

dem sicher am meisten gelesenen Fachjournal, und zwar 1½ Jahre früher erschienen, als die von Herrn Geuther nach seiner Angabe letzten Sommer in der Jena'schen Zeitschrift für Naturwissenschaft veröffentlichte Abhandlung.

Das Sachverhältniss bezüglich der Kohlenoxydreaktion wird hienach vollständig klar sein.

**152. M. Conrad und C. A. Bischoff: Synthesen mittelst Malonsäureester.**

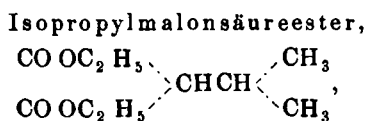
[Mittheilung aus dem chem. Institute der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 17. März 1880; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Conrad.)

Die im Nachfolgenden in Kürze mitgetheilten Resultate schliessen sich an die von dem Einen von uns in diesen Berichten<sup>1)</sup> bereits angegebene Verwendung des Malonsäureäthyläthers zu synthetischen Zwecken an.

Die Darstellung des genannten Esters wurde von uns mit Vortheil in der Weise abgeändert, dass wir in das Gemisch von malonsaurem Calcium und absolutem Alkohol trocknen Chlorwasserstoff einleiteten. Die Isolirung und Rektification des Esters geschah nach dem früher angegebenen Verfahren und wurde der zwischen 195 bis 198° übergehende Antheil zu weiterer Verarbeitung benutzt.

Die Methode, nach der die einfach und zweifach organisch substituirt Malonsäurederivate erhalten werden, ist ebenfalls schon beschrieben.

Wir beschränken uns daher auf die Mittheilung der gefundenen Thatsachen, soweit dieselben die bis jetzt zum Abschluss gebrachten Gruppen betreffen. — Von den Alkylsubstitutionsprodukten ist über Aethyl- und Diäthylmalonsäureester und deren Derivate schon berichtet. Wir stellten ferner dar:



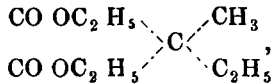
eine bei 213—214° destillirende, farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0.997 bei 20° C. gegen Wasser von 15° C.

Isopropylmalonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 83° C.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 749, 1286.

Sie zerfällt bei 175—180° unter Kohlensäureentwicklung in Isopropylessigsäure,  $C_5H_{10}O_2$ , vom Siedepunkt 174°, deren Identität mit der von Erlenmeyer und Hell<sup>1)</sup> ausführlich beschriebenen Valeriansäure aus Isobutyrcyanür wir constatiren konnten.

Aethylmethylmalonsäureester,



siedet bei 207—208° und hat bei 15° C. das spezifische Gewicht 0.994 gegen Wasser von 15° C.

Aethylmethylmalonsäure,  $C_6H_{10}O_4$ , in Prismen krystallisirend, hat ihren Schmelzpunkt bei 118° C.

Die aus derselben entstehende

Aethylmethyllessigsäure,  $C_5H_{10}O_2$ , stimmt im Siedepunkte (173°) und allen von uns genauer studirten Eigenschaften überein mit der von R. Saur<sup>2)</sup> aus Acetessigester dargestellten Aethylmethyllessigsäure. Sie bildet eine stark saure, unangenehm riechende, optisch inaktive Flüssigkeit.

Wir verglichen sie ferner und fanden sie auch in Uebereinstimmung mit der von Schmidt und Berendes<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Tiglsäure oder von mit dieser identischen Methylcrotonsäure mit Jodwasserstoff dargestellten Säure, weiter mit der von Pagenstecher<sup>4)</sup> aus Bromhydrotiglinsäure durch Natriumamalgam bereiteten Säure und schliesslich mit dem von E. Böcking<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Aethomethoxalsäure gewonnenem Reduktionsprodukte. — Die Beobachtungen in Bezug auf den Krystallwassergehalt des Calciumsalzes, den Pagenstecher als Unterschied seiner Säure von der Saur's geltend macht, konnten wir sehr einfach dadurch aufklären, dass das Salz in lufttrockenem Zustande 5 Moleküle Krystallwasser enthält, wie Pagenstecher richtig angiebt, dieselben jedoch schon im Exsiccator über Schwefelsäure verliert, beziehungsweise beim Krystallisiren im Exsiccator wasserfrei erhalten wird, wie Saur fand.

Das Baryumsalz, eine amorphe, gummiartige Masse steht nach unseren Beobachtungen mit denen aller Chemiker, die dasselbe in Händen hatten, im Einklang.

Die Aethylmethyllessigsäure unterscheidet sich von der ihr isomeren, oben beschriebenen Isopropylessigsäure ausser in dem Baryum- und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 160, 264.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 257.

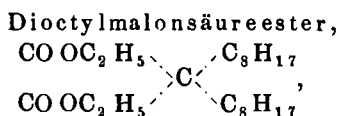
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 191, 117. Diese Berichte XII, 257.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 121.

<sup>5)</sup> Inauguraldissertation, Würzburg 1879.

Calciumsalze am meisten in der Löslichkeit der betreffenden Silbersalze. Es enthalten 100 Th. Wasser von 20° 0.190 g isopropylessigsaures Silber (Erlenmeyer fand 0.185 g), dagegen 1.15 g äthylmethyllessigsaures Silber. Daraus geht hervor, dass die von Eltekoff<sup>1)</sup> aus dem käuflichen Amylen dargestellte Valeriansäure nicht, wie er meint, Aethylmethyllessigsäure sein kann. Er giebt die Löslichkeit des Silbersalzes zu 1 in 175 Th. Wasser an.

Die von Erlenmeyer und Hell<sup>2)</sup> aus optisch aktivem Amylalkohol gewonnene optisch aktive Valeriansäure zeigt, wie wir bestätigen können, die Löslichkeit ihres Silbersalzes zu 0.195 in 100 Th. Sie ist also nicht Aethylmethyllessigsäure, sondern, wie Erlenmeyer schon vermuthet, entweder eine molekulare Verbindung von Isopropyl mit Aethylmethyllessigsäure oder ein Gemenge der beiden Körper. — Diese Annahme konnten wir weiter dadurch bekräftigen, dass Löslichkeitsbestimmungen in den verschiedenen, durch fraktionirte Krystallisation gewonnenen Portionen Zahlen ergaben, die zwischen den für die Silbersalze der synthetisch dargestellten, genannten Säuren mitten inne liegen und zwar der für methyläthyllessigsaures Silber um so näher kommen, je weiter die Lösung des Silbersalzes eingedampft wurde.

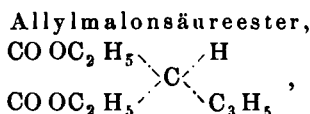


aus Octyljodür vom Siedepunkt 221° ist ein farbloses Oel, das bei 338° kocht und bei 18° das specifische Gewicht 0.896 gegen Wasser von 15° hat.

Diocetylmalonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, entgegen den bisher beschriebenen Malonsäuren, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 75°. Farblose, gut ausgebildete Krystalle.

Diocetyllessigsäure, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, aus dieser, neben Kohlensäure, beim Erhitzen entstehend, siedet unzersetzt über 300° und erstarrt zu einer weissen, glänzenden, krystallinischen Masse, die bei 39° schmilzt.

Sie ist identisch mit einer Isostearinsäure, die Hr. Gutzeit im Würzburger Universitätslaboratorium aus Diocetylacetessigester erhalten hat und demnächst beschreiben wird.



siedet bei 220° und hat bei 16° das specifische Gewicht 1.018 gegen Wasser von 15°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 706.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 160, 301.



a) mit der aus Benzylmethylacetessigester gewonnenen substituirten Essigsäure, <sup>1)</sup>

b) mit der Phenylbuttersäure, die durch Wasserstoffaddition entsteht aus einer Phenylcrotonsäure, die wir nach Perkin <sup>2)</sup> aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid darstellten,

c) mit dem Wasserstoffadditionsprodukt einer von Hodgkinson und dem Einen von uns <sup>3)</sup> schon beschriebenen Säure, die entsteht bei Einwirkung von Natrium auf Propionsäurebenzylester und die ihrerseits nach unseren vergleichenden Untersuchungen identisch ist mit der eben genannten Perkin'schen Phenylcrotonsäure.

Salpetrige Säure reagirt auf eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester in glatter Weise. Es entsteht:

Nitrosomalonsäureester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdots \text{CHNO} \cdots \text{COOC}_2\text{H}_5$ , das sich als schwach gelb gefärbtes Oel ausscheidet, wenn man nach Verdunstung des Alkohols Wasser zu der Reaktionsmasse hinzufügt. Derselbe ist nicht unzersetzt destillirbar. Bei 15° besitzt er das spezifische Gewicht 1.149 gegen Wasser von gleicher Temperatur. Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht

Nitrosomalonsaures Kalium,  $\text{C}_3\text{HNO}_3\text{K}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , das sich aus seiner wässrigen Lösung mit Alkohol als ein bald zu vorzüglich ausgebildeten Krystallen erstarrendes Oel ausscheiden lässt. Durch Vermittlung des Silbersalzes gewannen wir

Nitrosomalonsäure,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_3$ , die mit der von Baeyer <sup>4)</sup> als Spaltungsprodukt der Violursäure erhaltenen und unter dem gleichen Namen beschriebenen Säure vollständig übereinstimmt.

Beim Destilliren zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser und Blausäure, worin wir ebenfalls Baeyer's Angaben bestätigen können.

Nitrosomalonsäureester giebt, mit Natriumäthylat und Halogenverbindungen behandelt, die betreffenden Substitutionsprodukte. Wir erhielten

Nitrosobenzylmalonsäureester, der beim Verseifen das schön krystallisirende



gab, das bei der trocknen Destillation neben Cyankalium und Kohlensaurem Salz Benzylalkohol liefert.

Dieselbe interessante Spaltung zeigt auch die Nitrosobenzylmalonsäure beim Kochen mit Wasser. Sie zerfällt in Kohlensäure, Blausäure und Benzylalkohol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, S. 1056.

<sup>2)</sup> Journ. of chem. soc. 31, 391.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 310.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 131, 292.

Chlor verbindet sich mit Malonsäureester äusserst leicht unter ausschliesslicher Bildung von

Monochlormalonsäureester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{---CHCl---COOC}_2\text{H}_5$ . Derselbe ist eine farblose, zwischen  $221\text{---}222^\circ$  unzersetzt siedende Flüssigkeit. Das specifische Gewicht derselben beträgt bei  $20^\circ$  1,185 gegen Wasser von  $15^\circ$ . Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht nur

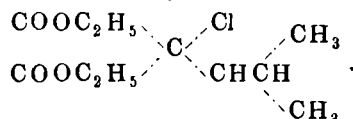
Tartronsaures Kalium,  $\text{COOK---CHOH---COOK}$ , das in das Calciumsalz übergeführt wurde, worauf sich, nach Zersetzung mit Oxalsäure, beim Eindampfen des Filtrates die freie

Tartronsäure,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_5$ , ausschied. Dieselbe schmilzt in reinem Zustande erst bei  $182^\circ$  unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure. Das nach Abspaltung der Kohlensäure zurückbleibende Glycolid wurde durch Kochen seiner wässrigen Lösung mit Calciumcarbonat in

Glycolsaures Calcium verwandelt und mit dem von Fahlberg<sup>1)</sup> beschriebenen identificirt.

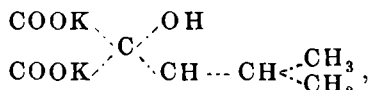
Die einfachorganischen substituirten Malonsäureester geben mit Chlor die einfach gechlorten Verbindungen. So entsteht z. B. aus Isobutylmalonsäureester (Siedep.  $225^\circ$  spec. Gewicht 0.983 bei  $15^\circ$ )

Monochlorisobutylmalonsäureester,

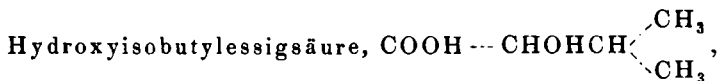


Derselbe destillirt unzersetzt bei  $245^\circ$  und hat bei  $15^\circ$  das specifische Gewicht 1.094. Bei der Verseifung wird auch hier das Chloratom durch Hydroxyl ersetzt, es entsteht

Isobutylhydroxymalonsaures Kalium,



das beim Ansäuern die betreffende Säure giebt, die mit Aether ausgezogen werden kann. Beim Erhitzen derselben auf  $150^\circ$  entwickelt sich Kohlensäure und bildet sich

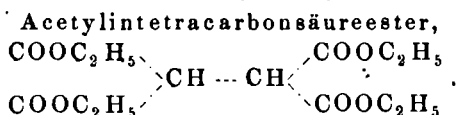


beziehungsweise deren Esteranhydrid, das beim Kochen mit kohlen-saurem Calcium in

Oxyisobutylelessigsaures Calcium übergeht.

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. Neue Folge 7, 333.

Chlormalonsäureester verbindet sich mit Natriummalonsäureester zu



Derselbe scheidet sich auf Wasserzusatz anfangs ölig ab, krystallirt aber rasch in sehr langen, glänzenden, weissen Nadeln, die bei 75° schmelzen und bei 305° unter nur ganz geringer Zersetzung destilliren.

Die von uns benutzten Methoden, die erhaltenen Körper, ferner die analytischen Belege und die an die einzelnen abgeschlossenen Untersuchungen sich anknüpfenden theoretischen Betrachtungen sollen demnächst ausführlich publicirt werden. Gleichzeitig bemerken wir, dass die grosse Reaktionsfähigkeit des benutzten Materials, ferner die interessanten Zersetzungen und die günstigen Eigenschaften der betreffenden Produkte uns veranlassen, in der angedeuteten, sowie verwandten Richtungen weiter zu arbeiten.

Aschaffenburg, März 1880.

### 153. R. Maly und R. Andreasch: Ueber die Zersetzung von Nitrososulphydantoin durch Baryt und über eine neue Säure, die Nitrosothioglycolsäure.

[Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 19. Februar 1880 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 17. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vergangenen Jahre hat der Eine von uns das Nitrososulphydantoin dargestellt,<sup>1)</sup> der Andere eine eigenthümliche Zersetzung des einfachen Sulphydantoin's beschrieben.<sup>2)</sup>

Wir haben jetzt die bei der letzteren Zersetzung gewonnenen Erfahrungen auch auf das Nitrososulphydantoin übertragen, wobei das Anregende aber vor allem das war, dass sich bald zeigte, es entstehe bei der Zerkochung des Nitrososulphydantoin's mit Aetzbaryt ein Körper, der durch eine brillante dunkelblaue Eisenreaktion ausgezeichnet ist.

Es sei vorweg erwähnt, dass der Körper, dem diese blaue Eisenreaktion zu kommt, nichts anderes als Nitrosothioglycolsäure,  $\text{COOH} \cdots \text{CH}(\text{NO})\text{SH}$ , ist, und daher die Spaltung des Nitrosoproduktes ganz im Sinne der Spaltung des einfachen Sulphydantoin's durch Basen verläuft, indem nebenbei noch Cyanamid (Dicyandiamid) auftritt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, S. 967.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, S. 1385.