

liche Säure erhalten, die aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln anschoss und bei der Analyse die Zusammensetzung, $C_4H_5BrO_2$, ergab (gef. C = 28.8, H = 3.1, Br = 48.42; ber. C = 29.1, H = 3.0, Br = 48.48 pCt.).

Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 107—109⁰ und scheint die Säure identisch mit der von Michael und Norton¹⁾ beschriebenen α -Bromcrotonsäure zu sein. Sie ist in Aether leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, verflüchtigt sich schon unterhalb ihres Schmelzpunktes und sublimirte im Verbrennungsrohr in langen, weissen Nadeln. Nach dem Behandeln mit Natriumamalgam und Ansäuern mit Salpetersäure trat deutlich der Geruch der Buttersäure auf und dürfte ihr wohl die Formel $CH_3 \cdot CH : CBr \cdot COOH$ zuerkannt werden.

Aschaffenburg, März 1881.

122. M. Conrad: Ueber gechlorte Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung wurde über die Darstellung des Monochlormalonsäureesters und seine Verseifung zu Tartronsäure berichtet.²⁾

Hr. Dr. M. Guthzeit hat es übernommen, alkylsubstituirte Chlormalonsäureester darzustellen und genau zu untersuchen.

Bei der Verseifung des gelegentlich schon erwähnten Isobutylchlormalonsäureester erhielt derselbe das Kaliumsalz der Isobutyltartronsäure, welches in das schwer lösliche Calciumsalz übergeführt wurde (Ca 18.73 pCt. gefunden, 18.69 pCt. berechnet für isobutyltartronsaures Calcium).

Da es nicht gut gelingt, die aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure oder auch auf andere Weise dargestellte freie Isobutyltartronsäure rein zu erhalten, so wurde dieselbe durch Erhitzen auf 180⁰ in Kohlensäure und Isobutylhydroxyessigsäure resp. deren Lactid zerlegt, aus welch' letzterem das isobutylhydroxyessigsäure Zink durch Kochen mit Wasser und Zinkcarbonat bereitet wurde. Dasselbe krystallisirt in seidenglänzenden Schuppen (Zn = 20.15 pCt. gef., 19.88 pCt. berechn.) In 100 Thl. Wasser lösen sich 0.124 Thl. dieses Salzes, während von dem aus Leucin gewonnenen isomeren leucinsäuren Zink nach Waage's Angaben³⁾ sich 0.333 Thl. lösen.

¹⁾ American chemical Journal II, 15.

²⁾ Diese Berichte XIII, 600.

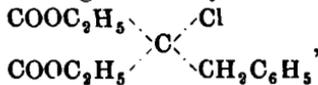
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 295.

(ca. 200°) findet Chlorsubstitution unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure statt. Ebensovwenig glückte es bisher, aus dem Di-

carbontetracarbonsäureester, $\begin{array}{ccc} \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ durch Anlagerung von Brom zu einem Dibromacetylentetracarbonsäureester zu gelangen.

Trotzdem durch Verseifen mit Alkalien und Säuren das Chloratom aus den verschiedenen Malonsäurederivaten herausgenommen werden kann, so scheint die Haftenergie derselben an Kohlenstoff doch nicht unbedeutend zu sein, da durch Behandlung des chlorsubstituirtten Malonsäureester mit alkoholischem Ammoniak das Chlor nicht herausgenommen wird, sondern nur die gut krystallisirenden Amide der gechlorten Malonsäuren erhalten werden, und da ferner durch Behandlung mit Natriumäthylat nicht die entsprechenden Aetboxyverbindungen resultiren.

Die Arbeiten in dieser Richtung sind zwar noch nicht abgeschlossen, gleichwohl ist es schon möglich, aus den gefundenen Thatsachen einzelne allgemeinere Schlüsse zu ziehen. Zunächst kann constatirt werden, dass die chlorsubstituirtten Alkylmalonsäureester sowohl beim Kochen mit Säuren als auch mit Alkalien nur Alkyltartronsäuren liefern, die beim Erhitzen auf 180° unter Abspaltung von Kohlensäure alkylsubstituirtte Hydroxyessigsäuren geben. — Anders verhalten sich diejenigen Malonsäureester, in welchen an demjenigen Kohlenstoffatom, welches mit Chlor verbunden ist, sich noch ein weiteres negatives Radical befindet. Schon der Eintritt der Benzylgruppe genügt, um bei der Verseifung des Benzylchlormalonsäureesters,



neben der Benzyltartronsäure auch zu einer ungesättigten einbasischen Säure (Zimmtsäure) zu gelangen.¹⁾ — Bei der Verseifung des Chlor-

äthyltricarbonsäureesters, $\begin{array}{ccc} \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{Cl} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, wird stets

Kohlensäure abgespalten und es ist nicht möglich, eine dreibasische Hydroxysäure zu bekommen. Je nach der Anwendung von Basen oder Säuren als Verseifungsmittel erhält man zweibasische Hydroxysäuren oder ungesättigte Säuren (Aepfelsäure oder Fumarsäure).²⁾ Es findet also hier eine ähnliche Abspaltung von Kohlensäure statt, wie sie bei denjenigen Malonsäureestern nachgewiesen wurde, in welchen ein Wasserstoffatom der Methengruppe durch Carboxyl oder

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2160.

²⁾ Diese Berichte XIII, 2162.

