Dasselbe krystallisirt in Prismen, die bei 162° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmelzen. Durch seine Darstellung dürfte der Beweis als erbracht anzusehen sein, dafs bei höherer Temperatur das Chloratom aus dem Monochlormalonsäureester eliminirt werden kann, ohne dafs dabei ein Zerfall des Malonylskelettes eintritt.

12. Ueber Aethyl- und Isobutylchlormalonsäureester, Aethyl- und Isobutyltartronsäure, Aethyl- und Isobutylhydroxyessigsäure;

von *M. Guthzeit*.

Die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffatoms durch halogene Elemente auch in monalkylisirten Malonsäureestern zu prüfen, wurde reiner Aethylmalonsäureester der Chlorirung unterworfen. Derselbe nimmt, wenn er vorher zur Einleitung der Reaction auf circa 100° erwärmt wird, unter Chlorwasserstoffentwicklung sehr leicht Chlor auf. Das Ende des Chlorirungsprocesses zeigt sich dadurch, dafs die vorher wasserhelle Flüssigkeit sich gelbgrün färbt und ihre Temperatur auf die der Umgebung herabsinkt. Es wird eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether leicht mischbare Flüssigkeit erhalten, die fast ohne jeden Rückstand bei 228° überdestillirt.

0,1386 g gaben 0,2485 CO₂ und 0,0883 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O ₄ Cl	Gefunden			
		I.	II.	III	IV.
C	48,54	48,89	—	—	—
H	6,74	7,07	—	—	—
Cl	15,96	—	14,95	14,88	15,04.

Die Chlorbestimmungen II und III wurden nach Kekulé und Volhard ausgeführt, wobei

0,3483 g verbrauchten 14,60 cem $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung
= 14,88 pC. Cl.
und

0,3454 g Substanz erforderten 14,55 cem $\frac{1}{10}$ Normal-AgNO₃
= 14,95 pC. Cl.

Die Bestimmung IV geschah nach Carius.

0,3157 g Substanz lieferten 0,1727 AgCl und 0,0013 Ag =
15,04 pC. Cl.

Auffallend ist, daß trotz vielfacher Bestimmungen verschiedener Präparate der Chlorgehalt auch hier stets zu niedrig ausfiel.

Der so gewonnene *Aethylchlormalonsäureester*,

$\text{C}_2\text{H}_5 > \text{C} \begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} < \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, ist ein farbloses Oel von dem specifischen Gewicht 1,110 bei 17°. Um daraus zur betreffenden Hydroxysäure zu kommen, wurde der Ester mit concentrirter wässriger Kalilösung, deren Gehalt an Kaliumhydroxyd das ein- und eine halbfache der theoretisch erforderlichen Menge betrug, zersetzt. Die verseifte Masse wurde mit Essigsäure angesäuert, mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag mehrmals mit Wasser aufgeköcht, um alles Chlorblei zu entfernen. Aus dem so gereinigten Bleisalz wurde durch Kochen mit Schwefelsäure das Blei abgeschieden und das Filtrat nach Entfernung aller Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat eingedampft bis zur Syrupdicke, im Exsiccator getrocknet und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verjagen des Aethers erhaltene dickflüssige Rückstand erstarrte erst nach längerer Zeit krystallinisch und zeigte den Schmelzpunkt 98°. Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

0,1827 g Substanz gaben 0,2687 CO₂ und 0,0879 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₈ O ₆	Gefunden
C	40,54	40,11
H	5,41	5,34.

Die *Aethyltartronsäure*, $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{HO} < \text{COOH} \end{matrix}$, welche ein

neues Isomeres der Säuren $C_5H_8O_5$ bildet, ist eine weisse krystallinische Masse, in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich. Sie schmilzt bei 98° , wobei schon Entwicklung von Kohlensäure zu bemerken ist. Die wässrige Lösung der freien Säure giebt mit Bleiacetat einen weissen flockigen Niederschlag. In der wässrigen Ammonsalzlösung rufen Bleiacetat, Silbernitrat und Kupfersulfat sofort Fällungen hervor, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Zinkacetat verursachen nur in ganz concentrirter Lösung eine Ausscheidung.

Erhitzt man Aethyltartronsäure bei 180° so lange, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrnehmbar ist, kocht den Rückstand mit Wasser und Zinkcarbonat, so erhält man nach dem Filtriren und Eindampfen der klaren Lösung ein in glänzenden Schüppchen krystallisirendes Salz, welches leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich ist.

0,4470 g des exsiccatorgetrockneten Salzes verloren bei 120° 0,0528 H_2O = 11,81 pC.

Das Salz enthält hiernach 2 Mol. Krystallwasser; übereinstimmend mit den Angaben von Naumann*), welcher die α -Hydroxybuttersäure aus Brombuttersäure darstellte. Für $2H_2O$ berechnen sich im *hydroxybuttersauren Zink* = 11,73 pC.

Die Elementaranalyse der wasserfreien Verbindung bestätigte in genügender Weise das Vorliegen des erwarteten Salzes.

0,1956 g Substanz gaben 0,2493 CO_2 , 0,0925 H_2O und 0,0598 ZnO .

	Berechnet für ($C_4H_7O_5$) ₂ Zn	Gefunden
C	35,42	34,24
H	5,17	5,17
Zn	23,99	24,17.

Ein Versuch, mittelst Natriumäthylat aus Chloräthylmalonsäureester Aethoxyäthylmalonsäureester zu erhalten, führte bis jetzt zu keinem günstigen Resultat.

*) Diese Annalen **110**, 115.

Ein weiterer Versuch wurde angestellt, um das Verhalten der zweifach-alkylsubstituirtten Malonsäuren gegen Halogene zu prüfen.

Diäthylmalonsäure wurde in wenig Wasser gelöst und mit so viel Brom im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, daß auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Brom traf. Erst bei 150° trat Reaction ein, indem das Brom zum größten Theil verschwunden war. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure und aus der wässrigen Lösung schied sich eine geringe Oelschicht ab. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde mit Soda neutralisirt, eingedampft, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Gewinnung der freien Säure mit Aether extrahirt. Der Rückstand erwies sich in Wasser löslich und lieferte beim Neutralisiren mit Baryumcarbonat eine krystallinische Baryumverbindung, die zum größten Theil in heissem Alkohol löslich war. Eine Baryumbestimmung dieses aus Alkohol erhaltenen bromfreien Salzes läßt auf *diäthoxalsäures Baryum* schließen.

0,1263 g dieser Substanz gaben 0,0748 BaSO₄.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₈ O ₆ Ba	Gefunden
Ba	34,34	34,82.

Der Schmelzpunkt der durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether daraus gewonnenen Säure lag bei 74° (nach Frankland und Duppa*) schmilzt die Diäthoxalsäure bei 74,5°).

Es scheint also theilweise die Reaction in folgender Weise verlaufen zu sein :

und

*) Diese Annalen 135, 26.

Das aus der wässrigen Lösung sich abscheidende Oel, dessen oben Erwähnung gethan wurde, besteht zum Theil aus Diäthyllessigsäure, zum Theil wahrscheinlich aus Zersetzungsproducten der Diäthoxalsäure. Es wurde in zu geringer Menge erhalten, um näher untersucht werden zu können.

Um zu zeigen, daß der bei dem Aethylmalonsäureester sich vollziehende Prozeß der Chlorirung ein ganz allgemeiner für die monalkylsubstituirten Malonsäureester ist, wurde ferner noch Isobutylchlormalonsäureester dargestellt und dessen Derivate näher untersucht.

Isobutylmalonsäureester, $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, erhalten aus

Natriummalonsäureester und Isobutyljodür nach dem schon öfter beschriebenen Verfahren ist eine in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 225° siedende Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht 0,983 bei 17° beträgt.

Bei der Analyse wurden zwar nicht sehr befriedigende Zahlen erhalten, doch lassen sich die Abweichungen wohl auf eine geringe, schwer zu beseitigende Jodbeimengung zurückführen.

0,1808 g Substanz gaben 0,3970 CO₂ und 0,1484 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₂₀ O ₄	Gefunden
C	61,11	59,89
H	9,26	9,12.

Die aus dem Ester dargestellte, mit der Diaterebinsäure isomere *Isobutylmalonsäure*, $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$, ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche krystallinische Substanz, die bei 107° schmilzt und bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlensäure sich zersetzt. Die Verbrennung des Körpers ergab dessen Reinheit.

0,1469 g Substanz gaben 0,2822 CO₂ und 0,0990 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	52,50	52,39
H	7,50	7,48.

Die neutrale Ammonsalzlösung dieser Säure giebt mit Chlorcalcium, Bleiacetat, Quecksilberchlorid und Mercuronitrat weißse krystallinische Niederschläge; mit Kupfersulfat eine blaugrüne Fällung.

Der Isobutylmalonsäureester, in derselben Weise wie Aethylmalonsäureester mit Chlor behandelt, liefert *Isobutylchloromalonsäureester*, $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{C} < \begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$. Derselbe ist eine bei 245 bis 247° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit und hat bei 15° das spezifische Gewicht 1,091.

0,2302 g Substanz mit Natriumamalgam zersetzt, mit Salpetersäure angesäuert und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung titirt, erforderten 8,40 cem derselben, woraus sich ein Procentgehalt von 13,06 Cl berechnet, während die Theorie 14,16 pC. verlangt.

Auffällig ist auch hier der mit dem beim Aethylchloromalonsäureester gefundene fast gleiche Mindergehalt an Chlor, welcher jedoch einen Zweifel an dem Vorliegen der erwarteten Verbindung nicht erwecken kann.

Wird dieser Ester mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht, so zersetzt er sich, aber äußerst langsam, unter Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure jedenfalls nach folgendem Schema :

Behufs Gewinnung der Isobutyltartronsäure wurde der Ester einer concentrirten wässrigen Kalihydratlösung zugesetzt, welche das eineinhalbfache der zur Verseifung und Sättigung des Chlors nothwendigen Kalihydratmenge enthielt, worauf sofort Erwärmung und Alkoholentwicklung eintrat. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad war die Reaction vollendet und keine Spur von unzersetztem Ester mehr wahrzunehmen. Die mit Salzsäure neutralisirte Masse wurde einge-

dampft und nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure angesäuert. Wird sodann zur Wasserentziehung, nach dem in der vorhergehenden Abhandlung bei der Tartronsäure angegebenen Verfahren, Gyps zugesetzt und die trockne Masse im Vacuum über Natronkalk so lange stehen gelassen, bis kaum mehr Salzsäuregeruch zu bemerken ist, so läßt sich die Säure durch Aether leicht extrahiren. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende braune Syrup erstarrte erst nach längerem Stehen im Exsiccator zu weissen Krystallwarzen, die von etwas anhängendem Oel durch Auspressen zwischen Filtrirpapier und nochmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurden. Bei der Analyse wurden für die erwartete Säure stimmende Zahlen erhalten.

0,1139 g der bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,2008 CO₂ und 0,0696 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₁₄ O ₆	
C	47,73	48,08
H	6,82	6,79.

Die so gewonnene *Isobutyltartronsäure*, $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$,

schmilzt bei circa 110 bis 114°. Eine genaue Feststellung des Schmelzpunktes liefs sich nicht vornehmen, da die Säure an der Luft ungemein zerfliefslich ist. Sie bildet im trocknen Zustande eine weisse krystallinische Masse und ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung der freien Säure giebt mit Bleiacetat einen weissen feinkrystallinischen Niederschlag und mit Kupferacetat hellblaue, im Ueberschufs des Fällungsmittels lösliche Nadelchen. Die mit Ammoniak neutralisirte Säure liefert mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid, Silbernitrat weisse flockige oder undeutlich krystallinische Niederschläge und mit Kupfersulfat eine hellblaue Fällung.

Wie alle Malonsäurederivate wird auch die eben be-

schriebene Säure durch Erhitzen auf circa 180° unter Kohlen-säureabspaltung zersetzt. Das hinterbleibende braune Oel wurde zur weiteren Reinigung mit Wasser und darin suspendirtem Zinkcarbonat gekocht, wobei es sich größtentheils auflöste. Aus dem durch Abdampfen eingeeengten Filtrat schieden sich beim Erkalten leichte seideglänzende Schuppen aus. Bei der Analyse des einmal aus Wasser umkrystallisirten Präparates wurden für die Formel des *isobutylhydroxyessig-sauren Zinks* mit 2 Mol. Krystallwassergehalt befriedigend stimmende Zahlen erhalten.

0,1345 g lufttrockner Substanz verloren bei 100° 0,0135 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₃) ₂ Zn + 2H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	9,92	10,03.

Es lieferten 0,1187 g des bei 100° getrockneten Salzes 0,1882 CO₂, 0,0712 H₂O und 0,0298 ZnO.

	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₃) ₂ Zn	Gefunden
C	44,03	43,24
H	6,73	6,66
O	29,36	—
Zn	19,88	20,11.

Behufs einer Löslichkeitsbestimmung wurde das bei 100° getrocknete Salz in kochendem Wasser aufgenommen, bis auf 16° die Lösung erkalten gelassen und nach mehrmaligem Umrühren mit einem scharfkantigen Glasstabe filtrirt. Es hatten 100 Theile Wasser von 16° durchschnittlich 0,124 Theile des Salzes gelöst, denn 50 ccm Lösung enthielten :

1. 0,0629 g bei 100° getrocknete Substanz.
2. 0,0590 " " " " "

Ein weiterer Versuch richtete sich auf die Gewinnung der

Isobutylhydroxyessigsäure, $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \diagdown \\ \text{HO}-\text{C}-\text{COOH} \\ \text{H} \diagup \end{array}$ selbst. Es wurde

zu diesem Zweck 1 g des analysirten Zinksalzes mit der zur Zersetzung gerade nothwendigen Menge concentrirter Salz-

säure angesäuert und dann mit Aether ausgeschüttelt. Das als Aetherrückstand erhaltene hellgelbe Oel erstarrte nach kurzem Stehen im Exsiccator zu feinen weissen Blättchen, die constant bei 56° schmolzen. Die Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Körpers lieferte folgende befriedigende Werthe.

0,1296 g Substanz gaben 0,2560 CO₂ und 0,1075 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₁₂ O ₃	
C	54,55	53,87
H	9,09	9,21
O	36,36	—.

Wird diese Säure erhitzt, so erhält man ein Oel, das nach einmaliger Rectification bei circa 220° übergeht und nicht mehr zum Erstarren gebracht werden kann. Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Gemenge von Isobutylhydroxyessigsäure mit deren Anhydrid hinweisen.

0,1298 g Substanz gaben 0,2625 CO₂ und 0,1026 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_6 \diagdown \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \text{HO} \diagup \end{array} $	
C	54,55	55,16
H	9,09	8,78
O	36,36	—.

Die Ergebnisse des Studiums dieser eben beschriebenen Isobutylhydroxyessigsäure lassen es jedenfalls mehr als zweifelhaft erscheinen, dafs diese Säure identisch ist mit der von Strecker*) aus Leucin und salpetriger Säure enthaltenen Leucinsäure.

Es spricht dagegen :

- 1) der gefundene Krystallwassergehalt des Zinksalzes (2H₂O); da für leucinsäures Zink, aus Leucin dargestellt, von Thudichum**) nur 1 Mol. bestimmt wurde;

*) Diese Annalen **68**, 55.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1861, 780.

- 2) die verschiedene Löslichkeit dieses Salzes (0,121 Th. in 100 Th. Wasser von 16°) gegenüber der von Waage*) für leucinsaures Zink angegebenen (0,333 Th. in 100 Th. Wasser von 16°).

Und schliesslich die Schmelzpunktsdifferenz der freien Säuren. Es schmilzt die Isobutylhydroxyessigsäure bei 56°, die Leucinsäure dagegen nach Waage*) bei 73°. Nahe liegend aber ist die Identität der untersuchten Säure mit der von Erlenmeyer und Sigel**) und Ley***) aus Isovaleralaldehyd, Blausäure und rauchender Salzsäure dargestellten α -Hydroxyisobutyllessigsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, deren Schmelzpunkt von den genannten Forschern übereinstimmend bei 54 bis 55° angegeben wird.

13. Ueber Benzylchlormalonsäureester, Benzyltartronsäure und Phenylmilchsäure;

von M. Conrad.

Nach verschiedenen Beobachtungen sind chemische Verbindungen möglich, in welchen neben einem halogenen Element an einem und demselben Kohlenstoffatom auch noch ein Metallatom sich befindet.

Derartige Körper, wie das *Kaliummonobromnitroäthan*,

*) Diese Annalen **118**, 295.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 1109.

***) Daselbst **10**, 231.