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—109° 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 180° 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 leucinsauren 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.

Weiterhin fand Guthzeit, dass auch der Aethylmalonsäureester durch Einleiten von Chlorgas in Aethylchlormalonsäureester umgewandelt wird. Derselbe ist ein bei 228° siedendes Oel und hat bei 17° das spec. Gew. 1.110. Durch Verseifung mit Barytwasser wurde derselbe in das in Wasser leicht lösliche äthyltartronsäure Baryum übergeführt, aus dem durch genaue Zersetzung mit Schwefel-

säure die freie Aethyltartronsäure, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, resultirte. Die-

selbe war anfangs syrupförmig, erstarrte aber nach einigen Tagen krystallinisch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 98°. (C = 40.11 pCt., H = 5.34 pCt. gef., 40.54 pCt. C, 5.41 pCt. H ber.)

Durch Erhitzen auf 180° geht dieselbe unter Abspaltung von Kohlensäure in α -Hydroxybuttersäure über, deren schön krystallisiertes Zinksalz übereinstimmend mit Naumann's Angaben¹⁾ bei 120° zwei Moleküle Krystallwasser verliert. (11.71 pCt. H₂O ber., 11.81 pCt. H₂O gef.)

Wird Aethylchlormalonsäureester mit wässriger Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlensäure nur Hydroxybuttersäure.

Die Behandlung des Natriumchlormalonsäureesters mit Jodäthyl oder Isobutyljodid führte nicht zu dem nach der Darstellung des Benzylchlormalonsäureesters zu erwartenden Resultate.

Was das Verhalten der drei- und mehrbasischen von der Malonsäure derivirenden Säuren zu Chlor betrifft, so kann ich hierüber folgende Beobachtungen mittheilen. Der unter einem Drucke von 140 mm bei 200° übergehende Formyltricarbonsäureester, welcher in sehr schönen bei 29° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann, nimmt sehr leicht Chlor auf und destillirt bei dem oben angegebenen Druck bei 210°. Dieser Chlorformyltricarbonsäureester,

wurde bisher keiner eingehenderen Untersuchung unterworfen, weil die bei der Verseifung daraus zu erwartende Carboxytartronsäure,

, nach der von M. Gruber²⁾ und L. Barth³⁾ gemachten Angaben ein äusserst unbeständiger Körper ist.

Der Acetylentetracarbonsäureester nimmt nach dem oben angegebenen Verfahren kein Chlor auf; erst bei höherer Temperatur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 115.

²⁾ Diese Berichte XII, 518.

³⁾ Wiener Monatshefte für Chemie I, 869.

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

carbontetracarbonsäureester,
$$\begin{array}{ccc} \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{C} \equiv \text{C} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$$
 durch An-

lagerung 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 chlorsubstituirten 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 Aethoxyverbindungen resultiren.

Die Arbeiten in dieser Richtung sind zwar noch nicht abgeschlossen, gleichwohl ist es schon möglich, aus den gefundenen That-sachen einzelne allgemeinere Schlüsse zu ziehen. Zunächst kann constatirt werden, dass die chlorsubstituirten Alkylmalonsäureester sowohl beim Kochen mit Säuren als auch mit Alkalien nur Alkyltartronsäuren liefern, die beim Erhitzen auf 180° unter Abspaltung von Kohlensäure alkylsubstituirt 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-

äthényltricarbonsäureesters,
$$\begin{array}{ccc} \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{Cl} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{C} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 & & \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array},$$
 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.

ein anderes negatives Radical substituirt ist, wie ich dies schon früher beim Formyltricarbonsäureester und Acetyltetracarbonsäureester gezeigt habe.

Bei dieser Gelegenheit will ich erwähnen, dass auch der Benzylidenmalonsäureester, den ich in ähnlicher Weise wie L. Claisen¹⁾ aus Malonsäureester und Bittermandelöl dargestellt hatte, beim Verseifen mit Kalilauge Kohlensäure abspaltet und eine in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, schön krystallisirte Säure von dem Schmelzpunkt 131° liefert, die wohl nichts anderes als Zimmtsäure sein dürfte und im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:

Da aber Herr Claisen den Benzylidenmalonsäureester in das von ihm betretene Arbeitsgebiet gezogen hat, so stehe ich von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung ab.

123. Ad. Claus und P. Rautenberg: Ueber die Zersetzung von Jodmethyl- und Jodäthyl-Dimethylanilin durch Kalilauge. und über die Einwirkung von Amylbromid auf Dimethylanilin.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

[Eingegangen am 14. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Für die Erklärung der auffallenden Umsetzung, welche die Halogenalkylverbindungen der Chinaalkaloide unter dem Einfluss von kochenden Alkalien erleiden, lag der Gedanke nahe, dass dieselbe auf einer ähnlichen Wanderung der Alkylgruppe im Molekül beruhen möge, wie sie von Hofmann bei dem Uebergang von Methylanilin in Toluidin u. s. w. schon vor Jahren (*diese Berichte* V, 704), allerdings unter anderen Umständen nachgewiesen ist. — Es musste daher wünschenswerth erscheinen, solche quartäre Ammoniumhologenüre, welche einen aromatischen Rest enthalten, der gleichen Reaktion zu unterwerfen; denn es war ja denkbar, dass z. B. das Trimethylphenylammoniumjodid durch Behandeln mit kochender Kalilauge in das jodwasserstoffsäure Salz des Dimethyltoluidin's u. s. w. übergeführt werden möchte. — Unsere Versuche, die wir in diesem Sinne mit Jodmethyl- und Jodäthyl-Dimethylanilin angestellt haben, haben jedoch ergeben, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft;

¹⁾ Diese Berichte XIV, 348.