

mehr von der aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellten Bromsulfobenzolsäure unterschieden werden konnten.

Greifswald, den 22. Mai 1875.

**210. W. Petrieff: Erwiderung auf die Bemerkung van't Hoff's, meine Arbeit über Dibrommalonsäure betreffend.**

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup>: „Ueber Dibrom- und Dioxy-malonsäure“ habe ich unter Anderem über die Resultate der Einwirkung von Brom auf Malonsäure berichtet. Ich fand damals, dass der günstigste Erfolg erzielt wird, wenn man die Säure in Chloroform gelöst anwendet; durch die Anwesenheit von Wasser und Aether dagegen wird der Erfolg beeinträchtigt.

Ich erwähnte, dass bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Malonsäurelösung die Entwicklung einer gewissen Menge Bromwasserstoffsäure und einer ziemlich grossen Menge eines anderen farblosen Gases stattfindet, und dass nach dem Verschwinden der ganzen Menge zugesetzten Broms eine schwere, ölige, neutrale Substanz sich ausscheidet. Die wässrige Lösung enthält etwas Bromprodukt, welches sich beim Abdampfen in weissen, nadelförmigen Krystallen ausscheidet. Die ölige Flüssigkeit und das Gas wurden damals noch nicht näher untersucht.

Eine gewisse chemische Uebereinstimmung von Cyanessigsäure und Malonsäure in Betracht ziehend, will nun Hr. van't Hoff die Annahmen, zu denen er in Folge seiner Beobachtungen über die Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure gelangte, in analoger Weise auch auf den Verlauf der von mir studirten Reaction übertragen.

Nach der von ihm in seiner, meiner Arbeit gewidmeten Bemerkung<sup>2)</sup> angegebenen Deutung sollen als Produkte meiner Reaction Kohlensäure, Dibromessigsäure und Bromoform resultiren.

Es bliebe mir also eigentlich nichts übrig, als Hrn. van't Hoff zum grossen Danke verpflichtet zu sein, wenn ich nicht eine Deutung dieser Reaction schon vor einem halben Jahre, und zwar auf experimentellem Wege, vorgenommen hätte, welche mich jedoch zu etwas anderen, nicht ganz van't Hoff's Annahmen entsprechenden Resultaten geführt hat. Diese Resultate finden sich bereits in russischer Sprache in den Berichten der Naturforscher (Odessaer Universität), abgedruckt; ich verschob die Mittheilung in einer deutschen chemischen Zeitschrift bis zur Vollendung meiner Arbeit über Malon- und Oxymalonsäuren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 400.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 335

Ich finde es aber jetzt für angemessen, aus der obgenannten ruseischen Zeitschrift mitzuthellen.

Die Einwirkung von Brom auf eine schwache Malonsäurelösung stellt sich erst beim Erhitzen ein; bei der Anwendung von concentrirten Malonsäurelösungen tritt die Reaction dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das Verschwinden des Broms geht dabei unter bedeutender Wärmeentwicklung sehr rasch vor sich und ist von so stürmischer Gasentwicklung begleitet, dass man zur Mässigung der Reaction zum Abkühlen mit kaltem Wasser schreiten muss. Die Bildung von öliger Substanz erfolgt nicht regelmässig; zuweilen unterbleibt sie ganz. Beim Abkühlen der wässrigen Lösung scheidet sich, wenn zur Reaction eine concentrirte Malonsäurelösung angewendet worden, eine weisse, krystallinische Masse aus, die in sehr grossen Krystallen erhalten werden kann. Diese Substanz enthält viel Brom und ist eine Säure, die gut krystallisirende Salze liefert.

Die Analyse der Säure gab folgende Resultate:

- 1) 0.8596 Gr. Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0.252 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.0336 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0.322 Gr. Substanz gaben 0.6122 Gr.  $\text{AgBr}$  (nach der Methode von Carius).

Hieraus leitet sich die Formel der Tribromessigsäure ab:

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_2$	8.08	7.98
H	0.34	0.47
$\text{Br}_3$	80.81	80.89.

Die Säure schmilzt bei  $135^\circ\text{C}$ ., bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich dem Anscheine nach unzersetzt. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge zersetzt sie sich unter Bildung von Bromoform. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und krystallisirt beim Verdampfen der Lösungen wieder heraus.

Die Mutterlauge giebt nach der Scheidung der Tribromessigsäure beim Verdampfen eine saure, dickliche Flüssigkeit, die ich nicht in reinem Zustande erhalten konnte.

Sie siedet bei einer Temperatur, die dem Siedepunkte der Dibromessigsäure sehr nahe kommt, und hinterlässt nach Abdestilliren viel Kohle.

Die Salze, die ich aus der dicklichen Flüssigkeit dargestellt babe, stimmen mit der Zusammensetzung der Salze der Dibromessigsäure mit einer geringen Beimengung von Salzen der Dibrommalonsäure.

Die Gase, welche sich bei der Reaction entwickeln, wurden in wässrige Barytlösung geleitet und erwiesen sich als ein Gemenge von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure.

Die zuweilen sich bildende, ölige Substanz ist Bromoform, das als wahrscheinliches Zersetzungsprodukt der Bromessigsäuren auftritt.

Auf diese Weise wird die Malonsäure in wässriger Lösung durch die Einwirkung von Brom theils bromirt und liefert Dibrommalonsäure (wenn auch nur sehr wenig), theils wird sie in Kohlensäure und Essigsäure gespalten und giebt Bromsubstitutionsprodukte dieser letzteren, so Tribromessigsäure (in vorwaltender Menge), Dibromessigsäure und zuweilen auch Bromoform wahrscheinlich als Zeretzungsprodukt der Bromessigsäuren.

**211. Hermann Kaemmerer: Ueber einige Abkömmlinge der Citronsäure: Hydrocitronsäure — Amidocitrontriamid — Monäthylcitronsäure.**

(Aus dem chem. Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Im 3. Hefte dieses Bandes der Berichte S. 155 findet sich eine Mittheilung von Claus, worin die Behauptung aufgestellt wird, die von mir als Hydrocitronsäure bezeichnete, durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Citronsäurelösung erhaltene Säure existire nicht, und der Körper, den ich für eine solche gehalten habe, sei nur ein saures Bleisalz der Citronsäure gewesen. Hr. Claus fügt noch hinzu, dass ich diese Substanz auf Grund nur einer Reaction (der mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) und ohne eine Analyse derselben als eine neue angesprochen habe. Durch die wenigen Versuche, die Hr. Claus anstellte, gewann er die Berechtigung zu einer so schweren Beschuldigung nicht, ja selbst viel umfassendere und erfolgreichere Arbeiten würden ihm nicht einen Ausspruch gestatten, über dessen Inhalt er absolut keine Kenntniss besitzen kann, und er hätte um so zurückhaltender in dieser Beziehung sein müssen, weil ich gerade die Eisenreaction in einer anderen wissenschaftlichen Zeitschrift (Zeitschr. für analyt. Chemie 8, S. 300) selbst als eine höchst unzuverlässige bezeichnet habe. Ich kann nur annehmen, dass Hr. Claus ohne Kenntniss gerade dieses Umstandes seine Behauptung veröffentlichte, und weise dieselbe auf das Entschiedenste zurück. Auch die übrigen Behauptungen des Hrn. Claus sind in eine so positive Form gekleidet, als ob sie erwiesen und nicht vielmehr blossе unberechtigte Vermuthungen wären. Ich sehe mich deshalb genöthigt, dieselben ebenso entschieden zurückzuweisen und die Behauptungen zu veröffentlichen, welche mich zur Annahme einer solchen Säure zu einer Zeit veranlassten, in der man die theoretische Unmöglichkeit derselben nicht *a priori* hatte voraussehen können, weil damals unsere Ansichten über die Constitution der Citronsäure noch nicht so geklärt waren wie heute.

Zunächst muss ich bemerken, dass ich die Einwirkung von Na-