

# Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak und Harnstoff auf Ester ungesättigter Säuren

(III. Mitteilung)

von

**Ernst Philippi und Emil Spenner.**

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

Das Ziel unserer Untersuchungen war, einiges Licht in das Verhalten ungesättigter Ester gegen Ammoniak und Harnstoff zu bringen, was deshalb wünschenswert erschien, weil gerade auf diesem Gebiete bisher noch verhältnismäßig wenig gearbeitet wurde. So gründlich auch die Anlagerung von Wasserstoff, Halogen, Blausäure, Ester usw. an Doppelbindungen studiert wurde — ich möchte hier nur die Namen von Wunderlich, Wislicenus, Michael, Thiele, Erlenmeyer junior, Vorländer, Posner, Hinrichsen, Henrich nennen — so spärlich sind die Angaben über die Addition von Ammoniak an Ester mit Doppelbindungen; über die Addition von Harnstoff berichtet unseres Wissens nur eine einzige Arbeit, nämlich die Synthese von Hydrourazilen von E. Fischer und Röder,<sup>1</sup> die bei der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Zimtsäure durchgeführt wurde. Hinsichtlich der Anlagerung von Ammoniak oder Harnstoff an eine dreifache Bindung konnten wir überhaupt nichts in der Literatur finden.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 34, 3754 (1901).

Nun scheint uns gerade das Studium der Einwirkung von Ammoniak auf ungesättigte Ester von Interesse zu sein, und zwar deshalb, weil hier eigentlich zwei Reaktionen miteinander wetteifern, nämlich einerseits die Anlagerung an die mehrfache Bindung und andererseits die Amidierung der Estergruppe. Es erheben sich also von selbst die Fragen, ob diese beiden Reaktionen gleichzeitig voneinander verlaufen oder ob eine der beiden bevorzugt erscheint und ob die Stellung der Doppelbindung einen Einfluß besitzt.

Überdies war es auch schon im voraus wahrscheinlich, daß auch die an der doppelten Kohlenstoffbindung bereits vorhandenen Atomgruppen einen Einfluß auf das Eintreten, beziehungsweise Ausbleiben der Anlagerung ausüben würden.

Obwohl wir uns dessen bewußt sind, daß das bisher bekannte und von uns neu aufgebrachte Tatsachenmaterial noch recht lückenhaft ist und uns überdies die Ausführung einiger beabsichtigter Reaktionen nicht gelang, so glauben wir doch schon jetzt einige Regeln über die hier obwaltenden Verhältnisse aufstellen zu können, die gegebenenfalls den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Ester mit doppelter Kohlenstoffbindung voraussagen sollen. Wir möchten dieselben etwa in folgenden Sätzen zusammenfassen:

I. Die Addition findet im allgemeinen leicht statt, und zwar in allen bisher bekannten Fällen derart, daß die Aminogruppe an das der Carbäthoxylgruppe entferntere Kohlenstoffatom tritt.

Behindert scheint die Addition durch das Vorhandensein von sauren (negativierenden) Gruppen sowie Phenylkernen, ganz aufgehoben wird dieselbe durch eine an dem betreffenden Kohlenstoffatom bereits vorhandene gleichartige (Amino- oder Harnstoff-)Gruppe.

II. Die Amidbildung aus der Estergruppe wird durch eine zu derselben in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung befindliche Doppelbindung verhindert, beziehungsweise findet dieselbe, wenn überhaupt, erst nach vorangegangener Anlagerung an die Doppelbindung statt.

Ad I. Über einige hierher gehörige Beobachtungen sowie bekannte Literaturangaben hat der eine von uns bereits früher berichtet,<sup>1</sup> im Verlauf dieser Arbeit wurden die Äthylester der Acrylsäure, Crotonsäure, Uraminocrotonsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Zimtsäure,  $\beta$  (?) -Aminozimtsäure und Diphenylitaconsäure untersucht. Bei dem Acryl-, Croton- und Uraminocrotonsäureester findet die Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung in glatter Weise derartig statt, daß die entsprechenden  $\beta$ -Aminosäuren entstehen; weniger leicht vollzieht sich die Addition von Harnstoff. Letztere führt beim Acrylsäure- und Crotonsäureester zum Dihydrourazil, beziehungsweise Dihydromethylurazil; es findet also gleichzeitig Abspaltung der Äthoxylgruppe und Ringschluß statt und das Endergebnis ist dasselbe, wie wenn man statt von den Estern von den freien Säuren ausgeht. Die Einwirkung von Harnstoff auf Uramidocrotonsäureester bildet ein Gegenstück zu der bereits in einer der obenwähnten Abhandlungen beschriebenen Einwirkung von Ammoniak auf Aminocrotonsäureester.<sup>2</sup> Hier kann nämlich, vermutlich deshalb, weil die  $\beta$ -Stellung bereits von einem Harnstoffrest besetzt ist, keine Harnstoffaddition stattfinden, bei Erhöhung der Temperatur auf etwa 150° tritt aber Zerfall des Harnstoffes und Anlagerung des daraus gebildeten Ammoniaks ein und es entsteht  $\beta$ -Amino- $\beta$ -Uraminobuttersäureester.

Beim Itacon- und Citraconsäureester konnten wir ebenfalls Ammoniak an die Doppelbindung addieren, doch konnten wir nicht die Stellung der eingetretenen  $\text{NH}_2$ -Gruppe bestimmen. Auch ließen die Ausbeuten viel zu wünschen übrig. Es scheint sich eben hier der Umstand in verzögernder Weise geltend zu machen, daß sich in der Nähe der Doppelbindung zwei Carbäthoxylgruppen befinden. Wir möchten hier daran erinnern, daß die Addition von Ammoniak an den Dicarbintetracarbonsäureester, bei dem vier solche Gruppen die Doppelbindung umgeben, ebenfalls nur langsam und in keineswegs theoretischer Ausbeute vor sich ging.

<sup>1</sup> Philippi und Uhl, Monatshefte für Chemie, 34, 101 (1913); Philippi, Monatshefte für Chemie, 34, 559 (1913).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 559 (1913).

Ganz versagte die Anlagerung von Ammoniak oder Harnstoff aber beim Zimtsäureester,  $\beta$ -Aminozimtsäureester und Diphenylitaconsäureester und gelang es uns bei diesen drei Substanzen unter den verschiedensten Bedingungen niemals, auch nur die geringste Spur eines Additionsproduktes zu erhalten.

Ad II. Was die Behauptung anlangt, daß eine in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zur Carbäthoxylgruppe befindliche Doppelbindung die Amidbildung derselben aufhebt, so finden sich bereits in der Literatur einige Beispiele hierfür, denen wir unsere eigenen Beobachtungen anfügen möchten. Daß Fumarsäurediäthylester Ammoniak addiert, ohne daß die Estergruppen amidiert werden,<sup>1</sup> ist bereits lange bekannt; ebenso verhält es sich beim Acrylsäureester.<sup>2</sup> Hierher gehört auch die Beobachtung Hinrichsen's,<sup>3</sup> daß die Estergruppen bei der Cinnamylacryl- und Cinnamylidenmalonsäure nicht amidiert werden. Ebenso ist der Dicarbintetracarbonsäureester zu erwähnen, bei dem nachgewiesen wurde, daß die Amidierung erst nach der Anlagerung an die Doppelbindung eintritt. Fügt man hierzu noch unsere Erfahrungen am Croton-, Aminocroton- und Uraminocrotonsäureester sowie beim Zimtsäure-, Aminozimtsäure- und Diphenylitaconsäureester, wobei in allen Fällen, trotz teilweise recht energischer Einwirkung von Ammoniak, nicht die geringste Spur eines Amides beobachtet wurde, so muß man wohl zugeben, daß es sich hier um eine experimentell ziemlich begründete Regel handelt. Beim Citraconsäureester erhielten wir den größten Teil des Esters unverändert zurück (die Einwirkung des Ammoniaks verläuft hier offenbar deshalb sehr langsam, weil wir, um Umlagerung zu vermeiden, bei Zimmertemperatur arbeiteten); nur etwa 10 bis 15% lagerten Ammoniak an die Doppelbindung an und außerdem konnten wir eine sehr geringe Menge (etwa 3%) Citraconsäureamid isolieren. Das Auftreten von so geringen Spuren Amid, selbst im Vergleich zum Additions-

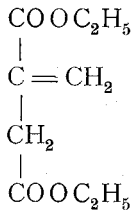
<sup>1</sup> Gazz. chim., 17, 227.

<sup>2</sup> Wender, Gazz. chim., 19, 437 (1889).

<sup>3</sup> Ann., 336, 203 (1904).

produkt, kann wohl schwerlich als Gegenbeweis für unsere Regel angewendet werden.

Beim Itaconsäureester trafen wir leider auf experimentell so schwierige Verhältnisse, daß wir auf die Klarlegung des Reaktionsverlaufes verzichten mußten. Und doch wäre gerade dieses Beispiel für unsere Untersuchungen von größtem Interesse gewesen. Ist doch im Itaconsäureester



die Doppelbindung so gelagert, daß sie sich zur einen Carbäthoxylgruppe in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung, zur anderen aber in  $\beta$ - $\gamma$ -Stellung befindet. Es wäre also hier zu erwarten, daß die eine Estergruppe der Amidierung widerstände, während dies bei der anderen vielleicht nicht der Fall sein müßte. Tatsächlich erhielten wir ein Gemisch, dessen Trennung und Reindarstellung der Bestandteile uns nicht möglich war, das wir aber nach Eigenschaften und orientierenden Elementaranalysen der Hauptsache nach aus dem Halbamid eines Methylaminobornsteinsäureesters bestehend erachten. Außerdem scheinen auch geringe Mengen von Itaconsäureamid hierbei zu entstehen. Jedenfalls wäre eine Wiederholung dieses Versuches mit größeren Substanzmengen von Interesse.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen zogen wir auch einen Ester mit dreifacher Bindung, nämlich den Phenylpropriolsäureester, in den Kreis unseres Studiums. Hierbei machten wir die merkwürdige Entdeckung, daß die Einwirkung von Ammoniak auf diese Substanz grundverschieden verläuft, je nachdem man bei Zimmertemperatur oder in der Hitze arbeitet. Bei Zimmertemperatur entsteht nämlich in sehr guter Ausbeute das Phenylpropriolsäureamid und tritt keine Anlagerung an die dreifache Bindung ein, bei etwa  $100^\circ$  verläuft aber die Reaktion derart, daß zum allergrößten Teil eine Molekel Ammoniak sich an die

dreifache Bindung anlagert und daß daher, da nun eine Doppelbindung in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zum Carbäthoxyl vorhanden ist, es zu keiner Amidierung der Estergruppe mehr kommt. Man erhält auf diese Art Aminozimtsäureester. Ein Stellungsbeweis für die Aminogruppe, die man nach Analogieschluß als in  $\beta$ -Stellung zum Carbäthoxyl annehmen muß, gelang uns in keiner Weise. Bereits Plöchl<sup>1</sup> berichtete seinerzeit, eine  $\alpha$ -Aminozimtsäure erhalten zu haben, doch stellte sich später auf Grund der Arbeiten von Erlenmeyer junior<sup>2</sup> heraus, daß dies ein Irrtum gewesen war, so daß also derzeit keine Aminozimtsäure, mit der Aminogruppe in der Seitenkette, bekannt ist. Wir haben die Versuche Plöchl's und Erlenmeyer's wiederholt und können die Angaben des letzteren vollkommen bestätigen, daß es auf dem von Plöchl eingeschlagenen Wege unmöglich ist, zu einer in der Seitenkette substituierten Aminozimtsäure zu gelangen. Unser Produkt ist nämlich gegen Säuren äußerst empfindlich und wird hierbei sofort die Aminogruppe herausgespalten, ohne daß es uns gelang, aus den Spaltungsprodukten Schlüsse auf die Stellung derselben zu ziehen. Auch die Reduktion in neutraler Lösung versagte und ebensowenig lieferte die Einwirkung von salpetriger Säure, bei der Phenylpropriolsäureester und Benzoesäure entstanden, einen zwingenden Struktur-beweis für  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung der Aminogruppe. Immerhin scheint uns aber das Auftreten von Benzoesäure ebenfalls ein Argument zugunsten der  $\beta$ -Stellung zu sein, da aus  $\alpha$ -Aminozimtsäure wohl auch Phenyllessigsäure entstanden wäre. Harnstoff an die dreifache Bindung von Phenylpropriolsäure anzulagern, gelang uns nicht, doch führte dieser vergebliche Versuch zu einer verbesserten Reindarstellung des Aminozimtsäureesters. Da nämlich selbst in der kurzen Zeit, die man benötigt, um das Einschmelzrohr zur Darstellung des Aminozimtsäureesters aus Phenylpropriolsäureester und alkoholischem Ammoniak zu schließen und über 100° anzuheizen, schon eine geringe Menge Phenylpropriol-

---

<sup>1</sup> Plöchl, Berl. Ber., 17, 1620 (1884).

<sup>2</sup> Erlenmeyer, Ann., 275, 3 (1893).

säureamid in der Kälte gebildet wird, das dann das Reaktionsprodukt verunreinigt und schwer davon zu trennen ist, so fährt man besser, wenn man zur Darstellung des Aminozimtsäureesters statt des alkoholischen Ammoniaks eine Lösung von Harnstoff verwendet und auf zirka  $150^{\circ}$  erhitzt. Hierbei wird erst bei höherer Temperatur Ammoniak aus dem Harnstoff gebildet und man erhält den Aminozimtsäureester frei von Amid. Das hierbei ebenfalls entstehende Urethan ist leichter zu entfernen.

Zum Schlusse möchten wir nur noch darauf hinweisen, daß die Anlagerung von Ammoniak an mehrfache Bindungen in vielen Fällen die beste Darstellungsweise für die sonst schwer zugänglichen  $\beta$ -Aminosäuren und ihre Ester bilden dürfte.

## Experimentelles.

### Acrylsäureester und Harnstoff.

3.5 g Acrylsäureester und 2.5 g Harnstoff wurden in alkoholischer Lösung zwölf Stunden auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und abgesaugt. Nach dem Auswaschen mit Wasser hinterblieben etwa 0.3 g Dihydrourazil vom Schmelzpunkt  $276^{\circ}$ , während E. Fischer und Röder für ihr Produkt  $274^{\circ}$  angeben. Die Ausbeute war also bei uns noch schlechter als bei den genannten Autoren, die 1 g Hydrourazil aus 5 g Acrylsäure erhalten hatten.

2.870 mg Substanz gaben  $0.623 \text{ cm}^3 \text{ N}$  (748 mm,  $21^{\circ}$ ).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
N .....	24.80	24.58

### Crotonsäureäthylester und Ammoniak.

3 g Crotonsäureester (Kahlbaum) und  $10 \text{ cm}^3$  konzentriertes absolut alkoholisches Ammoniak wurden sieben

Stunden lang auf 105 bis 110° erhitzt. Nach zweimaliger Vakuumdestillation wurden 2.5 g (75 % der Theorie) reiner  $\beta$ -Aminobuttersäureester vom Siedepunkt 60 bis 61° (14 mm) erhalten. Unseres Erachtens ist dies die beste und ergiebige Darstellungsweise für diese Substanz.

- I. 5.300 mg : 10.695 mg CO<sub>2</sub>; 4.795 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 4.440 mg : 0.415 cm<sup>3</sup> N (746 mm, 23°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N
	I	II	
C .....	55.04	—	54.92
H .....	10.12	—	10.01
N .....	—	10.58	10.69

### Crotonsäureester und Harnstoff.

6.5 g Crotonsäureester, 6.5 g Harnstoff und 20 cm<sup>3</sup> absoluter Alkohol wurden zehn Stunden auf zirka 150° erhitzt. Ein Teil des Reaktionsproduktes war krystallinisch erstarrt. Von diesem wurde abgesaugt, der überschüssige Harnstoff mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol blieben 3.2 g Dihydromethylurazil vom Schmelzpunkt 218 bis 220° (219°).

- I. 3.860 mg : 6.650 mg CO<sub>2</sub>; 2.11 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 2.210 mg : 0.428 cm<sup>3</sup> N (747 mm, 25°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
	I	II	
C .....	46.98	—	46.88
H .....	6.11	—	6.30
N .....	—	21.89	21.87

### Uraminocrotonsäureester und Harnstoff.

Der Uraminocrotonsäureester wurde nach der Angabe von Behrendt<sup>1</sup> aus Acetessigester und Harnstoff dargestellt. F. P. 164°, Ausbeute: 50 % der Theorie.

<sup>1</sup> Ann., 229, 1 (1885).



3 Teile Uraminocrotonsäureester und 1 Teil Harnstoff wurden in alkoholischer Lösung mehrere Stunden auf zirka 150° erhitzt. Das nach Verdunstung des Alkohols und Waschen mit wenig Wasser hinterbleibende Produkt wurde aus Essigester umkrystallisiert, bis es den Schmelzpunkt 130 bis 131° zeigte. Es erwies sich als  $\beta$ -Amino- $\beta$ -Uraminobuttersäureester; die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 30% der Theorie, eine Verbesserung derselben ließ sich auch nicht durch Weglassen des Alkohols erzielen, da sich dann zwei nicht mischbare Schichten bilden. Man ersieht aus dieser Reaktion deutlich, daß sich der Harnstoffrest an ein Kohlenstoffatom, das bereits einen solchen trägt, nicht anlagern läßt, sondern daß sich vielmehr das durch Spaltung des Harnstoffes entstehende Ammoniak an die Doppelbindung anlagert.

I. 6·619 mg : 10·75 mg CO<sub>2</sub>; 4·62 mg H<sub>2</sub>O.

II. 2·830 mg : 0·555 cm<sup>3</sup> N (746 mm, 22°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
	I	II	
C.....	44·29	—	44·43
H.....	7·81	—	7·92
N.....	—	22·28	22·23

### Itaconsäurediäthylester und Ammoniak.

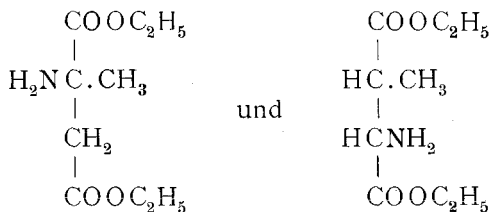
Beim Studium dieser Reaktion stießen wir auf Schwierigkeiten, so daß uns die Aufklärung derselben nicht gelang. Um die Umlagerung zu Mесаconsäure auszuschließen, entschlossen wir uns, die Einwirkung bei Zimmertemperatur vorzunehmen und ließen — um nur ein Zahlenbeispiel zu bringen — 10 g Itaconsäureester mit etwa 2 cm<sup>3</sup> reinem verflüssigten Ammoniak im Einschlußrohr sechs Tage stehen. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Ammoniaks im Exsikkator über Schwefelsäure ein zähflüssiges, äußerst hygroskopisches Produkt, dessen Zerlegung und Reindarstellung der Bestandteile uns nicht gelang. Durch Waschen mit Wasser konnten wir kleine Mengen einer Substanz abscheiden, die den Schmelzpunkt 192°, der für das Itacon-

säureamid angegeben ist, zeigte; doch ist dasselbe keinesfalls das Hauptprodukt.

Eine orientierende Analyse des Rohproduktes ergab uns Werte, die im Kohlenstoff und Stickstoff annähernd auf das Halbamid einer Aminosäure stimmen, wobei aber der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde. Auch nach Eigenschaften des Produktes zu urteilen, glauben wir, ein Gemenge vor uns gehabt zu haben, das nur zum kleinen Teile aus Amid, zum größeren aber aus dem Halbamid der Aminosäure und vielleicht auch noch aus unverändertem Ester bestanden hat.

### Citraconsäurediäthylester und Ammoniak.

10 g Citraconsäurediäthylester wurden mit etwa 3 cm<sup>3</sup> reinem, verflüssigtem Ammoniak 1½ Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf der Vakuumdestillation unterworfen. Dabei gingen bei 111° (10 mm) 7·3 g unveränderter Ester über, bei 113 bis 140° noch Ester mit stickstoffhaltiger Substanz und bei 225° (10 mm) etwa 0·5 g reiner Aminosäureester. Derselbe erwies sich als Aminomethylbernsteinsäureester, wobei wir aber zwischen den Formeln



nicht entscheiden können.

I. 5·625 mg : 10·98 mg CO<sub>2</sub>; 4·35 mg H<sub>2</sub>O.

II. 4·593 mg : 0·273 cm<sup>3</sup> N (753 mm, 24°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N
	I	II	
C .....	53·24	—	53·15
H .....	8·65	—	8·44
N .....	—	6·77	6·90

Der Versuch, durch sechstägige Einwirkung von Ammoniak eine vollständigere Umsetzung zu bewirken, lieferte eine nur wenig bessere Ausbeute an Aminomethylbernsteinsäureester. Hierbei entstand aber auch in ganz geringer Menge Citraconsäureamid, das durch Verhalten im Schmelzpunktröhrchen (bei 184° Bräunung, Schmelzen bei etwa 187°) und Analyse als solches erkannt wurde.

2·474 mg : 0·470 cm<sup>3</sup> N (750 mm, 19°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
N .....	21·92	21·88

### Zimtsäureäthylester und Ammoniak.

Beim Zimtsäureester gelang es auf keine Weise, ein stickstoffhaltiges Produkt, sei es durch Anlagerung von Ammoniak an die Doppelbindung, sei es durch Amidierung zu erzielen. Sowohl mehrstündiges Erhitzen mit konzentriertem alkoholischen Ammoniak auf 180° als auch wochenlanges Stehen bei Zimmertemperatur mit verflüssigtem Ammoniak ohne Lösungsmittel waren erfolglos: stets wurde der Zimtsäureester unverändert wiedergewonnen.

Genau so erfolglos blieben die Versuche, Harnstoff an Zimtsäureester zu addieren.

### Diphenylitaconsäurediäthylester und Ammoniak

reagierten ebensowenig miteinander und machte sich auch hier die Behinderung durch den Phenylkern geltend. Die höchste von uns angewandte Temperatur war 125° (fünf Stunden) und wurde auch hierbei das unveränderte Ausgangsmaterial stickstofffrei und mit gleichem Schmelzpunkt (44°) zurückerhalten.

### Phenylpropriolsäureester und Ammoniak.

Was die Darstellung der Phenylpropriolsäure betrifft, so standen uns hauptsächlich zwei Methoden, nämlich die von

Michael<sup>1</sup> und von Perkin<sup>2</sup> zu Gebote, die wir beide versuchten. Wenn Michael angibt, daß man nach der älteren, Perkin'schen Methode kein reines, sondern ein stark halogenhaltiges Produkt erhält, so müssen wir nach unseren Erfahrungen das Gegenteil behaupten. Wir halten es daher nicht für überflüssig, hier kurz die Daten anzugeben, wie wir nach dem Perkin'schen Verfahren in guter Ausbeute reinste Phenylpropriolsäure erhielten: der Zimtsäureester wurde in wenig Äther gelöst und unter Kühlung allmählich die berechnete Menge Brom zutropfen gelassen. Nach dem Abdampfen des Äthers in vacuo wurde das Zimtsäureesterdibromid auf Ton abgepreßt. Das so gewonnene Bromadditionsprodukt wird in konzentrierte alkoholische Kalilauge (3·5 Mol) eingetragen und etwa sechs Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand in warmem Wasser gelöst und filtriert. Beim Ansäuern fällt die Phenylpropriolsäure zuerst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Nach dem Waschen mit Wasser und nochmaligem Lösen in Soda und Ausfällen mit Säure ist dieselbe rein. Ausbeute etwa 60 % der Theorie.

5·110 mg: 13·855 mg CO<sub>2</sub>; 1·84 mg H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
C .....	73·95	73·95
H .....	4·03	4·14

Die Veresterung wurde in gewohnter Weise mit Alkohol und Salzsäure ausgeführt und war die Ausbeute gleich dem Gewichte der angewandten Säure.

Die Einwirkung von konzentriertem alkoholischen Ammoniak bei Zimmertemperatur (14 Tage) lieferte mit 80 prozentiger Ausbeute Phenylpropriolsäureamid vom Schmelzpunkt 108°.

<sup>1</sup> Michael, Berl. Ber., 34, 3648 (1901).

<sup>2</sup> Perkin, Soc., 45, 172 (1884).

- I. 5·640 mg: 15·44 mg CO<sub>2</sub>; 2·30 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 5·065 mg: 0·441 cm<sup>3</sup> N (741 mm, 23°).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON
	I	II	
C .....	74·66	—	74·48
H .....	4·56	—	4·82
N .....	—	9·79	9·66

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man das alkoholische Ammoniak nicht bei Zimmertemperatur einwirken läßt, sondern gleich nach Verschließen des Einschmelzrohres auf etwa 105° erhitzt. Dann erhält man mit etwa 75 prozentiger Ausbeute das Ammoniakadditionsprodukt des Esters, dem nur ganz geringe Mengen von Amid beigemischt sind, das sich eben während des Verschließens des Einschmelzrohres bildet. Dieses Produkt, das wir als  $\beta$ -Aminozimtsäureester auffassen, stellt ein farbloses, manchmal schwach gelbgrünes Öl dar von charakteristischem Geruch, dessen Siedepunkte unter vermindertem Druck folgendermaßen lagen:

bei 9 mm .....	168°
» 10 » .....	169 bis 170°
» 14 » .....	172°
» 19 » .....	178°
» 26 » .....	193°

Trotzdem sich diese Siedepunkte bei wiederholtem Destillieren nicht merklich änderten, war das Produkt nicht ganz rein, sondern ließ die Analyse darauf schließen, daß noch stets geringe Mengen Amid beigemischt waren, die sich besonders im Kohlenstoffwert bemerkbar machten. Ein Versuch, den Aminoester über das Chloroplatinat zu reinigen, scheiterte an der Empfindlichkeit gegen Säuren und wurde hierbei nur Ammoniumchloroplatinat erhalten.

- I. 6·800 mg: 17·43 mg CO<sub>2</sub>; 4·08 mg H<sub>2</sub>O.  
 II. 3·010 mg: 7·73 mg CO<sub>2</sub>; 1·95 mg H<sub>2</sub>O.  
 III. 3·470 mg: 8·89 mg CO<sub>2</sub>; 2·23 mg H<sub>2</sub>O.  
 IV. 7·110 mg: 18·25 mg CO<sub>2</sub>; 4·30 mg H<sub>2</sub>O.

V.  $4.385 \text{ mg} : 0.279 \text{ cm}^3 \text{ N}$  (752 mm, 23°).  
 VI.  $4.560 \text{ mg} : 0.309 \text{ cm}^3 \text{ N}$  (751 mm, 27°).

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für
	I	II	III	IV	V	VI	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
C.....	69.91	70.04	69.87	70.01	—	—	69.11
H.....	6.72	7.25	7.20	6.77	—	—	6.86
N.....	—	—	—	—	7.26	7.61	7.34

Zur Bestimmung der Stellung der Aminogruppe versuchten wir dieselbe durch salpetrige Säure in die Hydroxylgruppe zu verwandeln. Beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die alkoholische Lösung fiel Ammonnitrat aus, von dem abgesaugt wurde. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb ein Öl, das bei 14 mm bei 144° übergang und bald teilweise erstarrte. Die feste Substanz wurde auf Ton gepreßt, aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als Benzoesäure.

$3.070 \text{ mg} : 7.76 \text{ mg CO}_2$ ;  $1.36 \text{ mg H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$
C.....	68.94	68.85
H.....	4.96	5.07

Das nicht erstarrte Öl ging bei neuerlicher Destillation bei 14 mm bei 147° über und ergab bei einer orientierenden Analyse Werte, die auf Phenylpropionsäureester hinwiesen. Diese Vermutung erwies sich auch als richtig, denn nach dem Verseifen mit Kalilauge erhielten wir Phenylpropionsäure vom Schmelzpunkt 136°.

$3.380 \text{ mg} : 9.14 \text{ mg CO}_2$ ;  $1.29 \text{ mg H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$
C.....	73.75	73.95
H.....	4.27	4.14

## Phenylpropriolsäureester und Harnstoff.

10 g Phenylpropriolsäureester, 4 g Harnstoff und 30  $cm^3$  absoluter Alkohol wurden fünf Stunden auf 140° erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert, der überschüssige Harnstoff durch Äther abgeschieden und dann unter vermindertem Druck destilliert. Bei 94° (12 mm) ging eine Substanz über, die bald erstarrte und sich nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Analyse als Urethan erwies. (Ausbeute 2·7 g.)

5·245 mg : 0·715  $cm^3$  N (755 mm, 23°).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_7O_2N$
N .....	15·62	15·73

Nach dem Abdestillieren des Urethans folgten bei 170° (10 mm) 7·8 g Aminozimtsäureester, was einer Ausbeute von 75% der Theorie entspricht. Es tritt also hier nicht Anlagerung von Harnstoff, sondern von Ammoniak ein und erwies sich das so erhaltene Produkt viel reiner als das bei der Einwirkung von Ammoniak erhaltene.

I. 6·125 mg : 15·43 mg  $CO_2$ ; 3·60 mg  $H_2O$ .

II. 5·890 mg : 0·377  $cm^3$  N (753 mm, 23°).

III. 0·2163 g : 0·2655 g AgJ (nach Zeisel).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N$
	I	II	III	
C .....	68·70	—	—	69·11
H .....	6·58	—	—	6·86
N .....	—	7·31	—	7·34
$OC_2H_5$ .	—	—	23·54	23·56