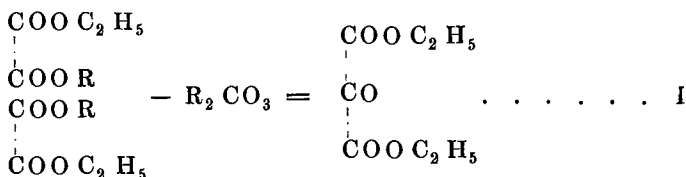


293. Richard E. Meyer: Vorläufige Mittheilung.

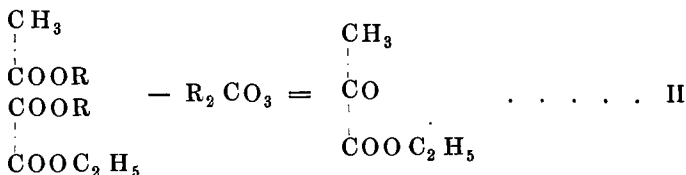
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen des Hrn. L. Henry: „Ueber Aethyloxy-Oxalylchlorür“*) veranlassen mich, einige Versuche kurz mitzuthellen, welche ich schon vor längerer Zeit ausgeführt habe, deren Veröffentlichung in dieser Form aber eigentlich nicht in meiner Absicht lag.

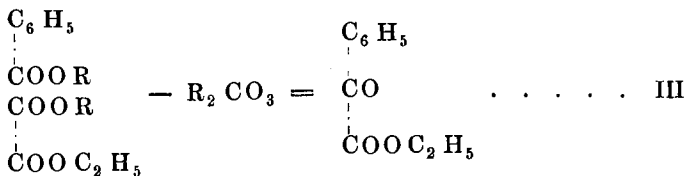
Ich hoffte mit Hülfe der Aethyloxalsäuren Salze zu einer allgemeinen Bildungsweise der Ketonsäuren zu gelangen. Nach Analogie der Ketonbildung durch trockne Destillation der Salze organischer Säuren konnte die Entstehung des Mesoxalsäureäthers beim Erhitzen des Aethyloxalsäuren Calciums gedacht werden:



Würde dagegen ein Aethyloxalat gemischt mit den Salzen anderer organischer Säuren der trocknen Destillation unterworfen, so konnte vielleicht eine ganze Reihe anderer Ketonsäuren gebildet werden, z. B. bei Anwendung von Acetat der Brenztraubensäureäther:



Oder aus der Mischung mit Benzoat der Aether einer, der Brenztraubensäure entsprechenden aromatischen Ketonsäure:

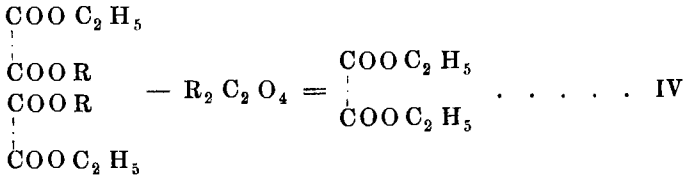


Das Aethyloxalsäure Calcium wurde im wesentlichen nach den Angaben Mitscherlichs**) erhalten. Obwohl leicht in Alkohol, freie Oxalsäure und oxalsäuren Kalk zerfallend, konnte es doch mit

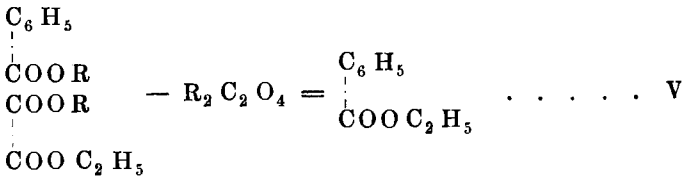
*) Diese Berichte V, 949.

**) Mitscherlich, Lehrbuch. II. Auflage. S. 644 u. 669. Ann. Ch. Pharm. XII, 319.

einiger Mühe rein und krystallisirt erhalten werden, wobei constatirt wurde, dass es in diesem Zustande 1 Molekül Krystallwasser enthält. Für sich allein destillirt lieferte es Oxaläther; die Reaction verläuft also anders als erwartet wurde, und genau so wie die von Hrn. Henry ausgeführte Destillation des Kalium-Aethyloxalates. Die CO Gruppe, welche die beiden Carboxyle zusammenketten sollte, wird mit abgespalten, während die letzteren direct zusammentreten:

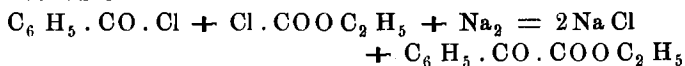


Nach diesem Resultate war zu erwarten, dass auch die Salzgemische nicht die Aether von Ketonsäuren liefern würden. Bei einem ähnlichen Verlauf der Reaction musste aus der Mischung von Benzoat und Aethyloxalat bei der Destillation einfach Benzoëäther hervorgehen:



Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Die beiden Salze, in gleicher Menge gemischt, liessen bei der Destillation ein Oel übergehen, in dem sich neben etwas Oxaläther (dessen Gegenwart nach dem Vorhergehenden leicht verständlich ist) Benzoësäure-Aether, ausserdem aber auch freie Benzoessäure nachweisen liess. Das Auftreten der letzteren schrieb ich der Gegenwart von freier Oxalsäure in dem angewandten Aethyloxalate zu. Ein directer Versuch ergab auch, dass beim Destilliren von wasserfreiem benzoesaurem Kalk mit entwässerter Oxalsäure ein Gemisch von Benzoessäure und Oxalsäure übergeht. Nach dieser Erfahrung schien aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Oxaläther im einen, wie der Benzoeäther im andern Falle, ihre Entstehung nur der Anwesenheit freier Säure in den destillirten Salzmassen verdankten. Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Aethyloxalat in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, kohlenaurer Kalk im Ueberschuss *hinzugefügt*, sodann das Ganze, ohne zu filtriren, möglichst rasch zur Trockne gebracht, und endlich noch eine Nacht über $\text{H}_2 \text{SO}_4$ gestellt. Die trockne Masse enthielt nun neben dem äthyloxalsauren Kalk: Oxalsäuren und kohlen-sauren Kalk. Für sich allein erhitzt, gab auch sie

Oxaläther; während bei der Mischung mit benzoesaurem Kalk wiederum Oxaläther, Benzoeäther und freie Benzoessäure im Destillate auftraten. Die Menge der letzteren war, obwohl bedeutend geringer als in dem früheren Versuche, so doch recht erheblich. Es ist mir nicht gelungen, die Frage nach ihrem Ursprunge aufzuklären. — Ich denke, sobald es meine knapp gemessene Musse gestatten wird, einen andern Weg zur Darstellung der Ketonsäuren zu betreten. In der That wäre dieses Ziel erreicht, wenn es gelänge, die folgende Gleichung zu verwirklichen:



Die Synthese des Benzoessäureäthers aus Brombenzol, Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam, welche Hr. Wurtz*) mit so glücklichem Erfolge bewirkt hat, lassen diesen Versuch vielleicht nicht ganz ohne Aussicht erscheinen. — Ein anderer Weg wäre der, die gesuchten Säuren von Verbindungen abzuleiten, welche bereits eine ähnliche Constitution besitzen, also z. B. von den Ketonen selbst. Könnte man im Acetophenon: $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ die CH_3 Gruppe ohne Zerfall des Moleküls in Carboxyl überführen, so würde die aromatische Brenztraubensäure entstehen, in ähnlicher Weise wie man vom Toluol durch das Benzylchlorid: $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ zum Benzaldehyd**), und somit zur Benzoessäure gelangt.

294. Ernst Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts.
(Eingegangen am 20. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Durch die Untersuchungen von F. Hartmann***) und von mir †) ist nachgewiesen worden, dass im Wollfett Cholesterin enthalten ist.

Zur Abscheidung desselben erhitzte ich das Wollfett etwa 20 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäss mit alkoholischer Kalilauge auf 100° , gab die so entstandene, in der Wärme klare, Lösung in eine Schale, liess den Alkohol verdunsten, rührte den Rückstand mit Wasser an und schüttelte in einem Glascylinder mit Aether. Die wässrige Schicht, welche sich nach mehrstündigem Stehen von der ätherischen klar geschieden hatte, enthielt die Säuren des Wollfetts als Kali-Seifen; die mit den Säuren in Verbindung gewesenen Alko-

*) Ann. Chim. Phys. (4) T. 27, p. 371.

**) Cahours, Bull. de la soc. chim. 1863, p. 135. u. a. a. O.

***) F. Hartmann, über den Fettschweiss der Schafwolle, Inaug.-Diss. Göttingen 1868. Hartmann wies nach, dass das Wollfett kein Glycerin enthält. Durch Zerlegen des Wollfetts mit alkohol. Kalilauge erhielt er eine Substanz, welche die Reaktionen des Cholesterins gab.

†) Zeitschr. f. Chemie, 1870, S. 453.