

Über den Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf Zimtsäureäthylester

Von

Karl Stosius und Ernst Philippi

(Mitbearbeitet von J. Kölbl und H. Machon)

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Sanabo-Ges. m. b. H. in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1924)

Die Amidierung von Zimtsäureester war bereits von dem einen von uns¹ in Gemeinschaft mit Spenner, allerdings ohne Resultat versucht worden. Weder Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak noch mehrwöchiges Stehenlassen mit flüssigem Ammoniak hatte bei diesem Ester Erfolg; immer wurde der Zimtsäureester unverändert zurückgewonnen. Da sich auch bei der Diphenylitaconsäure die gleiche Erscheinung zeigte, wurde dies dem hindernden Einfluß der Phenylgruppe auf Ammoniakaddition und Amidierung zugeschrieben.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen war es Posner² gelungen, Hydroxylamin an die Doppelbindung der Zimtsäure zu addieren und auch die Estergruppe damit in Reaktion zu bringen. Bei nur halbstündigem Kochen von Zimtsäure mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung erhielt er β -Hydroxylaminohydrozimtsäure, die bei längerem Erhitzen durch das überschüssige Reagens zu β -Aminohydrozimtsäure reduziert wurde. Bei Einwirkung von Hydroxylamin auf den Ester aber wurde das Hydroxamoximhydrat der Hydroxylaminohydrozimtsäure erhalten. Auch war es Dinter und Köhl³ gelungen, an γ -Phenylvinylelessigsäure Ammoniak zu addieren. Sie erhielten die γ -Phenyl- γ -aminobuttersäure neben ihrem Laktam. Wir konnten also hoffen, durch längere Reaktionsdauer doch Zimtsäureester mit Ammoniak in Reaktion zu bringen und erstreckten daher diesmal die Einwirkung des reinen verflüssigten Ammoniaks über vier Monate. Tatsächlich erhielten wir nach dieser Zeit stickstoffhaltige Reaktionsprodukte, und zwar ließ sich folgender Reaktionsverlauf feststellen: ein Teil des Esters wurde in das Zimtsäureamid umgewandelt, ohne daß Addition an die Doppelbindung eintrat. Ein weiterer Teil wurde unter gleichzeitiger Anlagerung des Ammoniaks an die Doppelbindung und Amidierung der Estergruppe in β -Aminohydrozimtsäureamid übergeführt. Dieses ist aber relativ wenig beständig und konnte rein nur in Form seines Oxalates isoliert werden. Bei der Zerlegung des Oxalates spaltet sich das an die

¹ M. 36, 79 (1915).

² B. 36, 4305 (1903), B. 38, 2316 (1905), B. 39, 3515 (1906), B. 40, 218 (1907), Ann. 389, 1 (1912).

³ B. 36, 172 (1903).

Die Analyse erwies den Körper als Aminohydrozimtsäure. Ausbeute nur 0·2 bis 0·3 g.

- I. 5·615 mg Substanz gaben 13·48 mg CO₂ und 3·50 mg H₂O;
 II. 6·340 mg > > 15·22 mg CO₂ > 3·84 mg H₂O;
 III. 6·240 mg > > 0·495 cm³ N₂ (748 mm, 30°).

Ber. für C₉H₁₁O₂N: C = 65·440%, H = 6·720%, N = 8·480%.

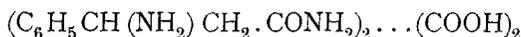
Gef. I.: C = 65·500%, H = 6·980%, —

II.: C = 65·48 H = 6·78

III.: — — N = 8·790%.

Die Mutterlauge der β-Aminohydrozimtsäure — nach dem Einengen eine rotgelb gefärbte sirupöse Masse — reagierte stark alkalisch.

Zur Isolierung des basischen Stoffes wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und mit absoluter alkoholischer Oxalsäure gefällt. Es fiel ein krystallisiertes Oxalat vom Fp. 193°, dessen orientierende Analyse auf das normale Oxalat des Aminohydrozimtsäureamids



hinwies.

2·63 mg Substanz gaben 0·314 cm³ N₂ (750 mm, 27°).

Ber. für C₂₀H₂₆O₆N₄: N = 13·390%;

Gef.: N = 13·400%.

Nun wurde aus Wasser umkrystallisiert und dabei 5 g Oxalat vom Fp. 193° gewonnen. Dasselbe krystallisiert mit zwei Mol Krystallwasser, das sich erst bei höherer Temperatur entfernen läßt.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

6·625 mg Substanz gaben 12·87 mg CO₂ und 4·07 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₂₆O₆N₄·2H₂O: C = 52·840%, H = 6·640%;

Gef.: C = 53·00 H = 6·77

37·345 mg gaben im Vakuum 20 Minuten auf 140° erhitzt 2·98 mg H₂O ab.

Ber. für zwei Mol Krystallwasser: 7·930%;

Gef.: 7·980%.

Analyse der bei 140° im Vakuum getrockneten Substanz:

I. 6·005 mg Substanz gaben 12·65 mg CO₂ und 3·31 mg H₂O;

II. 2·20 mg > > 0·265 cm³ N₂ (745 mm, 26°).

Ber. für C₂₀H₂₆O₆N₄: C = 57·390%, H = 6·260%, N = 13·390%;

Gef. I.: C = 57·47 H = 6·17 —

II.: — — N = 13·53

Aus der zweiten Einschmelzröhre konnten 2 g Zimtsäureamid und 5·5 g Aminohydrozimtsäureamid als Oxalat isoliert werden. Wieder fehlte der unveränderte Zimtsäureester und Aminohydrozimtsäureester.

Was nun die Versuche anlangt, das freie β -Aminohydrozimtsäureamid aus dem Oxalat darzustellen, so gelang es uns zwar durch Fällung der Oxalsäure mit Calciumcarbonat in wässrigem Medium und vorsichtiges Eindunsten im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur das Aminosäureamid als Substanz vom Fp. nämlich 88 bis 110° und annähernd richtigem N-Wert zu erhalten.

5·71 mg Substanz gaben 0·857 cm³ N₂ (745 mm, 26°).

Ber. für C₉H₁₂ON₂: N = 17·070/0;

Gef.: N = 16·410/0.

Bei längerem Erhitzen mit Wasser spaltet es aber Ammoniak ab und geht in Zimtsäureamid über, das man auch erhält, wenn man das Oxalat mit überschüssigem Baryt kocht.
