

Stunden krystallinisch. Abgesaugt und nach Trocknen im Exsiccator gewogen wurden 0.45 g. Aus heißem Alkohol krystallisierte der Körper in kleinen Wäzchen, die, wie das Mikroskop zeigte, aus Blättchen bestanden. Der Körper schmilzt scharf bei 179—180°, nachdem er sich wenige Grade tiefer etwas verfärbt hat.

0.0795 g Subst.: 17.1 ccm N (19°, 769.5 mm).

$C_8H_{13}N_3O$ . Ber. N 25.1. Gef. N 25.07.

Über das Nitrophenylhydrazon und die Oximierung kann ich erst berichten, wenn mir neue Mengen des Körpers zur Verfügung stehen.

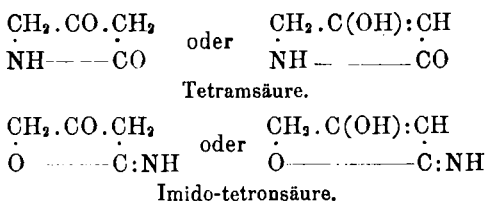
### 295. R. Anschütz: Über Imido-tetransäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. Juli 1912.)

Seit längerer Zeit habe ich mich mit der Verwendung acetylierter Oxysäurechloride zu kernsynthetischen Reaktionen beschäftigt, die ich mit mehreren Schülern zuerst bei aromatischen acetylierten *o*-Oxysäurechloriden verfolgte, um sie dann auf aliphatische acetylierte Oxysäurechloride zu übertragen. In derselben Richtung arbeitet seit einigen Jahren Hr. Erich Benary in Berlin, nur ersetzt er die Essigester der Oxysäuren durch die Halogenwasserstoffsäureester, d. h. er verwendet z. B. statt Acetyl-glykoylchlorid das Chloracetylchlorid.

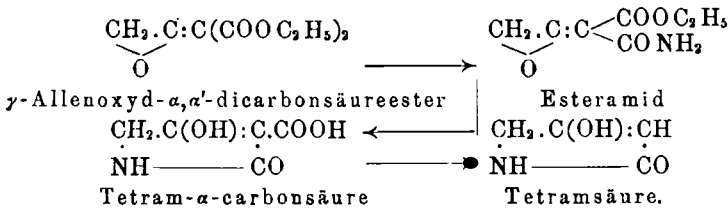
Ich hatte auch bei aliphatischen Oxysäuren die Essigester vor den Halogenwasserstoffsäureestern bevorzugt, weil ich darauf rechnete, leichter die ersten Reaktionsprodukte festzuhalten. Natürlich bewegten sich Hrn. Benarys Arbeiten verschiedenen der im hiesigen Chemischen Institut untersuchten Reaktionen parallel. Besonders beschäftigte mich in der letzten Zeit die von Benary<sup>1)</sup> aufgefundene, von ihm für »Tetransäure« gehaltene Substanz. Ich werde im Nachfolgenden zeigen, daß Benarys vermeintliche »Tetransäure« die isomere Imido-tetransäure ist:



<sup>1)</sup> B. 44, 1763 [1911].

Hr. Benary kam zu der von ihm als Tetramsäure aufgefaßten Substanz in folgender Weise: Bei der Umsetzung von Chlor-acetylchlorid mit Natrium-malonsäureäthylester fand er neben dem Tetron- $\alpha$ -carbonsäureester eine Substanz, in der er den  $\gamma$ -Allenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureester sah. Wird dieser Ester in ätherischer Lösung mit Ammoniak behandelt, so entsteht die von Benary als »Esteramid« bezeichnete Verbindung, die beim Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali in ein Gemisch der Kaliumsalze der Tetram- $\alpha$ -carbonsäure und der Tetramsäure überging. Salzsäure scheidet unter geringer Kohlensäureentwicklung aus der Lösung der Kaliumsalze ein Gemisch von Tetram- $\alpha$ -carbonsäure und Tetramsäure aus.

Schematisch ließen sich diese genetischen Beziehungen unter Benutzung der von Benary den Substanzen beigelegten Strukturformeln folgendermaßen darstellen:



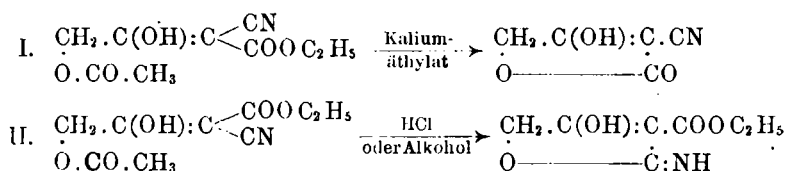
Allein Hrn. Benarys Auffassung des Verlaufes dieser Reaktionen fehlt eine beweiskräftige, experimentelle Grundlage. Gibt man zu, daß die neben dem Tetron- $\alpha$ -carbonsäureester entstehende Verbindung » $\gamma$ -Allenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureester« ist, so finde ich die Bildung des »Esteramids« bei der Einwirkung von Ammoniak in ätherischer Lösung sehr auffallend. Man hätte erwarten sollen, daß das Ammoniak an der Äthylenoxydbindung angreift. Der Mechanismus der Einwirkung der Kalilauge auf das »Esteramid« ist nur, soweit sie die Verseifung der Carboxäthylgruppe angeht, verständlich, während die Lactamring-Bildung unter diesen Umständen überraschen muß.

Kürzlich fiel mir die große Ähnlichkeit von Benarys Esteramid mit einer Verbindung auf, die ich vor sieben Jahren bereits mit meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. Wilhelm Bertram auf einem anderen Wege erhalten hatte.

Bertram und ich hatten durch Umsetzung von Acet-glykoylchlorid mit Natrium-cyanessigester den Acet-glykoyl-cyanessigester erhalten. Kocht man diese Substanz mit Kaliumäthylat, so geht sie in  $\alpha$ -Cyanyl-tetronsäure über; kocht man sie jedoch in Salzsäure, so gibt sie den Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester, der sich auch

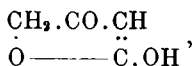
schon beim Kochen des Acetglykoyl-cyan-essigesters mit Äthyl- oder Methylalkohol bildet. Eine vergleichende Prüfung von Benarys Esteramid und dem von mir und Bertram auf dem geschilderten Weg erhaltenen Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester zeigte mir, daß beide Substanzen in der Tat identisch sind.

Ich stelle zunächst die Bildung des Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylesters und der  $\alpha$ -Cyanyl-tetronsäure aus Acetglykoyl-cyan-essigsäure-äthylester schematisch dar:

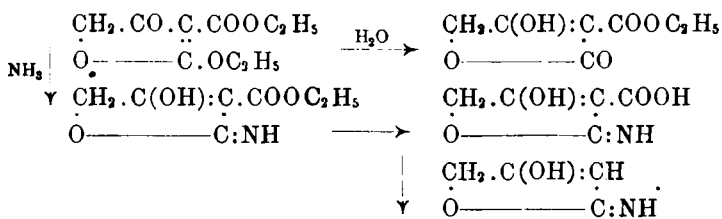


Die Reaktion II ist also nichts anderes als eine cyclische Imido-ätherbildung. Ich schlage daher für die mit Benarys sogenanntem »Esteramid« identische Substanz den Namen Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester vor. Ihr Verhalten gegen alkoholische Kalilauge hat jetzt nichts Überraschendes mehr; sie wird zur Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure verseift, die sich zum Teil weiter in Imido-tetronsäure und Kohlendioxyd spaltet.

Wie die Bildung des Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylesters aus Benarys  $\gamma$ -Allenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureäthylester aufzufassen ist, wird eine neue eingehende Untersuchung lehren müssen. Möglicherweise liegt in dem  $\gamma$ -Allenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureäthylester ein Abkömmling einer Substanz vor, die man als Iso-tetronsäure:



bezeichnen könnte, also der Isotetroncarbonsäure-diäthylester. Mit dieser Auffassung ist ihr Verhalten leichter verständlich als das des vermeintlichen  $\gamma$ -Allenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureäthylesters, wie folgende schematische Darstellung zeigt, die ich der im Eingang gegebenen schematischen Darstellung von Benarys Ansicht gegenüberstelle:



Ich gehe zur Beschreibung des Acet-glykoyl-cyanessigsäure-äthylesters und der daraus erhaltenen Substanzen: der  $\alpha$ -Cyanyl-tetronsäure und dem Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester über.

[Acet-glykoyl]-cyan-essigsäure-äthylester,  $\text{CH}_2\text{CO.O.CH}_2\text{C(OH):C(CN).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , entsteht bei der Einwirkung von Natriumcyanessigsäureäthylester auf Acetglykoylchlorid in trockenem Benzol. Er krystallisiert aus Petroläther in langen, seidenglänzenden, bei  $49.5\text{--}50.5^\circ$  schmelzenden Nadeln.

0.2258 g Sbst.: 0.4180 g  $\text{CO}_2$ , 0.1077 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1503 g Sbst.: 0.2810 g  $\text{CO}_2$ , 0.0683 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2000 g Sbst.: 12.2 ccm N ( $21^\circ$ , 765 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 50.70, H 5.16, N 6.57.

Gef. » 50.48, 50.52, » 5.29, 5.05, » 6.96.

$\alpha$ -Cyanyl-tetronsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.C(OH):C.CN} \\ \text{O} \text{-----} \text{CO} \end{array}$ , scheidet sich in

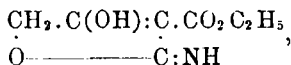
Form ihres Kaliumsalzes aus, wenn man Kaliumäthylat in alkoholischer Lösung auf Acetglykoyl-cyan-essigsäure-äthylester einwirken läßt. Die mit Schwefelsäure aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure zersetzt sich bei  $173\text{--}174^\circ$ ; sie bildet, aus einem Gemisch von Äther und Benzol umkrystallisiert, lange, farblose Nadeln.

0.1125 g Sbst.: 0.1982 g  $\text{CO}_2$ , 0.0275 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1489 g Sbst.: 15.2 ccm N ( $22^\circ$ , 765 mm).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 48.00, H 2.40, N 11.20.

Gef. » 48.06, » 2.87, » 11.65.

Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester,



bereitet man am einfachsten durch Kochen des Acetglykoyl-cyan-essigsäure-äthylesters mit Äthylalkohol, wobei er sich in Krystallblättchen abscheidet, die bei  $243.5^\circ$  sich zersetzen.

0.1004 g Sbst.: 0.1788 g  $\text{CO}_2$ , 0.0442 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1413 g Sbst.: 10.4 ccm N ( $19^\circ$ , 768 mm).

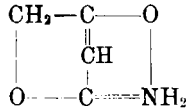
$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 49.12, H 5.26, N 8.18.

Gef. » 48.56, » 4.89, » 8.55.

Genau denselben Schmelzpunkt zeigte Benarys »Esteramid«; er blieb unverändert durch Mischen der beiden Präparate, die also identisch sind. Ferner entsteht derselbe Ester, wenn man das Silber-salz der Säure mit Jodäthyl umsetzt.

Kocht man den Imido-tetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester mit alkoholischem Kaliumäthylat, so scheidet sich beim Abkühlen das schwer lösliche Kaliumsalz der  $\alpha$ -Cyanyl-tetronsäure ab. Behandelt man die Imido-tetroncarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so geht sie in Tetron-carbonsäure und in Tetronsäure über.

Der Imidotetron- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester ist sowohl fähig ein durch Kohlensäure zerlegbares Natriumsalz, als mit Salzsäure ein chlorwasserstoffsäures Salz zu bilden. Dieses Verhalten legt die Erwägung nahe, ob nicht die Imido-tetronsäure als cyclisches Ammoniumsalz aufzufassen ist, entsprechend der Formel:



Um meinen in diesen Richtungen tätigen Schülern nach Möglichkeit ein ungestörtes Weiterarbeiten zu verschaffen, teile ich mit, daß ich mit Hrn. cand. chem. Herzmann, der mich auch bei der Führung des obigen Identitätsnachweises unterstützte, die Untersuchungen von Böcker und mir weiter fortführe. Die damals von Böcker und mir<sup>1)</sup> aus Acetyl-phenyl-glykoyl-cyanessigester durch Kochen mit Methyl- oder mit Äthylalkohol erhaltene Substanz ist nicht  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -carboxäthyl- $\beta$ -oxo-butyrrolactam, sondern: Imido-phenyl-tetron- $\alpha$ -carbonsäureester. Mit Hrn. de Wyl untersuche ich die Umsetzungen des  $\alpha$ -Acetoxy-isobutyrylchlorides, mit Hrn. Morgenstern die des  $\beta$ -Acetoxy-butyrylchlorides. Parallel mit diesen Arbeiten geht die Untersuchung der Umsetzung acetylierter Amidosäurechloride mit Natriummalonsäure-, Natriumcyanessigsäure- und Natriumacetessigsäureester, die ich schon vor einigen Jahren mit Hrn. Reginald Platts<sup>2)</sup> begonnen habe. Mit Hrn. de Wyl habe ich auf diesem Wege in der Dimethyl-tetramsäure, Schmp. 122°, den ersten Vertreter dieser Klasse von Substanzen aufgefunden.

Bonn, den 7. Juli 1912.

### 296. R. Anschütz: Über Sulfonylide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. Juli 1912.)

Sulfonylide nenne ich die cyclischen Doppelester der Phenol- $o$ -sulfosäuren, eine neue Klasse von Substanzen, von denen ich im Verlauf meiner Untersuchung der Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Phenolsulfosäuren bis jetzt zwei Vertreter aufgefunden habe: das Phenylen- $o$ -sulfonylid gemeinschaftlich mit Frl. cand. chem. Clara Zymandl und das  $p$ -Methylphenylen- $o$ -sulfonylid gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. Ludwig Hodenius.

<sup>1)</sup> A. 368, 70 [1909].

<sup>2)</sup> Über die Kondensation von Acetyl-glykoylchlorid mit Natriumcyanessigester und über Tetramcarbonsäure-Abkömmlinge, Inaug.-Diss. von Reginald H. Platts, Bonn 1910.