

Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf β -Aminokrotonsäureester und β -carbäthoxylierten Aminokrotonsäureester

von

Ernst Philippi.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1913.)

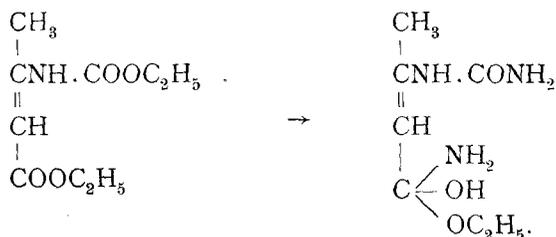
Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit A. Uhl den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäuremethylester studiert¹ und haben wir bei dieser Gelegenheit gefunden, daß sich in der Literatur eine einzige Angabe über die Anlagerung von Ammoniak an eine Estergruppe findet.

Meister² hat die Einwirkung von Urethan auf Acetessigester untersucht und gelangte dabei zum carbäthoxylierten β -Aminokrotonsäureester, dessen Struktur er einwandfrei sicherstellte. Als er nun auf diesen Ester gesättigtes alkoholisches Ammoniak bei etwa 140° einwirken ließ, wurden nicht, wie zu erwarten war, beide Estergruppen in Amidgruppen umgewandelt, sondern er erhielt ein Produkt, das noch eine Estergruppe enthielt und dennoch drei Stickstoffe im Molekül hatte. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt 131°.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 717 (1913).

² Ann., 244, 242 (1887).

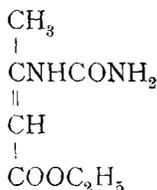
Meister erklärte den Reaktionsverlauf folgendermaßen:



Er nimmt also an, daß sich das Ammoniak an die eine Estergruppe in einer Weise anlagert, die etwa der Anlagerung an Aldehyde zum Aldehydammoniak entspricht.

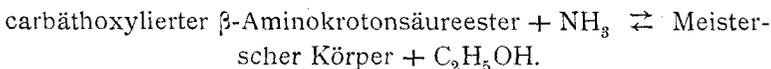
Zur Stützung seiner Auffassung führt Meister folgende Tatsachen an:

Derselbe Körper vom Schmelzpunkt 131° entsteht auch durch Behandlung des von Behrend dargestellten



β -Uramidokrotonsäureesters¹ mit Ammoniak, folglich muß die Estergruppe des Urethanrestes amidiert worden sein und das Äthoxyl aus dem Acetessigesterreste stammen.

Wenn man das Meister'sche Produkt mit überschüssigem Alkohol im Rohr erhitzt, so wird der carbäthoxylierte β -Aminokrotonsäureester zurückgebildet, außerdem ist die Ausbeute an amidiertem Produkt nie theoretisch, sondern bleibt immer ein Teil des carbäthoxylierten β -Aminokrotonsäureesters unverändert; es muß also ein Gleichgewichtszustand zwischen den vier Körpern herrschen:

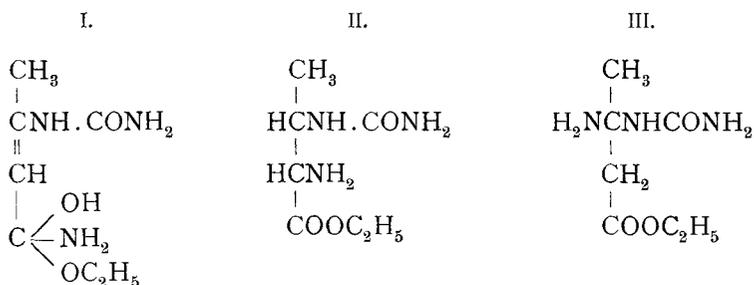


Bei Behandlung mit Säuren oder beim Kochen mit Wasser findet vollständige Zersetzung statt, und zwar konnte Meister

¹ Behrend, Ann., 229, 1 (1885).

als Spaltungsprodukte Aceton, Harnstoff, Ammoniak, Alkohol und Kohlensäure nachweisen. Bei der Einwirkung von siedenden Alkalien findet nicht sofort vollständige Zersetzung statt, denn Meister beobachtete hierbei die Entstehung eines Öles, das er nicht zur Krystallisation bringen konnte und dessen Analyse keine brauchbaren Werte ergab.

Alle angeführten Tatsachen sind vollkommen mit der von Meister angegebenen Struktur vereinbar, doch schließen dieselben andererseits die Möglichkeit nicht aus, daß sich das Ammoniak auch an die Doppelbindung angelagert haben könnte, wobei die Aminogruppe an das α - oder das β -Kohlenstoffatom treten könnte. Es ist also dann zwischen den folgenden drei Strukturformeln zu entscheiden:



Ich stellte die Meister'sche Substanz auf dem Wege über den β -carbäthoxylierten Aminokrotonsäureester dar und kann alle Angaben Meister's über Schmelzpunkt, Ausbeuten usw. vollkommen bestätigen. Ich möchte nur erwähnen, daß, während Meister das Produkt als unlöslich in kaltem Wasser bezeichnete, sich mein Produkt, wenn es sehr fein verteilt war, langsam, aber nicht unbeträchtlich in kaltem Wasser löste und beim Eindunsten der Lösung unverändert wieder auskrystallisierte.

Die Bruttoformel $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ ist zweifellos richtig:

- I. 4.77 mg: 3.28 mg H_2O ; 7.76 mg CO_2 .
 II. 2.165 mg: 0.431 cm^3 N (744 mm, 24°).
 III. 0.1028 g: 0.1303 g AgJ.

In 10 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{15}O_3N_3$
	I.	II.	III.	
C	44·37	—	—	44·42
H	7·70	—	—	7·92
N	—	22·40	—	22·23
OC_2H_5	—	—	24·28	23·80

Wenn man die Meister'sche Substanz in wenig verdünnter kalter Salzsäure löst und konzentrierte Platinchloridlösung im Überschuß hinzufügt, so fällt momentan Ammoniumchloroplatinat aus ($26·48\text{ mg}$ gaben $11·58\text{ mg}$ Pt, gefunden $43·73\%$ Pt, berechnet $43·91\%$). Aus dem Filtrate konnte kein krystallisiertes Platinsalz gewonnen werden. Auch dieser Versuch ist ein Beweis für die überaus große Zersetzlichkeit der Substanz selbst mit verdünnter Säure in der Kälte.

Nun wurde der Abbau der Meister'schen Substanz durch Alkalien untersucht, bei dem Meister ein nicht krystallisierbares Öl erhalten hatte.

$1·5\text{ g}$ Substanz wurden in etwa 25 cm^3 kochende konzentrierte Kalilauge (1 : 1) eingetragen, wobei sich sofort unter Ammoniakentwicklung ein Öl abschied, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers blieben $0·9\text{ g}$ prachtvolle Krystallspieße zurück, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 33 bis 34° zeigten und sich als Aminokrotonsäureäthylester (F. P. 34°) erwiesen.

- I. $6·13\text{ mg}$: $4·56\text{ mg}$ H_2O ; $12·57\text{ mg}$ CO_2 .
 II. $5·185\text{ mg}$: $0·490\text{ cm}^3$ N (742 mm , 21°).

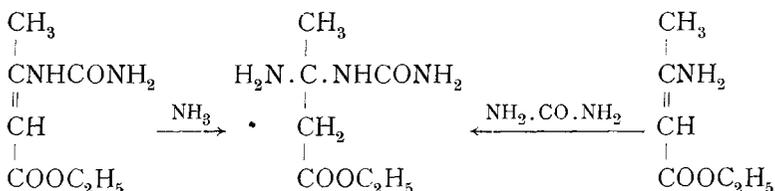
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{11}O_2N$
	I.	II.	
C	55·92	—	55·77
H	8·33	—	8·59
N	—	10·71	10·85

Die Bildung von Aminokrotonsäureester läßt sich aus allen drei fraglichen Strukturformeln erklären und ist also auf

diese Weise ein Strukturbeweis ausgeschlossen. Auch die Einwirkung von verdünnter Lauge, es wurde genau 1 Mol $n/_{10}$ alkoholische Lauge auf 1 Mol Meister'sches Produkt verwendet, führte zu keinem Ergebnis. Es wurde das Produkt unverändert wieder zurückgewonnen.

Einen klaren Beweis dafür zu erbringen, daß der Substanz die Struktur eines β -Amino- β -Uramidobuttersäureesters (Formel III) zukommt, gelang erst durch Synthese derselben aus β -Aminokrotonsäureester und Harnstoff. Daß der Harnstoffrest in diesem Ester sich in der β -Stellung befindet, dafür ist die Tatsache beweisend, daß der Meister'sche Körper aus dem β -Uramidokrotonsäureester Behrend's entsteht; der Beweis für die β -Stellung der Aminogruppe ist durch die Synthese aus β -Aminokrotonsäureester und Harnstoff geliefert.



4 g β -Aminokrotonsäureester wurden mit 2.5 g Harnstoff und 20 cm^3 absolutem Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von β -Amino- β -Uramidobuttersäureester. Ausbeute etwa 4 g.

Das mit Wasser gewaschene Produkt zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 131° , der durch Zusatz von Meister'schem Körper keine Depression zeigte.

3.085 mg: 0.617 cm^3 N (746 mm, 24°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$
N	22.56	22.23

Mit dieser Arbeit ist ein neues Beispiel von Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung erbracht, das vielleicht deshalb von besonderem Interesse ist, weil hier die Aminogruppe trotz des Vorhandenseins des Harnstoffrestes am gleichen Kohlenstoffatom, in die β -Stellung zur Carbäthoxygruppe tritt. Außerdem zeigte sich, daß Harnstoff sich in gleicher Weise wie Ammoniak, ebenfalls an die Doppelbindung anlagert.

Noch einige Beobachtungen, die mir sonderbar erscheinen: Wenn man Aminokrotonsäureester mit einem großen Überschuß (etwa die doppelte Gewichtsmenge) von reinem, verflüssigtem Ammoniak im Einschlußrohr mehrere Tage stehen läßt, was doch sicherlich eine energische Form der Amidierung darstellt, so tritt anscheinend gar keine Reaktion ein und es kann der Aminokrotonsäureester fast quantitativ wieder gewonnen werden. Es findet also gar keine Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung statt und auch die Carbäthoxygruppe erweist sich als widerstandsfähig gegen die Amidierung.

Andrerseits wurden 20 g Aminokrotonsäureester 20 Stunden mit etwa 40 cm^3 konzentriertem alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° erhitzt, wobei außer einem großen Teil unverändertem Ester auch etwa 1.5 g eines Produktes gewonnen wurde, das zweimal aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 131° zeigte und, wie die Analyse ergab, β -Amino- β -Uramidobuttersäureester darstellte.

- I. 6.025 mg: 3.94 mg H₂O, 9.77 mg CO₂.
 II. 2.785 mg: 0.539 cm^3 N (741 mm, 20°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{15}O_3N_3$
	I.	II.	
C	44.22	—	44.42
H	7.33	—	7.92
N	—	21.99	22.23

Die Entstehung von β -Amino- β -Uramidobuttersäureester aus Ammoniak und Aminokrotonsäureester läßt sich nur so erklären, daß man annimmt, daß bei der hohen Temperatur (160 bis 170°) teilweise Zersetzung des Aminokrotonsäureesters und Bildung von Harnstoff aus den Spaltprodukten stattfindet, wobei sich dann der Harnstoff an den Aminokrotonsäureester anlagert.