

der aus den Mutterlaugen des sechsfach bromirten Methyläthers erhalten wurde, fällt nach den gegebenen Auseinandersetzungen natürlich von selbst weg, und ist ebenfalls nichts Anderes, als mit dem angeführten öligen Körper stark verunreinigtes Pentabromaceton.

Diese meine Versuche ergaben aber zugleich, dass ein Methylacetat, zu dessen Darstellung nicht aus Methyloxalat gewonnener Methylalkohol verwendet wurde, immer acetonhaltig ist, dem selbst durch wiederholtes Waschen mit Wasser das Aceton nicht entzogen werden kann; so dass das Brom das schärfste Reagens auf diese Verunreinigung abgiebt.

Der zur Einwirkung des Broms verwendete, käufliche, schon gewaschene, essigsäure Methyläther wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt, ohne dass das Aceton entfernt werden konnte; Brom gab selbst nach viermaligem Waschen des Aethers mit Wasser immer noch die Acetonreaction, während saure schweflige Alkalien nicht die geringste Spur davon nachwiesen.

373. C. Osterland: Zur Kenntniss der Malonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXVIII.)

Die zu meinen Versuchen angewendete Säure wurde nach dem Verfahren der HH. Kolbe und Müller aus Monochloressigäther dargestellt. Die in mehrfachen Operationen gewonnene Ausbeute liess viel zu wünschen übrig.

Malonsäuremethyläther. Da ich den Methyläther darstellen wollte, so hab' ich, nachdem das Bleisalz mit Schwefelsäure zersetzt worden war, die Malonsäure mit Silbernitrat gefällt und das gebildete Silbersalz mit Jodmethyl behandelt.

Der entstandene Malonsäuremethyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 175—180°; bei —14° wird er noch nicht starr. Von Wasser wird er allmählich zersetzt. Er ist löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Wasser. Das Vol.-Gew. bei 22° ist 1.135.

Die Analyse ergab die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung:

$$C_5 H_8 O_4 = C_3 H_2 (CH_3)_2 O_4.$$

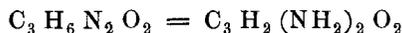
| | Theorie. | Versuch. |
|----------------|----------|----------|
| C ₅ | 60 | 45.45 |
| H ₈ | 8 | 6.06 |
| O ₄ | 64 | 48.49 |
| | 132 | 100.00. |

Die Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen wurde zu 66.79 gefunden (Theorie 66).

Malonamid. Es entsteht aus dem Aether durch Digestion mit wässerigem Ammoniak. Nachdem der Aether sich aufgelöst hat, verdampft man im Wasserbade zur Trockne und krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol um.

Das Malonamid ist löslicher in heissem Wasser und Alkohol als in kaltem und krystallisirt daraus in silberglänzenden Nadeln. In absolutem Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich.

Der Formel:



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie. | Versuch. |
|------------|----------|----------|
| Stickstoff | 27.45 | 27.55. |

Aus dem Malonamid erhält man durch Kochen mit vielem Wasser, welches durch fortwährenden Zusatz von Ammoniak alkalisch gehalten wird, das Ammoniumsalz der Malonaminsäure, mit deren Untersuchung ich gegenwärtig noch beschäftigt bin.

374. S. Reymann: Ueber einige Derivate des secundären Butylalkohols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIX.)

Von den Derivaten des secundären Butylalkohols sind noch sehr wenige bekannt, offenbar, weil der Erythrit, die Muttersubstanz des Alkohols, nicht leicht zugänglich ist. Im Handel ist er nicht zu haben, obwohl seine Darstellung sich eigentlich mehr für eine chemische Fabrik, als für ein wissenschaftliches Laboratorium eignet, da sie viel Raum, besonders aber grosse Gefässe beansprucht. Ein halber Centner der *Roccella tinctoria*, var. *fuciformis*, lieferte mir nach dem Verfahren von Stenhouse¹⁾ 430 g. oder 1.72 pCt. Erythrit. 300 g. Erythrit gaben mir nach der von de Luynes²⁾ angegebenen Methode mit 3600 g. Jodwasserstoffsäure vom Vol.-Gew. 1.99 reducirt, 410 g. oder 90.7 pCt. der theoretischen Ausbeute des bei 118° siedenden secundären Butyljodids.

Butylmercaptan. Zunächst gewann ich durch Digestion des Butyljodids mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat das Mercaptan. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem, an *Asa foetida* erinnerndem Geruch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Siedepunkt 84—85°; sein Vol.-Gew. ist 0.8299 bei 17°. Der Formel $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{S}$ entsprechen folgende Werthe:

¹⁾ Stenhouse, Jahresb. 1867, 735.

²⁾ de Luynes, Jahresb. 1864, 498.