

Die Verbrennung solcher Körper gelang aber immer vollständig, sobald ich die im Schiffchen vorhandene Substanz mit etwa der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinmohr oder Platinschwamm überdeckt hatte.

Troppau, im März 1882.

### 119. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Chlormalonsäure und deren Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

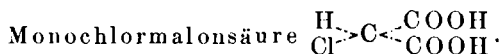
Um unsere Versuche über Darstellungsweise und Zersetzungserscheinungen monohalogensubstituierter Malonsäurederivate zu ergänzen und weiter auszuführen, bemühten wir uns aus dem Monochlormalonsäureester die freie Säure zu erhalten. Die Existenzfähigkeit derselben konnte kaum bezweifelt werden, da die Gewinnung der Monobrommalonsäure Petrieff's<sup>1)</sup> schon früher möglich war.

Der Weg, der uns in dieser Beziehung zum Ziele führte, ist ein höchst einfacher.

Zu einer klaren, kaltgehaltenen Lösung von 25 g Kalihydrat in 200 g absolutem Alkohol wurden 19 g des nach früheren Angaben dargestellten Monochlormalonsäureesters<sup>2)</sup> gebracht. Sofort erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei, der auch durch Zusatz von mehr Alkohol sich nicht mehr verflüssigte. — Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Mutterlauge abgesaugt, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es konnten auf diese Weise 22 g eines Kaliumsalzes erhalten werden. Da aber dasselbe etwas Kaliumcarbonat beigemischt enthielt, wurde es in wenig Wasser gelöst, mit ein paar Tropfen Essigsäure neutralisirt und durch Zusatz von Alkohol wieder ausgefällt. Durch die Analyse wurde das so dargestellte, krystallinische Salz als monochlormalonsaures Kalium erkannt. — Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurden schöne, glänzende, harte, prismatische Krystalle gewonnen, die nach kurzem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure trüb und undurchsichtig wurden, an der Luft dagegen nach kurzer Zeit zerflossen. Die bei der Analyse gefundenen Werthe ergaben die Formel der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 415.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 600.



	Theorie	Versuch
C <sub>3</sub>	25.99	26.07 pCt.
H <sub>3</sub>	2.17	2.50 »
O <sub>4</sub>	46.21	— »
Cl	25.63	25.26 »

100.00.

Dieselbe schmilzt bei 133° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird ihre wässrige Lösung mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man mit Silbernitrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag von chlormalonsaurem Silber, das sich in der Kälte in Salpetersäure löst, beim Erwärmen damit aber Chlorsilber abscheidet. Auch Bleiacetat giebt mit chlormalonsaurem Ammon einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Erhitzt man Monochlormalonsäure längere Zeit auf 180° so lange, bis keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, so resultirt eine starksaure, bei 187° siedende Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt und bei 61° schmilzt, wodurch sie hinlänglich als Monochloressigsäure charakterisirt ist.

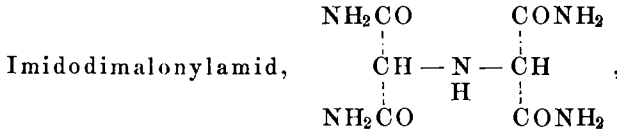
Während Chlormalonsäureester nach unseren früheren Versuchen durch Erhitzen mit basischen Hydraten in Salze der Tartronsäure übergeführt werden kann, erfolgt, wie die jetzige Mittheilung zeigt, dessen Verseifung durch alkoholisches Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise, dass ihm hierbei das Chloratom nicht entnommen wird.

Analoge Erscheinungen konnten wir bei den Versuchen über das Verhalten des Chlormalonsäureesters gegen alkoholisches Ammoniak beobachten. Dass hierbei in der Kälte das schön krystallinische Chlormalonylamid entsteht, haben wir bereits früher mitgetheilt<sup>1)</sup>. Wir prüften daher jetzt die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlormalonsäureester resp. auf Chlormalonylamid bei höherer Temperatur. Es wurde zu diesem Zwecke die betreffende Substanz mit einer hinlänglichen Quantität alkoholischer Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalt im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang auf 130° bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die in Alkohol ungelöste Masse bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Erkalten schieden sich prismatische Krystalle aus, die nicht schmelzen, sondern bei höherer Temperatur verkohlen. — Bei der Analyse ergaben sich Zahlen, die zu der Formel C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> passen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 231.

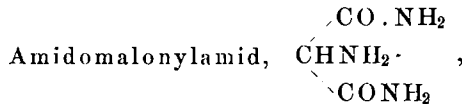
	Theorie	Versuch
C <sub>6</sub>	33.18	33.18 pCt.
H <sub>11</sub>	5.07	5.29 »
N <sub>5</sub>	32.26	31.82 »
O <sub>4</sub>	29.49	— »
	<hr/> 100.00.	

Der vorliegende Körper dürfte am besten als



aufzufassen sein und ist wohl in ähnlicher Weise entstanden, wie die Diglycolamidsäure beim Kochen von Monochloressigsäure mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit erhalten wird.

Als wir unsere Versuche nochmals wiederholten, gelang es uns auch einmal, bei nicht genauer ermittelten Bedingungen



zu erhalten.

	Theorie	Versuch
C <sub>3</sub>	30.77	30.76 pCt.
H <sub>7</sub>	5.98	6.20 »
N <sub>3</sub>	35.90	35.22 »
O <sub>2</sub>	27.35	— »
	<hr/> 100.00.	

Dasselbe bildet glasglänzende, prismatische Krystalle, die in heissem Wasser sich leicht lösen, bei 182° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen.

Die Ausbeute, die bei diesen Versuchen von Amidomalonylamid und Imidodimalonylamid sich ergibt, ist nicht befriedigend, da unter Bildung von kohlen-saurem Ammon weitergehende Zersetzungserscheinungen eintreten, die bisher nicht weiter verfolgt wurden.