

demselben spez. Gewicht und derselben Refraktion wie das Heptanaphthen von ein wenig höherem Siedepunkt (102–104°) ohne vorübergehender Bearbeitung mit Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch.

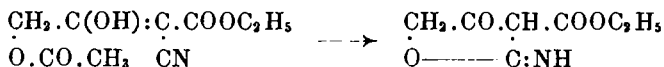
Diese Arbeit wurde zum größten Teil im Laboratorium für Organische Chemie an der Moskauer Universität im Jahre 1911 ausgeführt und dann im Chemischen Zentrallaboratorium des Finanzministeriums zu St. Petersburg im Jahre 1912 beendetigt.

482. Erich Benary: Über die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Malonester und über Imido-tetronsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

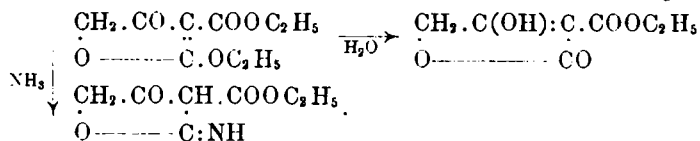
(Eingegangen am 7. Dezember 1912.)

Vor kurzem hat Hr. R. Anschütz mitgeteilt, daß der aus Acetyl-glykoylchlorid und Natrium-cyanessigester entstehende Acet-glykoyl-cyanessigester beim Kochen mit Salzsäure oder mit Alkohol in Imido-tetron- α -carbonsäureester übergeht¹⁾:



und daß diese Imidoverbindung mit der von mir als γ -Allenoxyd- α, α' -dicarbonestersäure-amid, $\text{CH}_2 \text{---} \text{C} : \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$,

angesprochenen Substanz²⁾ identisch sei. Dieser Körper war bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf die ätherische Lösung einer bei der Reaktion von Chloracetylchlorid auf Natrium-malonester neben Tetron- α -carbonsäureester gewonnenen Substanz von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ erhalten worden; er muß sich aus dieser unter Ersatz einer $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe gegen NH_2 bilden. Da nach der von R. Anschütz ausgeführten Synthese die Konstitution der Imidoverbindung eindeutig festgelegt ist, so bleibt nur übrig, der Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ die von Anschütz bereits für möglich erachtete Formel eines Iso-tetroncarbonsäure-diäthylesters zu erteilen, wenn man einerseits ihr Verhalten gegenüber Wasser, womit sie in Berührung gebracht, sofort Tetron- α -carbonsäureester liefert, und andererseits gegen Ammoniak und organische Basen berücksichtigt:



¹⁾ B. 45, 2874 [1912].

²⁾ B. 44, 1759 [1911].

Mit organischen Basen reagiert die Verbindung ähnlich wie mit Ammoniak. Die Produkte, die sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin bilden, sind schon früher beschrieben. Es hat sich nun gezeigt, daß ebenso wie der Imido-tetron- α -carbonsäureester auch das Phenylhydrazin-Derivat saure Eigenschaften besitzt. Es löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Alkalien oder Sodalösung, ohne selbst sauer zu reagieren. Mit alkoholischem Kali läßt sich ein einbasisches Salz isolieren, aus dem Säure die Ausgangssubstanz regeneriert. Analog verhält sich das Anilin-Derivat, das als Anilido-tetron- α -

carbonsäureester, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, aufzufassen ist. Da diese Verbindungen wie auch der Imido-tetron- α -carbonsäureester mit Eisenchlorid keine Färbungen geben, sind sie als Ketone zu formulieren. Durch Alkali werden aber die Salze der Enolformen gebildet. Mit Phenylhydrazin läßt sich in diesen Verbindungen die Ketogruppe nicht nachweisen; es entspricht dies den Erfahrungen von L. Wolff, der angibt, daß alle bislang untersuchten α -monosubstituierten Tetronsäuren damit nicht wie Ketone reagieren¹⁾.

Mit Piperidin vereinigt sich der Isotetroncarbonsäure-diäthylester ebenfalls leicht unter Alkoholaustritt zu einer Substanz von der Formel: $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Hier bleibt die Lage der Doppelbindung erhalten, da kein bewegliches Wasserstoffatom vorhanden ist. Demgemäß zeigt der Körper auch keine sauren Eigenschaften.

Die aus dem Isotetroncarbonsäure-diäthylester mit Hydroxylamin entstehende Substanz ist nunmehr als Oximido-tetron- α -carbonsäureester, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, zu formulieren.

Was nun die Reaktion zwischen Chlor-acetylchlorid und Natrium-malonester anlangt, so verläuft sie also nach zwei Richtungen. Vorwiegend entsteht der unbeständige Chloracetyl-malonester, der unter Abspaltung von Chloräthyl spontan in Tetron- α -carbonsäureester übergeht. Bei der Bildung des Isotetroncarbonsäure-diäthylesters muß angenommen werden, daß der Natriummalonester in der Enolform mit dem Säurechlorid reagiert. Schematisch läßt sich der Reaktionsverlauf demnach folgendermaßen darstellen:

¹⁾ A. 312, 119 [1900].

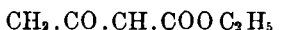
0.1495 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₄N. Ber. C 63.12, H 5.31.

Gef. » 62.90, » 5.24.

Der Ester löst sich leicht in Alkohol und Benzol, kaum in Äther und kaltem Wasser. Außer sauren Eigenschaften besitzt er auch basische: er wird von starker Salzsäure leicht aufgenommen.

Phenylhydrazido-tetron- α -carbonsäureester,



Die bei 188—189° schmelzende Substanz ist schon früher beschrieben. Ihr Kaliumsalz scheidet sich beim Kochen mit alkoholischem Kali ab.

0.1876 g Sbst.: 0.0530 g K₂SO₄.

C₁₃H₁₃O₄N₂K. Ber. K 13.02. Gef. K 12.68.

Piperidino-isotetron- α -carbonsäureester.

Bringt man Isotetroncarbonsäure-diäthylester mit der gleichen Gewichtsmenge Piperidin zusammen, so tritt unter Erwärmung Reaktion ein. Nach dem Erkalten erstarrt das Produkt zu einer harten Krystallmasse, die mit Äther ausgewaschen rein ist.

Der Ester schmilzt bei 107—108°. Er löst sich leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther.

0.1619 g Sbst.: 0.3594 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 8.0 ccm N (17°, 765 mm).

C₁₂H₁₇O₄N. Ber. C 60.21, H 7.18, N 5.86.

Gef. » 60.54, » 7.21, » 6.08.

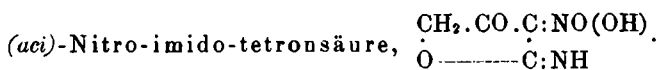
Brom-imido-tetronsäure, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \dot{\text{C}} \text{Br}$
 $\text{O} \text{-----} \text{---} \dot{\text{C}} : \text{NH}$

Gibt man zu einer Lösung von Imido-tetronsäure in Benzol etwas mehr als 1 Mol. Brom, so entweicht wenig Bromwasserstoff. Verreibt man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels den Rückstand mit verdünnter Sodalösung, so scheidet sich das Bromderivat aus. Es krystallisiert aus heißem Wasser in flachen Nadeln, die im Exsiccator getrocknet, bei 182° unter Verkohlung sich zersetzen.

0.1434 g Sbst.: 0.1124 g AgBr.

C₄H₄O₂NBr. Ber. Br 44.91. Gef. Br 45.03.

Die Substanz löst sich mäßig in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und in kaltem Wasser. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.



Trägt man Imidotetrone-säure bei 0° in konzentrierte Salpetersäure ein und fügt soviel absolute Salpetersäure hinzu, bis alles gelöst ist, so fällt auf Zugabe von zerkleinertem Eis zu der rot gefärbten Lösung ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus. Die Substanz schießt aus Wasser in glänzenden Blättern an, die sich im Capillarrohr bei 220° bräunen und bei 255—258° völlig unter Verkohlungszerersetzen.

0.1560 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 762 mm).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 19.45. Gef. N 19.24.

Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser, kaum in Äther, Alkohol und Benzol. Sie zeigt stark saure Reaktion, liegt also in der »aci«-Form vor; sie verhält sich in dieser Beziehung der Nitrotetrone-säure¹⁾ analog. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung.

Nitro-imido-tetrone-säure-phenylhydrazon.

In der eben beschriebenen Nitroverbindung läßt sich die Ketogruppe in normaler Weise ebenso wie in der Nitrotetrone-säure mit Phenylhydrazin nachweisen. Läßt man sie damit in wäßriger Suspension 24 Stunden stehen, so gewinnt man das Phenylhydrazon als bräunlichgelben Niederschlag. Es krystallisiert aus Alkohol in citronengelben vierseitigen Tafeln vom Schmp. 211—212°.

0.1283 g Sbst.: 25.4 ccm N (17°, 774 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. N 23.88. Gef. N 23.74.

Im Gegensatz zum Nitro-tetrone-säure-phenylhydrazon besitzt die Substanz keine sauren Eigenschaften mehr.

483. Hermann Leuchs und Johannes Wutke: Über die Isolierung des Hydrats einer vierten Strychnin- sulfosäure. (Über Strychnos-Alkaloide. XVII.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

Aus dem Gemisch von Sulfosäuren, das bei der Einwirkung von Braunstein und schwefliger Säure auf Brucin entsteht, konnte vor einiger Zeit²⁾ eine vierte Brucin-sulfosäure isoliert werden, nachdem drei andere schon früher³⁾ daraus abgeschieden worden waren.

¹⁾ L. Wolff, A. 312, 120 [1900].

²⁾ H. Leuchs und W. Geiger, B. 44, 3049 [1911].

³⁾ H. Leuchs und W. Geiger, B. 42, 3067 [1909].