

152. Erich Benary: Eine neue Tetronsäure-Synthese.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

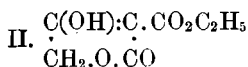
(Eingegangen am 11. März 1907.)

Mit der Untersuchung der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Malonsäureäthylester beschäftigt, sehe ich mich veranlaßt, die bisherigen Resultate der noch nicht vollendeten Untersuchung zu veröffentlichen, um mir die weitere Bearbeitung dieser und ähnlicher Synthesen zu sichern.

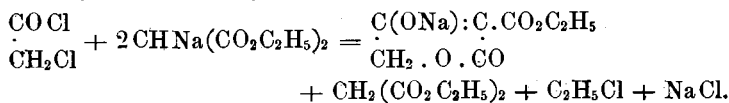
In der Absicht, eine Kohlenstoffringsynthese auszuführen, hoffte ich, etwa im Sinne der Reaktion zwischen Äthylenbromid und Malonester, die zu einem Trimethylderivat¹⁾ führt, zum Cyclopropanondicarbonsäureester I:

I: $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{C} < \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ zu gelangen. In der Tat habe

ich eine Verbindung der empirischen Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ in geringer Ausbeute erhalten, habe jedoch bisher deren Konstitution nicht sicherstellen können. In der Hauptsache war der Reaktionsverlauf ein unerwarteter, es wurde eine Säure $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$ gewonnen, die sich als identisch mit dem von Anschütz²⁾ aus Acetylglykolsäurechlorid und Malonester dargestellten Tetronsäure- α -carbonsäureäthylester:



erwies. Die Bildung des Esters in Form seines Natriumsalzes kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Als Derivat der Tetronsäure: $\begin{array}{c} \text{CO—CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2.\text{O.CO} \end{array}$ wurde der Ester mit

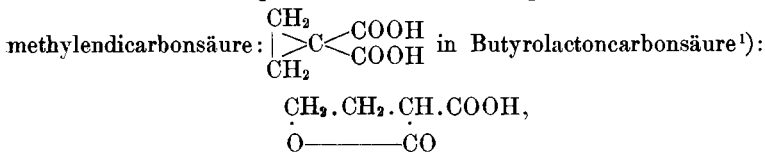
Sicherheit durch Überführung in das Bariumsalz der Tetronsäure- α -carbonsäure erwiesen, das beim Zersetzen mit Säure spontan unter Kohlensäureabspaltung in Tetronsäure übergeht.

Es zeigte sich nun, daß die Verbindung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ beim Kochen mit Barytwasser dasselbe Bariumsalz und weiterhin Tetronsäure liefert, ferner, daß sie gegen Wasser unbeständig ist, indem die wäßrige Lösung bereits beim Eindunsten im Vakuumexsiccator Tetronsäure- α -car-

¹⁾ Perkin, diese Berichte **17**, 54 [1884].

²⁾ Diese Berichte **36**, 471 [1903].

bonsäureäthylester als Rückstand hinterläßt, ein Vorgang, der sich unter Austausch einer Äthoxygruppe gegen Hydroxyl vollzieht. Bei dem Verlauf der Synthese kann außer einer Verbindung der Formel I nur noch der Äthyläther des Tetronsäure- α -carbonsäureäthylesters als vorliegend in Frage kommen, der unter Mitwirkung des bei der Reaktion gebildeten Chloräthyls entstanden sein könnte, ein Äther, dessen Zersetzlichkeit durch Wasser jedenfalls abnorm wäre. Beim Übergang einer Verbindung I in II müßte man zunächst Verseifung zur Ester-säure und dann Umlagerung unter Sprengung des Dreirings annehmen. Für diese Umwandlung hätte man eine Analogie in der bei der Tri-



beobachteten. Um die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in der Verbindung nachzuweisen, habe ich ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin, außerdem gegen Ammoniak untersucht. Reaktion trat in allen Fällen leicht ein, jedoch stets unter Alkoholaustritt. Sicherem Aufschluß über die Konstitution kann daher erst die weitere Untersuchung ergeben.

Die Ausführung der Synthese geschah in folgender Weise: Natriummalonsäureäthylester (2 Mol.) wurde in ätherischer Suspension allmählich unter Kühlung und Umschütteln mit Chloracetylchlorid (1 Mol.) versetzt und die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaktion der Ätherlösung zu Ende geführt. Die entstandene gelbe, mit Chlornatrium vermischte Natriumverbindung wurde abfiltriert und noch ätherfeucht in salzsäurehaltiges Eiswasser eingetragen. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung nadelförmiger Krystalle, während die Verunreinigungen größtenteils im Äther gelöst blieben. Die aus wenig Methylalkohol umkrystallisierte Verbindung schmilzt wasserfrei bei 124—125°.

0.1487 g Sbst.: 0.2667 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₇H₈O₅. Ber. C 48.81, H 4.65.

Gef. » 48.91, » 4.52.

Sie zeigte die für den Tetronsäure- α -carbonsäureäthylester²⁾ angegebenen Eigenschaften. Beim Kochen mit Barytwasser scheidet sich das in Wasser unlösliche Bariumsalz der Tetronsäure- α -carbonsäure in feinen Nadeln ab, das beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureabspaltung in Tetronsäure übergeht.

¹⁾ Röder, Ann. d. Chem. **227**, 26.

²⁾ Diese Berichte **36**, 471 [1903].

0.1978 g bei 140° getrocknetes Bariumsalsz: 0.1394 g BaCO₃.

C₅H₂O₅Ba. Ber. Ba 49.18. Gef. Ba 49.06.

Die bei Ausführung der Synthese von dem gebildeten Niederschlag abfiltrierte Ätherlösung lieferte als Rückstand ein rothraunes Öl, das beim Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrte. Die feste Substanz wurde vom unveränderten Malonester scharf abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert. Daraus scheiden sich farblose Nadeln ab, die bei 91—92° schmelzen.

0.1428 g Sbst.: 0.2832 g CO₂, 0.0816 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₉H₁₂O₅ Ber. C 53.97, H 6.06.

Gef. » 54.09, 53.89, » 6.41, 6.00.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode wurde in Benzol ausgeführt.

0.3740 g Sbst. in 17.24 g Benzol: 0.534° Gefrierpunktserniedrigung.

C₉H₁₂O₅. Ber. 200. Gef. 203.

Der Ester ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther. Die wäßrige Lösung, ursprünglich neutral, wird rasch sauer unter Umwandlung in Tetronsäure- α -carbonsäure-äthylester; an der Luft ist die Verbindung nicht, sondern nur im Exsiccator unverändert haltbar.

Zur näheren Charakterisierung der Verbindung wurde ihr Verhalten 1. gegen Brom untersucht. Sie wurde mit 10-prozentiger Bromchloroformlösung 24 Stunden stehen gelassen. Dabei wurde kein Additionsprodukt, sondern nur Tetronsäure- α -carbonsäureäthylester erhalten.

2. Phenylhydrazin reagiert momentan unter Erwärmung, wenn man die Verbindung damit übergießt. Das mit Äther und Alkohol gewaschene Reaktionsprodukt stellt, aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das bei 188—189° unter Zersetzung schmilzt.

0.1520 g Sbst.: 0.3305 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 776 mm).

C₁₃H₁₄O₄N₂. Ber. C 59.52, H 5.27, N 10.69.

Gef. » 59.30, » 5.18, » 10.64.

Die Bülow'sche Reaktion erwies die Verbindung als Hydrazid, die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung.

Das Hydrazid ist schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther, leichter in Chloroform. Aus heißem Wasser krystallisiert es in weichen Nadeln. In Natronlauge löst es sich unter Bräunung und fällt beim Ansäuern im wesentlichen unverändert wieder aus. Weiter reagiert es mit Phenylhydrazin nicht.

3. Trocknes Ammoniakgas erzeugt in der eisgekühlten, absolut-alkoholischen Lösung des Esters sofort einen weißen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Weißes Krystallpulver. Schmp. 243° unter Verkohlung und vorhergehender Braunfärbung.

0.1696 g Sbst.: 0.3058 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1962 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 764 mm).

C₇H₉O₄N. Ber. C 49.10, H 5.31, N 8.19.

Gef. » 49.18, » 5.00, » 8.24.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser und den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln.

4. Hydroxylamin wirkt gleichfalls unter Alkoholaustritt auf den Ester ein, es entsteht eine Hydroxamsäure. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, so beginnt bald die Ausscheidung warzenförmiger Aggregate. Der Niederschlag, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, bildet weiße, weiche Nadeln, die bei 180° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.1732 g Sbst.: 0.2842 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1919 g Sbst.: 12.8 ccm N (20°, 768 mm).

C₇H₉O₅N. Ber. C 44.89, H 4.86, N 7.55.

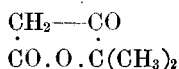
Gef. » 44.75, » 4.73, » 7.85.

Die Verbindung reagiert sauer; sie gibt in wäßriger und alkoholischer Lösung eine intensive blaviolette Färbung mit Eisenchlorid. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte reduziert. Die Säure ist schwer löslich in den üblichen, organischen Lösungsmitteln.

Die Titration der Säure ergab folgende Werte:

Zur Neutralisation brauchten:	Ber. für C ₆ H ₇ O ₃ .CO.NH.OH:
0.101 g Sbst.: 5.40 ccm	5.40 ccm
¹ / ₁₀ -Normalnatronlauge.	

Zur Konstitutionsbestimmung des Esters sollen weitere Derivate dargestellt werden. Ferner wird zur Klärung der Frage vielleicht die Untersuchung der Einwirkung anderer Halogenide von Halogenfettsäuren an Stelle von Chloracetylchlorid auf Malonester beitragen. Dabei wird man jedenfalls zu den noch nicht bekannten γ -substituierten Tetronsäuren gelangen. Davon, daß die Reaktion in diesem Sinne übertragbar ist, habe ich mich bei der Einwirkung von Bromisobutyrylbromid auf Malonsäureäthylester überzeugt. Dabei wurde nach dem angegebenen Verfahren die γ,γ -Dimethyl-tetronsäure:



erhalten.

Die Säure krystallisiert aus Benzol in farblosen Blättern, die unter vorhergehendem Sintern bei 142—143° schmelzen.

0.1810 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₆H₈O₃. Ber. C 56.22, H 6.31.

Gef. » 56.08, » 6.14.

In Wasser ist die Säure mäßig löslich, die Lösung zeigt dieselbe charakteristische Rotfärbung mit Eisenchlorid und Violettfärbung mit Natriumnitrit wie die Tetronsäure.

An Stelle des Malonesters sollen Acetessigester, Cyanessigester etc. zur Untersuchung herangezogen werden.

Berlin, den 11. März 1907.

153. Friedrich Leuchs: Zur Kenntnis des *o*-Nitranilins.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. März 1907.)

Seit längerer Zeit bin ich damit beschäftigt, die Reduktion des *o*-Nitranilins zu studieren. Der Hauptzweck meiner Untersuchungen, zu welchen mich Hr. Prof. Dr. O. Piloty veranlaßt hat, ist, festzustellen, einerseits, ob das *o*-Nitrosoanilin einer ähnlichen Blausäure-Addition fähig ist, wie sie Piloty und Schwerin bei dem Amidin der Nitrosoisobuttersäure¹⁾ beobachtet haben, und ob man von einem solchen Additionsprodukt zu einem aromatischen Analogon des Porphyraxids²⁾ gelangen kann; andererseits interessierte mich die Frage, ob das *o*-Nitrosoanilin ähnliche Metallverbindungen zu liefern imstande ist, wie das strukturverwandte Nitrosoisobutyramidin³⁾.

Ich war bereits vor Weihnachten im Besitz des *o*-Nitrosoacetanilids, als die Publikation von Brand und Stohr über einen verwandten Gegenstand erschien, welche die Beschreibung des *o*-Nitrosoacetanilids enthält⁴⁾.

Besondere Umstände verzögerten meine Arbeit, und es soll auch diese Mitteilung nur eine vorläufige über meine bisherigen Ergebnisse sein. Meine Darstellung der Nitrosoverbindung unterscheidet sich vollkommen von jener der genannten Herren. Während letztere durch

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1872 [1901]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 1283 [1903].

³⁾ Über Metall-Isobutyradine und ihre Salze. Inauguraldissertation W. Schlenk, 1905.

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 4058 [1906].