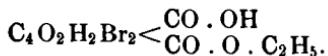


bromsubstitutionsproduct  $C_4O_2Br_4(CO \cdot O \cdot C_2H_5)_2$  oder eine durch theilweise Verseifung entstandene farblose, krystallinische Verbindung



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 Bromwasserstoffssäure 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.

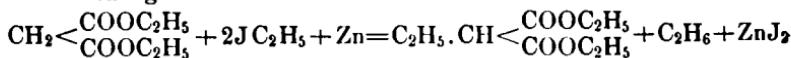
#### **48. C. Daimler: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl und Zink auf Malonsäureester.**

[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 Reactionsmasse 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

betrug ca. 90 pCt. der theoretischen. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Aus dem Ester wurde durch Kochen mit Barythhydrat das Baryumsalz und aus diesem die Säure erhalten; die Eigenschaften derselben, sowie die des Silbersalzes stehen mit den Angaben von Conrad und Anderen<sup>1)</sup> vollkommen im Einklang.

Bezüglich des Baryumsalzes fanden sich wesentliche Differenzen gegenüber den bisherigen Angaben<sup>2)</sup>.

Wird das durch Verseifen des Esters gewonnene, in Wasser schwerlösliche Baryumsalz mit so viel heißer, verdünnter Salzsäure versetzt, als zur Lösung eben erforderlich ist, so scheidet sich beim Erkalten ein sehr charakteristisches, saures Salz aus. Dasselbe ist in heißem Wasser viel leichter löslich, als in kaltem und bildet undeutliche, halbkuglig gruppirte Krystalle, die beim Zerdrücken leicht in feine, fettige Blättchen oder flache Nadeln zerfallen. Über 100° erhitzt geht es glatt in buttersaures Baryum über. Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknetes Salz verwendet.

| Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ | Gefunden                     |
|---|------------------------------|
| Ba 32.86  | 32.96 32.95 32.90 32.85 pCt. |

Wird die Lösung des sauren Salzes in der Kälte vorsichtig mit Barythhydrat neutralisiert, so scheidet sich beim Erhitzen das neutrale Salz in feinen, glänzenden Prismen aus, die in heißem und kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

| Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | Gefunden         |
|--|------------------|
| Ba 49.64   | 49.78 49.77 pCt. |

Das Salz gibt sein Wasser bei 200° noch nicht ab.

Bei Anwendung von 4 Molekülen Jodäthyl auf 1 Molekül Malonsäureester entsteht, ebenfalls fast quantitativ, Diäthylmalonsäureester.

<sup>1)</sup> Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 134. — Wislicenus und Urech, Ann. Chem. Pharm. 165, 93. — Tupoleff, Ann. Chem. Pharm. 171, 243. — Markownikoff, Ann. Chem. Pharm. 182, 332.

<sup>2)</sup> Tupoleff, Ann. Chem. Pharm. 171, 247.