

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

204. Band.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingelaufen den 30. Mai 1880.)

67. Ueber octylsubstituirte Acetessigester und ihre Derivate;

von *Max Guthzeit*.

In zahlreichen, während der letztvergangenen Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über organisch substituirte Acetessigester wurden von einwerthigen Alkoholradicalen nur solche von geringerem Kohlenstoffgehalte in den Mutterkörper eingeführt, da es sich bei diesen Untersuchungen zunächst weniger um die Darstellung neuer Verbindungen, als vielmehr um die Feststellung des chemischen Verhaltens der verschiedenen Acetessigesterderivate, in erster Linie also um die Beantwortungen allgemeinerer oder theoretischer Fragen handelte.

Auf Wunsch des Herrn Professors Wislicenus unternahm ich eine Reihe von Arbeiten, welche den Zweck der Synthese sehr kohlenstoffreicher Verbindungen, und schliesslich womöglich solcher von gröfseren Kohlenstoffkernen, als sie bei irgend einer der bisher bekannt gewordenen organischen Verbindungen vorhanden sind, verfolgten. In gegenwärtiger Abhandlung lege ich die Resultate meiner Studien über die

Einführung von normal-primärem Octyl in das Acetessigester-molecul, welche unter anderem zu einer Isomeren der Stearinsäure, der *Isostearinsäure* oder *Dioctylelessigsäure* führten, vor. Ich werde in kurzem weitere Mittheilungen folgen lassen, und zwar zunächst über Cetyl- und Dicetylacetessigester und Cetyl- und Dicetylmalonsäure, welche mich bereits mit vollem Erfolge zur Darstellung der Dicetylessigsäure, einer Fettsäure von 34 Atomen Kohlenstoff im Kerne, gelangen ließen.

1) Octylacetessigester und seine Spaltungsproducte.

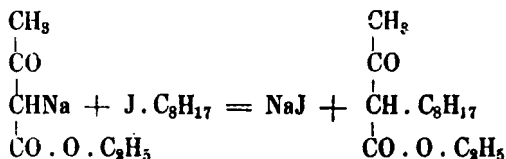
Octyljodür wirkt leicht auf Natracetessigester ein. Ich stellte dasselbe aus normal-primärem Octylalkohol, welcher in vorzüglicher Reinheit von Trommsdorff in Erfurt bezogen worden war (es destillirte alles zwischen 190° und 192°), durch Sättigen desselben mit Jodwasserstoffgas dar und befolgte dabei die von H. Möslinger *) gegebenen Vorschriften. Nach einiger Uebung und Erfahrung, namentlich in der zweckmäfsigsten Anordnung der den Octylalkohol enthaltenden Absorptionsgefäße und passender Regulirung des zugeleiteten Jodwasserstoffstromes, gelang es mir leicht, die Ausbeute an reinem, zwischen 220° und 222° vollständig destillirendem Octyljodür bis auf 85 pC. des theoretischen Betrages zu steigern. Die Einführung des Octyls in den Acetessigester nahm ich nach dem von Conrad und Limpach **) beschriebenen Verfahren vor.

Wird der alkoholischen Lösung des Natracetessigesters, wie sie durch Vermischen von 1 Mol. Acetessigester mit dem Producte der Lösung von 1 At. Natrium in der 10- bis 12 fachen Menge absoluten Alkohols erhalten wird, 1 Mol. Octyljodür zugefügt, so beginnt die Reaction von selbst unter bemerk-

*) Diese Annalen 185, 49.

**) Daselbst 182, 156.

barer Wärmeentwicklung und läßt sich durch etwa dreistündiges Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade so vollkommen durchführen, daß die ursprünglich stark alkalische Reaction vollständiger Neutralität gewichen ist. Wasserzusatz scheidet dann den nach der Gleichung :



entstandenen *Octylacetessigester* als leichtes, noch gefärbtes Oel ab, welches nach mechanischer Scheidung durch gegläutete Potasche zu trocknen und dann der fractionirten Destillation zu unterwerfen ist. Dabei geht zwischen 100° und 270° so gut wie nichts über, dann folgt bis 285° ein öliges, fast farbloses Destillat und es bleibt ein nicht bedeutender, bei stärkerem Erhitzen sich zersetzender schmieriger Rückstand. Nochmalige Rectification des Oeles liefert fast alles als wasserhelle, zwischen 280° und 282° (uncorrigirt) übergehende Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, bei 18,5° das spec. Gewicht 0,9354 gegen Wasser von 17,5° zeigt und bei der Elementaranalyse Werthe liefert, welche den für die Formel des *Octylacetessigesters*, $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$, berechneten sehr nahe kommen.

I. 0,2008 g Substanz gaben 0,5067 CO_2 und 0,1926 H_2O .

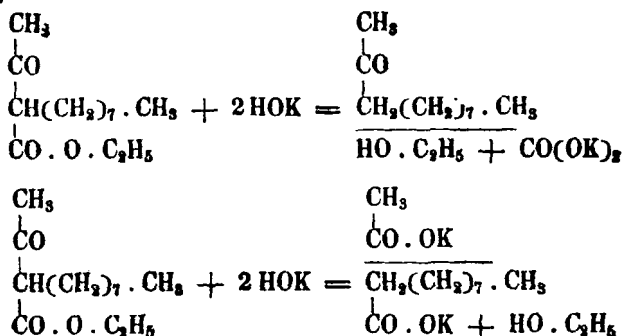
II. 0,2089 g Substanz gaben 0,5289 CO_2 und 0,2080 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,42	68,82	69,05
H	10,74	10,66	10,80.

Bei der Bereitung größerer Mengen des *Octylacetessigesters* fand ich es sehr vortheilhaft, die erste Rectification des durch Wasser abgeschiedenen rohen Oeles im luftverdünnten Raume vorzunehmen. Der Siedepunkt erniedrigt sich bei einem Quecksilberdruck von nur 90 bis 100 mm auf 195°

bis 205°. Dabei wird die Bildung zersetzbarer Schmieren auf einen weit geringeren Betrag eingeschränkt, so daß die Ausbeute an reinem, zwischen 280° und 282° siedendem Octylacetessigester leicht auf 70 pC. der theoretischen Menge gebracht werden kann.

Spaltung des Octylacetessigesters. — Nach Wislicenus*) zersetzen sich alle substituirten Acetessigester bei Verseifung mit Alkali neben einander in zweierlei Richtungen, nämlich einerseits in Alkohol, Kohlensaures Salz und Keton, andererseits in Alkohol und die Salze der Essigsäure und einer substituirten Essigsäure, wobei größere Concentration der Alkalilösung ganz allgemein den relativen Betrag der zweiten Zersetzung erhöht. Ganz diesem Gange entsprechend gelang es mir, den Octylacetessigester in *Octylaceton*, das normale *Methylnonylketon*, und in *Octylelessigsäure* oder die gewöhnliche *Caprinsäure* überzuführen :



Octylaceton oder *Methylnonylketon*. — Die Zersetzung erfolgt bei Anwendung mäßig concentrirter alkoholischer Kalilösung in geringem Ueberschusse in 8 bis 10 Stunden Kochens am Rückflusskühler ohne jede Schwierigkeit. Fügt man zu der von viel ausgeschiedenem Kaliumcarbonat breiigen Flüssigkeit Wasser, so lösen sich die Salze in letzterem auf und

*) Diese Annalen 190, 257.

es scheidet sich ein dunkles Oel ab, welches, um es besser abscheiden zu können, mit Aether verdünnt und so abgehoben wurde. Die ätherische Lösung wurde sodann über geglühter Potasche entwässert, filtrirt und aus dem Wasserbade abdestillirt. Der ölige Rückstand ging bei der fractionirten Destillation fast vollständig zwischen 224° und 226° als farblose, angenehm durchdringend nach Rautenöl riechende leichte Flüssigkeit über. Dieselbe erstarrte beim Abkühlen auf $+ 6^{\circ}$ zu einer weissen Krystallmasse, welche erst dicht unterhalb $+ 15^{\circ}$ wieder schmilzt. In Wasser ist sie unlöslich, mischbar dagegen mit Alkohol und Aether, und liefert bei der Analyse Werthe, welche zur Formel des *Methylnonylketons*, $C_{11}H_{22}O$, führen.

I. 0,1426 g Substanz gaben 0,4030 CO_2 und 0,1660 H_2O .

II. 0,1016 g Substanz gaben 0,2875 CO_2 und 0,1195 H_2O .

	Berechnet für $C_{11}H_{22}O$	Gefunden	
		I.	II.
C	77,65	77,08	77,17
H	12,94	12,93	13,06.

Nach seinen vorstehend angegebenen Eigenschaften ist es nicht zu bezweifeln, dass die Verbindung, das octylsubstituirte Aceton, mit dem Methylnonylketon des ätherischen Rautenöles und dem von Gorup-Besanez und Grimm*) durch Destillation von caprinsaurem und essigsurem Calcium synthetisch dargestellten Präparate identisch ist.

Octylessigsäure oder normale Caprinsäure. — Die in der wässrigen Flüssigkeit gelösten Salze enthielten nur geringe Mengen einer organischen Säure, welche nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure sich in öligen Tröpfchen ausschied, leicht in Aether übergang und beim Verdunsten des letzteren als in der Kälte krystallinische, bei Handwärme aber sofort schmel-

*) Diese Annalen 153, 275.

zende Masse zurückblieb. Um bessere Ausbeute an dieser Säure zu erzielen, wurde der Octylacetessigester durch sechsstündiges Erhitzen mit einem grossen Ueberschusse von Aetzkali und etwa $\frac{1}{4}$ des letzteren an Wasser im siedenden Kochsalzbade zersetzt. Die beim Abkühlen fest gewordene Masse wurde in Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten nur sehr wenig Ketor, dagegen schied sich aus der stark schäumenden Seifenlösung beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure die ölige, schwach schweisfartig riechende Säure als leichte, in der Kälte erstarrende Oelschicht ab. Sie wurde mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen und dann der Rectification im luftverdünnten Raume bei 100 mm Quecksilberdruck unterworfen. Anfangs destillirte eine kleine Menge wässriger Essigsäure, dann stieg das Thermometer schnell auf 199° und nun ging bis 201° alles, bis auf eine Spur brauner Schmiere, über. Wiederholte Rectification änderte den Siedepunkt nicht.

Die in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse erstarrende Säure schmilzt bei $29,5^{\circ}$ bis 30° und destillirt bei gewöhnlichem Luftdrucke unzersetzt zwischen 265° und 267° (uncorrigirt). In siedendem Wasser ist sie etwas löslich, scheidet sich aber bei starkem Abkühlen der filtrirten Flüssigkeit in glänzenden durchsichtigen Schuppen fast vollständig wieder ab. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen und liefert bei der Elementaranalyse Zahlen, welche sehr gut zu den für die Formel der Octylelessigsäure berechneten stimmen.

I. 0,1687 g Substanz gaben 0,4310 CO_2 und 0,1780 H_2O .

II. 0,1413 g Substanz gaben 0,3628 CO_2 und 0,1500 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,77	69,73	69,92
H	11,63	11,72	11,79.

Nach ihren Eigenschaften ist die Säure mit der schon seit längerer Zeit bekannten *Caprinsäure* oder *Decatylsäure* identisch, welche von Görgely*) aus dem Cocosnufsöl, von Rowney**) ausschottischem Fuselöl und von A. Fischer***), sowie von Grimm†) aus Weinfuselöl dargestellt wurde. Die Untersuchung einiger Salze und des Aethylesters stellte die Uebereinstimmung noch eklatanter heraus.

Die Alkalisalze werden durch Neutralisiren der Säure mit kohlensauen Alkalien, das Ammoniumsalz durch genaues Sättigen mit Ammoniak leicht in wässriger Lösung erhalten, welche in verdünntem Zustande beim Schütteln stark schäumt. Diese Lösungen werden durch die Salze der übrigen Metalle gefällt.

Octylessigsäures oder *caprinsaures Baryum* bildet einen weissen Niederschlag, welcher aus viel heissem Wasser umkrystallisirt werden kann und dann ein Haufwerk feiner weisser seideglänzender Nadeln und Blätter, welche sich talkartig anfühlen und in trockenem Zustande von Wasser nicht benetzt werden, bildet ††). Es lieferte bei der Analyse folgende, zur Formel $(C_{10}H_{19}O_2)_2Ba$ stimmende Werthe :

I. 0,2001 g Substanz gaben 0,8461 CO_2 , 0,1375 H_2O und 0,0812 $BaCO_3$.

II. 0,2054 g Substanz gaben 0,8550 CO_2 , 0,1456 H_2O und 0,0847 $BaCO_3$.

	Berechnet für $C_{20}H_{38}BaO_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	50,10	49,64	49,65
H	7,94	7,64	7,88
Ba	28,60	28,22	28,68.

Octylessigsäures Calcium wird ganz wie das Baryumsalz

*) Diese Annalen **66**, 290.

) Daselbst **79, 236.

***) Daselbst **118**, 312.

†) Daselbst **157**, 264.

††) Vgl. Fischer, diese Annalen **118**, 313.

erhalten und ähnelt demselben vollständig, auch nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser. Zwei Metallbestimmungen, durch Glühen der Asche in der Gebläseflamme bis zu constantem Gewichte ausgeführt, ergaben folgende Zahlen :

- I. 0,2033 g Substanz gaben 0,0297 CaO.
 II. 0,2281 g Substanz gaben 0,0328 CaO.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}CaO_4$	Gefunden	
		I.	II.
Ca	10,47	10,43	10,84.

Octylelessigsaures Silber bildet einen voluminösen weissen Niederschlag, der mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet wurde. In feuchtem Zustande färbt er sich im Lichte dunkel, trocken dagegen ist er lichtbeständig.

- I. 0,2005 g Substanz gaben 0,8186 CO_2 , 0,1225 H_2O und 0,0775 Ag.
 II. 0,2027 g Substanz gaben 0,8170 CO_2 , 0,1240 H_2O und 0,0787 Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}AgO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	43,01	42,66	42,65
H	6,81	6,79	6,90
Ag	38,71	38,65	38,83.

Octylelessigsäureäthylester wurde durch Sättigen der Lösung von 1 Th. Säure in 3 Th. absolutem Alkohol mit Salzsäuregas und mehrstündiges gelindes Erwärmen der Flüssigkeit auf Wasserzusatz als leichte Oelschicht gewonnen. Dieselbe wurde über Potasche getrocknet und ging sofort zwischen 242° und 243° über (Siedepunkt des Caprinsäureesters nach Fischer *) 243 bis 245°).

0,1297 g gaben 0,8489 CO_2 und 0,1890 H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_{24}O_2$	Gefunden
C	72,00	72,81
H	12,00	11,92.

*) Diese Annalen 118, 315.

2) *Diocetylacetessigester und seine Spaltungsproducte.*

Auch die Darstellung des Diocetylacetessigesters erwies sich leicht ausführbar. Es wurde zunächst durch Vermischen von 1 Mol. Octylacetessigester mit 1 Mol. Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung eine Natracetessigesterlösung dargestellt und dann 1 Mol. Octyljodür zugegeben. Es tritt freiwillige Erwärmung ein, man muß jedoch 2 bis 3 Stunden lang kochen um die Reaction zu vollenden.

Aus der neutral gewordenen Flüssigkeit wurde der Alkohol möglichst abdestillirt, Wasser bis zur Lösung alles Jodnatriums hinzugesetzt und die an der Oberfläche sich sammelnde Oelschicht nach dem Trocknen mittelst Potasche im luftverdünnten Raume fractionirt. Bei 100 mm Quecksilberdruck ging unterhalb 250° fast nichts, dann aber bis 270° fast alles über. Bei wiederholter Rectification dieses Antheils destillirte weitaus die Hauptmenge bei 90 mm Quecksilberdruck zwischen 263° und 265° als kaum riechendes, leichtes farbloses Oel, welches nach der Analyse reiner *Diocetylacetessigester* war :

I. 0,1580 g Substanz gaben 0,4314 CO₂ und 0,1713 H₂O.

II. 0,1727 g Substanz gaben 0,4704 CO₂ und 0,1815 H₂O.

	Berechnet für C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	74,58	74,47	74,28
H	11,86	12,05	11,68.

Einmal gereinigt destillirt der Diocetylacetessigester auch unter gewöhnlichem Luftdruck so gut wie unverändert, und zwar zwischen 340° und 342° (uncorrigirt).

Spaltung des Diocetylacetessigesters. — Bei der Zersetzung des Diocetylacetessigesters durch Alkali war die Bildung eines *diocetylsubstituirtten Acetons* und der *Diocetyllessigsäure* zu erwarten. Die letztere Säure bot als Isomere der Stearinsäure besonderes Interesse und wird im folgenden als *Iso-stearinsäure* beschrieben werden.

Diöctylaceton. — Um das zu erwartende Diöctylaceton in möglichst guter Ausbeute zu erhalten, wurde Diöctylacetessigester mit möglichst geringem Ueberschusse mäfsig concentrirter alkoholischer Kalilösung durch längeres Kochen zersetzt, die mit Wasser vermischte, ein leichtes Oel abscheidende Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und der nach Abdestilliren des letzteren bleibende flüssige Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging zwischen 325° und 330° als farbloses, schwach und angenehm riechendes Oel über, war indessen doch nur so gering (0,8 g aus 15 g Diöctylacetessigester), dafs auf wiederholte Rectification verzichtet werden mufste.

I. 0,1513 g Substanz gaben 0,4438 CO₂ und 0,1840 H₂O.

II. 0,1590 g Substanz gaben 0,4642 CO₂ und 0,1875 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₆ O	Gefunder.	
		I.	II.
C	80,85	80,00	79,62
H	18,47	13,51	13,24.

Augenscheinlich ist das analysirte Diöctylaceton noch durch eine geringe Menge eines sauerstoffreicheren und kohlenstoffärmeren Körpers verunreinigt, und zwar ohne Zweifel durch Diöctylacetessigester. Letzterer wird nämlich durch alkoholische Kalilösung verhältnißmäfsig sehr schwer zersetzt, verhält sich also in dieser Beziehung zum Monoöctylacetessigester wie Diäthylacetessigester zu Aethylacetessigester. Bei der Destillation des Diöctylacetons ging dann auch oberhalb 330°, und zwar bei 340° bis 345° noch eine gewisse Menge Flüssigkeit über, welche nur Diöctylacetessigester sein konnte. Um das nicht gerade reichlich vorhandene Ausgangsmaterial für die Darstellung der Diöctylelessigsäure zu sparen, verzichtete ich auf weitere Untersuchung des Diöctylacetons und füge hier nur noch hinzu, dafs beim Schütteln einer Probe des analysirten Präparats mit gesättigter Natriumsulfidlösung augenscheinlich keine Verbindung eintrat.

Diocyllessigsäure oder *Isostearinsäure*. — Die nach Abtrennung des Diocylacetons zurückbleibende wässrige Salzlösung schied beim Uebersättigen mit Schwefelsäure eine braune ölförmige, beim Erkalten erstarrende Säure aus. Um gröfsere Quantitäten derselben zu erhalten, wurde Diocylacetessigester durch festes Aetzkali und wenig Wasser im Kochsalzbade ebenso zersetzt, wie es oben bezüglich der Darstellung der Ooctyllessigsäure beschrieben wurde. Auf 50 g des Ausgangsmaterials wendete ich 150 g Aetzkali an. Nach 12 stündigem Erhitzen wurde die Masse in Wasser aufgenommen und die Lösung zur Entfernung einer kleinen Ketonmenge und noch unzersetzten Diocylacetessigesters mit Aether ausgeschüttelt. Es hatte das seine Schwierigkeiten, da die Flüssigkeit in concentrirtem wie in verdünntem Zustande stark schäumte und im letzteren Falle saures Kaliumsalz der Säure an den Aether abgab.

Die schliesslich vom aufgenommenen Aether befreite Salzlösung wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, die an der Oberfläche abgeschiedene ölförmige, aber bald erstarrende Säure (etwas über 25 g) wiederholt mit Wasser gewaschen und dann zwischen immer erneuten Filtrirpapierlagen so lange abgepresst, bis sie keine schmierige Flüssigkeit mehr an das Papier abgab. Den anfangs deutlich vorhandenen Geruch nach Diocylaceton hatte die fast weifse Krystallmasse jetzt verloren. Sie wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt 37° , der sich bei öfters wiederholter fractionirter Krystallisation bis auf $38,5^{\circ}$ erhöhte und hier stationär blieb.

Bei der Elementaranalyse wurden nun Werthe erhalten, welche die erwartete Formel $C_{18}H_{36}O_2$ bestätigten.

I. 0,1543 g Substanz gaben 0,4273 CO_2 und 0,1758 H_2O .

II. 0,1453 g Substanz gaben 0,4054 CO_2 und 0,1674 H_2O .

	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	76,05	75,53	76,09
H	12,67	12,66	12,80.

Die *Dioctylelessigsäure*, das erste Isomere der Stearinsäure, unterscheidet sich von letzterer durch den weit niedriger liegenden Schmelzpunkt ($38,5^\circ$, während er von Heintz *) für die reine Stearinsäure bei $69,1$ bis $69,2^\circ$ gefunden wurde). Die Isostearinsäure erstarrt zu einer farblosen und geruchlosen schuppig krystallinischen Masse, löst sich ziemlich leicht in absolutem Alkohol und krystallisirt bei schnellem Verdunsten desselben in warzigen Aggregaten, bei verzögerter Abscheidung dagegen in schönen farblosen durchsichtigen Blättchen. Im luftverdünnten Raume (100 mm Quecksilberdruck) destillirt sie unverändert zwischen 270° und 275° .

Die Salze der Isostearinsäure lassen sich nicht leicht in ganz neutralem und reinem Zustande erhalten. Die Alkalisalze z. B. werden, wie alle Seifen hochmolecularer Fettsäuren, schon durch Wasser unter Trübung zersetzt und geben eine stark schäumende Lösung. Möglichst neutrales Natriumsalz wurde durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung der Säure über fein gepulvertem entwässerten Natriumcarbonat, Extraction der trocknen Masse mit absolutem Alkohol und Wiederverdunsten des letzteren als weißes Pulver erhalten, welches beim Anfeuchten gallertartig aufquoll und sich in wenig Wasser ziemlich klar löste.

Isostearinsaures Baryum fiel aus der wässrigen Natriumsalzlösung auf Chlorbaryumzusatz als weißer, anfangs flockiger, bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit etwas krystallinisch werdender Niederschlag, der öfters mit Wasser ausgekocht werden mußte, um ganz chlorfrei zu werden. Aus absolutem

*) Diese Annalen 84, 299.

Alkohol, in welchem er namentlich beim Kochen ziemlich löslich ist (stearinsaures Baryum ist nach Chevreul unlöslich), krystallisirte das Salz in schneeweissen verfilzten Nadeln, die in Wasser, ja schon beim Stehen an feuchter Luft zu einer klebrigen pflasterartigen Masse zusammensanken und daher im Vacuum getrocknet werden mußten. Ihr Metallgehalt entsprach dem für die Formel $(C_{18}H_{35}O_2)_2Ba$ berechneten Werthe :

I. 0,1374 g Substanz hinterließen 0,0384 $BaCO_3$.			
II. 0,1331 g Substanz hinterließen 0,0378 $BaCO_3$.			
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	19,49	19,44	19,75.

Isostearinsaures Silber wird aus den Alkalisalzlösungen durch Silbernitrat als dicker weißer, in der Wärme sich zusammenballender Niederschlag gefällt. In Wasser ist es absolut unlöslich, etwas löslich dagegen in Alkohol und noch mehr in Aether. In feuchtem Zustande schwärzt es sich am Lichte etwas. Nachdem es im Vacuum vollständig getrocknet worden war, gab es bei der Elementaranalyse gut stimmende Werthe :

I. 0,1512 g Substanz gaben 0,8039 CO_2 , 0,1208 H_2O und 0,0419 Ag.			
II. 0,1419 g Substanz gaben 0,2877 CO_2 , 0,1157 H_2O und 0,0395 Ag.			
	Berechnet für $C_{18}H_{35}AgO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	55,24	54,82	56,29
H	8,95	8,88	9,06
Ag	27,62	27,71	27,83.

Isostearinsäureäthylester. — Die Lösung von Isostearinsäure in absolutem Alkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt, nach 12 stündigem Stehen etwas erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Der ölig abgeschiedene Ester wurde mit Wasser gewaschen, in absolutem Aether gelöst, durch geglühte Potasche getrocknet, filtrirt, der Aether verjagt und der Ester

im luftverdünnten Raume destillirt. Bei 100 mm Quecksilberdruck ging fast alles zwischen 275 und 280° als farbloses leichtes Oel über, welches bei der Elementaranalyse folgende Werthe lieferte .

- I. 0,2685 g Substanz gaben 0,7499 CO₂ und 0,3043 H₂O.
 II. 0,2012 " " " 0,5617 " " 0,2290 "

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₅ O.O.C ₂ H ₅	Gefunden	
		I.	II.
C	76,92	76,17	76,14
H	12,82	12,72	12,65.

Der Isostearinsäureester konnte auch bei langem Stehen unterhalb 0° nicht zum Krystallisiren gebracht werden und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Stearinsäureester, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und erst bei 33° schmilzt.

68. Ueber zwei neue Synthesen der Aethylmethyloxyessigsäure;

von *Eduard Böcking*.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Würzburg 1879.)

Durch Einwirkung eines Gemisches gleich vieler Molecule Aethyljodür und Methyljodür auf Oxalsäureäthylester und Zink erhielten Frankland und Duppa *) im Jahre 1865 den bei 165,5° siedenden Aethylester der „Aethomethoxalsäure“, aus welchem die letztere als weisse, krystallinische, bei 63° schmelzende und schon bei 100° reichlich sublimirende Masse abgeschieden wurde. Ihr Baryumsalz krystallisirte aus wässriger Lösung in strahligen, seideglänzenden, leicht lös-

*) Diese Annalen **185**, 36.