

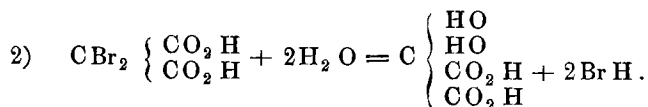
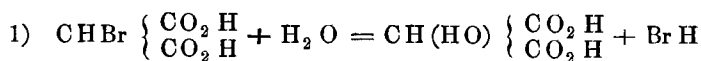
## 121. W. Petrieff: Ueber die Dibrom- und Dioxymalonsäuren.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon seit einiger Zeit bin ich mit der Untersuchung der Malonsäure beschäftigt. Ich wollte nicht eher die dabei erhaltenen Resultate mittheilen, bis die Untersuchung ganz vollendet wäre; da aber jetzt die Mittheilung von H. Franchimont<sup>1)</sup> erschien, so finde ich mich genöthigt, die bis jetzt von mir erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Es ist bekannt, dass die Gewinnung der bis jetzt fast garnicht untersuchten Tartronsäure nach der Methode von Dessaignes entweder garnicht oder zum wenigsten sehr schwer gelingt. Die Gewinnung dieser Säure aus der Mesoxalsäure, nach der Methode von Bauer, ist mehr oder weniger schwierig, da man kaum zu einer guten Ausbeute gelangen kann, weil man bei dieser Methode mit einer grossen Anzahl von Manipulationen zu thun hat, bis man zu der Tartronsäure gelangt. Durch Vermittelung von Bromsubstitutionsprodukten der Malonsäure konnte man hoffen, nach der Analogie mit Bernsteinsäure, zu der Oxymalonsäure, die die Zusammensetzung von Tartronsäure besitzt, und zu Dioxymalonsäure zu gelangen, wie man dies aus folgenden Gleichungen sieht:



Das oben Auseinandergesetzte berücksichtigend, machte ich mich sofort an die Gewinnung der Malonsäure.

Da man nach der Methode von Dessaignes, der Oxydirung der Aepfelsäure, nur eine geringe Ausbeute an Malonsäure erhält, so wählte ich die Methode von Kolbe und Müller, welche darin besteht, dass man die Malonsäure aus der Cyanessigsäure bei der Einwirkung von Kalilauge erhält<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 216.

<sup>2)</sup> Dabei wurde eine kleine Abweichung gemacht, die darin bestand, dass ich kein Bleisalz dargestellt habe, sondern das Produkt der Einwirkung von Kalilauge mit Schwefelsäure zersetzte. Die Schwefelsäure wurde so lange hinzugefügt, bis das erhaltene Produkt eine schwach saure Reaction erhielt. Darauf wurde es auf dem Wasserbade getrocknet, etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und die Malonsäure durch Aether ausgezogen. Indem man diese Operation einigemal wiederholt, zieht man vollständig die Malonsäure aus. Es ist nicht vortheilhaft, die Malonsäure mit Alkohol auszuziehen, da dieselbe sehr leicht mit Alkohol Aether giebt.

Nach dieser Methode habe ich aus 450 Gr. Aethylmonochloracetal bis 250 Gr. gereinigter, bei 132° C. schmelzender Malonsäure und bis 50—60 Gr. ölicher Flüssigkeit erhalten; die Letztere krystallisirt schwer und ist entweder Cyanessigsäure oder Glycolsäure; aber von der Bernsteinsäure, von welcher Franchimont spricht, fand ich dabei keine Spur.

Um das Bromprodukt zu erhalten, wirkte ich erst mit Brom auf die wässerige Lösung der Malonsäure ein. Die Reaction geht nur beim Erwärmen vor sich; dabei ist eine Ausscheidung einer kleinen Quantität Bromwasserstoffsäure und eines farblosen Gases in recht grosser Menge zu bemerken. Nach dem Verschwinden des zugesetzten Broms scheidet sich ein schweres, neutrales Oel aus. Die wässerige Lösung aber enthält etwas Bromprodukt, welches nach dem Verdampfen sich in weissen, nadelförmigen Krystallen abscheidet. Die Analyse hat gezeigt, dass diese Krystalle die Dibrommalonsäure sind. Die ölartige Flüssigkeit aber wurde noch nicht untersucht. Auf die ätherische Lösung der Malonsäure wirkt Brom, wie es scheint, ähnlich, wie auf die wässerige Lösung, und der Unterschied besteht nur darin, dass hier die Wirkung viel energischer ist, sodass man die Flüssigkeit abkühlen muss.

Es wurden viel günstigere Resultate erhalten, als ich auf die Malonsäure mit einer Chloroformlösung des Broms einwirkte. Da sich die Malonsäure in Chloroform schwer auflöst, so geht die Reaction nicht sogleich vor sich, sondern erst nach einiger Zeit.

Ich nahm eine abgewogene Menge von Brom und Malonsäure, löste das Brom in 10—20mal grösserer Menge des Chloroforms und fügte auf einmal die abgewogene Menge der Malonsäure hinzu; die Mischung wurde geschüttelt und an einen kühlen Ort hingestellt. Nach einer Stunde oder etwas früher fängt die Entwicklung des Bromwasserstoffs an. Ein Theil der Malonsäure löst sich dabei auf, und der andere schwimmt geschmolzen auf der Oberfläche; die Reaction geht während 2—3 Stunden vor sich, je nach den genommenen Mengen des Broms und der Malonsäure. Das Bromprodukt scheidet sich in Krystallen aus. Ich nahm gewöhnlich 5—15 Gr. Malonsäure und eine entsprechende Menge Brom. Wenn die Flüssigkeit farblos wird und die Ausscheidung des Bromwasserstoffs zu Ende ist, so filtrirt man das ausgeschiedene Bromprodukt ab, wäscht es mit Chloroform aus und stellt es unter die Glocke mit Schwefelsäure und Kalilauge. Lässt man es an der Luft trocknen, so zieht der sich ausscheidende Bromwasserstoff Feuchtigkeit an, in welcher das Bromprodukt zerfliesst und dann eine dickliche Masse vorstellt; diese Feuchtigkeit ist schwer durch Trocknen unter der Glocke über Schwefelsäure zu entziehen. Am besten ist, das mit Chloroform ausgewaschene Produkt der Reaction unter der Glocke mit Schwefel-

säure und Kalilauge stehen zu lassen. Das ausgetrocknete Produkt hält zwischen den Krystallen eine klebrige Substanz zurück; um es zu reinigen, löste ich das Bromprodukt in Aether auf; nachdem der Aether abgedampft ist, krystallisirt ein Theil des Bromprodukts, und der andere bleibt als eine dicke, syrupartige Substanz zurück. Diese Masse zerrieb ich mit Chloroform, welches die klebrige Substanz und theilweise auch das Bromprodukt auflöst. Der grösste Theil des Bromprodukts aber bleibt als eine durchsichtige, nadelförmige, krystallinische Masse zurück, vollkommen rein, die zur Analyse fertig ist. Die Chloroform-Auszüge aber wurden noch einmal verdampft, erkalteten gelassen und wieder mit Chloroform bearbeitet. Auf solche Weise kann man den grössten Theil des Bromprodukts vollkommen rein erhalten.

Dieses Bromprodukt schmilzt bei 126—128° C.; bei höherer Temperatur aber fängt eine Zersetzung unter Entwicklung von Gas an; es löst sich sehr leicht in Alkohol, noch leichter in Aether auf und zerfliesst in den geringsten Quantitäten Wasser.

Dieses Bromprodukt ist die Bibrommalonsäure, was aus folgender Analyse erhellt:

0.754 Grm. der Substanz, erst über Schwefelsäure und nachher im Luftbade bei 100° C. getrocknet, gaben beim Erwärmen mit starker Salpetersäure und salpetersaurem Silber 1.081 Bromsilber, was 61.01 pCt. Brom entspricht und die Formel  $C_3 H_2 Br_2 O_4$  (61.07 pCt.) fordert.

Diese Säure giebt gut krystallisirte Salze, welche noch nicht untersucht sind.

Das Ammoniaksalz erhält man durch Sättigen der Säure mit Ammoniak; dieses Salz löst sich leicht in Wasser auf und scheidet sich nur beim Verdampfen der ganzen Flüssigkeit aus und krystallisirt in durchsichtigen, langen, nadelförmigen Krystallen.

Das Silbersalz scheidet sich nach dem Hinzufügen des salpetersauren Silbers zu der wässerigen Lösung der Bibrommalonsäure oder ihrer löslichen Salze besser aus, als das Ammoniaksalz; es krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Dieses Salz zersetzt sich beim Erwärmen mit einer Explosion, indem es Bromsilber zurücklässt.

Das Barytsalz löst sich leicht in Wasser auf.

Beim Erwärmen mit Wasser zersetzen sich alle Salze dieser Säure unter Ausscheidung des Brommetalls; die freie Säure aber zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Wenn man die Bibrommalonsäure mit Barythydrat sättigt und bis zum Kochen erwärmt, so wird die flüssige Lösung trübe, und es fällt eine weisse, krystallinische Masse — das Barytsalz der Säure — nieder, welche kein Brom enthält; die saure Reaction muss wieder mit Baryt aufgehoben werden; das wiederholt man solange, bis die

Lösung beim Kochen nicht mehr sauer reagirt. Dann wird der Niederschlag abfiltrirt und gut von dem Brombarium ausgewaschen. Dieses Salz löst sich etwas in heissem Wasser auf, aus welchem es in kurzen, weissen Nadeln krystallisirt; es löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auf, aus welchen es beim Neutralisiren wieder niederfällt. Die Schwefelsäure zersetzt es unter Ausscheidung von  $\text{Ba SO}_4$ .

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

I. 0.6736 Gr. des Salzes, bei  $120^\circ \text{C}$ . getrocknet, wurden in  $\text{H Cl}$  aufgelöst und der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt; dabei wurden 0.5758 Gr.  $\text{Ba SO}_4$  erhalten.

II. 0.75 Gr. des Salzes unter denselben Bedingungen gaben 0.639 Gr.  $\text{Ba SO}_4$ .

III. 0.483 Gr. der Substanz wurden zur Zersetzung der organischen Substanzen im Platintiegel geglüht, der kohlen saure Baryt in schwacher Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure gefällt; dabei sind 0.4134 Gr.  $\text{Ba SO}_4$  erhalten.

IV. 0.761 Gr. gaben beim Verbrennen mit chloresurem Bleioxyd 0.356 Gr.  $\text{C O}_2$  und 0.081 Gr.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

V. 0.4518 Gr. der Substanz gaben beim Verbrennen unter denselben Bedingungen 0.215 Gr.  $\text{C O}_2$  und 0.042 Gr.  $\text{H}^2 \text{O}$ .

Die Zusammensetzung dieses Salzes steht nahe der des bioxymlonsauren Baryts:  $\text{C}_3 \text{H}_2 \text{Ba O}_6$ :

Berechnet.	Gefunden.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{C}_3$ — 13.28	—	—	—	12.75	12.98
$\text{H}_2$ — 0.75	—	—	—	1.18	1.03
$\text{Ba}$ — 50.55	50.26	50.12	50.46	—	—
$\text{O}_6$					

Das Silbersalz stellt einen flockigen weissen Niederschlag dar, welcher in Säuren (Salpetersäure) und Alkalien (Ammoniak) löslich ist, theils auch in Wasser; beim Erwärmen zersetzt sich dieses Salz mit Explosion.

Das Calciumsalz stellt auch einen weissen, amorphen, flockigen Niederschlag dar; diese Salze sind noch nicht untersucht.

Wenn man das Barytsalz in  $\text{H Cl}$  auflöst und auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene verdampft, so zieht der Aether aus diesem Salze die Säure aus, welche gut krystallisirt; wenn aber in die Aetherlösung viel Chlorwasserstoffsäure übergegangen war, so krystallisirt die mittelst Aether ausgezogene Säure beim Verdampfen des Aethers nicht, sondern scheidet sich als eine dicke, syrupartige Flüssigkeit ab; beim Stehen dieser Flüssigkeit im luftleeren Raum fangen sich nach einiger Zeit die Krystalle auszuscheiden an; aber

dabei ist es doch schwierig, sie von syrupartiger Substanz abzuscheiden. Diese zwischen Löschpapier abgepressten und in Aether aufgelösten Krystalle scheiden sich beim Verdampfen des Letzteren in schönen, weissen Nadeln aus, die sich strahlenförmig gruppieren. Die Analyse dieser Säure ist noch nicht vollendet; aber sie ist ganz gewiss die Bioxymalonsäure. Sie ist sehr leicht in Weingeist, Aether und Wasser löslich und schmilzt bei  $96^{\circ}$ ; bei der Erhöhung der Temperatur aber tritt scheinbar die Zersetzung ein unter Entwicklung von Gas. Beim Erkalten der Röhre, in welcher das Schmelzen vorgenommen war, krystallisirt die Substanz nicht mehr. Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, einen Weg zur Gewinnung von Monobrommalonsäure zu finden, sowie mit der Untersuchung der Bioxymalonsäure.

122. **Henry E. Armstrong: Vermischte Mittheilungen aus dem Laboratorium der London Institution.**

(Eingegangen am 26. März.)

I. Ueber die Darstellung der Haloëdderivate der Nitrophenolsulfonsäuren.

Nach den Beobachtungen der HH. Petersen und Baehr-Pre-dari wird bekanntlich die Monosulfonsäure des festen Chlorphenols durch Einwirkung der Salpetersäure in das bei  $81^{\circ}$  schmelzende Dinitrochlorphenol übergeführt; wie sie aber ausdrücklich bemerken, wurde die Bildung einer Chlornitrophenolsulfonsäure nie constatirt. Es kann aber die Entstehung des Dinitrochlorphenols aus der Chlorphenolsulfonsäure nur dann schrittweise verfolgt werden <sup>1)</sup>, wenn wir zur Auffindung dieses Zwischengliedes — der Nitrochlorphenolsulfonsäure — gelangt sind; ich habe daher, gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Prevost, die Einwirkung der Salpetersäure auf das chlorphenolsulfonsaure Kali der Prüfung unterzogen, da nach meiner Erfahrung zu erwarten stand, dass wohl auf diese Weise das Kalisalz der erwünschten Verbindung zu erhalten sei.

Zur Bereitung der Sulfonsäure wurde das Gemisch der zwei Monochlorphenole, welches durch Einwirkung des Chlors auf Phenol er-

<sup>1)</sup> Ich habe mich durch vorläufige Versuche überzeugt, dass es in manchen Fällen gelingen wird, aus den Haloëdnitrophenolsulfonsäuren das zu Grunde liegende Haloëdnitrophenol zu erhalten, und zwar durch Erhitzen mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren. Es ermuthigt mich diese Beobachtung, die Bildung der Dinitrochlorphenole aus den zwei isomeren Chlorphenolen vermittelst der Sulfonsäuren zu verfolgen, und zu diesem Ende beabsichtige ich, die Chlorphenolsulfonsäuren zu reduciren und die erhaltenen Phenolsulfonsäuren zu untersuchen, sodann auch — wenn möglich die Nitrochlorphenole aus den Nitrochlorphenolsulfonsäuren abzuscheiden. Wohl ist es zu erwarten, dass auf diese Weise wichtige Fingerzeige zur Deutung der Isomerieverhältnisse in der Phenolreihe erhalten werden.