

Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Ester ungesättigter Säuren

I. Die Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Diäthylamin auf Krotonsäureäthylester

Von

KARL MORSCH

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1932)

Ammoniak und Amine wurden unter verschiedenen Bedingungen auf ungesättigte Säuren und deren Ester einwirken lassen und E. PHILIPPI und E. GALTER¹ haben die gesamte Literatur auf das Verhalten ungesättigter Ester gegen Ammoniak und aliphatische Amine durchgesehen und das erhaltene Material geordnet. E. PHILIPPI, der bereits früher mit seinen Mitarbeitern² auf Grund eigener Erfahrungen und bekanntgewordener Fälle aus der Literatur Regeln aufgestellt hat, nach denen sich die Einwirkung vollzieht, hat in der erstgenannten Arbeit den Einfluß verschiedener Faktoren untersucht, jedoch feststellen müssen, daß bei der Diskussion des Materials, das ihm aus der Literatur zur Verfügung stand und durch eigene Versuche erweitert wurde, der Umstand erschwerend wirkt, daß die verschiedenen Reaktionsbedingungen, unter denen die Versuche angestellt wurden, die konstitutiven Einflüsse, die vor allem den Theoretiker interessieren, verschleiern.

Es lag daher nahe, zu untersuchen, welchen Einfluß die verschiedenen Reaktionsbedingungen haben; auch ist es notwendig, die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf die Ester ungesättigter Säuren unter möglichst gleichen Reaktionsbedingungen zu studieren, denn nur so dürfte es möglich sein, auf die Frage konstitutiver Einflüsse einzugehen und daraus präparativen Nutzen zu ziehen.

Aus diesen Erwägungen heraus wurde eine systematische Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Ester ungesättigter Säuren in Angriff genommen. In dieser Mit-

¹ E. PHILIPPI und E. GALTER, *Monatsh. Chem.* 51, 1929, S. 253, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 138, 129, S. 1.

² E. PHILIPPI und E. SPENNER, *Monatsh. Chem.* 36, 1915, S. 97, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 125, 1915, S. 97.

teilung wird über die Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Diäthylamin, welche letztere als Beispiele primärer und sekundärer Amine gewählt wurden, auf Krotonsäureäthylester berichtet.

Die Einwirkung von Ammoniak und den genannten Aminen auf Krotonester wurde sowohl bei Zimmer- als auch bei erhöhter Temperatur, nach kurzer oder langer Reaktionsdauer, in alkoholischer Lösung und ohne Lösungsmittel untersucht und dadurch der Einfluß von Temperatur, Zeit und Lösungsmittel auf die Reaktion festgestellt. Hiedurch konnte die Einwirkung von Ammoniak und den Aminen auch untereinander verglichen werden.

Da weitere Untersuchungen von Ammoniak und Aminen auf die Ester ungesättigter Säuren, wie Akrylsäuremethylester und Zimtsäureäthylester im Gange sind, soll über allgemeine Erfahrungen und Regeln erst im Anschlusse daran berichtet werden; was jedoch die Einwirkung von Ammoniak, Methylamin und Diäthylamin auf Krotonsäureäthylester betrifft, sei folgendes zusammengefaßt:

Bei Ammoniak gehen Anlagerung und Amidierung der Estergruppe nebeneinander vor sich, doch verläuft die erstere Reaktion bedeutend schneller. Als Anlagerungsprodukt tritt außer dem β -Amino-buttersäure-äthylester der $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester auf. Die Bildung des ersteren Esters scheint sowohl direkt als auch über den $\beta\beta'$ -Iminodiester³ zu gehen, jedoch ist letzterer nicht nur als Zwischenprodukt, sondern auch als Endprodukt anzusehen, so daß schließlich zwischen den beiden Estern ein Gleichgewicht besteht. β -Amino-buttersäure-amid findet sich anfänglich nur wenig im Reaktionsprodukte und nimmt nach längerer Einwirkungsdauer langsam an Menge zu. Krotonsäureamid konnte nur in Spuren — bei den Versuchen mit flüssigem Ammoniak — festgestellt werden. Die Versuche wurden in absolut-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur und bei erhöhter Temperatur vorgenommen.

Auch bei Methylamin gehen Anlagerung und Amidierung nebeneinander vor sich, erstere verläuft ebenfalls schneller und es kann je nach dem Überschusse von Methylamin und der Dauer der Einwirkung β -Methylamino-buttersäure-äthylester als Hauptprodukt und β -Methylamino-buttersäure-methylamid als Nebenprodukt erhalten werden oder umgekehrt. Krotonsäure-methylamid wurde nicht isoliert, auch nicht ein dem $\beta\beta'$ -Imino-dibutter-

³ H. SCHEIBLER, Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 2278.

säure-diäthylester entsprechender $\beta\beta'$ -Methylimino-dibuttersäure-diäthylester. Die Versuche mit Methylamin wurden in absolut-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur oder ohne Lösungsmittel in der Wärme gemacht.

Anders ist der Reaktionsverlauf bei Diäthylamin. In alkoholischer Lösung bildet sich in der Kälte und in der Wärme der β -Diäthylamino-buttersäure-äthylester; desgleichen tritt Anlagerung an die Doppelbindung ein, wenn man Krotonester mit Diäthylamin ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur reagieren läßt. Erhitzt man Krotonester mit Diäthylamin ohne Lösungsmittel, so wird die Estergruppe amidiert und es entsteht als Hauptprodukt Krotonsäure-diäthylamid.

Am schnellsten wirkt Methylamin auf Krotonsäureäthylester ein; langsam geht die Reaktion bei Ammoniak und bei Diäthylamin vor sich.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Krotonsäureäthylester.

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Krotonsäure und deren Ester liegen mehrere Angaben vor. So wurde durch Erhitzen der Säure mit wässrigem Ammoniak auf 130—140° während 6—24 Stunden als Hauptprodukt β -Aminobuttersäure und durch Veresterung der Diäthylester der $\beta\beta'$ -Iminodibuttersäure als Nebenprodukt gewonnen⁴. Die gleichen Reaktionsprodukte bekamen R. STÖRMER und E. ROBERT⁵ durch Belichtung einer Lösung von Krotonsäure in wässrigem Ammoniak an der Quarzlampe bei 40—50° während 3—4 Tagen.

E. PHILIPPI und E. SPENNER⁶ erhielten durch siebenstündiges Erhitzen von Krotonsäureäthylester mit absolut-alkoholischem Ammoniak auf 105—110° 75% β -Aminobuttersäureäthylester und E. PHILIPPI und E. GALTER⁷ durch Stehenlassen von Krotonsäureäthylester mit flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur während 100 Stunden 55% β -Aminobuttersäureäthylester.

⁴ Ausführliche Literaturangaben siehe E. PHILIPPI und E. GALTER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 255, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 3.

⁵ R. STÖRMER und E. ROBERT, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1038.

⁶ E. PHILIPPI und E. SPENNER, Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 103, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 103.

⁷ B. PHILIPPI und E. GALTER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 261, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 9.

Während bei all diesen Versuchen Anlagerung an die Doppelbindung eintrat, konnte A. MAILHE⁸ zeigen, daß beim Überleiten von Krotonsäureäthylester und Ammoniak über Al_2O_3 oder ThO_2 bei 490—500° die Estergruppe verseift wird und sich als einziges Reaktionsprodukt das Nitril der Krotonsäure bildet.

Die bisherigen Versuche, Ammoniak an die Doppelbindung der Krotonsäure oder deren Ester anzulagern, wurden also entweder unter Druck vorgenommen oder, wenn ohne Druck, so unter Belichtung mit der Quarzlampe. Durch verschiedene Versuche wurde nun festgestellt, daß die Anlagerung von Ammoniak an Krotonsäureäthylester schon durch bloßes Stehenlassen einer Lösung des Esters in absolut-alkoholischem Ammoniak vor sich geht.

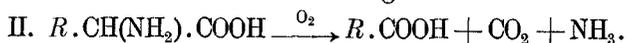
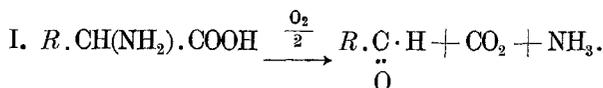
Da bei der Einwirkung von Ammoniak auf Krotonsäureäthylester nur der β -Aminobuttersäureäthylester als Anlagerungsprodukt erhalten wurde, wurde die Untersuchung auf etwaige andere Reaktionsprodukte ausgedehnt, ob sich auch — in Analogie zur Einwirkung von Ammoniak auf Krotonsäure — dabei der $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester bildet und ob vielleicht außer der Anlagerung an die Doppelbindung auch Amidierung eintritt.

Bei allen Versuchen — sowohl bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei Zimmer- und bei erhöhter Temperatur als auch beim Stehenlassen des Esters mit absolutalkoholischem Ammoniak in der Kälte — wurde als Nebenprodukt der $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester in guter Ausbeute gewonnen. Ferner konnte in beiden Versuchsreihen außer der Anlagerung auch Amidierung festgestellt werden, wenn auch diese nur langsam vor sich geht. So wurde aus dem Reaktionsprodukte β -Aminobuttersäureamid isoliert oder bei Versuchen von kürzerer Dauer als Platindoppelsalz nachgewiesen. Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Krotonsäureäthylester wurde außerdem Krotonsäureamid in sehr geringer Menge erhalten.

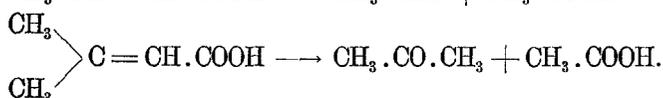
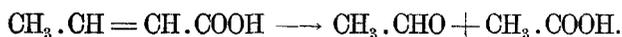
Bei den Versuchen mit flüssigem Ammoniak wurde als Nebenreaktion eine Spaltung des Estermoleküls beobachtet. Bei α -Aminosäuren erhielten H. WIELAND und F. BERGEL⁹ durch Autoxydation Aldehyd bzw. Säure, Kohlendioxyd und Ammoniak nach folgenden Gleichungen:

⁸ A. MAILHE, Bull. soc. chim. (4) 27, S. 226—229; Chem. Centr. 1920, (III), S. 85.

⁹ H. WIELAND und F. BERGEL, Liebigs Ann. 439, 1924, S. 199.



F. FICHTER und H. LABHARDT¹⁰ bekamen durch Erhitzen von Krotonsäure mit Chlorkalziumammoniak auf 230° während 8 bis 10 Stunden 2-Methyl-5-äthylpyridin, das sich aus Aldehydammoniak bei höherer Temperatur bildet, und erklären diese Reaktion durch intermediäre Spaltung der Krotonsäure in Azetaldehyd und Essigsäure. Beim Erhitzen von Dimethylakrylsäure mit Chlorkalziumammoniak auf dieselbe Temperatur erhielten sie symmetrisches Trimethylpyridin, wobei als Zwischenprodukt Azeton und Essigsäure angenommen wird. Essigsäure als zweites Spaltprodukt wurde jedoch nicht isoliert.



Bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Krotonsäureäthylester wurden in geringer Menge Aldehydammoniak und oxamidsaures Ammonium gefunden. Die Bildung dieser Produkte läßt den Schluß zu, daß der Ester durch Ammoniak unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes (und der Feuchtigkeit) an der Doppelbindung gespalten wird, wobei als Spaltprodukte Aldehydammoniak und oxamidsaures Ammonium entstehen. Aldehydammoniak ist das von F. FICHTER und H. LABHARDT angenommene Zwischenprodukt bei der Aldehydkollidinbildung aus Krotonsäure durch Erhitzen mit Ammoniak.

VERSUCHE.

A. Einwirkung von Ammoniak auf Krotonsäureäthylester in absolut-alkoholischer Lösung.

| Versuchsdauer in Tagen | Unveränderter Krotonester in % | β-Aminobuttersäureäthylester in % | ββ'-Iminodibuttersäurediäthylester in % | β-Aminobuttersäureamid in % | Destillationsrückstand in % |
|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| 5 | zirka 25 | 41 | 14·5 | — | 2 |
| 17 | „ 1 | 55 | 31·5 | + | 4 |
| 17 | „ 2 | 53 | 30·0 | 4 | 5 |
| 33 | — | 50 | 24·0 | 6 | 7 |

¹⁰ F. FICHTER und H. LABHARDT, Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 4714.

Die Ausbeuten sind auf die Theorie des angewandten Krotonsäureäthylesters bezogen.

Zu den Versuchen wurden 20 g Krotonsäureäthylester in 100 cm³ bei Zimmertemperatur gesättigtem, absolut-alkoholischem Ammoniak gelöst und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Hauptmenge Alkohol wurde bei gewöhnlichem Drucke abdestilliert, dann der unveränderte Krotonester + β -Aminobuttersäureäthylester durch Vakuumdestillation vom $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester getrennt. Etwa unveränderter Krotonsäureäthylester wurde vom β -Aminobuttersäureäthylester durch Ausschütteln mit Äther aus salzsaurer Lösung geschieden, die Lösung hierauf mit Ammoniak unter Kühlung alkalisch gemacht, der β -Aminobuttersäureäthylester ausgeäthert und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Da der β -Aminobuttersäureäthylester mit Wasser mischbar ist, ist oftmaliges Ausschütteln mit Äther notwendig.

Zur Erklärung der Verluste sei bemerkt, daß beim Abdestillieren des Alkohols stets geringe Mengen von Krotonester mitgerissen werden und auch der β -Aminobutteräthylester infolge seiner leichten Verseifbarkeit nicht zur Gänze mit Äther extrahierbar ist.

Der β -Aminobuttersäureäthylester geht bei 10 mm Druck bei 61—62° über. E. FISCHER und G. RÖDER¹¹ fanden Kp._{12.5} 59 bis 60°, G. STADNIKOW¹² Kp.₁₅ 63—65°, E. PHILIPPI und E. SPENNER¹³ Kp.₁₄ 60—61° und E. PHILIPPI und E. GALTER¹⁴ Kp.₁₄ 64—65°.

4.136 mg Substanz gaben 0.400 cm³ N (17°, 713 mm).

Ber. für C₆H₁₃O₂N: N 10.68%.

Gef.: N 10.68%.

Der $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester geht bei 10 mm Druck bei 138—141° über. G. STADNIKOW¹² gibt als Kp.₁₅ 150 bis 150.5° an.

5.530 mg Substanz gaben 0.298 cm³ N (16°, 715 mm).

Ber. für C₁₂H₂₃O₄N: N 5.71%.

Gef.: N 5.99%.

Aus der $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester-Fraktion kristallisierten bei Versuchen von länger dauernder Einwirkung des ab-

¹¹ E. FISCHER und G. RÖDER, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 3756.

¹² G. STADNIKOW, Chem. Centr. 1909 (II), S. 1988.

¹³ E. PHILIPPI und E. SPENNER, Monatsh. Chem. 36, 1915, S. 104, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 124, 1915, S. 104.

¹⁴ E. PHILIPPI und E. GALTER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 261, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 9.

solut-alkoholischen Ammoniaks auf Krotonsäureäthylester Kristallnadelbüschel neben einem Kristallkuchen aus. Diese wurden abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Substanz schmolz trüb bei 71° und wurde bei 79° klar.

Analyse der Kristallnadeln:

4·758 mg Substanz gaben 1·165 cm³ N (16°, 703 mm).

Ber. für C₄H₁₀ON₂: N 27·44%.

Gef.: N 26·75%.

Mit Kupfersulfat und Kalilauge gab die Substanz intensive violette Biuretreaktion, die auf das Vorhandensein einer Amino-amido-, Amino-imido- oder Imino-amido-Gruppe im Molekül hinweist¹⁵. Somit handelt es sich um ein verunreinigtes β-Aminobuttersäureamid, was durch die Überführung in das Platindoppelsalz bestätigt wurde.

5·948 mg Substanz gaben 0·503 cm³ N (21°, 712 mm).

Ber. für (C₄H₁₀ON₂)₂·H₂PtCl₆: N 9·12%.

Gef.: N 9·20%.

B. Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Krotonsäureäthylester.

Folgende Zusammenstellung gibt über die Reaktionsprodukte Aufschluß. Die Ausbeuten wurden auf die Gewichtsmenge des Endproduktes bezogen.

Auf ein Volumen Krotonsäureäthylester wurde ein halbes Volumen flüssiges Ammoniak im Bombenrohr einwirken lassen.

Die Aufarbeitung erfolgte in verschiedener Weise. Bei den Versuchen 1 a, 1 b, 2 a, 2 b, 5, 6 und 7 wurde das Reaktionsprodukt mit der gleichen Menge Wasser versetzt und daraus der unveränderte Krotonester und die beiden Aminoester mit Äther extrahiert. Die wässrige Lösung wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingedunstet. Die Rückstände von den Versuchen bei Zimmertemperatur wurden weiteruntersucht.

Dem Ätherextrakt wurden die basischen Ester mit verdünnter Salzsäure entzogen, die salzsaure Lösung mit Kalilauge oder konz. Ammoniak unter Kühlung alkalisch gemacht, die Basen mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der β-Aminobuttersäureäthylester

¹⁵ H. SCHIFF, Liebigs Ann. 299, 1898, S. 236.

durch Vakuumdestillation vom $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester getrennt.

| Versuch Nr. | Temperatur | Dauer | Unveränderter Krotonester in % | β -Aminobuttersäure-äthylester in % | $\beta\beta'$ -Iminodibuttersäure-diäthylester in % | In Wasser gelöst, mit Äther nicht extrahierbar in % | Anmerkung |
|-------------|------------------|-------------|--------------------------------|---|---|---|--------------------------------------|
| 1 a | Zimmertemperatur | 50 Stunden | 31 | 31·0 | 17·0 | | — |
| 1 b | „ | 50 Stunden | — | | | 24·0 | — |
| 2 a | Zimmertemperatur | 100 Stunden | — | 59·0 | 26·5 | | 6% Dest.-Rückstand |
| 2 b | „ | 100 Stunden | — | | | 14·5 | — |
| 2 c | „ | 100 Stunden | — | 70·0 | 23·4 | — | 6% Dest.-Rückstand |
| 3. | Zimmertemperatur | 40 Tage | — | 62·0 | 27·0 | — | 6% Dest.-Rückstand 5% Aminoamid |
| 4. | Zimmertemperatur | 60 Tage | — | 44·0 | 25·0 | — | 11% Dest.-Rückstand 18% Aminoamid |
| 5. | 100° | 10 Stunden | — | 33·5 | 22·5 | 30·5 | 8% Dest.-Rückstand |
| 6. | 135° | 13 Stunden | — | 8·0 | 9·0 | 70·0 | 13% Dest.-Rückstand |
| 7. | 155° | 13 Stunden | — | | Ätherauszug 5% | 86·0 | — |

Bei den Versuchen 2 c und 3 konnten die Reaktionsprodukte, da unveränderter Krotonester nicht vorhanden war, sogleich durch Destillation im Vakuum geschieden werden; β -Aminobuttersäureamid ging gemeinsam mit dem $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-diäthylester über und erstarrte teils im Kühlrohre, teils im Destillate nach einigem Stehen.

Bei dem Versuch 4 wurde das Reaktionsprodukt, um das β -Aminobuttersäureamid in reinem Zustande zu erhalten, zuerst mit der achtfachen Menge absoluten Äthers versetzt, in dem eine syrupöse Flüssigkeit ungelöst blieb. Aus der ätherischen Lösung kristallisierten beim Abkühlen auf $+2^\circ$ β -Aminobuttersäureamid in feinen, farblosen Büscheln aus. Die ätherische Lösung wird dekantiert und der Äther abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung geschah wie bei den Versuchen 2 c und 3.

Untersuchung der Substanzen, die aus wässriger Lösung mit Äther nicht ausgeschüttelt werden konnten.

Die im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstete wässrige Lösung wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Äther versetzt. Es fiel eine breiige Masse aus, die sich nur mehr wenig in absolutem Alkohol löste. In Methylalkohol aufgenommen und abermals mit absolutem Äther gefällt, wurde die Masse fest. Sie bestand aus farblosen Nadeln und Drusen, reagierte schwach sauer gegen Lackmus und schmolz bei 189—190° unter Aufschäumen.

5·098 mg Substanz gaben 0·620 cm³ N (20°, 713 mm).

Ber. für C₄H₉O₂N: N 13·59%.

Gef.: N 13·29%.

Eigenschaften und Analyse stimmen auf β -Amino-butter-säure, für die H. WEIDEL und E. ROITHNER¹⁶ den Schmelzpunkt 184°, G. STADNIKOW¹⁷ 185—187° und E. FISCHER und R. GROH¹⁸ 188—189° (193—194°, korr.) fanden.

Nach dem Verdunsten des Alkohol-Äther-Gemisches bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das mit Kupfersulfatlösung und Kalilauge Violettfärbung, mit Nickelsulfatlösung und Kalilauge Gelbfärbung gibt. Aus dem Öl wurde — nach dem Reiben der Gefäßwände — eine kleine Menge eines gelben Platinsalzes erhalten, das, aus Wasser umkristallisiert, den Schmelzpunkt 213° unter Zersetzung hat. Nach der Analyse und dem Schmelzpunkte ist es das Chloroplatinat des β -Aminobuttersäureamids.

5·213 mg Substanz gaben 0·424 cm³ N (19°, 721 mm)

6·180 mg „ „ 0·495 cm³ N (13°, 719 mm)

5·540 mg „ hinterließen 1·765 mg Pt.

Ber. für (C₄H₁₀ON₂)₂·H₂PtCl₆: N 9·12, Pt 31·78%.

Gef.: N 9·02, 9·04, Pt 31·86%.

Beim Eindampfen des ätherunlöslichen Sirups auf dem Wasserbade setzen sich an den Wandungen des Becherglases farblose Blättchen ab, die auch durch Sublimation im Vakuum erhalten werden. Sie schmelzen bei 159°.

¹⁶ H. WEIDEL und E. ROITHNER, Monatsh. Chem. 17, 1896, S. 186, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 105, 1896, S. 186.

¹⁷ G. STADNIKOW, Chem. Centr. 1909, (II), S. 1988.

¹⁸ E. FISCHER und R. GROH, Liebigs Ann. 383, 1911, S. 367.

4·760 mg Substanz gaben 0·696 cm³ N (17°, 710 mm).

Ber. für C₄H₇ON: N 16·47 %.

Gef.: N 16·08 %.

Somit bildete sich in Spuren Krotonsäureamid. R. STÖRMER und H. STOCKMANN¹⁹ stellten Krotonsäureamid durch Eingießen einer gekühlten ätherischen Lösung von Krotonsäurechlorid in verflüssigtes Ammoniak dar und erhielten es als farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 159·5—160° nach Umkristallisieren aus Azeton. R. STÖRMER und E. ROBERT²⁰ beobachteten anlässlich der Darstellung von β -Aminobuttersäure durch Belichtung einer Lösung von Krotonsäure in konz. Ammoniak beim Eindampfen der Flüssigkeit im Vakuum ein kristallinisches Sublimat, das aus Krotonsäureamid vom Schmelzpunkte 159° bestand.

β -Aminobuttersäureamid.

Die beim Versuch 4 aus der ätherischen Lösung durch Abkühlen erhaltenen Nadelbüschel wurden mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Substanz schmilzt bei 73—74·5° und gibt intensive Biuretreaktion.

3·424 mg Substanz gaben 0·872 cm³ N (24°, 709 mm).

Ber. für C₄H₁₀ON₂: N 27·44 %.

Gef.: N 27·31 %.

Das β -Aminobuttersäureamid ist hygroskopisch. Zur Darstellung des Chloroplatinates wurde es in Alkohol gelöst und mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure versetzt. Es fällt sofort ein eigelber, kristallinischer Niederschlag heraus, der aus wenig heißem Wasser umkristallisiert wurde. Aus dem Filtrate kann durch Hinzugabe von Alkohol, in dem das Platinsalz schwer löslich ist, weiteres Salz gewonnen werden. Der Schmelzpunkt liegt, je nach der Art des Erhitzens, bei 213—214·5° unter Zersetzung.

L. BALBIANO²¹ erhielt das β -Aminobuttersäureamid durch Erhitzen von β -Chlorbuttersäureester mit dem neunfachen Volumen konzentrierten weingeistigen Ammoniaks während zweier Tage auf 70—80° im geschlossenen Gefäße in 10—12%iger Ausbeute als gelbe, gelatinöse Masse, die auch nach längerer Zeit nicht kristallisierte. Er stellte hievon in alkoholischer Lösung das Chloroplatinat in orangefarbenen Tafeln dar, die in Alkohol nur wenig

¹⁹ R. STÖRMER und H. STOCKMANN, Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 1789—1790.

²⁰ R. STÖRMER und E. ROBERT, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1038.

²¹ L. BALBIANO, Ber. D. ch. G. 13, 1880, S. 312.

löslich und in Äther unlöslich sind. Aus dem Platinsalz setzte er mit Kalilauge die Base wieder in Freiheit, die sich als syrupöse Flüssigkeit abschied. H. SCHEIBLER und J. MAGASANIK²² wiederholten die Darstellung mit optisch-aktivem Material und erhielten ein völlig inaktives Produkt. W. STEINKOPF und A. WOLFRAM²³ führten ebenfalls den β -Chlorbuttersäureäthylester in das β -Aminobuttersäureamid über und charakterisierten es in der Form seines Chloroplatinates, das sie aus Wasser-Alkohol in hellgelben Nadeln erhielten.

Leichte Verseifbarkeit des β -Amino-buttersäure-äthylesters.

Der β -Amino-buttersäure-äthylester schied beim Aufbewahren einen Kristallkuchen ab, der abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen wurde. Auch das Filtrat war nicht mehr vollständig in Äther löslich. Der ätherunlösliche Rückstand war sirupös und begann nach einiger Zeit auszukristallisieren; die Kristalle wurden ebenfalls abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Beide Kristallisationsfraktionen wurden vereinigt, in wenig warmem Methylalkohol gelöst und die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt. Es kristallisieren daraus farblose Nadeln vom Zersetzungspunkte 189—190° aus, die sich als β -Aminobuttersäure erwiesen.

4·332 mg Substanz gaben 0·536 cm³ N (22°, 719 mm).

Ber. für C₄H₉O₂N: N 13·59%.

Gef.: N 13·55%.

β -Aminobuttersäure ist in kaltem und warmem Azeton, Chloroform und Benzol schwer löslich.

Der β -Amino-buttersäure-äthylester hatte somit, obwohl er in ätherischer Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet wurde, noch Wasser zurückgehalten, wodurch er bei bloßem Stehenlassen teilweise verseift wurde. Die Verseifung des Esters beim Aufbewahren blieb daher bei jenen Versuchen aus, bei denen die Aufarbeitung ohne Wasser erfolgte.

Auch die bei der Aufarbeitung des Endproduktes erhaltene β -Aminobuttersäure ist als solche nicht im Reaktionsprodukte

²² H. SCHEIBLER und J. MAGASANIK, Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 1812.

²³ W. STEINKOPF und A. WOLFRAM, Liebigs Ann. 430, 1923, S. 141.

enthalten, sondern entsteht erst beim Versetzen desselben mit Wasser durch Verseifung.

E. FISCHER und H. SCHEIBLER²⁴ stellten β -Aminobuttersäure durch vierstündiges Kochen des Äthylesters mit der zehnfachen Menge Wasser am Rückflußkühler und Eindampfen der wässerigen Lösung dar. Ein Versuch zeigte, daß der Ester bereits beim Eindampfen mit der dreifachen Menge Wasser auf dem Wasserbade vollständig verseift wird und die Säure fast ganz rein zurückbleibt.

Nebenreaktion.

An den Wandungen des Bombenrohres bleibt bei allen Versuchen bei Zimmertemperatur eine farblose, zumeist aber rötlich gefärbte Kristallmasse zurück; diese wird mit Alkohol und Äther gewaschen und hat den Schmelzpunkt 226—227° unter Zersetzung.

4·118 mg Substanz gaben 3·545 mg CO₂, 2·053 mg H₂O

5·058 mg „ „ 1·151 cm³ N (19°, 719 mm).

Ber. für oxamidsaures Ammonium C₂H₆O₃N₂: C 22·63, H 5·70, N 26·41 %.

Ber. für Oxamidsäure C₂H₃O₃N: C 26·96, H 3·40, N 15·73 %.

Gef.: C 23·48, H 5·58, N 25·17 %.

Analyse und Schmelzpunkt weisen auf oxamidsaures Ammonium hin, das durch freie Säure verunreinigt ist.

F. KUTSCHER und M. SCHENCK²⁵ fanden für oxamidsaures Ammonium den Schmelzpunkt 226° unter Zersetzung. Für Oxamidsäure geben H. v. PECHMANN und K. WEHSARG²⁶ Fp. = 210° (u. Z.), DE PAOLINI²⁷ den Zersetzungspunkt 214° an.

Um das zweite Spaltprodukt zu gewinnen, wurde die Reaktionsmasse zuerst bei gewöhnlichem Drucke destilliert, wobei bei einer Badtemperatur von 105—120° einige Tropfen übergehen, die im Kühlrohre zu farblosen Rhomben erstarren, die sich an der Luft bräunen und sich als Aldehydammoniak erweisen. Nach den Angaben im Beilstein²⁸ liegt der Schmelzpunkt von Aldehydammoniak bei 70—80° und der Siedepunkt bei 100°; es kristallisiert in Rhomben, die in Wasser leicht löslich sind.

²⁴ E. FISCHER und H. SCHEIBLER, Liebigs Ann. 383, 1911, S. 341.

²⁵ F. KUTSCHER und M. SCHENCK, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 2928.

²⁶ F. v. PECHMANN und K. WEHSARG, Ber. D. ch. G. 21, 1888, S. 2990.

²⁷ J. DE PAOLINI, Chem. Centr. 1927, (I), S. 2993.

²⁸ Beilstein, 3. A., 1893, (I), S. 917.

Die Einwirkung von Methylamin auf Kroton-
säureäthylester.

H. SCHEIBLER und J. MAGASANIK²⁹ erhielten β -Methylamino-buttersäure-methylester durch Einwirkung einer 10%igen alkoholischen Methylaminlösung auf β -Chlorbuttersäure während acht Tagen bei 35° oder durch zweistündiges Erhitzen im Rohr bei 100° und nachfolgende Veresterung. Die Ausbeute der aus dem Ester gewonnenen Säure betrug 20% der Theorie. R. BRECKPOT³⁰ stellte β -Methylamino-buttersäure-äthylester aus β -Methylamino-butyro-nitril, das er nach dem Verfahren von BRUYLANTS³¹ durch Einwirkung von wässriger Methylaminlösung auf Vinylazetonitril bekam, über das Chlorhydrat der Säure in ungefähr 50%iger Ausbeute dar. E. PHILIPPI und E. GALTER³² erhitzen Krotonsäure-äthylester mit 5 Mol wasserfreiem Methylamin acht Stunden auf 65° und erhielten in geringer Menge β -Methylamino-buttersäure-äthylester und als Hauptprodukt β -Methylamino-buttersäure-methylamid.

Bringt man Krotonsäureäthylester mit Methylamin in absolut-alkoholischer Lösung zusammen und läßt sie einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, so bilden sich, je nach dem Überschusse von Methylamin und der Einwirkungsdauer, β -Methylamino-buttersäure-äthylester als Hauptprodukt neben wenig β -Methylamino-buttersäure-methylamid oder umgekehrt. Desgleichen entsteht durch achtstündiges Erhitzen von Krotonester mit einem geringen Überschusse von flüssigem Methylamin auf 65° β -Methylamino-buttersäure-äthylester in guter Ausbeute.

Ein $\beta\beta'$ -Methylimino-dibuttersäure-diäthylester, den man in Analogie zur Einwirkung von Ammoniak auf Krotonsäureäthylester erwarten könnte, konnte nicht isoliert werden; auch entstand derselbe nicht durch Stehenlassen äquimolekularer Mengen von Krotonester und β -Methylamino-buttersäure-äthylester bei Zimmertemperatur während dreier Wochen, während H. SCHEIBLER³³ beim Aufbewahren äquimolekularer Mengen von Krotonester und β -Amino-buttersäure-methylester $\beta\beta'$ -Imino-dibuttersäure-dimethylester erhielt.

²⁹ H. SCHEIBLER und J. MAGASANIK, Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 1813.

³⁰ R. BRECKPOT, Bull. soc. chim. Belgique 32, 1923, S. 412, Chem. Centr. 1924, (I), S. 1671.

³¹ P. BRUYLANTS, Bull. soc. chim. Belgique 32, 1923, S. 256; Chem. Centr. 1924, (I), S. 1669.

³² E. PHILIPPI und E. GALTER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 261, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 9.

³³ H. SCHEIBLER, Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 2295.

VERSUCHE.

A. Einwirkung von Methylamin auf Krotonsäureäthylester in absolut-alkoholischer Lösung.

Wendet man auf 10 g Krotonsäureäthylester 10 g Methylamin in 100 cm³ absolutem Alkohol (auf 1 Mol Ester 3·6 Mol Methylamin) an, so erhält man folgende Resultate:

| Versuchsdauer in Tagen | β -Methylamino-buttersäure-äthylester in % | β -Methylamino-buttersäuremethylamid in % | Anmerkung |
|------------------------|--|---|--------------------|
| 3 | 47·0 | 36 | 4% Dest.-Rückstand |
| 4 | 54·0 | 38 | 4% „ „ |
| 5 | 39·5 | 48 | 4% „ „ |

Die Ausbeuten bei diesen und den folgenden Versuchen sind auf die Theorie des angewandten Krotonesters bezogen.

Läßt man auf 1 Mol Krotonester nur 1·1 Mol Methylamin, z. B. auf 30 g Ester 9·2 g Methylamin, in 100 cm³ absolutem Alkohol einwirken, so bekommt man nach sechs Tagen 89% β -Methylamino-buttersäure-äthylester und 3% β -Methylamino-buttersäuremethylamid.

Die Hauptmenge Alkohol wurde bei gewöhnlichem Drucke abdestilliert. Die Lösung färbt sich gelbbraun. Der unveränderte Krotonester + β -Methylamino-buttersäure-äthylester wird durch Vakuumdestillation vom β -Methylamino-buttersäuremethylamid getrennt. Nicht umgesetzter Ester wurde vom β -Methylamino-buttersäure-ester durch Ausschütteln mit Äther aus salzsaurer Lösung geschieden, die Lösung hierauf mit Ammoniak unter Kühlung alkalisch gemacht, der Methylamino-ester ausgeäthert und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet.

Der β -Methylamino-buttersäure-äthylester siedet bei 10 mm Druck bei 64—66° (BРЕСКОТ³⁰ fand Kp._{12·5} 72°), ist farblos, mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Azeton, Benzol, Petroläther und Ligroin.

5·089 mg Substanz gaben 0·444 cm³ N (17°, 713 mm).

Ber. für C₇H₁₅O₂N: N 9·65%.

Gef.: N 9·64%.

Das β -Methylamino-buttersäure-methylamid geht bei 10 mm Druck bei 134—136° über (E. PHILIPPI und E. GALTER³⁴ geben $Kp_{.56}$ 146° an; offenbar liegt hier ein Druckfehler vor und soll es $Kp_{.16}$ 146° heißen). Es ist ein farbloses bis schwach gelblich gefärbtes, schweres Öl, mischbar mit Wasser, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Azeton und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Ligroin. Frisch destilliert mischt es sich mit absolutem Äther, ist aber nach einiger Zeit in Äther schwer löslich.

3·109 mg Substanz gaben 0·612 cm³ N (18°, 712 mm).

Ber. für C₆H₁₄ON₂: N 21·53%.

Gef.: N 21·63%.

B. Einwirkung von flüssigem Methylamin auf Krotonsäureäthylester.

1 Mol Krotonsäureäthylester wurde mit 1·1 Mol wasserfreiem Methylamin acht Stunden auf 65° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukte konnten neben wenig unverändertem Ester 86·5% β -Methylamino-buttersäure-äthylester und 7% β -Methylamino-buttersäure-methylamid isoliert werden.

Folgendes Beispiel zeigt, daß eine geringe Änderung der Versuchsbedingungen zu ganz anderen Mengen der Reaktionsprodukte führt:

E. PHILIPPI und E. GALTER erhielten, wie bereits oben angegeben, durch achtstündiges Erhitzen des Krotonesters mit 5 Mol wasserfreiem Methylamin auf 65° β -Methylamino-buttersäure-äthylester als geringen Vorlauf und als Hauptfraktion β -Methylamino-buttersäure-methylamid. Bei Wiederholung dieses Versuches nach ebendenselben Angaben — das Bombenrohr wurde nach dem Erhitzen abgekühlt und geöffnet — wurden aus dem Reaktionsprodukte 57% Ester und 40% Methylamid der β -Methylamino-buttersäure gewonnen. Der Unterschied in den Ausbeuten wird vielleicht dadurch zu erklären sein, daß E. PHILIPPI und E. GALTER das Bombenrohr nach dem achtstündigen Erhitzen über Nacht auskühlen ließen und es erst am nächsten Tag öffneten in der Annahme, daß in Analogie zur Einwirkung von Ammoniak auf Krotonester die Reaktion bei Zimmertemperatur sehr langsam verlaufe und daher das Stehenlassen bei Zimmertemperatur keine nennenswerte Änderung der Ausbeuten bewirke.

³⁴ E. PHILIPPI und E. GALTER, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 261, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, 1929, S. 9.

Aus dem β -Methylamino-buttersäure-äthylester kristallisierten nach längerem Stehen feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 86° aus, die sich als β -Methylamino-buttersäure mit 1 H_2O erweisen, ein Beweis für die leichte Verseifbarkeit auch des Methylaminoesters.

6·137 mg Substanz gaben $0\cdot574 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (18° , 710 mm).

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$: N 10·37%.

Gef.: N 10·25%.

8·867 mg Substanz verloren nach dreitägigem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd $1\cdot172 \text{ mg}$ an Gewicht.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$: H_2O 13·33%.

Gef.: H_2O 13·22%.

β -Methylamino-buttersäure.

H. SCHEIBLER und J. MAGASANIK³⁵ erhielten β -Methylamino-buttersäure durch vierundzwanzigstündiges Erhitzen von Krotonsäure mit 25%iger wässriger Methylaminlösung auf 140° in 27%iger Ausbeute oder durch vierstündiges Kochen von β -Methylamino-buttersäure-äthylester mit der zehnfachen Menge Wasser zunächst als Sirup; nach Behandeln mit Methylalkohol und Hinzufügen von warmem Äthylalkohol kristallisierte die Säure nach 24stündigem Stehen im Kühlschrank aus. Die Ausbeute an Säure betrug 20% der Theorie. Analyse und Beschreibung jedoch fehlen.

Zur Darstellung der Säure wurde der β -Methylamino-buttersäure-äthylester mit der dreifachen Menge Wasser am Wasserbade eingedampft und über Nacht auskristallisieren lassen. Die Kristalle wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit absolutem Äther gefällt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Säure kristallisiert mit 1 Mol H_2O in farblosen Nadeln, die bei 86 — 87° schmelzen; sie ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Äther und Azeton.

Nach eintägigem Trocknen über Phosphorpentoxyd verliert die Säure das Kristallwasser und schmilzt dann bei 141 — 142° .

8·976 mg Substanz verloren $1\cdot186 \text{ mg}$ an Gewicht.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$: H_2O 13·33%.

Gef.: H_2O 13·21%.

Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz:

³⁵ H. SCHEIBLER und J. MAGASANIK, Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 1812 und 1813.

4·561 mg Substanz gaben 0·502 cm³ N (22°, 715 mm).

Ber. für C₅H₁₁O₂N: N 11·96%.

Gef.: N 11·98%.

Die Einwirkung von Diäthylamin auf Kroton- säureäthylester.

Während B. FLÜRSCHHEIM³⁶ bereits nach einstündigem Kochen von Akrylsäureester mit einem Überschusse von Diäthylamin β -Diäthylaminopropionsäureester in quantitativer Ausbeute erhielt, geht die Anlagerung von Diäthylamin an Krotonsäureäthylester sowohl ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur als auch in absolut-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und durch Erhitzen am Rückflußkühler langsam vor sich.

Wird Krotonsäureäthylester mit Diäthylamin ohne Lösungsmittel längere Zeit auf 200° erhitzt, so tritt Amidierung der Estergruppe ein und es bildet sich als Hauptprodukt Krotonsäure-diäthylamid; β -Diäthylamino-buttersäure-äthylester konnte aus dem Endprodukte nicht isoliert werden.

A. Einwirkung von Diäthylamin auf Krotonsäureäthylester in absolut-alkoholischer Lösung.

a) Bei Zimmertemperatur.

Wendet man auf 8 g Krotonester 15 g Diäthylamin in 50 cm³ absolutem Alkohol (auf 1 Mol Ester 3 Mol Diäthylamin) an, so erhält man nach 8 Tagen 11% und nach 20 Tagen 25% β -Diäthylamino-buttersäure-äthylester, berechnet auf die Theorie des angewandten Krotonesters.

Läßt man auf 9·5 g Ester 25 g Diäthylamin in 50 cm³ absolutem Alkohol 30 Tage bei Zimmertemperatur einwirken (auf 1 Mol Ester 4 Mol Diäthylamin), so werden 45% β -Diäthylamino-buttersäure-äthylester gewonnen.

Bei der Aufarbeitung wurde die Hauptmenge Alkohol und Diäthylamin bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und der unveränderte Krotonester entweder durch Vakuumdestillation oder durch Ausschütteln aus salzsaurer Lösung vom β -Diäthylamino-buttersäure-äthylester getrennt.

Der β -Diäthylamino-buttersäure-äthylester geht bei 10 mm Druck bei 83—84° über.

³⁶ B. FLÜRSCHHEIM, J. prakt. Chem. 68, 1903, S. 350.

4·602 mg Substanz gaben 0·312 cm³ N (18°, 713 mm).

Ber. für C₁₀H₂₁O₂N: N 7·48%.

Gef.: N 7·46%.

b) Bei erhöhter Temperatur.

Wird Krotonester mit 4 Mol Diäthylamin in absolut-alkoholischer Lösung, z. B. 10 g Ester + 25 g Diäthylamin in 100 cm³ Alkohol, zehn Stunden am Rückflußkühler erhitzt, so werden nach obiger Aufarbeitung 15—20% Diäthylaminoester erhalten.

2·359 mg Substanz gaben 0·162 cm³ N (19°, 722 mm).

Ber. für C₁₀H₂₁O₂N: N 7·48%.

Gef.: N 7·63%.

B. Einwirkung von Diäthylamin auf Krotonsäureäthylester ohne Lösungsmittel.

Beim Stehenlassen von Krotonester mit 4 Mol Diäthylamin bei Zimmertemperatur während siebzehn Tagen bildet sich β -Diäthylamino-buttersäureäthylester in sehr geringer Menge.

Wird Krotonsäureäthylester mit Diäthylamin längere Zeit auf 200° erhitzt, so enthält das Endprodukt basische Produkte, die bei 11 mm Druck von 94—120° überdestillieren.

In folgender Tabelle sind die angewandten Mengen Krotonsäureäthylester und Diäthylamin und die erhaltenen Mengen der Reaktionsprodukte zusammengestellt.

| Angewandte Mengen | | | Versuchsdauer in Stunden | Erhaltene Mengen | | |
|-------------------|------------------|----------|--------------------------|-----------------------|------------|----------------------|
| Krotonester in g | Diäthylamin in g | Mol | | unv. Krotonester in g | Basen in g | Dest.-Rückstand in g |
| 11 | 8·2 | 1 : 1·15 | 20 | 1·3 | 10·6 | 0·8 |
| 10 | 15·0 | 1 : 2·3 | 24 | 0·15 | 10·8 | 1·1 |
| 10 | 25·0 | 1 : 4·00 | 50 | — | 10·9 | 1·8 |

Die Hauptmenge der Basen (etwa 75%) siedet bei 11 mm Druck bei 96—104°. Durch dreifache fraktionierte Destillation wurde eine Flüssigkeit vom Kp.₁₃ 100—102° gewonnen, dessen Analyse auf Krotonsäurediäthylamid hinweist.

6·528 mg Substanz gaben 16·384 mg CO₂ und 6·212 mg H₂O

2·237 mg „ „ 0·203 mg N (21°, 715 mm)

2·004 mg „ „ 0·184 mg N (24°, 718 mm)

Ber. für C₈H₁₅ON: C 68·02, H 10·71, N 9·93%.

Gef.: C 68·45, H 10·65, N 9·91, 9·97%.

Krotonsäure-diäthylamid ist farblos, färbt sich aber nach einigem Stehen gelb; es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther, Petroläther, Ligroin und Chloroform.

Die höher siedenden Destillate haben einen größeren N-Gehalt; wegen der geringen Menge konnten sie nicht fraktioniert und ein einheitliches Produkt nicht isoliert werden.

β -Diäthylamino-buttersäure.

Vierstündiges Kochen des β -Diäthylamino-buttersäure-äthylesters mit der dreißigfachen Menge Wasser am Rückflußkühler, Eindampfen der Lösung und Trocknen des Rückstandes im Vakuum über Phosphorpentoxyd lieferte ein gelblich gefärbtes Produkt, das an der Luft sofort erweichte.

Wurde der Ester mit der hundertfachen Menge Wasser, in der er sich löst, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, so erhält man eine farblose Masse. Diese wurde in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit absolutem Äther versetzt. Die erste Fällung besteht aus Kristallen und einer gelatinösen Masse. Die Alkohol-Äther-Lösung wurde dekantiert. Aus dieser setzen sich an den Wandungen farblose Kristalldrüsen vom Schmelzpunkte $72.5-74.5^{\circ}$ ab, deren Analyse einen für β -Diäthylamino-buttersäure stimmenden N-Wert ergab.

5.717 mg Substanz gaben $0.466 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (21° , 703 mm).

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$: N 8.80%.

Gef.: N 8.75%.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle der Dr.-Alexander-Wacker-Gesellschaft für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., München, und insbesondere Herrn Dr. F. KAUFLEDER für die gütige Überlassung von Krotonsäureäthylester bestens zu danken.
