

Es werden gewählt als auswärtige Mitglieder
die Herren:

Conrad Clemm, Dr. phil., Höchst, bei Frankfurt a. M.,
Georg Fischer, Dr. phil., Höchst, a. M.,
Ph. Fresenius, Dr. phil., Frankfurt a. M.,
Franz Hoster, Dr. phil., Fabrikbesitzer, Selnau-Zürich,
J. R. König, Frankfurt a. M.,
W. Krall, Apotheker, Freiburg i. Br.,
K. List, Dr. phil., Hagen,
Otto Meister, Lehrer der Chemie, Zürich,
Hector Rössler, Frankfurt a. M.,
E. Roscoe, Professor, Manchester,
T. E. Thorpe, Dr. phil., Manchester,
George Will, Chemiker, Frankfurt a. M.,
Jul. Ziegler, Frankfurt a. M.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Dr. Fr. Rüdorff, Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. 2. Aufl. 1870. (Geschenk der Verlagsbuchhandlung von J. Guttentag in Berlin.)

Mittheilungen.

99. L. Carius: Bildung von Chlormaleinsäure aus Benzol.

(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 6. April, vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Neben Trichlorphenomalsäure entsteht durch Einwirkung von Chlorigsäurehydrat auf Benzol eine amorphe chlorhaltige Säure*), welche man auf dem früher angegebenen Wege durch Krystallisation der Trichlorphenomalsäure von dieser trennt. Da diese Trennung indessen nie ganz vollständig ist, und die Substanz weder selbst krystallisirt, noch ohne Zersetzung gut charakterisirte Verbindungen liefert, so liess sich ihre Zusammensetzung, die der der Trichlorphenomalsäure nahe zu sein scheint, bisher nicht sicherstellen.

Die amorphe Säure wird sowohl durch Reduktionsmittel, als auch durch Metalloxyde sehr leicht zersetzt. Jodwasserstoff bildet neben einer amorphen chlorfreien Säure gewöhnliche Bernsteinsäure. — Besser als diese Reaktion lässt sich die Einwirkung von Bariumhydrat auf die amorphe chlorhaltige Säure verfolgen. Dieselbe beginnt schon in der Kälte und ist nach kurzem Erwärmen der mit Bariumhydrat in kleinem Ueberschuss gemischten wässrigen Lösung beendet. Die

*) Liebig's Annalen 142, 139.

Produkte dieser Reaktion sind kohlen-saures, chlormaleinsäures und Chlor-Barium; zugleich treten allerdings noch phenakonsaures Barium und das Bariumsalz einer leicht löslichen Säure in kleinen Mengen auf, welche Nebenprodukte aber ohne Zweifel aus Beimengungen, die Phenakonsäure sicher aus Trichlorphenomalsäure, herkommen. Diese Bildung von kohlen-saurem, chlormaleinsäurem und Chlor-Barium deutet nun, wie die Entstehung der amorphen chlorhaltigen Säure selbst, darauf hin, dass dieselbe ein Produkt weiterer Einwirkung, vermuthlich unter Oxydation, von chloriger oder Chlor-Säure auf Trichlorphenomalsäure ist. Ich habe daher versucht sie aus letzterer zu erhalten, und hoffte auf solchem Wege und die jetzt nachgewiesenen Zersetzungsprodukte auf Zusammensetzung und Constitution derselben schliessen zu können.

Monochlormaleinsäure, $C_4H_3ClO_4$.

Man gewinnt diese Säure leicht in reichlicher Menge, indem man Barium und Chlorwasserstoff aus der Lösung entfernt, deren eine Hälfte mit kohlen-saurem Kalium neutralisirt und nach Zumischen der zweiten Hälfte die Lösung des sauren Kaliumsalzes zur Krystallisation verdampft; zur völligen Reinigung muss aber die freie Säure wiederholt umkrystallisirt werden, um so die Phenakonsäure zu entfernen.

Monochlormaleinsäure ist bekanntlich schon früher von Perkin und Duppa*) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Weinsäure und Zersetzung des entstandenen Chlorides mit Wasser erhalten. Diese Säure scheint mit der von mir erhaltenen identisch zu sein; obgleich ich dies nach den nicht hinreichend ausführlichen Angaben darüber nicht sicher entscheiden kann.

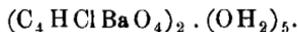
Die Chlormaleinsäure krystallisirt in weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Massen; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, sie schmilzt bei $171 - 172^\circ$ und erstarrt beim Erkalten krystallinisch unter beträchtlicher Ausdehnung. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab sehr gut der Formel $C_4H_3ClO_4$ entsprechende Resultate.

Die Chlormaleinsäure zerfällt bei längerem Schmelzen, besonders bei 180° , fast ohne Zersetzung in Anhydrid und Wasser; das Anhydrid ist eine fast farblose ölige Flüssigkeit, die mit Wasser allmählig wieder krystallisirte Chlormaleinsäure, identisch mit der ursprünglichen, bildet. — Jodwasserstoff reducirt die Chlormaleinsäure bei 120° rasch und einfach zu gewöhnlicher Bernsteinsäure. — Chlormaleinsäure ist zweibasisch; ihre neutralen Salze mit Alkalimetallen sind leicht löslich. Das saure Kaliumsalz krystallisirt in harten Krystallen,



*) Liebig's Annalen 115, 105.

welche ihr Krystallwasser bei 110° verlieren, und von denen 100 Th. Wasser bei 6° 16.13 Th. lösen. Das Bariumsalz krystallisirt in kreideähnlichen Rinden aus kleinen Blättchen bestehend:



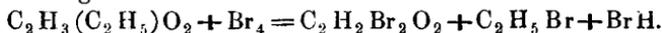
Diese löslichen Salze fällen Eisenchlorid sofort weissgelb flockig, essigsäures Blei weiss amorph $= C_4 H Cl Pb O_4$, und salpetersäures Silber weiss mikroskopisch-krystallinisch $= C_4 H Cl Ag_2 O_4$.

100. L. Carius: Darstellung der Dibromessigsäure.

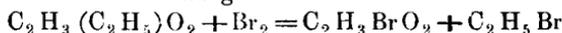
(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 6. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die mannigfachen Verwendungen, welche die Dibromessigsäure bei chemischen Untersuchungen finden kann, veranlassen mich, eine Darstellungsmethode derselben bekannt zu machen. Die Methode beruht auf der Anwendung von essigsäurem Aethyl anstatt Essigsäure; die Einwirkung des Broms auf ersteres findet weit leichter statt, und ohne alle Zersetzung wird Dibromessigsäure, Bromäthyl und Bromwasserstoff gebildet:



Ein besonderer Vorzug der Methode ist endlich, dass die Gefahr eines Zerspringens der Röhren weit geringer ist, da Bromwasserstoff das einzige Gas ist und dieses stets reichlich eine absorbirende Flüssigkeit vorfindet. Durch Versuche von Crafts*) ist schon bekannt, dass essigsäures Aethyl und Brom sich unter Wärmeentwicklung, aber zunächst ohne nachweisbare Einwirkung mischen, und dass bei 150° wesentlich nach der Gleichung



Umsetzung stattfindet, wobei aber zugleich Essigsäure, Dibromessigsäure und Bromwasserstoff mit auftreten.

Zur Darstellung von Dibromessigsäure werden essigsäures Aethyl und Brom im Verhältniss $C_4 H_8 O_2 : Br_4$ **) unter Abkühlung gemischt, und in gut hergerichteten zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° erhitzt, wo in wenigen Stunden die Reaction beendigt ist, erkennbar daran, dass der Dampfraum der Röhren nicht mehr gefärbt erscheint. Die Röhren müssen vor dem Oeffnen in Eiswasser abgekühlt werden, damit die Bromwasserstoffsäure nicht zu stürmisch entweicht. Der Rückstand ist eine hellbräunliche Flüssigkeit; erhitzt man dieselbe im Destillationsgefässe, so destillirt bei etwa 50° eine Flüssigkeit, die nach dem Waschen und Trocknen bei $40 - 41^{\circ}$

*) Compt. rend. 56, 707.

**) Ein geringer Ueberschuss von Brom ist zweckmässig; derselbe liefert dann gebromtes Bromäthyl und schützt vor der Einmischung von Monobromessigsäure.