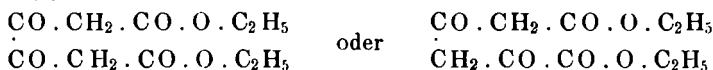


47. Rud. Fittig und C. Daimler: Ueber die Einwirkung von Chloressigsäureäther und Zink auf Oxaläther.

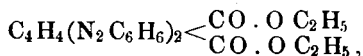
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Um zu erfahren, ob sich in den Aethern der Oxalsäure das Sauerstoffatom der einen Carbonylgruppe in gleicher Weise wie durch Alkoholradicale auch durch Säurereste ersetzen lasse, haben wir ein Gemisch von Oxaläther (1 Molekül) und Chloressigsäureäther (2 Moleküle) mit Zink im Wasserbade erwärmt. Wenn die Reaction wie bei der Anwendung von Jodäthyl verlief, war die Bildung von Citronensäureäther zu erwarten. Der Versuch ergab indess ein ganz anderes, aber nicht minder interessantes Resultat. Es bildete sich nach mehrtägigem Erwärmen des Gemisches eine harte, dunkelbraune Masse, die mit Wasser in einen hellbraunen, amorphen Körper zerfällt. Dieser ist eine Zinkverbindung und liefert beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether neben einer grossen Menge eines dickflüssigen Oeles eine farblose, prächtig krystallisirende Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_6$. Die weitere Untersuchung dieser Verbindung zeigte, dass sie der Aethyläther einer zweibasischen Diketonsäure ist und dass ihr sehr wahrscheinlich eine der beiden Constitutionsformeln



zukommt. Wir bezeichnen sie als Ketipinsäureäthyläther¹⁾. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Chloroform, ebenfalls leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in den kalten Flüssigkeiten. Von siedendem Wasser wird sie vollständig zersetzt. Ihr Schmelzpunkt wurde constant bei 76 bis 77° beobachtet. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv roth. Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Ketipinsäureäther leicht zu einer in Aether unlöslichen Verbindung

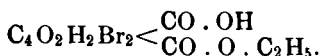


welche aus Chloroform in gelben Nadeln krystallisirt.

In seinem chemischen Verhalten zeigt der Ketipinsäureäther grosse Aehnlichkeit mit dem Succinylobernsteinsäureäther. Er giebt wie dieser mit Baryt- und Kalkwasser weisse, unlösliche Verbindungen $C_{10}H_{12}O_6\text{Ba}$ (resp. Ca) + H_2O . Die entsprechenden Verbindungen mit den Alkalien sind sehr unbeständig. Mit Brom giebt er je nach den Versuchsbedingungen ein in gelben Prismen krystallisirendes Tetra-

¹⁾ Zusammengezogen aus Ketoadipinsäureäthyläther.

bromsubstitutionsproduct $C_4O_2Br_4(CO.O.C_2H_5)_2$ oder eine durch theilweise Verseifung entstandene farblose, krystallinische Verbindung



Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte wird aus dem Aether die freie Ketipinsäure als ein weisses, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver ausgeschieden. Aehnlich wirken concentrirte Bromwasserstoffsäure und auch Schwefelsäure. Die freie Ketipinsäure ist sehr unbeständig, und es ist uns nicht gelungen, Salze derselben in reinem Zustande zu gewinnen. Sehr interessant, aber nicht genau genug studirt ist ihr Verhalten bei höherer Temperatur. Sie spaltet sich dabei ziemlich glatt in Kohlensäure und eine gelbe, bei 78 bis 79° siedende Flüssigkeit von ausserordentlich intensivem Geruch, der sehr auffallend an den des Chinons erinnert.

Die Untersuchungen über den Ketipinsäureäther sind noch keineswegs abgeschlossen, und wir veröffentlichen die bisher gewonnenen Resultate nur, weil das neben demselben erhaltene ölige Product wohl zweifellos identisch mit dem von W. Wislicenus in den letzten Wochen beschriebenen Oxalessigäther ist.

Sobald unsere Arbeit etwas mehr abgerundet ist, werden wir ausführlich darüber berichten.

Strassburg, den 20. Januar 1887.

48. C. Daimler: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Ein Gemenge von 1 Molekül Malonsäureester und 2 Molekülen Jodäthyl wurde mit granulirtem Zink am Rückflusskühler erhitzt; in kurzer Zeit trat lebhafte Gasentwicklung ein und die Reaktionsmasse wurde allmählich fest und krystallinisch. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine ätherartige Flüssigkeit ab, die mit Wasserdämpfen abdestillirt wurde. Die Eigenschaften derselben, sowie die Analyse liessen sie als Aethylmalonsäureester erkennen; die Ausbeute