

Der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, liefert die Fraktion (F) nach einem Vorlauf von Hydrazin einen bei 218—220° und 754 mm siedenden Anteil, der aus Oxäthyl-hydrazin,  $\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_2$ , besteht.

0.2390 g Sbst.: 0.2718 g  $\text{CO}_2$ , 0.2265 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_2$ . Ber. C 31.59, H 10.53.

Gef. » 31.01, » 10.35.

Die Base ist farblos, dickflüssig, mit Wasser mischbar, erteilt ihm alkalische Reaktion und reduziert Fehlingsche Lösung.

In wenig lauwarmem Wasser gelöst und mit fester Pikrinsäure bis zum Verschwinden der Alkalität versetzt, liefert die Base das Pikrat  $\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , das beim Erkalten der Flüssigkeit in citronengelben, langen, flachen Nadeln anschießt; es sintert von ca. 110° ab und schmilzt etwa bei 123° zu einer schaumigen Masse.

0.1456 g Sbst. (bei 50° getr.): 29.45 ccm N (17°, 757 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_3$ . Ber. N 22.95. Gef. N 23.46.

Erhitzt man die Base mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100°, so wird Hydrazin abgespalten, das sich als Bromhydrat abscheidet. Rauchende Salzsäure ergibt unter denselben Bedingungen Chlorammonium.

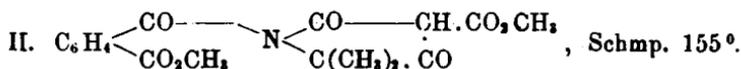
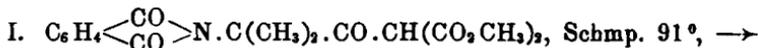
Hrn. Dr. André Bister habe ich für seine geschickte Mitarbeit bestens zu danken.

#### 431. S. Gabriel: Zur Kenntnis der Tetramsäuren.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 7. November 1914.)

In einer jüngst erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß Phthalimido-isobutyryl-malonester (I) durch Natriummethylat in [Carboxmethyl-benzoyl]-dimethyl-tetramcarbonsäure-methylester (II) umgelagert wird:



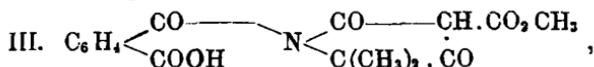
Die Konstitution des letzteren wurde durch Synthese aus dem [Carboxmethyl-benzoyl]-amino-isobutyrylchlorid,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COCl}$  und Natrium-malonester erwiesen.

<sup>1)</sup> B. 46, 1336 [1913].

Allein es war auch wünschenswert, das Vorliegen eines Derivates der Tetramsäure durch einen Abbau bis zur Dimethyl-tetramsäure,  $\text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ , sicherzustellen.

Der anscheinend naheliegende Weg einer Hydrolyse durch Erhitzen mit Salzsäure ist ungangbar, weil sich zeigte, daß unter diesen Umständen die Verbindung nicht bloß den Phthalsäurerest und die Carboxymethylgruppe verliert, sondern gleichzeitig der Tetramsäure-Ring unter Bildung von Kohlensäure und Amino-methyl-butanon,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , gesprengt wird. Es bedurfte also milderer Mittel, um die Umsetzung in der gewünschten Phase festzuhalten.

Dies Ziel hat sich dann auch tatsächlich erreichen lassen durch geeignete Behandlung eines neuen Tetramsäure-Derivates:



welches der Formel nach durch partielle Verseifung aus dem Körper II hervorgegangen erscheint, aber nicht aus diesem, sondern direkt aus der Verbindung I auf folgendem Wege gewonnen werden konnte.

#### 1. Phthalimido-isobutyryl-malonsäuremethylester und Schwefelsäure.

Der genannte Ester vom Schmp.  $91^\circ$  (10 g) wird unter Umschütteln und Kühlung mit Wasser in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die gelbe Lösung über Nacht stehen gelassen und dann in 500 ccm Wasser gegossen: dabei scheidet sich eine harzige, allmählich krystallinisch-bröcklich erstarrende Masse ab, deren Menge bei mehrstündigem Stehen durch Ausfallen eines zarten Krystallpulvers noch zunimmt. Sie wird abgesogen, mit wenig Wasser, weil darin merklich löslich, gewaschen, fein zerrieben, in ca. 70 ccm Wasser unter tüchtigem Schwenken bei etwa  $55^\circ$  gelöst, filtriert und aus dem Filtrat durch Zusatz von 150 ccm rauchender Salzsäure als zartes Krystallpulver gefällt. Die Substanz schmilzt bei  $175^\circ$ ; sie löst sich in Wasser merklich mit stark saurer Reaktion, leicht in Ammoniak und fixem wie kohlen-saurem Alkali.

Über Schwefelsäure getrocknet ergaben:

0.1591 g Sbst.: 0.3247 g  $\text{CO}_2$ , 0.0636 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1527 g Sbst.: 5.3 ccm N ( $17^\circ$ , 761 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ . Ber. C 57.66, H 4.51, N 4.21.

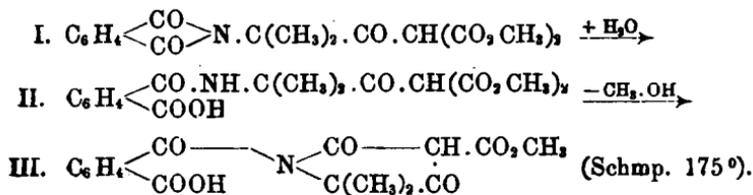
Gef. » 57.45, » 4.59, » 4.05.

Der Körper ist demnach von dem Phthalimido-isobutyryl-malonester,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_7$ , durch Abspaltung eines Methyls und Eintritt von Wasserstoff hervorgegangen, so daß es am nächsten lag, in ihm einen

sauren Ester von der Konstitution  $C_6H_4(CO)_2N.C(CH_3)_2.CO.CH(CO_2CH_3).CO_2H = C_{16}H_{15}NO_7$  zu vermuten. Traf diese Annahme zu, so mußte er durch Methylierung in das Ausgangsmaterial vom Schmp.  $91^\circ$  zurückgehen.

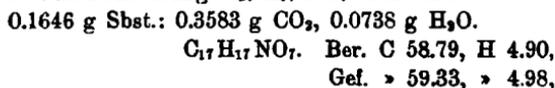
Zu dieser Veresterung wurden 0.5 g der Substanz in 12.5 ccm kaltem Holzgeist mit Salzsäuregas bei  $0^\circ$  gesättigt, die Lösung verschlossen über Nacht stehen gelassen und dann im Exsiccator über Kalk verdunstet. Es verblieb ein Sirup, der allmählich erstarrte und nach dem Anreiben mit wenig Holzgeist und Umkrystallisieren aus etwas Aceton bei  $152-153^\circ$  schmolz.

Dies Produkt ist also nicht regenerierter Phthalimido-isobutyryl-malonester (Schmp.  $91^\circ$ ), sondern wie Aussehen, Löslichkeit und der Schmelzpunkt einer Mischprobe ergab, mit dem isomeren Tetramsäure-Derivat II vom Schmp.  $155^\circ$  identisch. Hiernach liegt in dem Körper vom Schmp.  $175^\circ$  ein saurer Ester (III) der Tetramverbindung (II) vom Schmp.  $155^\circ$  vor, dessen Entstehung aus dem Phthalimido-isobutyryl-malonester (I) man durch folgendes Schema ausdrücken kann:

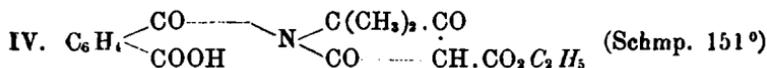


Dagegen war eine partielle Verseifung des Tetramsäure-Derivates II (Schmp.  $155^\circ$ ) zur Verbindung III durch konzentrierte Schwefelsäure nicht zu erzielen, sondern es fiel, nachdem die Lösung in Schwefelsäure über Nacht gestanden hatte, durch Wasserzusatz im wesentlichen unverändert wieder aus.

2. *Phthalimido-isobutyryl-malonsäure-Äthylester und Schwefelsäure* reagieren unter denselben Bedingungen und Erscheinungen, wie sie bei dem Methyl ester beschrieben worden sind, und geben eine aus wäßriger Lösung durch starke Salzsäure fällbare Verbindung als zartes Krystallpulver resp. Krystalldrusen, die bei  $151^\circ$  schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{17}H_{17}NO_7$  aufweisen:



also offenbar die der Methylverbindung vom Schmp.  $175^\circ$  analoge Konstitution, d. i.:



besitzen.

Die Spaltung des sauren Methylesters (III),  $C_{16}H_{13}NO_7$  (Schmp. 175°) resp. des sauren Äthylesters (IV),  $C_{17}H_{17}NO_7$  (Schmp. 151°) läßt sich in der Weise vornehmen, daß man ihn mit der 20-fachen Wassermenge im Kolben mit Luftkühlrohr im Wasserbade etwa 5 Stunden lang erhitzt, wobei unter Kohlensäureentwicklung völlige Lösung eintritt; nach dem Abkühlen über Nacht scheidet sich reichlich Phthalsäure ab. Das Filtrat davon wird im Vakuum bei 50° auf ein kleines Volumen abgedampft, nochmal von der Phthalsäure abfiltriert und wieder bei 50° im Vakuum verdunstet. Der dabei erhaltene Sirup erstarrt über Schwefelsäure allmählich zu einem Krystallbrei, den man absaugt und mit Alkohol-Äther wäscht. Aus wenig Essigester umkrystallisiert liefert er farblose, schiefl abgeschnittene Prismen vom Schmp. 125—126.5°.

Der Analyse zufolge liegt die erwartete



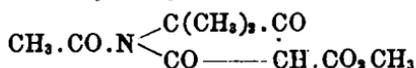
vor:

0.1137 g Sbst.: 0.2375 g  $\text{CO}_2$ , 0.0727 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1501 g Sbst.: 14.85 ccm N (22°, 759 mm).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$ . Ber. C 56.67, H 7.09, S 11.03.

Gef. » 56.96, » 7.13, » 11.33.

Die Substanz ist also identisch mit der Säure vom Schmp. 127—128°, die F. de Wyl<sup>1)</sup> im Laboratorium von R. Anschütz durch Abbau des Dimethyl-acetyl-tetramcarbonsäure-methylesters,



bereitet hat.

Die Säure färbte sich, wie auch de Wyl angibt, mit Eisenchlorid rotbraun und mit Kaliumnitrit dunkelrot. Ihre mit Lackmus versetzte, rote, wäßrige Lösung verbraucht bis zur Bläuung genau 1 Mol. Natronhydrat. 0.3178 g Säure: 2.5 ccm  $\pi$ -NaOH. Das dabei entstehende Salz  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{NNa}$  hat de Wyl analysiert.

Die Ausbeute aus 14 g saurem Äthylester,  $C_{17}H_{17}NO_7$ , Schmp. 151°, betrug 2.8 g Dimethyl-tetramsäure = 56% der Theorie. Zu ihrer weiteren Charakterisierung wurden folgende Umsetzungen vorgenommen.

1. *Mit Brom.* Eine wäßrige Lösung der Substanz wird mit Bromwasser so lange versetzt, bis dessen Färbung bestehen bleibt; die dabei abgesetzene weiße Fällung krystallisiert man nach dem Trocknen auf Ton zweimal aus der zehnfachen Menge Alkohol um und erhält weiße, rhombische Tafeln, welche oberhalb 200° gelb werden und bei 234—236° zu einer braunen Masse schmelzen. Sie bestätigen die Formel  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2\text{Br}_2$ .

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Bonn 1913.

0.1331 g Sbst.: 0.1762 g AgBr.

$C_8H_7NO_2Br_2$ . Ber. Br 56.14. Gef. Br 56.33.

In Ammoniak sind sie nicht löslich, haben also die Konstitution  $NH.C(CH_3)_2.CO.CBr_2.CO$ .

2. *Mit Phenylhydrazin.* 0.3 g Dimethyl-tetramsäure in 10 ccm Wasser werden mit 0.3 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure versetzt; das Gemisch erstarrt nach wenigen Minuten zu einem Brei dünner, gestreifter Nadelchen resp. Prismen; diese wurden von  $160^\circ$  an rosa, dann kirschrot, schmolzen bei  $173^\circ$  zu einer dunkelroten Flüssigkeit und stellen das erwartete Phenylhydrazon,  $NH.C(CH_3)_2.C(:N_2H.C_6H_5).CH_2.CO$ , dar.

0.1418 g Sbst.: 23.9 ccm N ( $21^\circ$ , 764 mm).

$C_{12}H_{15}N_2O$ . Ber. N 19.35. Gef. N 19.85.

3. *Mit Hydroxylamin.* 0.25 g Dimethyl-tetramsäure und 0.14 g Hydroxylamin-chlorhydrat werden in 2 ccm *n*-Natron gelöst und über Nacht stehen gelassen; dabei scheiden sich glasglänzende Prismen ab, die im Exsiccator über Schwefelsäure trübe werden und bei  $205-206^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen. Es liegt das Oxim,  $NH.C(CH_3)_2.C(:NOH).CH_2.CO$ ; vor.

0.1524 g Sbst.: 26.6 ccm N ( $24^\circ$ , 758 mm).

$C_8H_{10}N_2O_2$ . Ber. N 19.72. Gef. N 19.63.

4. *Mit Hydrasin.* 0.5 g Dimethyl-tetramsäure werden mit Hydrasin übergossen, wobei starke Erhitzung eintritt, dann mit Wasser versetzt und eingedampft. Die verbliebene Krystallkruste löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol und schießt aus letzterem in langen, 4-kantigen Prismen an, die von etwa  $183^\circ$  an unter Gelbfärbung erweichen und gegen  $200-203^\circ$  sich unter Schäumen zersetzen; sie sind das Hydrazon,  $NH.C(CH_3)_2.C(N_2H_2).CH_2.CO$ .

0.1431 g Sbst.: 38.2 ccm N ( $25^\circ$ , 762 mm).

$C_8H_{11}N_3O$ . Ber. N 29.79. Gef. N 30.04.

5. *Mit Benzaldehyd* (1 Tl.) gibt die Dimethyl-tetramsäure (1 Tl.) im Cumolbade (ca.  $160^\circ$ ) 1 Stunde lang erhitzt unter Wasserabspaltung eine gelbe Schmelze, welche aus wenig absolutem Alkohol in glänzenden, gelben Prismen vom Schmp.  $168-170^\circ$  anschießt. Sie sind das Benzalderivat,  $NH.C(CH_3)_2.CO.C(:CH.C_6H_5).CO$ .

0.1438 g Sbst.: 0.3842 g  $CO_2$ , 0.0836 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{13}O_2N$ . Ber. C 72.56, H 6.05.

Gef. • 72.86, • 6.51.

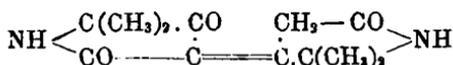
Wird das Gemisch der Komponenten nur gelinde ( $50^\circ$ ) erhitzt, so bildet sich ein Produkt, das farblose Nadeln darstellt und anscheinend aus einem Additionsprodukt besteht.

6. *Mit Bariumcarbonat.* Aus seiner Lösung in Barytwasser kann die Dimethyl-tetramsäure durch eine Mineralsäure unverändert wieder frei gemacht und ausgeäthert werden. Erhitzt man dagegen eine Lösung der Säure (1.5 g) in 30 ccm Wasser mit überschüssigem Bariumcarbonat unter zeitweiligem Umschwenken auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden lang, so gibt die filtrierte und erkaltete Lösung beim Versetzen mit Salzsäure einen Brei glänzender, weißer Nadeln (0.85 g), die im Gegensatz zur Dimethyl-tetramsäure in kaltem Wasser schwer löslich sind. Den Analysen zufolge:

0.1303 g Sbst.: 0.0838 g CO<sub>2</sub>, 0.2927 g H<sub>2</sub>O. — 0.1552 g Sbst.: 15.85 ccm N (22°, 764 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 61.02, H 6.78, N 11.87,  
Gef. » 61.27, » 7.15, » 11.69,

ist die Substanz aus 2 Mol. Dimethyl-tetramsäure, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>, durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden, kann also als Anhydrobis-dimethyltetramsäure bezeichnet und ihre Konstitution vielleicht durch die Formel:

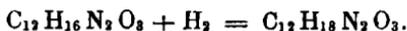


ausgedrückt werden.

Der Körper färbt sich von etwa 280° an allmählich dunkler und schmilzt bei 320—321° unter starker Gasentwicklung zu einer tiefroten Flüssigkeit. Er löst sich schwer in heißem Eisessig, nur sehr schwer selbst in heißem Wasser, leicht in alkalischen Medien, und zwar ist er eine einbasische Säure, denn in Wasser aufgeschlämmt und mit Lackmus versetzt verbrauchten bis zur Blaufärbung

0.2357 g Sbst.: 3.35 ccm 0.3-n. Barytwasser. Ber. 3.33 ccm.

Unter dem Einfluß nascierenden Wasserstoffs nimmt die Verbindung H<sub>2</sub> auf, die sich an die Doppelbindung anlagern dürften: Zur Ausführung dieser Reaktion läßt man eine alkalische Lösung der Anhydroverbindung mit überschüssigem Natriumamalgam über Nacht stehen und säuert dann mit Salzsäure an, worauf sich oblonge, farblose Krystallblätter abscheiden; diese sintern von ca. 276° zu einer braunen Masse und schmelzen bei 282—284° unter Gasentwicklung. Die Analyse führte zur Formel



0.1262 g Sbst.: 0.2788 g CO<sub>2</sub>, 0.0866 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60.50, H 7.56.  
Gef. » 60.24, » 7.69.

Die Substanz löst sich wenig in Wasser mit saurer Reaktion und verhält sich wie eine einbasische Säure.

0.4153 g, in Wasser aufgeschlämmt und mit Lackmus versetzt, verbrauchten bis zur Blaufärbung 5.56 ccm 0.325 *n*-Barytwasser:



Für eine genauere Untersuchung reichte die Menge des schwer beschaffbaren Materials leider nicht aus.

3. [*Phthalimido-isobutyryl*]-methyl-malonsäure-methylester,  
 $C_8H_8O_2 : N.C(CH_3)_2.CO.C(CH_3)(CO_2CH_3)_2$ ,  
 und konzentrierte Schwefelsäure.

ergaben nicht das erwartete Trimethyl-tetrarnsäure-Derivat, sondern es fiel beim Eingießen der Lösung in Wasser Phthalimido-isobuttersäure vom Schmp. 154° aus, es hatte sich also der gesamte Methyl-malonester-Rest abgespalten.

4. [*Phthalimido-methyl-äthyl-acetyl*]-malonsäures Methyl,  
 $C_8H_8O_2 : N.C(CH_3)(C_2H_5).CO.CH(CO_2CH_3)_2$  <sup>1)</sup>,  
 und konzentrierte Schwefelsäure.

Die Umsetzung erfolgt analog den unter 1. und 2. gemachten Angaben, nur empfiehlt es sich, die Lösung in Schwefelsäure unter Eiskühlung vorzunehmen und sie nach 24 Stunden auf Eis zu gießen. Das Produkt:



schießt aus Essigester in zarten, weißen Nadelchen vom Schmp. 147–148° an.

0.1385 g Subst.: 0.2992 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O.

$C_{17}H_{17}NO_7$ . Ber. C 58.79, H 4.90.

Gef. • 59.03, » 4.93.

Den HHrn. Dr. Dr. K. A. Böttcher und A. Bister, die mich bei dieser Untersuchung unterstützt haben, bin ich zu bestem Danke verpflichtet.

<sup>1)</sup> E. Pfähler, B. 46, 1713 [1913].