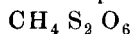


centrirter Salpetersäure einwirken, so muss man so lange kochen, dass auch jetzt nur Spuren der gesuchten Säure erzeugt werden, während die Hauptmenge der angewandten Substanz wieder zu Schwefelsäure oxydirt wird. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man dem gepulverten Sulfoeyanmethylen so viel conc. Salpetersäure zusetzt, als eben zur Auflösung nothwendig ist, kurze Zeit erhitzt, und die Flüssigkeit alsdann sogleich auf dem Wasserbade eindampft. Hat man durch mehrmaliges Eindampfen die überschüssige Salpetersäure entfernt und kocht nun die wieder mit Wasser verdünnte Lösung mit einem Ueberschusse von Bariumcarbonat, so erhält man nach dem Abfiltriren das Bariumsalz der Disulfometholsäure in schönen, rechteckigen Blättern. Diese Krystalle haben genau das Aussehen und den eigenthümlichen Perlmutterglanz der Verbindung, wie sie von Hrn. Prof. Hofmann<sup>1)</sup> in seiner, in Gemeinschaft mit Buckton ausgeführten Arbeit über die Disulfosäuren beschrieben wird.

Einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 190° getrocknet, liefert das Salz bei der Analyse 43.83 pCt. Barium. Die Formel:



verlangt 44.05 pCt. Barium.

### 372. A. Steiner: Einwirkung des Broms auf Methylacetat.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXVII; vorgetr. vom Verfasser.)

In Heft 7 dieses Jahrganges der Berichte habe ich der Gesellschaft einige Versuche mitgetheilt, die die Darstellung des dibromirten Methans aus dem Methylacetat, beziehungsweise das Studium der Einwirkung des Broms auf den Methyläther der Essigsäure zum Gegenstande hatten. Ich gelangte zu dem Schlusse, dass das Brom eine andere Wirkung auf den Methyläther der Essigsäure ausübe, als dies bei dem Aethylacetat der Fall ist, insofern, während das Letztere durch Brom in Bromäthyl und gebromte Essigsäure verwandelt werde, das Methylacetat, von dem nur ein kleiner Theil Zersetzung erleide, in gebromte Aether übergehe. Dieses auffallend verschiedene Verhalten beider Aether gegen Brom hatte keine Erklärung.

Ich habe nun in Folge einer denselben Gegenstand betreffenden Untersuchung Grimaux's<sup>2)</sup> die Einwirkung des Broms auf Methylacetat von Neuem studirt und gefunden, dass ich bei meiner früheren Untersuchung, wie dies Grimaux vermuthet, in der That mit einem, durch Aceton verunreinigtem Präparate gearbeitet habe. Obgleich ich das Methylacetat als reines, gewaschenes bezogen hatte, war dasselbe

<sup>1)</sup> Hofmann und Buckton, Ann. Chem. Pharm. C, S. 129.

<sup>2)</sup> Im Auszug diese Berichte VII, S. 736.

gleichwohl fractionirt worden; allein der Siedepunkt des Methylacetats  $55^{\circ}$  und des Acetons  $56^{\circ}$  fallen beinahe zusammen, so dass eine Trennung beider Körper auf diesem Wege eine Unmöglichkeit ist. Nun habe ich freilich einen Gehalt des Methylacetats an Aceton nicht vorausgesetzt, so dass ich den bei  $55^{\circ}$  siedenden Antheil getrost der Einwirkung des Broms aussetzte. Das Resultat war, dass ich einen Körper erhielt, der unter Wasser krystallisirte und den ich nach dem Ergebnisse der Analyse als sechsfach bromirtes Methylacetat ansprach.

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des sechsfach bromirten Methyläthers und des Pentabromacetons, so findet man, dass beide Körper nur im Gehalt an Kohlenstoff wesentlich differiren, der Bromgehalt jedoch fast derselbe ist. Ich stelle zur Vergleichung die Procentgehalte beider Körper zusammen:

Es verlangt:

|    | $C_3 HBr_5 O.$ | $C_3 H_6 O_2.$ | Gefunden.     |
|----|----------------|----------------|---------------|
| C  | 7.9            | 6.6            | 6.7           |
| H  | 0.2            | —              | 0.1           |
| Br | 88.3           | 87.7           | 87.8 und 87.9 |
| O  | 3.6            | 5.8            | —             |

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stehen, wie man sieht, näher den für sechsfach bromirtes Methylacetat, als den für Pentabromaceton sich berechnenden Zahlen. Da ich nun, wie gesagt, um so weniger Grund hatte, den zur Untersuchung benützten Methyläther als acetonbaltig anzunehmen, da derselbe bei seiner Darstellung mit Wasser gewaschen war, so lag nichts näher, als den gefundenen Körper als sechsfach bromirtes essigsäures Methyl aufzufassen. Als ich den Versuch wiederholte, und zwar mit einem Methylacetat, das aus ganz reinem aus Methyloxalat bereiteten Methylalkohol gewonnen worden war, habe ich den Körper in der That nicht erhalten. Dies ist ein genügender Beweis, dass der fragliche Körper nicht von dem Methylacetat, sondern von dem dem Methylacetat beigemengten Aceton herstammte, um so mehr, da ein Zusatz nur eines Tropfens Aceton zu dem ganz reinen Aether bei der Behandlung mit Brom sogleich die von mir früher als sechsfach bromirtes Methylacetat bezeichnete Verbindung lieferte.

Der gefundene Wasserstoffgehalt von 0.1 pCt. findet nun seine Erklärung, und dass der Kohlenstoff um 1.2 pCt. zu niedrig gefunden wurde, führe ich, wie dies auch neu angestellte Analysen bestätigen, auf eine ölige Verunreinigung zurück, die den Krystallen, welche auf angeführte Art aus acetonhaltigem Methylacetat erhalten wurden, selbst nach öfterem Umkrystallisiren hartnäckig anhaftet.

Der für fünffach gebromtes essigsäures Methyl gehaltene Körper,

der aus den Mutterlaugen des sechsfach bromirten Methyläthers erhalten wurde, fällt nach den gegebenen Auseinandersetzungen natürlich von selbst weg, und ist ebenfalls nichts Anderes, als mit dem angeführten öligen Körper stark verunreinigtes Pentabromaceton.

Diese meine Versuche ergaben aber zugleich, dass ein Methylacetat, zu dessen Darstellung nicht aus Methyloxalat gewonnener Methylalkohol verwendet wurde, immer acetonhaltig ist, dem selbst durch wiederholtes Waschen mit Wasser das Aceton nicht entzogen werden kann; so dass das Brom das schärfste Reagens auf diese Verunreinigung abgiebt.

Der zur Einwirkung des Broms verwendete, käufliche, schon gewaschene, essigsäure Methyläther wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt, ohne dass das Aceton entfernt werden konnte; Brom gab selbst nach viermaligem Waschen des Aethers mit Wasser immer noch die Acetonreaction, während saure schweflige Alkalien nicht die geringste Spur davon nachwiesen.

### 373. C. Osterland: Zur Kenntniss der Malonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXVIII.)

Die zu meinen Versuchen angewendete Säure wurde nach dem Verfahren der HH. Kolbe und Müller aus Monochloressigäther dargestellt. Die in mehrfachen Operationen gewonnene Ausbeute liess viel zu wünschen übrig.

*Malonsäuremethyläther.* Da ich den Methyläther darstellen wollte, so hab' ich, nachdem das Bleisalz mit Schwefelsäure zersetzt worden war, die Malonsäure mit Silbernitrat gefällt und das gebildete Silbersalz mit Jodmethyl behandelt.

Der entstandene Malonsäuremethyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 175—180°; bei —14° wird er noch nicht starr. Von Wasser wird er allmählich zersetzt. Er ist löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Wasser. Das Vol.-Gew. bei 22° ist 1.135.

Die Analyse ergab die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung:

$$C_5 H_8 O_4 = C_3 H_2 (CH_3)_2 O_4.$$

|                | Theorie. | Versuch. |
|----------------|----------|----------|
| C <sub>5</sub> | 60       | 45.45    |
| H <sub>8</sub> | 8        | 6.06     |
| O <sub>4</sub> | 64       | 48.49    |
|                | 132      | 100.00.  |

Die Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen wurde zu 66.79 gefunden (Theorie 66).