Dabei machte sich die Schwerlöslichkeit des Amids in Methylalkohol störend geltend. Nach vierstündigem Kochen und Erkaltenlassen schieden sich in der Lösung über 4 g unverändertes Amid ab. Das Filtrat mit neuen Mengen Methylat und Jodmethyl weiter gekocht, lieferte aber bei der Aufarbeitung auch nur unverändertes Monoäthylmalonamid.

Es soll nun versucht werden, die Einwirkung unter Druck zu erzwingen.
