

Analyse: Ber. Procente: Br 52.28.
 Gef. » » 51.83.

Dinitroäthylmesitylen, $C_6(NO_2)_2(CH_3)_3C_2H_5$

wurde durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in kalter, stark rauchender Salpetersäure erhalten und bildete aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte, lange derbe Nadeln, die bei 123° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 55.46, H 5.88, N 11.76.
 Gef. » » 55.36, » 5.63, » 12.21.

Die Aethylmesitylensulfosäure, welche durch Schwefelsäure erhalten wurde, lieferte ein

Bariumsalz,

welches in Wasser leichter löslich ist als die entsprechende Propylverbindung, und sich in krustenförmigen Massen beim Eindampfen der Lösung ausschied.

Analyse: Ber. Procente: Ba 23.19.
 Gef. » » 22.84.

Das Natriumsalz, $C_{11}H_{15}SO_3Na + H_2O$,

ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert über Schwefelsäure allmählich das Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: Na 8.58, H_2O 6.71.
 Gef. » » 8.37, » 6.59.

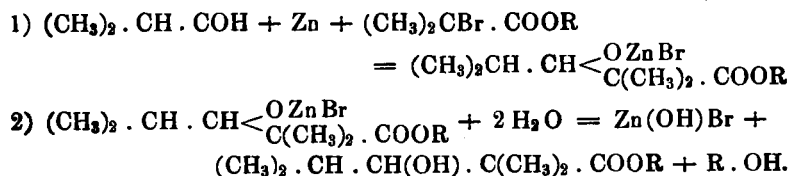
Rostock, den 3. October 1895.

468. Alexander Barylowitsch: Ueber α -Dimethyl- β -oxyisocapronsäure und Diisopropylloxalsäure.

[Mittheilung aus der organischen Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Kiew.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Prof. Dr. S. Reformatsky, hat bei der Untersuchung der Einwirkung eines Gemenges von Zink und Bromisobuttersäureester auf Isobuttersäurealdehyd α -Dimethyl- β -oxyisocapronsäure erhalten. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Dabei hat es sich herausgestellt, dass bereits Wohlbrück ¹⁾ und Prof. Hantzsch ²⁾ eine Säure von derselben Constitution dargestellt haben. Indessen zeigte diese Säure ganz abweichende Eigenschaften. Die von dem Prof. Dr. S. Reformatzky erhaltene Säure schmilzt bei 92°, während Hantzsch den Schmelzpunkt seiner Säure zu 111—112° angiebt. Auch weitere Eigenschaften der beiden Säuren stimmen nicht überein ³⁾. In Anbetracht dieser Widersprüche veranlasste mich Prof. Dr. S. Reformatzky die Arbeiten der genannten Autoren unter seiner Leitung zu prüfen. Die Ergebnisse meiner Untersuchung weichen von den Angaben von Wohlbrück und Hantzsch ab: es hat sich nämlich gezeigt, dass die von den letztgenannten erhaltene Säure mit der bereits von W. Markownikow im Jahre 1870 entdeckten Diisopropylloxalsäure identisch ist. Genau nach den Angaben der genannten Autoren verfahren, habe ich die von ihnen beschriebene Säure durch die Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester dargestellt. Nach dem Einführen des bei der Reaction gewonnenen Productes in Wasser wurden zwei Schichten erhalten: die obere war ölig, die untere alkalisch reagierende Schicht enthielt die Natronsalze der Fettsäuren.

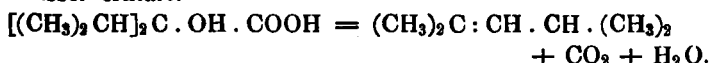
Die alkalische Flüssigkeit scheidet nach der Behandlung mit Salzsäure ca. 35 pCt. eines sehr dickflüssigen Productes ab. Aus 35.0 g des letzteren gelingt es 2.0 g fester, zwischen 111—112° schmelzender Säure auszuscheiden. Es ist dies die Säure, die von Wohlbrück und Hantzsch untersucht worden ist. — Da die Einwirkung der Schwefelsäure auf Oxysäure überhaupt eine sehr charakteristische Reaction darbietet, und da diese Reaction in Bezug auf die von dem Prof. Dr. S. Reformatzky erhaltene Säure ausführlich untersucht worden ist, so habe ich die betreffende Prüfung vorgenommen. 2.5 g ganz reiner Säure wurden mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) im geschlossenen Rohr bis auf 135—140° acht Stunden lang erhitzt. Darauf wurde die Röhre nach dem Erkalten geöffnet; hierbei machte sich ein beträchtlicher Druck bemerkbar und es wurde Kohlensäure mittels Kalk nachgewiesen. Die obere Schicht der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit war ölig. Der ganze Inhalt der Röhre wurde in einen Kolben geschüttet und ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt. Nach dem Uebersättigen des Destillats und Neutralisiren mit Kaliumcarbonat wurde 1.5 g eines neutralen Oels abgeschieden, welches ungefähr den Siedepunkt von 85° besass und sich als ein Kohlenwasserstoff erwies, welcher bereits von Markownikow bei dem Erhitzen von Diisopropylloxalsäure

¹⁾ Diese Berichte 20, 2332.

²⁾ Ann. d. Chem. 249, 56.

³⁾ Die diese Frage betreffende Arbeit des Prof. S. Reformatzky wird bald veröffentlicht werden.

$\left(\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \end{array} \right) > \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$) und verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr erhalten worden ist¹⁾. Die Entstehung des genannten Kohlenwasserstoffes wird durch die Ausscheidung von Kohlensäure und Wasser erklärt:



Dieser Kohlenwasserstoff siedete in reinem Zustande bei meinen Versuchen zwischen 82—83° (nach Markownikow siedet er bei 81—83°).

Dann blieb es noch übrig, die Eigenschaften der von Hantzsch und Wohlbrück beschriebenen Säure mit derjenigen von Markownikow zu vergleichen. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Die Säure von Markownikow.

... »krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Schmp. 110—111° und bleibt dann oft bis zu 80° noch flüssig. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt die Säure in langen Nadeln«.

»Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt schlecht«.

»Das Zinksalz fällt als weisser, flockiger Niederschlag beim Erwärmen des Ammoniaksalzes mit Zinksulfat«.

Die Säure von Wohlbrück und Hantzsch.

Die Krystallform ist der Säure von Markownikow vollständig identisch. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten sich reichlich in Form von Krystallnadeln ausscheidend. In Alkohol und Aether leicht löslich. Schmelzbar und mit Wasserdämpfen sublimirend. Schmilzt bei 111 bis 112°, erstarrt zwischen 96—92°, kann aber auch noch bei 80° flüssig erhalten werden. Die Säure sublimirt bereits bei 100°.

Das Calciumsalz ist in Wasser ausserordentlich löslich. Die Lösung scheidet nur eine geringe Menge von Krystallen ab unter dem die Flüssigkeit bedeckenden Häutchen. —

Idem. — Auf diese Weise ist es mir sogar gelungen, die feste Säure aus einem Gemenge mit Anderen auszuscheiden.

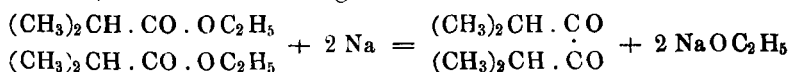
¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 70, 516 und 71, 268. Ein Präparat der eben erwähnten, von Markownikow zuerst dargestellten Säure, war in der Sammlung des organischen Laboratoriums vorhanden, und konnte ich deshalb die beiden Säuren unmittelbar vergleichen.

»Das Baryumsalz $(C_8H_{15}O_3)_2Ba + 3H_2O$ krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen prismatischen Nadeln«.

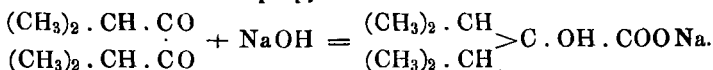
Nach Wohlbrück enthält das Baryumsalz 3, nach Hantzsch $4\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass es Hantzsch und Wohlbrück mit der Diisopropylloxalsäure zu thun hatten. Es ist schwer, sich das Entstehen einer solchen Säure bei der Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester vorzustellen.

Indessen dürfen vielleicht folgende Betrachtungen als Ausgangspunkte einer wahrscheinlichen Erklärung dienen. Es ist nämlich möglich, dass das Natrium auf 2 Mol. des Isobuttersäureesters einwirkend, zunächst die Bildung eines Diketons veranlasst:



und dass das entstandene Diketon unter dem Einflusse von Alkali das Natronsalz der Diisopropylloxalsäure bildet:



Zu Gunsten einer solchen Auffassung spricht zunächst die Angabe Brüggenmann's, der die Reaction von Wohlbrück wiederholt hat, betreffend das Vorwalten der Ketone und Diketone in den Producten der Reaction. Uebrigens ist es eine längst bekannte Thatsache, dass die Diketone (freilich aber diejenigen der aromatischen Reihe) bei der Einwirkung von Alkalien α -Oxysäuren liefern. —

Kiew, 31. August 1895.

489. A. Hantzsch und L. Mai: Ueber Imidokohlensäureäther und die sogen. normalen Cyansäureäther.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Diese bereits vor längerer Zeit ausgeführte Untersuchung stellt eine Fortsetzung unserer Arbeit über Phenylimidokohlensäureäther dar und hat in einem Punkte zu demselben Resultate geführt, zu welchem J. U. Nef¹⁾ in seiner inzwischen publicirten grossen Arbeit über die Cyanverbindungen gekommen ist; nämlich, dass die von Cloez²⁾ aus Chlorcyan und Natriumalkoholaten angeblich erhaltenen normalen Cyansäureäther oder Cyanätholine, $RO \cdot C : N$, aus der Literatur zu streichen sind. Bei dieser Reaction entstehen in letzter Linie vor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 310.

²⁾ Compt. rend. 44, 482; Ann. d. Chem. 102, 355.