



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- $\alpha$ -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- $\alpha$ -

carbonsäureester,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \text{-----} \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , aufzufassen ist. Da diese Verbindungen wie auch der Imido-tetron- $\alpha$ -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  $\alpha$ -monosubstituierten Tetronsäuren damit nicht wie Ketone reagieren<sup>1)</sup>.

Mit Piperidin vereinigt sich der Isotetroncarbonsäure-diäthylester ebenfalls leicht unter Alkoholaustritt zu einer Substanz von der Formel:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \text{-----} \ddot{\text{C}} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10} \end{array}$ . 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- $\alpha$ -carbonsäureester,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \text{-----} \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ , 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- $\alpha$ -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:

<sup>1)</sup> A. 312, 119 [1900].



0.1495 g Sbst.: 0.3448 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. 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- $\alpha$ -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 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>K. Ber. K 13.02. Gef. K 12.68.

Piperidino-isotetron- $\alpha$ -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 CO<sub>2</sub>, 0.1044 g H<sub>2</sub>O. — 0.1540 g Sbst.: 8.0 ccm N (17°, 765 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. 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.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NBr. 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-säure<sup>1)</sup> 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).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$ . 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 Zeit<sup>2)</sup> eine vierte Brucin-sulfosäure isoliert werden, nachdem drei andere schon früher<sup>3)</sup> daraus abgeschieden worden waren.

<sup>1)</sup> L. Wolff, A. 312, 120 [1900].

<sup>2)</sup> H. Leuchs und W. Geiger, B. 44, 3049 [1911].

<sup>3)</sup> H. Leuchs und W. Geiger, B. 42, 3067 [1909].