

im dampfförmigen Zustande bei einer die gewöhnliche Luftwärme nicht erheblich überschreitenden Temperatur beständig ist; jedoch beabsichtige ich diese Sache noch anderweitig zu untersuchen.

Zürich, techn.-chem. Laborat. d. Polytechn., Juli 1878.

**430. R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf maleinsaures und auf fumarsaures Silber.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]  
(Eingegangen am 21. August.)

Die Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure ist trotz der zahlreichen in diesem Gebiete unternommenen Experimentaluntersuchungen immer noch eines der dunkelsten Probleme der organischen Chemie. Es liegt eben nicht in meiner Absicht auf die vorliegenden Versuchsergebnisse näher einzugehen und die hierauf basirten theoretischen Ansichten zu discutiren. Aber es scheint mir, dass eine befriedigende Lösung der Isomeriefrage der Fumar- und Maleinsäure für die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie von fundamentaler Bedeutung werden könnte.

Vor Allem erschien mir ein vergleichendes Studium der nächsten Derivate der beiden Säuren nothwendig. Denn aus der Zusammenstellung der hierher gehörigen Körper ergibt sich, dass bei der Maleinsäure gerade die Derivate fehlen, die von der Fumarsäure bekannt sind.

Fumarsäure:	Maleinsäure:
Chlorid,	fehlt,
fehlt,	Anhydrid,
Diäthyläther,	fehlt,
Imid,	fehlt.

Die Ausfüllung der hier vorhandenen Lücken, d. h. die Darstellung des Chlorides, Imides und des Diäthyläthers der Maleinsäure einer- und des Anhydrides der Fumarsäure andererseits ist von mir unternommen worden, da ich mir von diesen Versuchen neue, nicht unwichtige Aufschlüsse über die vorliegende Isomeriefrage verspreche. Ich will vorläufig meine bei einem Versuch der Darstellung der Diäthyläther beider Säuren gemachten Erfahrungen mittheilen.

Bei der auffallenden Verschiedenheit des Verhaltens der Silbersalze der beiden Säuren, bei dem glatten Verlauf der Reaction von Jodäthyl auf die Silbersalze organischer Säuren überhaupt, hielt ich es für zweckmässig nach dieser Reaction die betreffenden Diäthyläther zu gewinnen. Der Fumarsäurediäthyläther ist entweder aus Aepfelsäure oder aus Fumarylchlorid erhalten worden. Die letzte Literaturangabe über denselben rührt meines Wissens von Lauben-

heimer<sup>1)</sup> her, der den Siedepunkt 218° (corr.) angiebt. Bei der Zersetzung der Silbersalze von Fumar- und Maleinsäure wendete ich als Verdünnungsmittel nur einen Ueberschuss von Jodäthyl an. In beiden Fällen erfolgte die Einwirkung unter ziemlich beträchtlicher Wärmeentwicklung schon bei längerer Berührung der Körper bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Vollendung der Reaction wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Auf diesem Wege erhielt ich aus fumarsaurem Silber denselben Diäthyläther wie aus maleinsauerm Silber. Es stimmen bei beiden Präparaten genau überein der Geruch, der Siedepunkt 218.5° (Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf), das specifische Gewicht und die Verseifungsprodukte. Uebergiesst man nämlich die Aether mit einer Lösung der berechneten Menge von Kaliumhydroxyd in Alkohol, so erfolgt sofort unter Erwärmung die Abscheidung der betreffenden Kaliumsalze. Dieselben wurden mit absolutem Alkohol gewaschen, in etwas Wasser gelöst und mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure zersetzt. Es schied sich in beiden Fällen eine Säure ab, die alle Eigenschaften der Fumarsäure besass.

Es wird von mir untersucht werden, ob auch nach den anderen Darstellungsmethoden für neutrale Säureäther aus Maleinsäure immer der sogenannte Fumarsäurediäthyläther entsteht, sowie ob nach anderen Verseifungsmethoden aus dem sogenannten Fumarsäurediäthyläther immer Fumarsäure erhalten wird. Das vorläufig gewonnene Resultat ist nämlich dadurch nicht ohne Interesse, dass es berechtigte Zweifel wachruft, ob wir in dem Fumarsäurediäthyläther thatsächlich einen Aether der Fumarsäure vor uns haben oder nicht. Wenn es sich nachweisen liesse, dass der seither als Fumarsäurediäthyläther angesehene Körper Maleinsäurediäthyläther ist, so würden die aus der Dampfdichtebestimmung desselben von H. Hübner und G. Schreiber<sup>2)</sup> gezogenen Schlüsse in Betreff der Molekulargrösse der Fumarsäurederivate hinfällig.

Es handelt sich zunächst darum, festzustellen, bei welcher Reaction die Umwandlung des Scelettes der einen Säure in das Scelett der anderen Säure erfolgt; bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze oder bei der Verseifung der Aether mit alkoholischem Kali.

Ferner erscheint es mir wünschenswerth, aus den Aethyläthern der beiden Bibrombernsteinsäuren, von denen nur der Aethyläther der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure bekannt ist, durch Zersetzung mit Silberbenzoat oder -acetat die Benzoyl- resp. Acetylweinsäureäthyläther darzustellen, um zu ermitteln, ob man aus beiden Bibrombern-

---

<sup>1)</sup> Annal. 164, 294.

<sup>2)</sup> Gött. Nachrichten 1872, 329.

steinsäureäthern identische Weinsäurederivate erhält oder nicht. Die auf diesem Wege erhaltenen Körper sollen alsdann verglichen werden mit den direct aus Weinsäure bereiteten Aethern.

In welcher Weise sich die etwaigen Resultate zu Schlüssen über die Constitution der Fumar- und Maleïnsäure verwerthen lassen, werde ich erst discutiren, wenn ich die in dieser Mittheilung angedeuteten Versuche ausgeführt haben werde.

Bonn, den 8. August 1878.

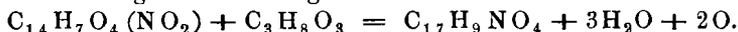
#### 431. C. Graebe: Ueber Alizarinblau.

(Eingegangen am 21. August.)

Im Anschluss an die Notiz<sup>1)</sup> über Alizarinblau, in der ich die Entdeckung und die Eigenschaften dieses neuen Farbstoffs besprach, theile ich im Folgenden die bisher zum Abschluss gekommenen analytischen Resultate mit.

Die Analysen des Alizarinblaus ergaben Zahlen, die am Besten der Formel  $C_{17}H_9NO_4$  entsprechen; doch liessen dieselben immerhin auch die Annahme von  $C_{14}H_7NO_3$  zu, da nur der Stickstoffgehalt erheblich verschieden ist und die für dieses Element gefundenen Werthe in der Mitte zwischen den für beide Formeln berechneten stehen. Es war deshalb wichtig zu versuchen, das Alizarinblau auf den demselben zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff oder wenigstensauerstofffreien Körper zurückzuführen. Wie beim Alizarin ergab sich auch hierbei, dass das Erhitzen mit Zinkstaub der geeignete Weg ist, um die Muttersubstanz des Farbstoffs zu erhalten. Das Alizarinblau liefert eine Base von der Formel  $C_{17}H_{11}N$ , und es unterliegt daher keinem Zweifel, dass auch das erstere 17 Atome Kohlenstoff enthält und demselben die Zusammensetzung  $C_{17}H_9NO_4$  zukommt. Ob dieselbe vielleicht zu verdoppeln ist, lasse ich noch unentschieden, doch liegt vorläufig kein Grund dafür vor.

Nach dem erhaltenen Resultat wirkt das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reducirend, sondern es bewirkt gleichzeitig eine höchst wunderbare Synthese. Dieselbe lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



In welcher Form der Sauerstoff bei dieser Reaction auftritt, hoffe ich durch speciell auf diesen Zweck hinzielende Versuche zu ermitteln. Jedenfalls ist es die Nitrogruppe, welche ihren Sauerstoff verliert, da das Alizarinblau nicht nur, wie früher angegeben, mit Basen Salze bildet, sondern sich auch mit Säuren vereinigt. Mit Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 522.