

**285. A. Oppenheim: Ein Aether der Brenztraubensäure.**

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXXIV; vorgetragen vom Verfasser.)

Die Aufmerksamkeit, welche lezthin von mehreren Chemikern der Brenztraubensäure auf's Neue zugewendet wird, veranlasst mich kurz eine Beobachtung mitzuthellen, der ich gehofft hatte vor ihrer Veröffentlichung noch andere anzureihen. Es ist bisher von der Brenztraubensäure, so viel ich weiss, kein Aether beschrieben worden und in der That stellen sich der Darstellung dieser Körperklasse wesentliche Schwierigkeiten entgegen.

Einleiten von Salzsäuregas in absoluten Alkohol und Brenztraubensäure, auch nachheriges Erwärmen unter Druck, führt nicht zum Ziele. Man findet die organische Säure unverändert wieder. Eben- sowenig nützt es, statt Salzsäure Schwefelsäure anzuwenden. Auch hierbei tritt kein Aether auf, wohl aber syrupartige Condensation. Des lezteren Grundes wegen lässt sich nicht daran denken, ein Brenztraubensaures Salz mit äthylschwefelsaurem Baryum zu destilliren. Ich ging deshalb auf die Einwirkung des Jodäthyls u. s. w. auf Brenztraubensaures Silber zurück.

Dieses Salz ist nicht völlig unlöslich in Wasser. Man muss, da die Lösung das Eindampfen nicht erträgt, die Säure opfern, indem man das Silber ausfällt. Ich stellte das Salz durch Fällen der kalt bereiteten Natronsalzlösung mit salpetersaurem Silber dar. Auf diesem Wege entsteht eine grauweisse steife Gelatine.

Das Silbersalz aus 300 Gramm Brenztraubensäure hält mehr als 10 Liter Wasser zurück, und bildet so eine Gallerte, in der Glasstäbe aufrecht stehen bleiben. Durch Auspressen und Trocknen im leeren Raum, ward das Salz trocken erhalten. Mit Jodäthyl, verdünnt durch wasserfreien Aether, zeigt es schon in der Kälte eine lebhafte Reaction. In zugeschmolzenen Röhren ward dieselbe bei 100° vollendet, lieferte jedoch neben regenerirter Brenztraubensäure nur syrupförmige Condensationsprodukte.

Günstiger verhält sich das Jodmethyl. Auch bei seiner Einwirkung wird allerdings viel Brenztraubensäure regenerirt. Wenn man dieselbe aber mit Natriumcarbonat abstumpft, schwimmt eine helle Flüssigkeit obenauf, die getrocknet, nach wenigen Fractionirungen zum grössten Theil zwischen 134° und 137° siedet. Dies ist das Brenztraubensaure Methyl:

Seine Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	47.74	47.06
H	6.11	5.88.

Der oben angegebene Siedepunkt des Aethers liegt etwa 30 Grade

unter dem der Säure. Bei 0° ist das specifische Gewichte = 1.154. Diese Zahl ist auffallend hoch, wenn man sie mit den specifischen Gewichten anderer Aether vergleicht. Denn Milchsäureäther, Buttersäureäther u. s. w. sind leichter und selbst Benzoësäureäther ist nur wenig schwerer als Wasser. Ich habe sie durch genau übereinstimmende wiederholte Versuche controlirt. Der Geruch des Aethers ist entschieden acetonartig und mit saurem Natriumsulfit erwärmt er sich sehr stark, ohne dass es gelungen wäre, eine krystallisirte Verbindung damit zu erhalten. Ich möchte deshalb an der Formel  $\text{CH}_3\text{---CO---CO}_2\text{CH}_3$  festhalten, die Hr. Wichelhaus und Klimenko's Versuche wahrscheinlich gemacht haben. Schwach wasserentziehende Mittel (wie Harnstoff) wirken nicht auf den Aether ein; mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäureanhydrid giebt er braune Flocken. Um andere Einwirkungen, besonders die des Ammoniaks, zu studiren, hat es mir noch an Material gefehlt: Das Brenztrauben-Nitril würde mit dem Cyanacetyl gleich zusammengesetzt sein.

### 286. G. A. Barbaglia: Ueber eine polymere Modification des Isobutylaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CXXV; vorgetr. von Hr. A. W. Hofmann.)

Mit einer speciellen Untersuchung der Produkte beschäftigt, welche sich durch die Einwirkung des Chlors auf den Isobutylaldehyd erzeugen, habe ich eine Umbildung dieses Körpers beobachtet, welche ich mir, da sie eigentlich mit der zu lösenden Aufgabe, nur lose zusammenhängt, der Gesellschaft schon heute mitzutheilen mir erlaube.

Zur Darstellung des Isobutylaldehyds wurde dass von Pfeiffer\*) angegebene Verfahren eingeschlagen; d. h. der Isobutylalkohol wurde mittelst einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von Chromsäure oxydirt.

Zur Reindarstellung wurde das von 60° bis 80° C. übergegangene Destillat mit Natriumbisulfit behandelt, und der Aldehyd aus der gewonnenen krystallinischen Verbindung durch Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt.

In etwa 60° Gramm des so erhaltenen Aldehyds, der constant bei 61° — 62° siedete, wurde unter starker Abkühlung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Nach etwa einer Viertelstunde bildete sich ein weisser krystallisirter Körper, welcher von der Flüssigkeit getrennt, aus Alkohol umkrystallisirt wurde. So bildet er feine seidenglänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, noch mehr

\*) Diese Berichte 1872, S. 699.