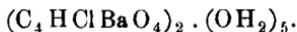


welche ihr Krystallwasser bei 110° verlieren, und von denen 100 Th. Wasser bei 6° 16.13 Th. lösen. Das Bariumsalz krystallisirt in kreideähnlichen Rinden aus kleinen Blättchen bestehend:



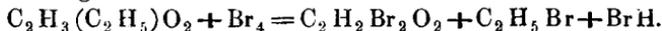
Diese löslichen Salze fällen Eisenchlorid sofort weissgelb flockig, essigsäures Blei weiss amorph =  $C_4 H Cl Pb O_4$ , und salpetersaures Silber weiss mikroskopisch-krystallinisch =  $C_4 H Cl Ag_2 O_4$ .

### 100. L. Carius: Darstellung der Dibromessigsäure.

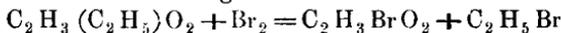
(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

(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 beendet 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°

\*) Compt. rend. 56, 707.

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

siedete, wenige Tropfen destillirten erst bei etwa 50°. Dieser Siedepunkt und ebenso auch die Bestimmung des Bromgehaltes zeigen, dass die Flüssigkeit Bromäthyl mit Spuren gebromten Bromäthyls ist. Ausserdem destillirt bei Steigerung der Temperatur bis 210° nichts mehr; der Rückstand ist Dibromessigsäure. Da die Dibromessigsäure bekanntlich bei stärkerem Erhitzen zersetzt wird, und auch nicht krystallisirt, so habe ich bisher die Säure selbst weiteren Prüfungen auf ihre Reinheit nicht unterworfen, als der Vergleichung ihrer Eigenschaften, sowie der der Salze und des Aethers und der Zusammensetzung des Silbersalzes mit den bekannten, welche völlig übereinstimmen und die Abwesenheit von Monobromessigsäure beweisen.

Den Aethyläther der Säure habe ich, wie Perkin und Duppa, durch Erhitzen der Lösung der Säure in Alkohol dargestellt, bemerke aber, dass hierbei ein kleiner Gehalt der Säure an Bromwasserstoff vortheilhaft ist, wo man dann nur im Wasserbade im Kolben mit Rückflusskühler zu erhitzen braucht. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 150° ist die Bildung des Aethers allerdings noch rascher beendigt, aber das Produkt ist nicht so rein, und wahrscheinlich durch Produkte einer Einwirkung von Dibromessigäther auf Alkohol verunreinigt. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Schwefelsäure und Erwärmen auf 50—60° unter Einleiten von trockener Kohlenensäure, um etwa vorhandenes Bromäthyl zu entfernen, erhält man den Aether nahezu rein. Die damit angestellten Analysen ergaben indessen einen um 1—1.5 pCt. schwankenden Bromgehalt, meist bis 0.6 pCt. über den berechneten\*).

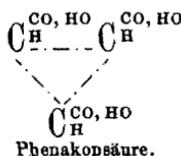
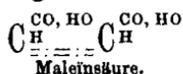
Ich erlaube mir schliesslich noch die Bemerkung, dass die analoge Anwendung der Aether auch anderer Säuren höchst wahrscheinlich vortheilhaft für Darstellung von deren Bromsubstitutionsprodukte sein wird

### 101. L. Carius: Ueber Maleinsäure und Phenakonsäure.

(Aus dem chemischen Institute der Universität Marburg.)

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

Gestützt auf das Verhalten der Phenakonsäure zu Jodwasserstoff und zu Brom, ihre Eigenschaft eine Tricarbonsäure zu sein, und ihre Beziehungen zur Maleinsäure habe ich die Constitution dieser beiden Säuren durch folgende Formeln veranschaulicht:



\*) Auch Perkin und Duppa haben den Aether nicht völlig rein erhalten.