

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 Kohlen säure, 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*).

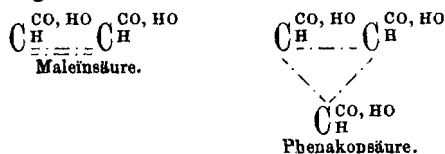
Ich erlaube mir schliesslich noch die Bemerkung, dass die analoge Anwendung der Aether auch anderer Säuren höchst wahrscheinlich vortheilhaft für Darstellung von deren Bromsubstitutionsprodukte sein wird

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.)

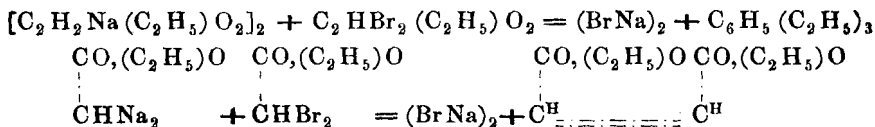
Gestützt auf das Verhalten der Phenakonsäure zu Jodwasserstoff und zu Brom, ihre Eigenschaft eine Tricarbonsäure zu sein, und ihre Beziehungen zur Maleinsäure habe ich die Constitution dieser beiden Säuren durch folgende Formeln veranschaulicht:



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

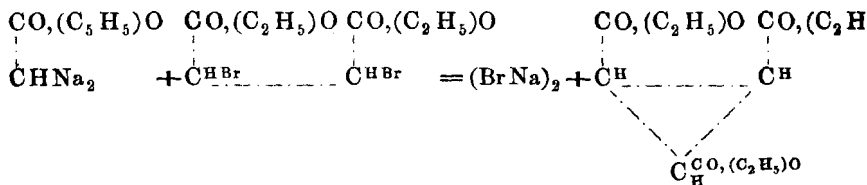
Leider war ich an der Verfolgung dieses Gegenstandes länger verhindert, derselbe wird aber jetzt im hiesigen chemischen Laboratorium bearbeitet, und ich möchte mir darüber eine vorläufige Mittheilung erlauben. — Einer der Wege, die Constitution der genannten Säuren sicher zu stellen, ist die Synthese derselben. Von den Versuchen diese auszuführen wird bis jetzt besonders einer verfolgt, von dem ich glaube, dass er zum Ziele führen wird.

Wenn das Produkt der Einwirkung von Natrium auf essigsäures Aethyl mit dibromessigsäurem Aethyl behandelt wird, so ist vorauszu-
sehen, dass die in jenem enthaltenen Verbindungen $C_2H_2Na(C_2H_5)O_2$
und $C_2HNa_2(C_2H_5)O_2$ sich mit dem letzteren umsetzen nach den
Gleichungen:



Man erkennt, dass die erste dieser beiden Reactionen tricarballylsäures Aethyl oder ein isomeres, die zweite maleinsäures oder fumarsäures Aethyl liefern muss und dass, wenn die Reaction wirklich stattfindet, dadurch die von mir für die Maleinsäure gegebene Constitution bestätigt wird.

In ganz ähnlicher Weise kann dinitroessigsäures Aethyl mit dibrombernsteinsäurem Aethyl sich nach folgender Gleichung umsetzen:



Es ist zu erwarten, dass das Produkt dieser Reaction phenakonsäures Aethyl ist, wodurch dann die oben gegebene Ansicht über die Constitution der Phenakonsäure bestätigt werden würde*).

Herr Wippermann, der diese Untersuchungen auf meinen Wunsch unternommen hat, erhielt durch Einwirkung von dibromessigsäurem Aethyl auf das nach der Methode von Frankland und Duppa erhaltene Gemenge der Natriumessigäther ein Produkt, welches aus den Aethern zweier Säuren, oxalsäurem Salz und barzigen Zersetzungsprodukten gemengt war. Die Oxalsäure stammt ohne Zweifel aus der Zersetzung des Dibromessigäthers durch das ebenfalls vorhandene

*) Die Natur der offenbar zahlreichen Nebenprodukte lässt sich höchstens vermuthen.

Natriumäthylat. Aus den beiden Aethyläthern wurden zwei Säuren erhalten; die eine derselben ist gewöhnliche Bernsteinsäure, womit sie in *Zusammensetzung* und *Eigenschaften* völlig übereinstimmt; die zweite Säure ist noch nicht vollständig untersucht.

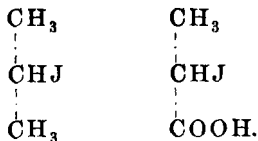
Die erwähnte Bildung von Bernsteinsäure kann zu der Vermuthung führen, dass dem Dibromessigäther Monobromessigäther beigemischt gewesen wäre, und letzterer nach der von Noeldeke*) aufgefundenen Reaktion mit natroessigsäurem Aethyl Bernsteinsäure gebildet habe. Die verwandte Dibromessigsäure war indessen allen Versuchen zufolge frei von Monobromessigsäure, und es erscheint daher wahrscheinlicher, dass die Bernsteinsäure einer Reduktion von vorgängig gebildeter Maleinsäure ihre Entstehung verdanke, worüber die weitere Untersuchung entscheiden wird.

Bei Ausführung der genannten Versuche ist der Umstand, dass nothwendig ein sehr gemengtes Produkt erhalten wird, sehr störend. Hr. Wippermann hat daher auch versucht, das oben angedeutete Ziel durch Einwirkung von Natrium, Zink oder Silber auf Dibromessigäther zu erreichen, ist aber bis jetzt zu keinem entscheidenden Resultate gelangt.

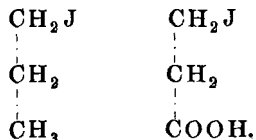
102. W. v. Schneider und E. Erlenmeyer: Einfache Bildungsweise der Acrylsäure.

(Eingegangen am 7. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der eine von uns, E., sprach vor längerer Zeit**) die Vermuthung aus, die Jodpropionsäure Beilstein's entspreche dem Pseudopropyljodür:



Der andere, von S., war der Ansicht von Kekulé und Anderen beigetreten, nach welcher B.'s Jodpropionsäure dem Normalpropyljodür entspricht:



*) Liebig's Annalen 149, 224.

**) Chem. Zeitschr. 1864, S. 16.