

# Über Tetraäthylester und Tetramid der Asparagindicarbonsäure als Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Dicarbintetracarbonsäureester

von

**Roland Scholl, Karl Holdermann und Armin Langer.**

Aus den chemischen Instituten der Technischen Hochschule Karlsruhe und der  
Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1913.)

Unsere Mitteilung enthält vor 10 Jahren begonnene und nach langer Unterbrechung in den letzten Jahren wieder aufgenommene erste Versuche zur Lösung eines Problems, das hier nicht erörtert werden soll. Ihre Veröffentlichung, losgelöst von den Zusammenhängen, erfolgt lediglich aus äußeren Gründen.

Von den Methoden zur Darstellung des Dicarbintetracarbonsäureäthylesters eignet sich am besten die von Blank und Samson<sup>1</sup> durch Erhitzen von Brommalonsäureester<sup>2</sup> in Benzollösung mit wasserfreiem Kaliumcarbonat. Den nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium vom Benzol befreiten Ester haben wir durch

<sup>1</sup> Berl. Ber., 32, 860 (1899).

<sup>2</sup> Bei der Darstellung des Brommalonsäureesters nach Knövenagel (Berl. Ber., 21, 1355 [1888]) erhält man ein besonders reines farbloses Produkt in einer Ausbeute von 90% der Theorie, wenn man das Rohprodukt, nach Entfernung des gelösten Bromwasserstoffes durch einen trockenen Luftstrom, im Vakuum fraktioniert. Der Ester siedet unter 10 mm Druck bei 115 bis 117°. Seine Dämpfe greifen in warmem Zustande die Augen heftig an.

fraktionierte Vakuumdestillation und darauffolgendes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Er siedet unter 10 *mm* Druck ohne Zersetzung bei 193° und läßt sich durch Eindunsten seiner ätherischen Lösung in besonders großen schönen Kristallen erhalten.

### I. Ammoniakadditionsprodukt des Dicarbintetracarbonsäureesters (Asparagindicarbonsäuretetraäthylester).

Nach Versuchen von **Karl Holdermann**.<sup>1</sup>

Man übergießt 20 g gepulverten Dicarbintetracarbonsäureester mit 50 *cm*<sup>3</sup> Alkohol, sättigt bei 0° mit Ammoniak, wobei der Ester ganz in Lösung geht, läßt 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, gießt von einem geringen Bodensatz ab und vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbade.<sup>2</sup> Man versetzt das zurückbleibende dicke, gelbliche Öl mit 60 *cm*<sup>3</sup> zehnpromzentiger Salzsäure, wobei der größte Teil in Lösung geht, filtriert von der geringen Menge rasch erstarrenden, unangegriffenen Dicarbintetracarbonesters ab, versetzt das Filtrat mit festem Natriumcarbonat im Überschuß, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf und trocknet mit Pottasche. Der Äther hinterläßt beim Verdampfen das Additionsprodukt als farb- und geruchloses, dickes Öl in einer Menge von 16 g.

Die Verbindung läßt sich auch in einfacherer Weise erhalten durch Stehenlassen des feingepulverten Dicarbinesters mit 3 Teilen 25prozentigem wässerigen Ammoniak bei Zimmertemperatur. Der Ester verflüssigt sich schon nach kurzer Zeit und das am Boden liegende Öl ist nach 1 bis 2 Tagen in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich geworden. Man zieht es dann im Scheidetrichter ab und verarbeitet es, wie oben

---

<sup>1</sup> Diese Versuche sind schon vor 10 Jahren ausgeführt worden und in der Dissertation von K. Holdermann (Karlsruhe 1904) niedergelegt.

<sup>2</sup> Läßt man die alkoholische Lösung längere Zeit, wochenlang, stehen, so scheiden sich allmählich größere Mengen eines weißen Körpers aus. Derselbe ist wahrscheinlich im wesentlichen identisch mit dem im zweiten Kapitel beschriebenen Tetramid, konnte aber von uns trotz vielen Bemühungen nicht in reinem Zustande erhalten werden. Die alkoholische Lösung enthält auch nach dieser Zeit noch unveränderten Dicarbintetracarbonsäureester.

angegeben, auf die reine Verbindung durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen durch Natriumcarbonat.

Der ölige Ester ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser und schwerer als dieses. Von verdünnten Säuren wird er, wie erwähnt, leicht aufgenommen.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{14}H_{23}O_8N$  eines Additionsproduktes von 1 Mol  $NH_3$  an Dicarbin-tetracarbonsäureester.

0·2156 g Substanz gaben 0·3966 g  $CO_2$  und 0·1380 g  $H_2O$ .

0·2341 g Substanz gaben 9·1  $cm^3$  N (22°, 760 mm).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{23}O_8N$ (333·19)
C .....	50·17	50·42
H .....	7·16	6·96
N .....	4·50	4·20

Das angelagerte Ammoniak, beziehungsweise seine Bestandteile zeigen unter verschiedenen Bedingungen eine sehr verschiedene Haftfestigkeit. Aus seinen (bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten) Lösungen in verdünnten Säuren wird der Ester durch alkalische Mittel unverändert ausgeschieden. Durch siedende Natronlauge wird er ohne Ammoniakverlust langsam verseift. Bei der Destillation im luftverdünnten Raume wird er dagegen wieder in seine Komponenten zerlegt, und zwar ohne nennenswerte anderweitige Zersetzung. Die Entbindung von Ammoniak beginnt bei 15 mm Druck bei etwa 135°, wird bei steigender Temperatur lebhafter und hört bei 180° auf. Bei 194° destilliert fast reiner, rasch erstarrender Dicarbin-tetracarbonsäureester unter Hinterlassung eines ganz geringen Rückstandes und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 56°. Seine Reinheit wurde durch die Elementaranalyse bestätigt (gef. C 52·73, H 6·67; ber. für  $C_{14}H_{20}O_8$ : C 53·14, H 6·38).

Gleichfalls zum Dicarbin-tetracarbonsäureester zurück führt die Einwirkung von salpetriger Säure. Auf 1 g Ester in verdünnter Salzsäure wurden dabei bis zur

Endreaktion auf Jodkaliumstärkepapier  $11.5 \text{ cm}^3$  einer zwei-prozentigen Natriumnitritlösung verbraucht, das sind  $0.23 \text{ g}$  Nitrit statt  $0.22 \text{ g}$ , der für den Verbrauch von 1 Mol berechneten Menge. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich sofort ein grünes Öl ab, das alsbald zu hellgrünen Krystallen erstarrt.<sup>1</sup> Diese zeigten nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt  $54^\circ$ , nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei sie farblos wurden, den Schmelzpunkt  $56^\circ$ , waren stickstofffrei, reduzierten sofort alkalische Permanganatlösung und gaben sich durch diese Eigenschaften und durch das Ergebnis der Elementaranalyse (gef. C 53.02, H 6.29; ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ : C 53.14, H 6.38) als Dicarbintetracarbonsäureester zu erkennen.

Diese beiden Reaktionen des Ammoniakadditionsproduktes, welche unter Rückbildung von Dicarbintetracarbonsäureester verlaufen, könnten, für sich allein betrachtet, zu der Annahme führen, daß das Ammoniak nicht an die Äthylendoppelbindung, sondern an die Carbonyldoppelbindung einer Estergruppe gebunden sei unter Bildung derselben Gruppe  $-\text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5$ , die Joh. Meister<sup>2</sup> — ob mit Recht oder Unrecht bleibe dahingestellt — im Ammoniakadditionsprodukt des  $\beta$ -Uramidocrotonsäureesters angenommen hat. Einer solchen Annahme würde aber die Beständigkeit unseres Produktes gegen Säuren und Alkalien widersprechen, die nur mit der Addition an die Äthylenbindung vereinbar ist. Das Produkt wäre darnach Asparagindicarbonsäuretetraäthylester ( $\alpha$ -Aminoäthan- $\alpha\alpha\beta\beta$ -tetracarbonsäureäthylester)  $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ . Das wird auch durch die bekannte Entstehungsweise von inaktiver Asparaginsäure und deren Ester beim Erhitzen von Fumar- und Maleinsäure, beziehungsweise deren Estern mit Ammoniak und ähnliche Vorgänge,<sup>3</sup> sowie durch die im folgenden Kapitel mitgeteilte Tatsache, daß Dicarbintetracarbonsäureester mit flüssigem Ammoniak Asparagindicarbonsäuretetramid liefert, höchst wahrscheinlich

<sup>1</sup> Die grüne Farbe rührt von einem in kleiner Menge entstandenen Nitroskörper her, der sich beim Erhitzen des Rohproduktes unter Bildung brauner Dämpfe zersetzt.

<sup>2</sup> Annalen, 244, 242 (1888).

<sup>3</sup> Vgl. Weyl's Methoden der organischen Chemie (1911), II, 900, 907.

gemacht. Der Beweis dafür befindet sich in der folgenden Mitteilung der Herren Dr. Ernst Philippi und Dr. Alfred Uhl, von welchen ersterer nach kurzer Beschäftigung mit diesem Gegenstande in Graz die Untersuchung des fraglichen Esters an dem Punkte, wo unsere Versuche abgebrochen worden waren, im Einvernehmen mit uns, aber vollkommen selbständig mit Uhl in Wien aufgenommen und erfolgreich zu Ende geführt hat.

Durch die Leichtigkeit der Rückbildung von Dicarbintetracarbonsäureester stellt sich Asparagindicarbonsäuretetraäthylester in einen gewissen Gegensatz zu *l*-Asparaginsäurediäthylester, der mit salpetriger Säure in Diazobernsteinsäureester, und zu *l*- und (*d+l*)-Asparaginsäure, die bei der gleichen Behandlung in die entsprechenden Apfelsäuren übergehen. Man kann das damit erklären, daß an der Äthylenbindung des Dicarbintetracarbonsäureesters, entsprechend deren Unfähigkeit, Brom zu addieren,<sup>1</sup> nur geringe Beträge von Affinitätsresten vorhanden sind.

## II. Asparagindicarbonsäuretetramid ( $\alpha$ -Aminoäthan- $\alpha\alpha\beta\beta$ -tetracarbonsäureamid) $(\text{CONH}_2)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{CONH}_2)_2$ .

Nach Versuchen von **Armin Langer**.

Dieses als Pulver für die Untersuchung unbrauchbare, weil in dieser Form äußerst hygroskopische und leicht zersetzliche Amid erhält man in prachtvollen glänzenden und stark lichtbrechenden dicken Krystalltafeln oder Prismen bis zu 1 *cm* Durchmesser aus Dicarbintetracarbonsäureester und flüssigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Das Resultat ist abhängig vom Verhältnis der angewandten Mengen Ester und Ammoniak. Bleibt die Ammoniakmenge unterhalb einer bestimmten Grenze, so tritt in kurzer Zeit homogene Lösung ein und alsbald beginnt die Abscheidung des Amids in Ausbeuten, die wegen seiner Löslichkeit im umgekehrten Verhältnis zur Ammoniakmenge stehen und bis über 99% der Theorie hinaufsteigen können. Nimmt man mehr Ammoniak, z. B. auf 2 g

<sup>1</sup> Conrad Berl. Ber., 14, 619 (1881).

Ester 5  $cm^3$  (gemessen vor dem Eintragen des nicht gekühlten Esters), so erfolgt nach der Lösung des Esters Trennung in zwei Flüssigkeitsschichten, die erst nach einigen Wochen wieder verschwindet, unter gleichzeitiger Abscheidung sehr geringer Mengen eines gelben krystallinischen Körpers in sphärischen Gebilden an den Gefäßwandungen. Dieser Körper, der in Alkohol unlöslich ist, löslich in heißem Wasser und mit lebhaft zitronengelber Farbe in verdünnter Natronlauge, ist vom Asparagindicarbonsäuretetramid ganz verschieden und wurde nicht weiter untersucht.

Zur Darstellung des Amids verfährt man nun am besten in folgender Weise: Ein weiteres Bombenrohr, das an seinem zugeschmolzenen Ende mit Wasser ausgemessen und mit einem Ölstift annähernd in Kubikzentimeter eingeteilt ist, wird in einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd und Äther in einem Dewar'schen Gefäße mit 12  $cm^3$  trockenem Ammoniak beschickt,<sup>1</sup> 10 g in derselben Kältemischung gekühlter, vollkommen reiner Dicarbin-tetracarbon-säure-äthylester eingetragen,<sup>2</sup> das Rohr in der Kältemischung zugeschmolzen (Capillare lang und dünn zum Zwecke leichteren Öffnens) und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Ester ist nach kurzer Zeit in Lösung gegangen. Über Nacht beginnt die Ausscheidung des Amids und ist nach 60 Stunden beendet. Um die an der Wandung anhaftenden kompakten Krystalle rein aus dem Rohr herauszubringen, wird dieses mit der Capillare nach unten eingespannt, letztere nach einiger Zeit abgebrochen und infolgedessen die Flüssigkeit durch den Druck ihrer Dämpfe herausgeblasen. Das Rohr wird unmittelbar über den Krystallen abgesprengt, diese in möglichst unversehrten Individuen (weil so am widerstandsfähigsten gegen Feuchtigkeit) rasch losgemacht und nach dem Waschen mit wenig wasserfreiem Äther in

<sup>1</sup> Spez. Gewicht des flüssigen Ammoniaks bei  $-50^{\circ} 0.695$ , Temperatur der Flüssigkeit unter Atmosphärendruck  $-37$  bis  $38^{\circ}$ , Dampfdruck bei  $10^{\circ} 6$ , bei  $20^{\circ} 8.4$  Atmosphären.

<sup>2</sup> Einfacher wäre natürlich, zuerst den Ester in das in der Kältemischung gekühlte Rohr zu bringen und es dann mit flüssigem Ammoniak zu beschicken. Wir können aber keine genaue Angabe machen, bis zu welcher Höhenmarke dann Ammoniak kondensiert werden soll.

einem dicht schließenden Wägeglast verschlossen im Exsikkator aufbewahrt. Ausbeute 6·4 g statt, wie berechnet, 6·8 g.

Für die Analyse wurden nur unbeschädigte große Krystalle verwendet, gleich nach ihrer Herstellung und viertelstündigem Verweilen in einem mit Ätzkalk und festem Paraffin beschickten Exsikkator. Die Verbrennungen, von Herrn Dr. W. Egerer mit dankenswerter Liebenswürdigkeit ausgeführt, gaben nur bei sehr langer hochehitzter Kupferoxydschicht und sehr vorsichtigem Anwärmen, die Stickstoffbestimmungen nur nach Kjeldahl gute Resultate.

0·3384 g Substanz gaben 0·4052 g CO<sub>2</sub> und 0·1519 g H<sub>2</sub>O.

0·3636 g Substanz gaben 0·4415 g CO<sub>2</sub> und 0·1762 g H<sub>2</sub>O.

0·3326 g Substanz gaben 0·1319 g NH<sub>3</sub>.

0·2786 g Substanz gaben 0·1088 g NH<sub>3</sub>.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (217·14)
	I	II	III	IV	
C .....	32·66	33·12	—	—	33·16
H .....	5·02	5·42	—	—	5·11
N .....	—	—	32·61	32·13	32·26

Das Amid riecht auch in trockenem Zustande nach Ammoniak. Im evakuierten Schwefelsäureexsikkator verlor ein großer Krystall von 0·6327 g in den ersten 24 Stunden 0·0338 g, nach 10 Tagen im ganzen 0·0561 g, doch war die Gewichtsabnahme damit noch nicht beendet. Es löst sich in Form der Krystalle unter knisterndem Geräusch wie von decrepitierendem Kochsalz leicht in Wasser unter Zersetzung, ist ferner löslich in Eisessig, unlöslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol. In gepulvertem Zustande zieht es wohl infolge der rapiden Abgabe von Ammoniak sehr rasch Wasser an und geht an der Luft in kurzer Zeit in eine klebrige Masse über. Große, klare Krystalle werden bei langsamem Erhitzen bei 110° trüb und porös, färben sich von 150° ab dunkel, blähen sich bei etwa 220° auf und sind bei 230° in eine kohlige Masse verwandelt.