446 Joukowsky: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl

gereinigt, siedet der Kohlenwasserstoff bei 138° (Thermometer in den Dämpfen bis 40° eingesenkt, Temperatur am Destillirgefäße 45°, Barometerstand bei 0° 758,2 Mm.). Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1210 Grm. der Subst. gaben 0,3800 Grm. CO₂ u. 0,1600 Grm. H₂O.

	Gefunden:	Berechnet für C ₉ H ₁₈ :
C	85,65	85,71 %
H	14,69	14,29 „

Der Kohlenwasserstoff C₉H₁₈ ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 139,5° (corr.). Er verbindet sich energisch mit Brom. Die Bestimmung des spec. Gewichts mit dem Sprengel'schen Pyknometer gab folgendes:

Gewicht des Wassers bei 0°		3,0545 Grm.
„ „ „ „ 20°		3,0500 „
„ „ C ₉ H ₁₈ „ 20°		2,2705 „
„ „ „ „ 30°		2,2435 „
„ „ „ „ 35°		2,2295 „
Spec. Gew des C ₉ H ₁₈ bei 20°, auf Wasser bei 0°		0,74333 „
„ „ „ „ 20° „ „ 20°		0,74443 „
„ „ „ „ 20° „ „ 4°		0,74344 „
„ „ „ „ 30° „ „ 0°		0,73449 „
„ „ „ „ 35° „ „ 0°		0,72990 „

48. Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäure-Aethyläther;

von

Stephan Joukowsky.

Indem ich, auf den Vorschlag des Hrn. Prof. Alex. Saytzeff, die Untersuchung des Verhaltens von Malonäther gegen Jodäthyl und Zink unternahm, hoffte ich, dass diese Reaction wie bei den anderen Sauerstoffverbindungen verlaufen werde, d. h. dass die Wirkung der erwähnten Agentien sich nur auf die Sauerstoffatome der einen Carboxylgruppe der Malonsäure erstrecken werde. Jedoch bestätigte sich meine Erwartung nicht; wie man aus dem Nachstehenden ersehen

wird, verläuft die Reaction im gegenwärtigen Falle nach einer ganz anderen Richtung.

Auf 20 Grm. Malonsäureäthyläther wurden 100 Grm. C_2H_5J genommen. Das Gemisch dieser Substanzen wurde in eine Retorte, die mit einem Rückflusskühler verbunden und mit feinkörnigem Zink angefüllt war, gebracht. Die Reaction begann erst beim Erwärmen im Wasserbade und wurde von der Entwicklung beträchtlicher Gasmengen begleitet. Von diesem Gase wurden ca. 4,5 Lit. aufgefangen (bei der Temperatur 17° und dem Atmosphärendruck 732,16 Mm. bei 0°). Das Gas wurde von Brom nicht absorbirt, woraus man schliessen konnte, das es ein gesättigter Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Aethan, war. Als kein Gas mehr entwich, wurde die in der Retorte befindliche, dicklich gewordene Flüssigkeit mit Wasser behandelt und der Destillation unterworfen. Das im Destillate erhaltene Oel wurde vom Wasser getrennt, über geschmolzener Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Aus diesem Oele (28 Grm.) wurden folgende Mengen verschiedener Fractionen erhalten: a) bis 219° 4 Grm., b) von 219° — 221° 22 Grm. und c) von 221° — 223° 1 Grm. Die Analyse der Fraction vom Siedep. 219° — 221° lieferte folgende Resultate:

1. 0,1740 Grm. der Subst. gaben 0,3840 Grm. CO_2 u. 0,1460 Grm. H_2O .
2. 0,1320 Grm. der Subst. gaben 0,2900 Grm. CO_2 u. 0,1095 Grm. H_2O .
3. 0,1395 Grm. der Subst. gaben 0,3075 Grm. CO_2 u. 0,1170 Grm. H_2O .

Gefunden:

	1.	2.	3.
C	60,18	59,91	60,12
H	9,32	9,21	9,32

Berechnet für

	$C(C_2H_5)_2(COOC_2H_5)_2$:
	61,11 $\frac{0}{10}$
	9,25 „.

Die erhaltenen Resultate zeigten, dass das Produkt den noch nicht völlig reinen Aethyläther der Diäthylmalonsäure darstellte. Zum vollständigen Beweise in der Richtigkeit dieser Voraussetzung wurde die analysirte Fraction noch einmal der Destillation unterworfen, wobei ein Theil vom Siedepunkte 220° aufgefangen und aufs Neue analysirt wurde. Die bei der Analyse erhaltenen Resultate liessen schon keinen Zweifel an der Richtigkeit der obigen Vermuthung aufkommen.

- 0,1280 Grm. der Subst. gaben 0,2835 Grm. CO_2 u. 0,1115 Grm. H_2O .

Gefunden:

C	60,83
H	9,68

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$:

61,11 $\frac{0}{10}$
9,25 „.

Der erhaltene Aether ist eine farblose, ziemlich bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das spec. Gew. wurde mit dem gewöhnlichen Pyknometer von Regnault bestimmt.

Gewicht des Wassers bei 0°	3,0060 Grm.
„ „ „ „ 15°	2,9980 „
„ „ Aethers „ 0°	3,0125 „
„ „ „ „ 15°	2,9740 „
Spec. Gew. des Aethers bei 0°, auf Wasser bei 0° . . .	1,0041 „
„ „ „ „ 15° „ „ „ 0° . . .	0,9901 „
„ „ „ „ 15° „ „ „ 15° . . .	0,9919 „

Zum genaueren Beweise, dass das gewonnene Produkt Diäthylmalonsäure-Aethyläther sei, wurde es durch eine warme alkoholische Lösung von Aetzkali zersetzt. Die nach dem Zersetzen des Aethers durch verdünnte Schwefelsäure ausgeschiedene organische Säure wurde mit Aether ausgezogen und durch ihr Calciumsalz und später durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die gereinigte Säure schmolz bei 123° und erstarrte bei 117°; beim neuen Erwärmen der erstarrten Säure schmolz sie schon bei 121°.

Die Säure gab, in ihr Ammoniumsalz verwandelt, folgende Reactionen: mit essigsaurem Blei — einen weissen Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupfer beim Erwärmen — einen grünen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber — einen weissen Niederschlag, mit schwefelsaurem Mangan und den salpetersauren Salzen von Kobalt und Nickel gab die Säure keine Ausscheidung, mit Eisenchlorid beim Erwärmen — einen gelben Niederschlag und schliesslich mit den BaCl_2 und CaCl_2 , besonders beim Erwärmen — einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Das durch Sättigen mit CaCO_3 erhaltene Calciumsalz gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1595 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0755 Grm. CaSO_4 .

Gefunden:		Berechnet	
		für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca}$:	für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{Ca}$:
Ca	13,92	20,20	11,17 %.

Also ist das erhaltene Salz kein neutrales, sondern ein saures Salz, dem eine geringe Menge des neutralen Salzes beigemischt ist.

Angesichts dieses Resultates, suchte ich das neutrale Salz

durch Sättigen der Säure mit Aetzkalk zu bekommen. Zu diesem Zweck wurde die Säure mit Kalkmilch neutralisirt, die Lösung abfiltrirt, der überschüssige Kalk mit CO_2 in der Hitze niedergeschlagen, wiederum die Lösung abfiltrirt und durch Eindampfen concentrirt. Das ausgeschiedene Salz krystallisirte sehr gut und gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2115 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0960 Grm. CaSO_4 .

Gefunden:		Berechnet	
		für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca}$:	für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{Ca}$:
Ca	13,34	20,20	11,17 %.

Somit ist in beiden Fällen kein neutrales Salz erhalten worden. Indessen sagt M. Conrad¹⁾ bei der Beschreibung des Calciumsalzes der Diäthylmalonsäure, dass er durch die Wirkung von CaCO_3 ein gut krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung des neutralen Salzes erhalten habe.

Das Natriumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit Na_2CO_3 bereitet. Das aus Alkohol umkrystallisirte Salz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

1. 0,3335 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1275 Grm. Na_2SO_4 .

2. 0,4500 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1670 Grm. Na_2SO_4 .

Gefunden:		Berechnet	
		für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Na}_2$:	für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na}$:
Na	12,39 12,02	22,54	12,63 %.

Demnach ist auch das Natriumsalz unter den erwähnten Bedingungen als saures Salz erhalten worden.

Das Kaliumsalz wurde durch Sättigen mit Pottasche dargestellt. Die Analyse ergab folgendes:

0,2940 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2140 Grm. K_2SO_4 .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{K}_2$:
K	32,63	33,06 %.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Fällen des Ammoniumsalzes mit AgNO_3 . Die Resultate der Analyse waren folgende:

¹⁾ Ann. Chem. 204, 140.

450 Joukowsky: Ueb. d. Einwirkung von Jodäthyl etc.

1. 0,4760 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,2745 Grm. Ag.

2. 0,4810 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,2780 Grm. Ag.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_7H_{10}O_4Ag_2$:
Ag	57,66	57,79	57,76 %.

In Anbetracht der Fähigkeit der Diäthylmalonsäure, beim Erwärmen sich in Diäthyllessigsäure und CO_2 zu spalten, erhitzte ich die von mir erhaltene Säure im Oelbade bis 170° — 180° , bis keine CO_2 mehr entwich. Das erhaltene Produkt ging fast ohne Rückstand bei 190° über und das aus demselben durch Sättigen mit Ag_2CO_3 bereitete Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0,0765 Grm. des im Exsiccator getrockn. Salzes gaben 0,0370 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$:
Ag	48,36	48,43 %.

Wenn man die von mir beschriebenen Untersuchungen mit den Resultaten vergleicht, welche M. Conrad¹⁾ für die Diäthylmalonsäure erhielt, so ist zu schliessen, dass das durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäureäther resultirende Produkt Diäthylmalonäther darstellt.

Berücksichtigt man, dass bei der von mir untersuchten Reaction Diäthylmalonäther entsteht, und dass sich dabei Aethan ausscheidet, so kann man, meiner Meinung nach, den ganzen Process dieser Verwandlung durch folgende 4 Gleichungen ausdrücken:

¹⁾ Ann. Chem. 204, 138.

49. Ueber die Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Malonsäureäthyläther;

von

Woldemar Matweeff.

Gleichzeitig mit der vorstehenden Arbeit von S. Joukowsky unternahm ich, auf den Vorschlag des Herrn Prof. Alex. Saytzeff, die Untersuchung der Reaction von Jodallyl und Zink auf Malonsäureäthyläther.

Es wurden zwei Versuche ausgeführt; in dem ersten wurden auf 20 Grm. Malonsäureäther 100 Grm. $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, in dem zweiten auf 17 Grm. Malonsäureäther 80 Grm. $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ genommen. Das Gemisch wurde tropfenweise und unter Abkühlung auf feingekörntes Zink gegossen. Nachdem die Produkte der Reaction 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten, wurden sie bei einem Versuche unmittelbar mit Wasser behandelt, bei dem andern wurde diese Behandlung erst vorgenommen, nachdem die Produkte der Reaction im Wasserbade 24 Stunden lang erwärmt worden waren. Das Erwärmen begünstigte scheinbar die Ausbeute. Es entwickelte sich während der Reaction ein Gas, welches von Brom vollständig absorhirt wurde und ein Bromür gab, welches sich mit dem Propylenbromid identisch erwies.

Nachdem die Reactionsprodukte mit Wasser behandelt waren, wurden sie der Destillation unterworfen. Das in das Destillat übergehende Oel wurde vom Wasser getrennt und über Pottasche getrocknet. Bei den beiden Versuchen wurden