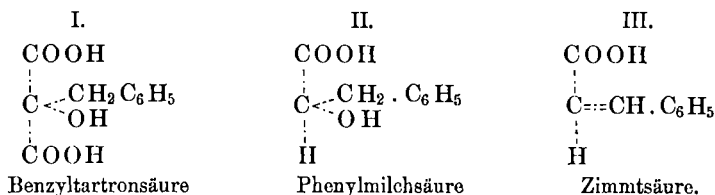


217. C. A. Bischoff und A. Emmert: Ueber Benzylchlor-
malonsäureester.

(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Darstellung des Benzylchlormalonsäureesters ist von M. Conrad¹⁾ beschrieben worden. Derselbe Forscher hat die Ersetzung des Chloratoms durch die Hydroxylgruppe und die Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure durchgeführt und nach den an-

gegebenen Ort beschriebenen Methoden aus
$$\begin{array}{c} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{Cl} \end{array} \\ | \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
 erhalten:



Wegen der nahen Beziehungen der Derivate des Benzylchlormalonsäureesters zum Tyrosin wurde zunächst die Einwirkung von Ammoniak auf denselben studirt.

Der eine²⁾ von uns hat früher gemeinschaftlich mit M. Conrad durch Behandeln des Chlormalonsäureesters mit Ammoniak in der Kälte das Chlormalonylamid, $\text{CH} \cdot \text{Cl} \cdot (\text{CONH}_2)_2$, dargestellt. Neuerdings ist es dem genannten und M. Guthzeit³⁾ auch einmal gelungen, neben anderen Produkten das Amidomalonylamid, $\text{CH}(\text{NH}_2) \text{---} (\text{CONH}_2)_2$, durch Erhitzen des gechlorten Amides mit alkoholischem Ammoniak auf höhere Temperatur (130 — 140°) zu erhalten.

Aus dem gechlorten Aethenyltricarbonsäureester stickstoffhaltige Derivate darzustellen, ist uns bisher noch nicht geglückt und waren alle Versuche, auf dem beschriebenen Weg Asparaginsäure zu erhalten, vergeblich.

Auch beim Benzylchlormalonsäureester sind die Reaktionen keine glatt verlaufenden, es verdienen aber vielleicht die folgenden Notizen mitgetheilt zu werden, zumal von einer weiteren Bearbeitung des Gebietes abgesehen wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 243.

²⁾ C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, 231.

³⁾ Diese Berichte XV, 607.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in den Monochlorbenzylmalonsäureester ist weder eine Absorption, noch eine Ausscheidung fester Substanz zu bemerken.

In der Kälte gesättigte, alkoholische Lösung von Ammoniak wurde mit dem Ester in verschlossenem Gefässe 3 Tage stehen gelassen: es hatte sich nichts ausgeschieden (Chloralonsäureester verhielt sich anders) ¹⁾.

Ein Theil der Lösung wurde auf dem Wasserbade verdunstet: es hinterblieb ein krystallinischer, farbloser Rückstand, welcher im Exsiccator vollkommen erstarrte. Derselbe ist in Wasser unlöslich, auch enthält er kein Chlorammonium beigemischt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure und Silbernitrat wurde das Vorhandensein von Chlor nachgewiesen. In absolutem Alkohol ist die Verbindung löslich und kann durch Verdunsten desselben auf dem Wasserbade wieder in festem Zustande erhalten werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 74° C. gefunden.

Da jedoch die Masse schon vorher erweichte und auch sehr leicht an der Luft klebrig wurde, krystallisirten wir noch einmal nach dem Abpressen zwischen Papier und Alkohol um und erhielten so weisse, zu Warzen vereinigte Krystallnadeln, die unter vorherigem Erweichen gegen 80° schmolzen, bei 180° sich bräunten, während bei 210—220° Zersetzung des Oeles eintrat. Nach dem Chlorgehalt der Verbindung

CONH₂
|
lag das Monochlorbenzylmalonylamid, CCl·C₇H₇, vor.
|
CONH₂

Gefunden 15.7 pCt., berechnet 15.7 pCt. Chlor.

Die Stickstoffbestimmungen blieben um 1 pCt. unter der geforderten Zahl. Gleichwohl ist es keinem Zweifel unterworfen, dass wirklich die genannte Verbindung vorlag. Durch Abdampfen mit Salzsäure ein krystallinisches Salz zu erhalten, ist uns nicht gelungen.

Beim Behandeln der Mischung von Chlorbenzylmalonsäureester und alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff wurde sofort Salmiak in grossen Krystallen abgeschieden. Die alkoholische Lösung gab nach dem Eindampfen einen in Aether leicht löslichen Syrup, der in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee halbfest wurde. Nach dem Trocknen im Vacuum hinterbleibt eine weisse, körnige, krystallinische Masse von höchst unangenehmem Geruch, welche kein Chlor enthielt. Dagegen wurde der Gehalt an

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 209, 230

Stickstoff, welcher sich beim Glühen mit Natronkalk als Ammoniak entwickelte, und der Gehalt an Schwefel durch die Salpeter-Pottasche-Schmelze nachgewiesen.

Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den geschlorten Benzylmalonsäureester bei höherer Temperatur hat bisher kein der Analyse unterwerfbares Präparat ergeben. Nach 6stündigem Erhitzen auf 100° war noch keine Ausscheidung von Salmiak in dem geschlossenen Rohre bemerkbar. Das Mengenverhältniss war immer so gewählt, dass auf 1 Gewichtstheil Ester das 12fache von dem in der Kälte mit Ammoniakgas gesättigten, absoluten Alkohol kam.

Nach 8stündigem Erhitzen auf 150° hatte sich die farblose Mischung schwachroth gefärbt, auch war die Ausscheidung von Krystallen bemerkbar. Da sich die Menge derselben beim weiteren Erhitzen nicht zu vermehren schien, wurde die Röhre geöffnet. Druck war keiner vorhanden. Die stark nach Ammoniak riechende, rothgefärbte Lösung wurde abfiltrirt, der krystallinische Rückstand mit Wasser gelöst und als Chlorammonium erkannt. Demnach gelingt es bei hoher Temperatur, das Chloratom durch Ammoniak zu eliminiren und höchst wahrscheinlich durch den Amidrest zu ersetzen, was im

einfachsten Falle das Amidobenzylmalonylamid,
$$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{array} \\ | \\ \text{CONH}_2 \end{array}$$

ergeben würde. Es ist uns jedoch nicht gelungen, unter den Reaktionsprodukten diesen Körper oder Salze desselben zu isoliren.

Würzburg, Universitätslaboratorium.

218. K. Heumann und P. Köchlin: Bildung von Säurechloriden mittelst Chlorsulfosäure.

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn Chlorsulfosäure, ClSO_3H , mit Wasser zusammentrifft, wird Schwefelsäure und Chlorwasserstoff gebildet und es tritt also Chlor an die Stelle der im Wassermolekül anzunehmenden Hydroxylgruppe. Diese von Säurechloriden regelmässig bewirkte Reaction liess erwarten, dass Chlorsulfosäure fähig ist auch in anderen Verbindungen Hydroxyl- resp. OK-Gruppen durch Chlor zu ersetzen und z. B. Wirkungen hervorzubringen, welche denjenigen des Phosphorpentachlorids analog sind. Es gelang in der That derartige Reactionen zu verwirklichen.