

Aus dem Umstand, dass Hr. Schmöger seine Säure durch Erhitzen auf  $160^{\circ}$  in Gährungsmilchsäure und Kohlensäure umgewandelt hat, darf vielleicht geschlossen werden, die Isoäpfelsäure habe wesentlich aus Methyltartronsäure bestanden. Jedenfalls wird der Entdecker der Säure sich durch diese Notiz veranlasst sehen den Gegenstand aufzuklären.

München, 17. Januar 1881.

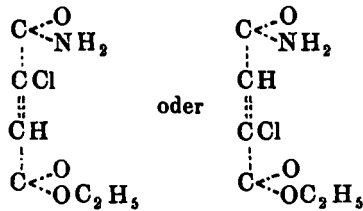
### 35. Ad. Claus und Fr. Voeller: Einwirkung von Ammoniak auf Chlormaleinsäureäthylester.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn A. Pinner).

Die Absicht, in welcher wir die Untersuchung dieser Reaktion unternahmen, war eine doppelte, einerseits nämlich wünschten wir einige neue, dem Asparagin und der Asparaginsäure entsprechende Derivate der Maleinsäure darzustellen, und andererseits interessirte es uns, darüber Aufschluss zu erhalten, ob, resp. unter welchen Bedingungen es möglich ist, die amidirende Einwirkung des Ammoniaks zuerst auf das Chloratom oder auf die Oxäthylgruppe des Chlormaleinsäureesters zu richten. — Wir sind so glücklich gewesen, nach beiden Richtungen die uns gestellte Aufgabe im Wesentlichen zu lösen.

Schon unsere ersten Vorversuche, die wir durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Esters ausführten, zeigten uns, dass die Umsetzung leicht, schon in der Kälte vor sich geht, und dass man, je nachdem die Reaktion früher oder später unterbrochen wird, nach und nach mehrere, verschiedene Produkte erhält, dass also die Menge des in Reaktion gebrachten Ammoniaks für die Natur des entstehenden Produktes in erster Linie massgebend ist. Da sich jedoch auf diesem Wege die Menge des eingeleiteten Ammoniaks nicht wohl in einfacherer Weise controliren lässt, so haben wir es vorgezogen, titrirte alkoholische Ammoniaklösung anzuwenden, und wir haben es in dieser Beziehung zur Erzielung guter Resultate nur nöthig gefunden, ziemlich concentrirte derartige Lösungen, die wenigstens 5 Procent Ammoniak enthalten, zur Einwirkung zu bringen, da sonst die Umsetzung in der Kälte zu langsam und zu unvollständig verläuft. — Bringt man in dieser Weise nur 1 Molekül Ammoniak auf 1 Molekül des Esters zur Einwirkung, so bleibt das Chloratom des letzteren so gut wie unangegriffen: Nach 24 stündigem Stehen des Gemisches in der Kälte ist die Reaktion bei Anwendung von reinem,

salzsäurefreiem Ester ohne nennenswerthe Salmiakausscheidung beendet, und beim Verdunsten der nur schwach gelbgefärbten Lösung hinterbleibt eine wenig gefärbte Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewonnen wird. — Man erhält so grosse, tafelförmige Krystalle von rhombischen Formen, die, in heissem Wasser löslich, aus dieser Lösung in vollkommen ausgebildeten Rhomboëdern anschliessen. Dieselben sind wasserfrei, schmelzen bei 102° C. (uncorr.), und erwiesen sich bei der Analyse als Chlormaleaminsäureester, entsprechend der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	40.56	40.38 pCt.
H	4.5	4.63 -
N	7.9	8.3 -
Cl	20.0	20.0 -

Wendet man auf ein Molekül des Esters zwei Moleküle Ammoniak an, so ist die Umsetzung keine gleich glatte. Es wird allerdings unter Ausscheidung von viel Chlorammonium hauptsächlich Amidomaleinsäureester gebildet, aber zum Theil geht die Reaktion auch weiter, indem Amidomaleaminsäureester entsteht und eine dieser secundären Reaktion entsprechende Menge Chlormaleinsäureester unverändert bleibt. Durch Umkrystallisiren aus ziemlich wässrigem Alkohol lässt sich der Amidomaleinsäureester leicht rein erhalten und krystallisirt in nach dem Reinigen mit Thierkohle farblosen, kurzen, dicken Prismen, die bei 100° C. (uncorr.) schmelzen; in Alkohol und in Aether löst sich die Verbindung sehr leicht auf, in Wasser ist sie ganz unlöslich und wird, wie gesagt, am schönsten aus wässrigem Alkohol krystallisirt erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	51.34	51.25 pCt.
H	6.95	7.04 -
N	7.49	7.48 -

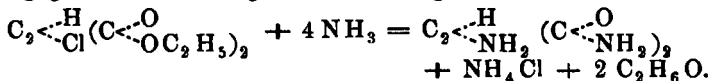
Wenn also schon bei Einwirkung von zwei Molekülen Ammoniak immer neben der Ersetzung des Chlors durch Amid auch eine theilweise Verdrängung einer Oxäthylgruppe durch eine Amidgruppe erfolgt und dem entsprechend Amidomaleaminsäureester gebildet wird,

so lässt sich die Darstellung dieser letzteren Verbindung durch Anwendung von drei Molekülen Ammoniak auf ein Molekül Chlormaleinsäureester so gut wie quantitativ erzielen. Als 60 g Ester mit 300 ccm einer 5procentigen alkoholischen Ammoniaklösung in einem gut verschlossenen Gefäss der Umsetzung überlassen wurden, war dieselbe nach 12stündigem Stehen insofern beendet, als der Geruch nach Ammoniak fast vollständig verschwunden war; das gebildete Chlorammonium war in förmlichen Krusten an den Wandungen des Gefässes ausgeschieden und ergab nach wiederholtem Auswaschen mit Aether und Alkohol ein Gewicht von 15 g, während nach der Theorie aus 60 g Chlormaleinsäureester 15.5 g hätten entstehen müssen. Auch beim Verlauf in der Kälte ist die Reaktion stets von der Bildung eines röthlichen Farbstoffs begleitet, welcher aber beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle leicht entfernt wird. Die gereinigte Substanz krystallisirt aus Alkohol in rein weissen, langen, durchsichtigen Prismen, welche in nicht zu verkennender Weise den Geruch von radix Altheae besitzen. Die Krystalle schmelzen bei 62° C. (uncorr.), lösen sich in Aether und Alkohol leicht auf, sind aber in kaltem Wasser ganz unlöslich, während von vielem kochenden Wasser verhältnissmässig geringe Mengen aufgenommen werden.

Die Analysen ergaben Daten, welche genau auf die Formel  $C_6 H_{10} N_2 O_3$  stimmen.

	Berechnet		Gefunden im Mittel
$C_6$	45.57	C	45.48 pCt.
$H_{10}$	6.33	H	6.46 -
$N_2$	17.72	N	17.58 -
$O_3$	30.38.		

Schliesslich ist es uns auch gelungen das vollständig amidirte Derivat des Chlormaleinsäureesters, das Amidomaleinsäurediamid, darzustellen. In der Kälte gelingt diese Reaction nur bei Anwendung von äusserst ammoniakreicher alkoholischer Lösung, bei verdünnteren 5procentigen Lösungen ist schon die Anwendung höherer Temperaturen in geschlossenen Gefässen nöthig; in beiden Fällen verläuft die Umsetzung glatt nach der folgenden Gleichung:



Auch hierbei bilden sich immer braungefärbte Nebenprodukte, die ebenfalls durch Kochen mit Thierkohle entfernt werden können; im gereinigten Zustand krystallisirt das Diamid der Amidomaleinsäure in farblosen, meist rosettenförmig gruppirten Blättchen, die den constanten Schmelzpunkt von 122° C. (uncorr.) zeigen, — sie lösen sich in Alkohol und Aether leicht auf, werden aber auch von kochendem Wasser in beträchtlichen Mengen gelöst, die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>4</sub>	37.21	C	37.00 pCt.
H <sub>7</sub>	5.43	H	5.62 -
N <sub>3</sub>	32.55	N	32.46 -
O <sub>3</sub>	24.80.		

Aus den drei zuletzt beschriebenen Verbindungen gelingt es leicht durch vorsichtiges Verseifen mit Kali oder Natron, am besten in alkoholischer Lösung die entsprechenden Salze der Amidomaleinsäure zu erhalten; durch Zersetzen dieser Salze mit Schwefelsäure und Ausschütteln der schwefelsauren Flüssigkeit mit Aether erhält man die Amidomaleinsäure in freiem Zustande als eine in Wasser ungemein leicht lösliche Krystallmasse, die mit grosser Begierde Wasser anzieht und zerfliesst; nach vorläufigen Versuchen liegt der Schmelzpunkt dieser Säure bei 180—182° C. (uncorr.). Das Silbersalz fällt beim Vermischen des neutralen Kalisalzes mit Silbersalpeter als dicker, voluminöser, etwas gelb gefärbter Niederschlag aus. Beim Erhitzen an der Luft explodirt es mit lebhaftem Knall: Die Analyse musste deswegen auf nassem Wege ausgeführt werden und ergab 62.93 pCt. Ag, während die Formel:  $C_4H_7N_3(COOAg)_2$ , 62.61 pCt. verlangt.

In ähnlicher Weise gelingt es auch aus dem Chlormaleaminsäure-ester durch Behandeln mit 1 Molekül Natron (am besten durch Auflösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol) das Natronsalz der Amidomaleaminsäure und aus diesem die dem Asparagin entsprechende Säure selbst zu gewinnen. Mit der genauen Untersuchung dieser Verbindung, sowie auch der der Asparaginsäure entsprechenden Amidomaleinsäure ist Hr. Burchard augenblicklich im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Als von besonderem Interesse dürften noch unsere, allerdings mit negativem Erfolge ausgeführten Versuche hervorzuheben sein: von den genannten Amidderivaten weitere Verbindungen mittelst der Amidgruppen herzustellen, es scheint darnach, dass in der Amidomaleinsäure ein Rest von basischer Eigenschaft der Amidgruppe kaum noch vorhanden ist; denn es ist uns nicht gelungen ein Platindoppelsalz dieser Säure durch Versetzen ihrer ätherischen Lösung mit schwach angesäuerter Platinchloridlösung zu erhalten. Der Versuch, bei dem unter diesen Umständen überhaupt gar keine Veränderung erfolgte, soll noch in grösserem Massstab wiederholt werden. Für die anderen Amidderivate, in welchen die Amidgruppe resp. die Amidgruppen an CO angelagert sind, erfolgt beim Zusammenkommen mit Platinchlorid — sei es unter welchen Umständen immer — stets Zersetzung in der Art, dass einfach Platinsalmiak ausgeschieden wird.

Freiburg, 22. Januar 1881.