

0.2114 g Sbst.: 0.0884 g Pt, 0.4167 g BaSO₄. — 0.3114 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 765 mm).

Pt(H₂N)₂(S.CS.OC₂H₅)₂ (471.6). Ber. Pt 41.39, S 27.20, N 5.94.

Gef. » 41.82, » 27.08, » 5.71.

Ein Teil der Substanz wurde während zweier Monate im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, wobei das Pulver oberflächlich gelbbraun wurde. Dann wurde eine Probe zur Analyse herausgenommen, wobei möglichst nur die Oberflächenschicht mitgenommen wurde:

0.3141 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 755 mm), entsprechend 5.30 % N.

Die Hauptmenge des Niederschlags wurde mit Eisessig auf dem Wasserbade unter Rühren behutsam erwärmt, wobei eine klare, gelbe Lösung entstand, welche beim Erkalten kleine, gelbe, bei 128—129° schmelzende Prismen absetzte. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wurden hell orangegelbe, bei 129—130° schmelzende, platte Prismen erhalten, welche stickstofffrei waren und alle Eigenschaften der früher beschriebenen Form des Plato-xanthogenats besaßen.

0.1977 g Sbst.: 0.0883 g Pt, 0.4202 g BaSO₄.

Pt(S.CS.OC₂H₅)₂. Ber. Pt 44.61, S 29.31.

Gef. » 44.66, » 29.20.

210. Ernst Pfaehler: Über die Einwirkung von Phthalylacylchloriden auf Benzol und Chlor-aluminium.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 29. April 1913.)

Phthalylglycylchlorid und zahlreiche seiner aliphatischen Homologen tauschen, mit Benzol und Chloraluminium zusammengebracht, das Halogen gegen Phenyl aus unter Bildung von Ketonen¹⁾.

Ebenso verhält sich, wie ich fand, das Phthalyl-phenylglycylchlorid, C₈H₄O₂:N.CH(C₆H₅).CO.Cl²⁾.

In 10 Tln. Benzol allmählich mit Chloraluminium versetzt, liefert es bei üblicher Behandlung das bereits von A. Neumann³⁾ auf anderem Weg gewonnene Desyl-phthalimid, C₈H₄O₂:N.CH(C₆H₅).CO.C₆H₅, vom Schmp. 157—158°.

Anders verhält sich das höhere Homologe, d. i. Phthalimido-hydrozimtsäurechlorid, C₉H₄O₂:N.CH(CH₂.C₆H₅).CO.Cl.

¹⁾ S. Gabriel, B. 40, 2649 [1907]; 41, 244, 248, 517, 2011, 2016 [1908]; 42, 1251, 4056 [1909]; 44, 60 [1911].

²⁾ Siehe die folgende Abhandlung. ³⁾ B. 23, 995 [1890].

Zu seiner Gewinnung wird die Phthalamino-benzyl-malonsäure¹⁾ auf 160—170° erhitzt, wobei Phthalimido-hydrozimtsäure, $C_8H_4O_2:N.CH(CH_2.C_6H_5).COOH$, entsteht, die bei 176—177° schmilzt.

0.2196 g Subst.: 0.5566 g CO_2 , 0.0895 g H_2O .

$C_{17}H_{13}O_4N$. Ber. C 69.13, H 4.41.

Gef. » 69.12, » 4.56.

Man führt sie auf übliche Weise mittels Phosphorpentachlorid ins Chlorid über, das nach dem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol bei 131—132° schmilzt.

0.5592 g Subst.: 0.2554 g AgCl.

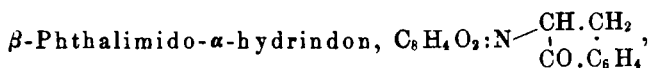
$C_{17}H_{13}O_3NCl$. Ber. Cl 11.31. Gef. Cl 11.30.

Zu dem in 10 Tln. Benzol gelösten Chlorid fügt man die äquimolekulare Menge fein gepulvertes Aluminiumchlorid allmählich hinzu. Die Reaktion, die schon bei gelinder Temperatur einsetzt, wird auf dem Wasserbad vervollständigt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten gibt man vorsichtig Eiswasser und verdünnte Salzsäure zu und bläst das Benzol mit Wasserdampf ab. Das zurückbleibende Harz wird aus Eisessig oder Alkohol in Krystallen vom Schmp. 191° erhalten. Ausbeute: 4 g aus 9 g Säure.

0.2005 g Subst.: 0.5423 g CO_2 , 0.0736 g H_2O . — 0.2256 g Subst.: 0.6092 g CO_2 , 0.0818 g H_2O . — 0.2679 g Subst.: 11.85 ccm N (17°, 745 mm).

Gef. C 73.77, 73.65, H 4.11, 4.06, N 5.09.

Aus diesen Daten berechnet sich nicht die erwartete Verbindung $C_8H_4O_2:N.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_5 = C_{23}H_{17}O_3N$, sondern $C_{17}H_{11}O_3N$: 4.00% H, 73.62% C, 5.06% N. Es ist also nicht Phenyl für Chlor ins Molekül eingetreten, sondern das Chlorid hat unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid intramolekular Chlorwasserstoff abgespalten und ist in



übergegangen. Der Vorgang erinnert an die Bildung des α -Hydrindons selber aus Hydrozimtsäurechlorid durch Chloraluminium²⁾.

Versuche, direkt aus der Säure selber mittels konzentrierter Schwefelsäure Wasser abzuspalten und dadurch Phthalimido-hydrindon zu bekommen, schlugen fehl.

Zur Abspaltung des Phthalyl-Restes versetzt man das in der 10-fachen Menge Eisessig gelöste Phthalimido-hydrindon so lange mit rauchender Salzsäure, bis in der Hitze die letzte Trübung gerade wieder verschwindet, und erhitzt im Einschlußrohr 4 Stunden lang im

¹⁾ S. P. L. Sørensen, C. 1903, II, 33.

²⁾ Kipping, Beilstein, 3. Aufl., Bd. III, 158.

Xylolbad (135°). Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser wird filtriert und im Vakuum bei 50° eingedampft. Der Rückstand wird in der 5-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und Äther hinzugefügt. Dabei fällt das von S. Gabriel und R. Stelzner¹⁾ auf anderem Weg gewonnene

β -Amido- α -hydrindon-Chlorhydrat, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} <CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH.NH_2.HCl$,

aus. Die Krystalle bräunen sich von ca. 200° an und zersetzen sich bei 240° (Lit.-Angabe 230—240°). Das Pikrat schmilzt bei 154—156° (seitherige Angabe 152°).

Zur weiteren Identifizierung wurde das Chlorhydrat der Base mit Kaliumrhodanat in das *o*-Benzyliden-imidazolyl-mercaptopan vom Schmp. 280° übergeführt.

211. Ernst Pfaehler: Einwirkung von Acylaminosäurechloriden auf Natrium-Malonsäure- und -Cyan-essigsäureester. II²⁾.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 29. April 1913.)

I. Phthalyl-glycylchlorid und Natrium-malonester³⁾.

1 Mol. Phthalyl-glycylchlorid in 5 Tln. Benzol gibt mit einer benzolischen Aufschlammung von 2 Mol. Natriummalonester nach kurzer Zeit eine klare, gelbe Lösung. Nach 4—5 Tagen scheidet sich allmählich das Natriumsalz des Phthalylglycyl-malonesters krystallinisch aus. Auf Ton abgesogen, löst es sich in viel kaltem Wasser; daraus fällt durch Kohlensäure der Ester nur partiell, vollständig mit Salzsäure als eine bald krystallinisch erstarrende, gelbliche Emulsion. Aus wenig Alkohol krystallisiert der

Phthalylglycyl-malonester, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.CH(COOC_2H_5)_2$, in kurzen, derben Prismen vom Schmp. 68—68½°.

0.1766 g Sbst.: 0.3809 g CO_2 , 0.0774 g H_2O .

$C_{17}H_{17}O_7N$. Ber. C 58.77, H 4.94.

Gef. » 58.82, » 4.90.

Verhalten: 1. Der Ester färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid tiefrot. Er ist in Wasser wenig löslich, aber mit stark saurer Reaktion.

¹⁾ B. 29, 2606 [1896]. ²⁾ I. Abhandlung s. B. 46, 1319 ff. [1913].

³⁾ Vergl. S. Gabriel und J. Colman, B. 42, 1244 [1909].