säure durch die offenbar mit einem Male auftretende Gasentwicklung, bei Anwendung von Salzsäure durch deren Einwirkung auf das Glas während des tagelangen Erhitzens. Letzteres war nothwendig, da bei kürzerem Erhitzen der Druck nur ein sehr geringer war.

Wir haben ferner die Einwirkung des *Phosphorpentachlorürs* und *nascenten Wasserstoffs* auf *o-Nitrobenzoylmalonsäureester* und dessen *Benzylsubstitutionsproduct* studirt. Dabei sind wir Reactionen begegnet, welche wenig Analogie mit schon bekannten zeigten, so daß wir uns veranlaßt sahen, die betreffenden Versuche noch weiter auszudehnen und namentlich die Einwirkung von Halogenadditionsproducten des *o-Dinitrostilbens* und *o-Diamidostilbens* auf die Natriumverbindungen einiger substituierter Malonsäureester in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, worüber wir bald weiter berichten werden.

Leipzig, Januar 1887, Universitätslaboratorium.

Ueber die Einwirkung von Jod auf Natriummalonsäureesterderivate;

von *C. A. Bischoff* und *A. Hausdörfer*.

(Eingelaufen den 19. Februar 1887.)

Die Einwirkung des Jods auf die Natriumverbindungen solcher organischen Körper, in welchen eine directe Bindung des Metallatoms an den Kohlenstoff angenommen werden muß, war schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die betreffenden Reactionen waren zumeist so verlaufen, daß die zuvor mit Natrium verbundenen Reste sich an der Bindungs-

stelle selbst zu neuen Derivaten zusammenlagerten. Von den zahlreichen Substitutionsproducten des Malonsäureesters verhielten sich mehrere wie dieser Ester selbst. So hatte der Eine*) von uns schon früher nachgewiesen, daß Mononatriummalonsäureester quantitativ durch Jod in *Acetylen-tetracarbonsäureester*, Dinatriummalonsäureester in *Dicarbin-tetracarbonsäureester*, Natriumäthyltricarbonsäureester in *Butonhexacarbonsäureester* übergeführt wird. Im analogen Sinn verlief die Reaction, welche A. v. Baeyer und W. H. Perkin**) zur Synthese des *Orthoxytylendimalonsäureesters* benutzten.

Beim weiteren Studium derartiger Reactionen, welche ihren Ausdruck in folgendem Schema finden :

war nun die Beobachtung gemacht worden, daß die Natur des in den Malonsäureester eingeführten Radicals die Festigkeit der Bindung des Natriumatomes unter Umständen so weit beeinflussen kann, daß andere Vorgänge statthaben, oder daß Jod überhaupt unter analogen Versuchsbedingungen, wie sie früher eingehalten wurden, nicht wirkt. In letzterer Beziehung sind es namentlich die Natrium- und die Kaliumverbindung des *Orthonitrobenzoylmalonsäureesters* gewesen, welche erst im geschmolzenen Rohr bei 140 bis 160° sich mit Jod umsetzten, dann aber Zersetzungsproducte lieferten, deren Eigenschaften von einer weiteren Aufarbeitung Abstand zu nehmen zwangen. Dieses Verhalten hat insofern nichts auffallendes, als wir ja aus zahlreichen Beobachtungen wissen, daß die Bindung des

*) C. A. Bischoff und C. Rach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2781.

) Dasselbst **13, 453.

Metallatoms an den Kohlenstoff um so leichter erfolgt, je mehr negative Gruppen die übrigen Werthigkeiten des in Rede stehenden Atomes sättigen. In den eben erwähnten Körpern, welche sich mit größter Leichtigkeit schon beim Zusammentreffen stark concentrirter Kalium- und Natriumhydratlösung mit dem *Orthonitrobenzoylmalonsäureester* bilden:

wird das Metallatom von einem Kohlenstoffatom festgehalten, welches selbst noch mit drei CO-Gruppen gebunden erscheint. Es war indess gelungen, wie der Eine von uns schon mitgetheilt hat, das Natrium durch Brom zu ersetzen, eine Reaction, welche zwar nicht ganz ohne Analogie*) dasteht, immerhin aber namentlich wegen der relativ beträchtlichen Energie, mit welcher das Brom gebunden erscheint**), den Satz rechtfertigt, daß derartig mit negativen Gruppen verbundene Kohlenstoffatome nicht ausschließlich die Tendenz zeigen, sich mit positiven Atomen anderweitig zu verbinden. Mitbestimmend wirkt auf den Verlauf der zu erwartenden Umsetzung hier wesentlich die größere oder geringere Affinität der beiden organischen Radicale zu einander. Gerade in dem besprochenen Falle hatte es sich gezeigt, daß zur Bildung des zu erwartenden *Nitrobenzoylacetylentetracarbonsäureesters*:

auch andere Reactionen *nicht* führen, welche sonst verwerthbar

*) V. Meyer, Tscherniak, Ter Meer, diese Annalen **180**, 112 ff.; **181**, 1.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 2793.

erscheinen, um zwei substituirte Malonsäurereste mit einander zu vereinigen *).

Ein ähnliches abweichendes Verhalten war gelegentlich der Darstellung der *s*-Dimethylbernsteinsäure beschrieben worden **). Damals sprach der Eine von uns die Vermuthung aus, der Natriummethylmalonsäureester trete der Hauptmenge nach mit Jod im Sinne folgender Gleichung in Reaction :

Es war aber nicht gelungen, Beweise für diese Behauptung beizubringen. Durch das Studium zweier Reactionen halten wir uns nun heute für berechtigt, den eben citirten Vorgang als typisch für gewisse Substitutionsproducte des Malonsäureesters aufzustellen. Nach den im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen unterliegt es keinem Zweifel, daß *Benzylnatriummalonsäureester* und *Aethylnatriummalonsäureester* mit Jod sich folgendermaßen umsetzen :

Die zunächst entstandenen jodhaltigen Ester konnten zwar nicht chemisch rein erhalten werden, doch ist ihre Bildung durch das Studium ihrer Verseifungsproducte aufser Zweifel gestellt.

Aehnliche Beobachtungen über das Auftreten jodhaltiger leicht zersetzlicher Oele waren schon mehrfach bei der Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindungen des *Acetessigesters* im Wislicenus'schen Laboratorium gemacht, aber wegen der nicht gerade günstigen Eigenschaften der Reactionsproducte nicht weiter verfolgt worden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2788.

**) Diese Annalen 224, 75.

Natriumbenzylmalonsäureester und Jod.

2,3 g Natrium wurden in 30 g absolutem Alkohol gelöst, dazu 25 g reiner Benzylmalonsäureester gegeben. Letzterer war mit Aether verdünnt worden. Ebenso war die berechnete Jodmenge (1 Atom = 12,7 g) in Aether gelöst worden. Beim Vermischen trat sofortige Entfärbung der Jodlösung ein. Nun wurde von ätherischer Jodlösung noch so viel zugefügt, bis eine schwache Gelbfärbung zu erkennen war. Die verbrauchten Mengen Jodlösung ließen annähernd darauf schließen, daß noch ein zweites Jodatom in Reaction getreten war. Nachdem der Aether und Alkohol abdestillirt worden waren, wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Natriumthiosulfat entfärbt. Dabei schied sich ein farbloses Oel ab, welches auch nach längerem Stehen im Vacuum nicht krystallisirte. Da *Benzylmalonsäureester* im Vacuum unzersetzt siedet, wurde das erhaltene Oel ebenfalls destillirt. Dabei zeigte es sich, daß kein regenerirter *Benzylmalonsäureester* vorhanden war. Der Druck betrug ungefähr 20 bis 60 mm; während aber Benzylmalonsäureester beim angegebenen Druck erst gegen 200° siedet, trat schon bei 180° Braunfärbung des Oeles, dann Gasentwicklung und Zersetzung unter starker Abgabe von Joddämpfen auf. Dabei ging bis 250° alles Destillirbare über. Zur weiteren Aufarbeitung erschien uns indeß das Destillat zu unrein, so daß wir direct das jodhaltige Oel ohne Reinigung zu verseifen versuchten. Um es hierbei wenigstens frei zu haben von den durch Einwirkung von Jod auf Alkohol in alkalischer Lösung entstehenden Substanzen, wurden die oben genannten Mengen Natrium (als Draht) und Benzylmalonsäureester in wasserfreiem *Aether* zusammengebracht. Durch Erwärmen im Wasserbad wurde die Umsetzung beschleunigt, so daß alles Natrium gelöst wurde, ohne daß es zur Ausscheidung einer

festen Natriumverbindung kam. Die wieder abgekühlte Lösung wurde nun mit 25 g Jod (2 Atome), in 300 cbcm Aether gelöst, versetzt. Dabei wurde alles Jod entfärbt, während sich Jodnatrium abschied. Nach kräftigem Umschütteln wurde filtrirt, das Jodnatrium mit Aether gewaschen und die vereinigten ätherischen Lösungen mit Wasser geschüttelt, geschieden und im Wasserbad vom Aether befreit. Das hinterbleibende Oel wurde mit 30 g festem Kaliumhydrat, welches in 40 g Wasser gelöst worden war, versetzt, dann so viel 98 procentiger Alkohol zugegeben bis eine klare Lösung entstand. Nach zweitägigem Kochen am Rückflusskühler war beim Versetzen einer Probe mit Wasser keine Trübung von unverseiftem Ester mehr zu bemerken, dagegen konnte die reichliche Bildung von Jodkalium nachgewiesen werden. Als die ganze Masse mit Salzsäure neutralisirt worden war, wurde, um Spuren von Ester zu entfernen, mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hatte nur sehr wenig einer öligen Flüssigkeit extrahirt, welche einen stark an Bittermandelöl erinnernden Geruch besaß. Die Salzlösung wurde dann mit verdünnter Salzsäure übersättigt und mit Aether wiederholt ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein stark saures, sehr schwer bewegliches Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator anfang zu krystallisiren. Trotz verschiedener Versuche, die Krystalle durch Umkrystallisiren soweit zu reinigen, daß sie einen constanten Schmelzpunkt zeigten, gelang es uns nicht, ein zur Analyse taugliches Präparat zu erhalten. Wohl aber konnten wir aus der zwischen 160 und 175° auftretenden Entwicklung von Kohlensäure schliessen, daß eine substituirte Malonsäure vorlag. Die hier in Betracht kommenden Substanzen sind ihren Eigenschaften nach gut bekannt; aus *Benzyljodmalonsäureester* konnte erwartet werden :

und :

Die letztere Substanz, deren Bildung einem bei der Verseifung des *Chloräthenyltricarbonsäureesters* :

beobachteten Vorgänge †) entspräche, ist bis jetzt nicht bekannt. Wohl aber könnte hier die äthoxylirte Säure vorliegen, da, wie wir gleich zeigen werden, ganz ähnliche Spaltungsproducte von uns erhalten wurden, wie sie Claisen a. a. O. beschreibt. Claisen und Crismer haben nämlich gezeigt, daß *Benzalmalonsäureester* durch alkoholisches Kali in das Salz einer von ihnen als *β-äthoxylirten Säure* aufgefaßten Substanz übergeführt wurde, welche beim Erhitzen für sich Alkohol abgab und in *Benzalmalonsäure* überging (I); letztere zerfiel dann, bei höherer Temperatur für sich erhitzt, in *Kohlensäure* und *Zimmtsäure* (II), während anhaltendes Kochen mit Wasser daraus *Benzaldehyd* und *Malonsäure* (III) erzeugte :

*) M. Conrad, diese Annalen **209**, 245.

) Claisen und Crismer, daselbst **218, 133.

***) Daselbst **218**, 141.

†) C. A. Bischoff, daselbst **214**, 51.

Nach der Meinung der genannten Chemiker ist es insbesondere der leichte Uebergang in die ungesättigte Verbindung, welcher (da M. Conrad aus *Benzyltartronsäure* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_2$ kein Wasser abspalten konnte) für die Anlagerung von *Aethoxyl* an das β -, von Wasserstoff an das α -Kohlenstoffatom spricht. Leider sind die Angaben über die leicht zersetzliche Säure nicht so ausführlich, daß wir mit Erfolg eine Identificirung mit unserer Säure hätten anstreben können. Wir müssen uns daher damit begnügen, aus den erhaltenen Spaltungsproducten (*Kohlensäure*, *Benzaldehyd*, *Alkohol* und *Essigsäure*) zu schliessen, daß bei der Verseifung des *Jodbenzylmalonsäureesters* mit alkoholischem Kali nicht direct *Benzalmalonsäure*, sondern eine *Aethoxybenzylmalonsäure* entsteht, von der es noch zweifelhaft bleibt, ob sie die *Aethoxygruppe* an der Stelle des für Natrium eingetretenen Jodatoms enthält, oder ob bei der Verseifung intermediär durch Jodwasserstoffabspaltung *benzalmalonsaures* Salz entsteht, welches die Elemente des Alkohols im umgekehrten Sinne wieder anlagert:

oder:

und:

Die für die Beurtheilung des Vorganges im Sinne der oben gegebenen Gleichungen wichtigen Zersetzungsproducte wurden auf folgendem Wege isolirt. Der noch *wasserhaltige* saure, mit Krystallen durchsetzte Syrup wurde in einem Frac-

tionskölbchen erhitzt. Zunächst trat bei 86° Gasentwicklung ein. Dabei war das Destillat farblos, besaß Geruch und Geschmack des *Aethylalkohols* und brannte mit anfangs bläulicher Flamme; dann stieg das Thermometer langsam bis 175° , dabei war fortwährend starke *Kohlensäureentwicklung* nachweisbar, gleichzeitig destillirte eine mit Wasser klar mischbare Säure, die unschwer als *Essigsäure* durch den Geruch und das Verhalten zu Silberlösung nach dem Neutralisiren erkannt werden konnte. Bei weiterem Erhitzen trat intensiver Geruch nach *Bittermandelöl* auf; das Destillat trübte sich mit Wasser und sammelte sich schliesslich als hellgefärbtes Oel unter dem Wasser an. Das getrocknete Oel zeigte dann den Siedepunkt 180° und gab nach längerem Kochen mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat, Filtriren, Einengen und Ansäuern mit Salzsäure die durch ihren Schmelzpunkt (121°), Aussehen, Geruch und Löslichkeitsverhältnisse leicht erkennbare *Benzoësäure*. Der im Kölbchen zurückgebliebene Syrup zeigte kein einheitliches Verhalten beim Erhitzen einer abgepressten Probe im Capillarrohr, sodaß derselbe nicht direct auf die zu erwartende *Zimmtsäure* verarbeitet werden konnte. Es wurde daher noch einmal anhaltend mit Wasser gekocht und so auch noch eine kleinere Menge *Benzaldehyd* gebildet, welche nach dem Neutralisiren mit Kaliumhydratlösung durch Aether ausziehbar war. Beim Ansäuern der Salzlösung trat eine milchige Trübung auf, welche bei weiterem Säurezusatz sich zu schweren Oeltröpfchen sammelte. Dieselben wurden geschieden, und sodann die wässerige Lösung mit Aether geschüttelt, um eventuell unzersetzt gebliebene Malonsäure zu finden. Die wenigen Krystalle, welche so isolirt werden konnten, schmolzen jedoch schon bei 96 bis 98° und können danach viel eher als Phenylmilchsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OHCOOH$ (Schmp. 98°) angesehen werden. Da die in Wasser unlöslichen Antheile des genannten Oeles auch nach längerem Stehen im

Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirten, versuchten wir durch Ueberführung in eine Baryumverbindung Aufschluß über ihre Natur zu erhalten. Wir kochten mit in Wasser aufgeschlemmtem Baryumcarbonat, so lange noch Kohlensäure sich entwickelte, filtrirten dann heifs und krystallisirten die beim Eindampfen sich ausscheidenden Krystalle noch einmal aus Wasser um. Schliesslich erhielten wir ein in kleinen, fast farblosen Blättchen krystallisirendes Salz, welches nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe ergab.

- I. 0,1500 g gaben 0,2288 CO₂, 0,0453 H₂O und 0,0685 BaCO₃.
 II. 0,1627 g " 0,2468 " 0,0542 " " 0,0744 "

	Berechnet für BaC ₁₆ H ₁₄ O ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	45,39	44,38	44,16
H	3,31	3,36	3,70
Ba	32,39	31,76	31,80

Die erhaltenen Zahlen führen zu keiner plausibeln Formel. Am nächsten kommen noch die Werthe der beigeschriebenen Formel BaC₁₆H₁₄O₅. Leider stand uns nur eine sehr geringe Menge des Salzes zur Verfügung, so dafs wir nicht im Stande waren die Säure oder die Säuren zu isoliren. Es müfsten dies nach unserer Ansicht Phenylmilchsäure und Benzoësäure sein, letztere durch die theilweise Oxydation des Benzaldehyds erklärlich, erstere durch Kohlensäureabspaltung aus der zuerst entstandenen Benzyltartronsäure hervorgegangen; dann würde die Formel des Baryumsalzes sich auflösen in C₆H₅.COO.Ba.COO.CH(OH).CH₂.C₆H₅. Zimmtsäure konnte sich also nicht gebildet haben und mufs die Verseifung des Jodbenzylmalonsäureesters der Hauptmenge nach zur Benzyläthoxylmalonsäure geführt haben, aus welcher dann die oben beschriebenen Spaltungsproducte entstanden sind.

Jod und Natriumäthylmalonsäureester.

Nach den eben mitgetheilten Resultaten erschien es uns von Interesse, zu untersuchen, ob auch substituirte Malon-

säureester mit Radicalen der Fettreihe sich dem Jod gegenüber analog verhielten und ob bejahenden Falls durch deren Verseifung Körper erhalten werden würden, welche in Beziehung zu den von Komnenos*) dargestellten Producten der Einwirkung von Fettaldehyden auf Malonsäure stünden. Frühere, von dem Einen von uns mit einem aus Natrium-methylmalonsäureester und Jod erhaltenen jodhaltigen Oele angestellten Versuche hatten nicht zu faßbaren Verbindungen geführt. Wir hofften nun beim *Aethylmalonsäureester* zum Jodsubstitutionsproduct $C_2H_5 \cdot C \cdot J \cdot (COOC_2H_5)_2$ zu gelangen und von diesem aus entweder die *Aethoxyäthylmalonsäure* $C_2H_5 \cdot C \cdot OC_2H_5(COOH)_2$ oder die *Aethylidenmalonsäure* $CH_3 \cdot CH : C(COOH)_2$ (eventuell Crotonsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$ und Aethylendiessigsäure $CH_3 \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{smallmatrix}$ *) zu erhalten. Schliesslich war noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß sich *Aethyltartronsäure* $C_2H_5 \cdot C \cdot OH(COOH)_2$ bei der Verseifung bildete, analog der von M. Guthzeit**) studirten Zersetzung des *Aethylchlormalonsäureesters*.

Die Schwierigkeiten, reine Producte aus dem Reaktionsgemisch zu isoliren, waren hier größer, als bei den oben beschriebenen Benzylderivaten. Aus dem Nachfolgenden dürfte aber zur Genüge erhellen, daß in der That auch in der Fettreihe zunächst das Natrium durch Jod ersetzt wird :

und daß aus dem entstandenen Ester durch *alkoholische Kaliumhydroxydlösung* sich *äthyläthoxymalonsaures Salz* bildet, $C_2H_5 \cdot C \cdot OC_2H_5(COOK)_2$, während die Zersetzung mit

*) Diese Annalen **218**, 162.

) Daselbst **209, 233.

Barytwasser äthyltartronsaures Salz liefert : $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}(\text{COO})_2\text{Ba}$.

Bemerkenswerth erscheint uns der Umstand, dafs keine ungesättigte Säure, sowie keine Aldehydspaltung nachgewiesen werden konnte, da dies den Hauptunterschied im Verhalten der *Aethyl*verbindung gegenüber dem der *Benzyl*verbindung darstellt.

Der zu den folgenden Versuchen verwendete *Aethylmalonsäureester* wurde nach der Methode von M. Conrad *) dargestellt. Die Trennung des Esters vom Jodnatrium bewirkten wir jedoch einfach so, dafs wir das Reaktionsgemisch direct destillirten (ohne vorher mit Wasser zu waschen). Nach zweimaliger Destillation ging der Hauptantheil farblos zwischen 208 und 210° über. Die Ausbeute betrug 75 g aus 80 g Malonsäureester. Das im Destillationsgefäfs zurückgebliebene Jodnatrium zeigte nur geringe Bräunung (von Zersetzung organischsauren Salzes herrührend). Da auf diese Weise das Trocknen des Esters wegfällt, konnte obige Menge bequem in 1 bis 2 Stunden dargestellt werden.

Wir versuchten zunächst festzustellen, wie viel Jod von 1 Mol. *Natriumäthylmalonsäureester* umgesetzt wird. Dabei machten wir die Beobachtung, dafs bei Anwesenheit von viel Alkohol fast kein Jodnatrium gebildet wurde. Die ätherische Jodlösung wurde sofort entfärbt, gleichwohl blieb die stark alkalische Reaction bestehen. Wir titrirten nun unter Zusatz von Dimethylorange mit Salzsäure. Danach waren in der Gesamtlösung von den ursprünglich angewandten 1,957 g Natrium noch 1,783 g an *Aethylmalonsäureester* gebunden. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde mit viel Wasser versetzt und so ein schwach gelbes Oel abge-

*) Diese Annalen 204, 134.

schieden, welches nach dem Trocknen fast ganz glatt zwischen 208 und 210° überging. Joddämpfe, wie sie sonst reichlich beim Erhitzen der jodsubstituirtten Malonsäureester auftreten, waren kaum zu bemerken. Daraus geht hervor, daß der Alkohol die Einwirkung des Jods auf die Natriumverbindung verhindert; zu welcher neuen Verbindung das Jod verbraucht wird, haben wir nicht näher untersucht, da ja die Umsetzung des Jods mit Alkohol kein ganz glatt verlaufender Proceß ist, nur soviel wollen wir erwähnen, daß Jodoform sich nicht gebildet zu haben scheint.

Zu den folgenden Versuchen wurden auf Grund der eben mitgetheilten Erfahrung die erforderlichen Mengen *Aethyl-natriummalsäureester* durch Eintragen von Natriumdraht in den mit absolutem Aether stark verdünnten *Aethylmalonsäureester* dargestellt. Da sich hierbei das Metall bald mit ausgeschiedenen Krusten der Natriumverbindung überzog, versuchten wir durch Zusatz von möglichst wenig absolutem Alkohol die Umsetzung zu vollenden. Dann wurde die zwei Atomen entsprechende Menge Jod, in Aether gelöst, eingetragen, kräftig geschüttelt und die Reaktionsmasse mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, bis die ätherische Schicht nahezu farblos war. Sodann wurde der Aether aus dem Wasserbad abdestillirt und der Rückstand mit Kaliumhydrat ($1\frac{1}{2}$ fache Menge der von der Theorie verlangten, in 96procentigem Alkohol gelöst) in der Kälte im verschlossenen Gefäß verseift. Nach 2 Tagen war bei Wasserzusatz keine ölige Abscheidung mehr zu bemerken. Es wurde nun die Lösung aus dem Wasserbad destillirt und das Uebergegangene wiederholt auf Aldehyd geprüft. Derselbe war jedoch nicht nachweisbar. Die wässerige Salzlösung wurde mit Salzsäure neutralisirt und, da weder Chlorcalcium noch Chlorbaryum eine Fällung erzeugten, direct mit concentrirter Salzsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Die

ätherischen Extracte hinterließen nach dem Verdunsten des Aethers einen rothbraunen Syrup, der erst bei längerem Stehen Spuren von Krystallisation zeigte. Wir glaubten nun am bequemsten durch Kohlensäureabspaltung und darauffolgende fractionirte Destillation die erhaltenen Säuren trennen zu können. Beim Erhitzen trat bei 115° reichliche Gasentwicklung auf (Kohlensäure), die Temperatur des Dampfes stieg auf 135° . Die Hauptmenge ging bei wiederholter Destillation zwischen 180 und 190° über. Eine zwischen 180 und 182° aufgefangene Probe war fast farblos und wurde der Analyse unterworfen.

0,2770 g gaben 0,5606 CO_2 und 0,2296 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Gefunden
C	54,55	55,20
H	9,09	9,21
O	36,36	35,59.

Die Analyse liefs es demnach unentschieden, ob *Buttersäure* $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ oder *Aethoxybuttersäure* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ vorlag. Der Siedepunkt lag indefs fast 20° höher, als der der Buttersäure. Da bei wiederholter Destillation keine Aenderung in den Siedepunkten und den Mengen der Destillate beobachtet wurde, dagegen eine unter schwacher Jodentwicklung eintretende Zersetzung wahrgenommen werden konnte, stellten wir aus den einzelnen Fractionen durch Kochen mit Baryumcarbonat die Baryumsalze dar, welche, als in Wasser leicht löslich, beim Eindampfen sich zunächst syrupförmig abschieden. Durch Trocknen bei 100° wurden sie von constantem Gewicht erhalten und ergaben folgende Werthe :

I. Fraction 175 bis 190° : a) 0,2403 g gaben 0,2414 CO_2 , 0,0977 H_2O und 0,1436 BaCO_3 .

b) 0,2547 g gaben 0,1517 BaCO_3 .

II. Fraction 190 bis 210° : c) 0,1769 g „ 0,0926 „

d) 0,2922 g „ 0,1536 „

	Berechnet für		Gefunden			
	$\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$	$\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$	I.		II.	
			a.	b.	c.	
C	30,87	36,09	31,04	—	—	—
H	4,50	5,51	4,52	—	—	—
Ba	44,05	34,34	41,56	41,42	36,40	36,50.

Deuten nun diese Zahlen mit größter Wahrscheinlichkeit auf die Bildung von *Aethoxybuttersäure*, so war es doch nach verschiedenen Beobachtungen *) sehr schwierig, dieselbe rein darzustellen. Wir versuchten daher die *Aethoxyäthylmalonsäure*, welche ja die eben erwähnte Säure durch Abspaltung von Kohlensäure geliefert haben mußte, zu isoliren.

Zu diesem Behuf verseiften wir den *Aethyljodmalonsäureester* in der Kälte mit alkoholischem Kalihydrat, neutralisirten sodann mit Eisessigsäure und versuchten auf verschiedene Weise das entstandene Jodkalium und essigsaure Kalium vom erwarteten *äthoxyäthylmalonsauren* Salz durch Alkohol zu trennen. Diese Trennung gelang nicht; ebenso war es nicht möglich, durch Vermittelung der Calcium-, Baryum-, Zink-, Kupfer- und Bleisalze eine Trennung vom Jodid durchzuführen. Es wurde daher die Salzlösung möglichst eingeeengt und nach dem Ansäuern mit starker Schwefelsäure wiederholt mit Aether ausgezogen. Da der Aether namentlich zuletzt sehr dunkel gefärbt wurde (von freiem Jod), die ersten Ausschüttelungen stark nach Jodwasserstoffsäure rochen, so wurden nur die fast farblosen Auszüge mit Chlorcalcium getrocknet und durch gelindes Erwärmen vom Aether befreit. Der syrupartige Rückstand verlor nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk den Geruch nach Jod und schied hübsche prismatische farblose Krystalle ab, welche abgesogen, geprefst, aus Aether und Wasser einigemal umkrystallisirt wurden. Der Schmelz-

*) Ann. chim. phys. [5] 17, 532.

punkt derselben lag bei 111 bis 112°. Beim Erhitzen auf 160° trat Kohlensäureentwicklung und Geruch nach Buttersäure auf. Danach mußte die Substanz *Aethylmalonsäure* sein, was auch die Analyse bestätigte.

0,1908 g gaben 0,3183 CO₂ und 0,1051 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₈ O ₄	Gefunden
C	45,46	45,50
H	6,06	6,12.

Ob diese *Aethylmalonsäure* von nicht jodirtem Ester herrührte, oder durch den beim Ansäuern der Verseifungsproducte freiwerdenden Jodwasserstoff aus der Oxy- resp. *Aethoxysäure* sich gebildet hatte, konnten wir nicht entscheiden. Die letzteren offenbar schwierig krystallisirenden Säuren mußten in dem syrupartigen Filtrat der *Aethylmalonsäure* sein. Dieses wurde daher in Wasser gelöst, mit Baryumcarbonat anhaltend gekocht, heiß filtrirt und nun eingedampft. Die dabei nach einander auftretenden Ausscheidungen wurden für sich abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Aus den Analysenresultaten ging hervor, daß in der That das Baryumsalz der *Aethoxyäthylmalonsäure* vorgelegen hat, wenn auch der Kohlenstoffgehalt, in Folge schwer zu entfernender Spuren Baryumacetats, etwas zu niedrig erscheint.

- I. Fraction. a) 0,1770 g gaben 0,1065 BaCO₃.
 b) 0,2000 g „ 0,1195 „
 II. „ c) 0,2062 g „ 0,1268 „
 III. „ d) 0,2650 g „ 0,1672 „
 e) 0,2617 g „ 0,1649 „
 f) 0,2277 g „ 0,1447 „ , 0,1782 CO₂ und 0,0626 H₂O.
 g) 0,2493 g gaben 0,1578 BaCO₃, 0,1960 CO₂ und 0,0695 H₂O.
 IV. „ h) 0,1871 g gaben 0,1197 BaCO₃.
 i) 0,1952 g „ 0,1256 „

	Berechnet für $\text{BaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$								
	C 27,01								
	H 3,22								
	Ba 44,05.								
	Gefunden								
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
C	—	—	—	—	—	25,28	25,30	—	—
H	—	—	—	—	—	3,06	3,10	—	—
Ba	41,84	41,55	42,76	43,88	43,82	44,21	44,02	44,49	44,75

Die freie Säure haben wir nicht in reinem Zustand aus dem Salze dargestellt, zumal die Ausbeute an organischer Säure eine verhältnißmäßig geringe war. Wir versuchten noch aus der schwefelsäurehaltigen wässerigen Lösung durch Destillation mit Wasserdämpfen die Aethoxybuttersäure zu gewinnen, aber auch dieser Versuch schlug fehl, da die überdestillirenden organischen Säuren keine schwer löslichen Salze lieferten, so daß ihre Trennung von der Essigsäure und namentlich von der Salpetersäure, welche wir bei dem Versuche, das organische Bleisalz vom Jodblei zu trennen, zu der Salzlösung zugesetzt hatten, undurchführbar erschien.

Nach früheren Erfahrungen gelang die Ueberführung halogensubstituierter Malonsäureester in die betreffenden Tartronsäuren am besten durch Kochen mit *Barytwasser*. Wir stellten daher noch zwei Versuche an und hofften durch fractionirte Krystallisation der Baryumsalze die Aethyltartronsäure zu isoliren, da uns der von M. Guthzeit früher eingeschlagene Weg, das schwer lösliche Bleisalz darzustellen und dieses durch anhaltendes Kochen mit Wasser vom Bleihaloid zu befreien, wegen der Schwerlöslichkeit des Jodbleis (Guthzeit hatte Chlorblei) kein günstiges Resultat gab. Dabei kam es uns außerdem darauf an, aus dem Ueberblick über die analytischen Daten zu entnehmen, ob unangegriffene Aethylmalonsäure nachweisbar erschiene. Das letztere war nicht der Fall. Bei der Darstellung des Jodesters vermieden

wir Alkohol vollständig und verseiften die mit der berechneten Jodmenge versetzte, braun gefärbte, durch Filtriren vom Jodnatrium befreite, absolut ätherische Lösung direct mit Barytwasser. Durch Erwärmen im Wasserbad wurde der Aether abdestillirt; die Masse nahm eine schneeweiße Farbe an. Nach anhaltendem Kochen am Rückfluskkühler verschwand das Oel vollständig. Wir entzogen der erkalteten Masse durch Schütteln mit Aether die Spuren unverseiften Esters. Beim Verdunsten des Aethers trat deutlich der Geruch nach Jodoform auf, doch konnten wir keine Kryställchen isoliren, so daß dasselbe nur spurenweise (vermuthlich durch Einwirkung des geringen Jodüberschusses auf den bei der Verseifung gebildeten Alkohol in der alkalischen Lösung) entstanden sein konnte. Die rückständige Masse wurde nun filtrirt : auf dem Filter blieb ein auch in heißem Wasser schwer lösliches Baryumsalz neben Baryumcarbonat zurück. Von letzterem wurde es durch Auswaschen, später auch durch Digeriren mit ungefähr 50 procentiger Essigsäure befreit. Das Salz ergab, nachdem Jod, Kohlensäure und Essigsäure durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden konnten, folgenden Baryumgehalt *) (bei 100°, auch bei 120°, zu constantem Gewicht getrocknet) :

1. 0,1852 g gaben 0,1250 BaCO_3 = 46,94 pC. Ba.
2. 0,2046 " " 0,1622 BaSO_4 = 46,61 " "
3. 0,2135 " " 0,1440 BaCO_3 = 46,90 " "
4. 0,2105 " " 0,1416 BaCO_3 = 46,78 " "
5. 0,2288 " " 0,1827 BaSO_4 = 46,95 " "

Aethyltartronsaures Baryum verlangt 48,4 pC. Ba. Die Elementaranalysen gaben keinen Aufschluß darüber, warum der Baryumgehalt hinter der von der Theorie geforderten Menge zurückblieb, doch wurde durch directe Wasserbestimmungen (Verbrennung mit Kupferoxyd) nachgewiesen,

*) Nr. 1 und 2 war aus heißem Wasser umkrystallisirt worden.

daß nicht etwa der Gehalt von fest gebundenem Krystallwasser die Ursache sei.

1. 0,253 g gaben 0,0425 H_2O = 1,87 pC. H.
2. 0,3093 „ „ 0,0507 „ = 1,82 „ „
3. 0,2389 „ „ 0,0386 „ = 1,80 „ „

Die Formel des wasserfreien Salzes verlangt 2,12 pC.

Beim Eindampfen der durch Ausziehen des schwerlöslichen Salzes mit Essigsäure gewonnenen Lösung waren glänzende Blättchen erhalten worden, welche nach dem Filtriren, Pressen und Trocknen keine Essigsäurereaction gaben und ebenso an wässrige Salpetersäure und Silbernitrat kein Jod abgaben.

Gleichwohl enthielten die Krystalle noch Spuren Jod chemisch gebunden, welches durch Glühen mit Natrium nachgewiesen werden konnte und auch bei der Elementaranalyse, wenn keine Silberblechspirale eingeschaltet war, am Watterpföpfchen des Chlorcalciumrohres wahrgenommen wurde. Die analytischen Werthe kommen denjenigen der Formel des *äthyltartronsauren* Baryums so nahe, daß wir kein Bedenken tragen, das Salz als solches zu bezeichnen.

- I. 0,2411 g gaben 0,1674 $BaCO_3$, 0,1427 CO_2 und 0,0476 H_2O .
- II. 0,2326 „ „ 0,1612 „ 0,1367 „ „ 0,0426 „
- III. 0,1924 „ „ 0,1570 $BaSO_4$.

	Berechnet für $BaC_5H_6O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21,2	20,38	20,25	—
H	2,12	2,19	2,04	—
Ba	48,4	48,29	48,20	47,98

Aus dem alkalischen Filtrate der während der Verseifung ausgeschiedenen Baryumsalze wurde durch Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen und Filtriren der überschüssige Aetzbaryt entfernt. Bei der darauf vorgenommenen fractionirten Krystallisation zeigte es sich, daß neben Jodbaryum noch ein Baryumsalz einer organischen Säure zugegen war, welches

auf dem Platinblech erhitzt, verbrannte unter Hinterlassung einer schwarzen voluminösen Asche. Der Menge nach mußte dieses Baryumsalz das Hauptproduct der Verseifung sein.

Seine Trennung vom Jodbaryum war jedoch mit großen Verlusten verknüpft, obwohl wir durch Alkohol verschiedener Concentration die Reinigung zu erreichen suchten. Zudem enthielt auch dieses Salz, als es bis zum Verschwinden der Jodreaction in wässriger Lösung gewaschen worden war, noch Spuren chemisch gebundenen Jods, so daß der auch hier gegenüber der Formel zu niedrig gefundene Baryumgehalt seine Erklärung durch die in geringem Maße stattgehabte Bildung von jodäthylmalonsaurem Baryum $[\text{Ba}(\text{COO})_2 \cdot \text{C} \cdot \text{J} \cdot \text{C}_2\text{H}_5]$ mit 35,2 pC. Ba] finden kann. Wir sind im Begriff aus den gesammelten fast jodfreien Baryunsalzen die Aethyltartronsäure noch zu isoliren. Da dieselbe nach den Angaben M. Guthzeit's *) ziemlich zersetzlich ist und zu ihrer Krystallisation längere Zeit bedarf, so werden wir später über das Resultat dieses Versuchs berichten.

Jod und Natriumacetylentetracarbonsäureester.

Unter gewissen Versuchsbedingungen hatte der Eine **) von uns aus der zuerst von A. v. Baeyer und Perkin ***) dargestellten *Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureesters* :

durch Einwirkung von Jodmethyl hauptsächlich ein Monomethylsubstitutionsproduct erhalten. Danach schien es möglich, daß die beiden Natriumatome nicht gleich fest gebunden wären, oder daß nach dem Austausch des einen durch einen organischen Rest das andere eine festere Bindung erfahre.

*) Diese Annalen **209**, 232.

) C. A. Bischoff u. C. Rach, daselbst **234, 65.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 449.

Es drängte sich uns nun die Frage auf, ob *Acetylentetracarbonsäureester* mit Natriumäthylat, wenn man die der folgenden Gleichung entsprechenden Mengen aufeinander einwirken läßt, im Sinne des Schema's :

reagirte und ob dann die zu erwartende Natriumverbindung nach den früheren Erfahrungen mit Jod den Ester einer achtbasischen Säure lieferte oder ob sie nach unseren neueren Beobachtungen das Natrium gegen Jod eintauschte und so also entstände :

Ein dritter Fall war noch mit in Betracht zu ziehen : daſs nämlich die Umsetzung zwischen Natriumäthylat und Acetylentetracarbonsäureester im Sinne folgender Gleichung I sich vollzöge, worauf dann Jod nach den Untersuchungen des Einen *) von uns *Dicarbintetracarbonsäureester* erzeugen müſſte, während die Hälfte des *Acetylentetracarbonsäureesters* unangegriffen bliebe :

Zum Versuche wurden verwendet 16 g reiner Acetylentetracarbonsäureester, welche zunächst mit 1,15 g Natrium, in möglichst wenig Alkohol gelöst, versetzt wurden, worauf die auf das Natrium berechnete Jodmenge (6,35 g), in Aether gelöst, hinzugefügt wurde. Die Farbe der Jodlösung verschwand sofort vollständig. Nun wurde noch ein Cubikcenti-

*) C. A. Bischoff u. C. Rach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2781.

meter ätherischer Jodlösung eingegossen : derselbe ertheilte der ganzen Masse eine intensive Gelbfärbung; danach wurde also nur die zur Bildung von Jodnatrium erforderliche Jodmenge verbraucht. Nach dem Versetzen mit Wasser reagierte die Lösung neutral. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumthiosulfatlösung entfärbt und dann krystallisiren lassen. Dabei bildeten sich die höchst charakteristischen langen Nadeln des *Acetylentetracarbonsäureesters* zuerst, dann kamen derbe Tafeln vom Aussehen des *Dicarhintetracarbonsäureesters*. Durch oft wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Aether und schliessliches Umkrystallisiren aus Benzol konnten beide Ester rein und vom richtigen Schmelzpunkt erhalten werden. Der Vergleich mit Präparaten früherer Darstellung liefs keinen Zweifel, dafs hier nur die beiden genannten Körper vorlagen. Die Mengen standen annähernd in dem von den Gleichungen I und II geforderten Verhältnifs und sind diese Schemata daher der Ausdruck für den Verlauf der Reaction.

Leipzig, Januar 1887, Universitätslaboratorium.

Ueber die Empfindlichkeit des Geruchssinnes; von *Emil Fischer* und *Franz Pensoldt*.

Zuverlässige Bestimmungen der Gewichtsmengen riechender Substanzen, welche nöthig sind, um Geruchsempfindung hervorzurufen, sind unseres Wissens nur von *Valentin* *) ausgeführt worden. Derselbe fand mittelst einer ziemlich umständlichen Methode, dafs ein Luftstrom, der im Cubik-

*) *Valentin*, *Lehrb. d. Physiol.* 1848 II 2, 279 ff.