

Grenzkohlenwasserstoffe des niedriger siedenden Antheiles des Petroleums. Es bilden sich unter Bromwasserstoffentwicklung hierbei zwei Schichten und befindet sich in der unteren das Aluminiumbromid in Verbindung mit den neu entstandenen Kohlenwasserstoffen. Bemerkenswerth ist die Einwirkung von Kohlenstoffhexabromid,  $C_2Br_6$ , auf die Kohlenwasserstoffe des Petroleums, indem alles Brom des Perbromäthans dabei in Form von Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden wird. Acetylbromid tritt unter denselben Umständen ebenfalls in Reaction mit den Grenzkohlenwasserstoffen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Endlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass ich mir das Recht der Untersuchung der sich in Gegenwart von Aluminiumbromid vollziehenden Reactionen mehrfach vorbehalten habe. Die jetzige Mittheilung mag als Beweis dienen, dass ich diese Studien nicht aufgegeben habe und sie soll mir von Neuem das Recht der Untersuchung dieser Vorgänge sichern.

#### 42. S. Tanatar: Reindarstellung der Bioxyfumarsäure.

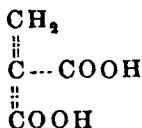
(Eingegangen am 29. Januar 1880.)

Das Nickelsalz bietet das beste Mittel zur Reindarstellung der Bioxyfumarsäure und zur Trennung derselben von Oxalsäure und Fumarsäure. Wenn man die freie (noch nicht reine) Bioxyfumarsäure mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenen Nickeloxydul längere Zeit digerirt und kochend heiss filtrirt, so setzen sich beim Erkalten schöne, grüne, gut ausgebildete Krystalle des bioxyfumarsauren Nickels ab, während das oxalsaure Salz im Wasser ganz unlöslich, das fumar-saure sehr leicht löslich ist. Die Krystalle kann man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser noch weiter reinigen. Die Analyse dieses Salzes gab vorzüglich stimmende Resultate.

Odessa, Universitätslaboratorium, 13./25. Januar 1880.

#### 43. S. Tanatar: Maleinsäure und Aepfelsäure aus $\alpha$ -Bibrompropionsäure.

Wenn die Maleinsäure die durch die Formel



ausgedrückte Constitution besitzt, so wäre es möglich, ihre Synthese aus  $\alpha$ -Bromacrylsäure,  $CH_2.CBr.COOH$ , durch Substitution einer

Carboxylgruppe an Stelle des Broms zu bewerkstelligen. Da  $\beta$ -Chloracrylsäure (oder  $\beta$ -Bichlorpropionsäure) bei der analogen Reaction Fumarsäure giebt, so schien mir der Versuch um so mehr von Interesse.

$\alpha$ -Bibrompropionsäure wurde nach Tollens aus Propionsäure dargestellt und ungefähr 40—50 g der reinen, bei 62—64° schmelzender Säure mit der dreifachen der zur Neutralisation nöthigen Menge starker, wässeriger Kalilauge versetzt. Die Mischung wurde darauf auf dem Sandbade am aufsteigenden Kühler gekocht und allmählig eine wässerige Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanid (2 Aeq. auf 1 Aeq. Bibrompropionsäure) zugesetzt.

Das Kochen wird 6—8 Stunden fortgesetzt und nach dem Erkalten die alkalische, braun gefärbte Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure stark angesäuert. Scheiden sich hierbei braune, harzartige Flocken ab, so ist es gut, die Flüssigkeit zu filtriren. Das Filtrat wird wiederholt mit Aether ausgezogen, und hinterlässt die ätherische Lösung nach dem Verjagen des Aethers eine kleine Menge einer braun gefärbten Flüssigkeit, die unter dem Exsiccator bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt und aus einem Gemisch von Malein- und Aepfelsäure besteht. Um diese Säuren zu reinigen, muss man die Krystalle mit Thierkohle in Wasser lösen, diese Lösung mit einer solchen von Bleizucker versetzen und die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entbleien. Erst dann erhält man eine ziemlich reine, wenig gefärbte Lösung, die nach dem Abdampfen auf dem Sandbade die Säuren ziemlich rein hinterlässt. Sie krystallisiren im Exsiccator; bei längerem Stehen an feuchter Luft ziehen sie Wasser an und zerfliessen.

Die wässerige Lösung dieser Krystalle giebt beim Versetzen mit essigsaurem Baryt sofort einen weissen, krystallinischen Niederschlag von maleinsaurem Baryt, wie folgende Analysen zeigen:

- 1) 0.452g bei 100°C. getr. Salzes gaben 0.333 g  $\text{BaCO}_3 = 73.67\text{pCt. BaCO}_3$
- 2) 0.304 - - - - - 0.2225 -  $\text{BaCO}_3 = 73.19 - \text{BaCO}_3$
- 3) 0.466 - - - - - 0.34 -  $\text{BaCO}_3 = 73.0 - \text{BaCO}_3$

Maleinsaurer Baryt,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{BaO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , muss theoretisch 73.28 pCt.  $\text{BaCO}_3$  hinterlassen.

- 4) 0.2051 g desselben Salzes gaben 0.178 g  $\text{BaSO}_4 = 51.0\text{ pCt. Ba}$ .  
Die Theorie erfordert 51.09 pCt. Ba.

- 5) 0.5182 g desselben Salzes gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0.3375 g  $\text{CO}_2$  und 0.0936 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet
C	17.76 pCt.	17.84 pCt.
H	2.0 -	1.44 -

Das Barytsalz wurde durch Kochen mit Sodalösung in das Natriumsalz übergeführt und nach dem vorsichtigen Neutralisiren mit

Salpetersäure daraus durch Silbernitrat maleinsaures Silber gefällt, dessen Metallbestimmung hier folgt:

1) 0.341 g Salz gaben 0.295 g AgCl = 65.1 pCt. Ag

2) 0.402 g - - 0.3478 - AgCl = 64.97 - Ag

Die Theorie erfordert 65.45 pCt. Ag.

Die aus dem Silbersalze durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure ausgeschiedene, freie Säure zeigte den Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften der Maleinsäure.

Die vom maleinsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit enthält Aepfelsäure, die man durch Bleizuckerlösung in Form ihres Bleisalzes niederschlagen kann. Dieses Bleisalz schmilzt nicht unter Wasser beim Kochen und ist im Ueberschusse von Fällungsmitteln unlöslich. Durch diese Eigenschaften unterscheidet es sich vom Beisalze der gewöhnlichen Aepfelsäure. Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0.1775 g bei 110°C. getr. Salzes gaben 0.1595 g PbSO<sub>4</sub> = 61.38 pCt. Pb

2) 0.525 - - - - - 0.47 - PbSO<sub>4</sub> = 61.14 - Pb

3) 0.22 - - - - - 0.202 - PbSO<sub>4</sub> = 60.92 - Pb

Die Theorie erfordert 61.0 pCt. Pb.

4) 0.5315 g desselben Salzes gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0.2749 g CO<sub>2</sub> und 0.0372 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden	Berechnet
C	14.14 pCt.	14.24 pCt.
H	0.77 -	0.37 -

Das Barium- und Calciumsalz dieser Säure ist krystallinisch und in Wasser leicht löslich.

Das Silbersalz ist ziemlich löslich in Wasser. Die Silberbestimmung ergab in demselben 62.08 pCt. Ag, während die Theorie 62.42 pCt. erfordert.

Die aus dem Bleisalze ausgeschiedene, freie Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 100° C. Der Schmelzpunkt, sowie die Löslichkeit in Aether unterscheiden die Säure wieder von der gewöhnlichen Aepfelsäure. Von der Isoäpfelsäure von Kämmerer unterscheidet sie sich durch die Löslichkeit ihres Barium- und Calciumsalzes. Am meisten Aehnlichkeit zeigt sie mit der von Schmöger aus der Isobernsteinsäure erhaltenen Isoäpfelsäure. Nach den Angaben von Schmöger soll sich beim Erhitzen seiner Säure bis 160° C. Kohlensäure entwickeln und im Rückstande eine Säure bleiben, die ein dem milchsauren Zink sehr ähnliches Zinksalz giebt. Beim Erhitzen meiner Aepfelsäure auf 160° C. werden gleichfalls grosse Mengen Kohlensäure frei, jedoch konnte ich aus dem Rückstande kein dem milchsauren Zink ähnliches Zinksalz erhalten.

Odessa, Universitätslaboratorium, 13./25. Januar 1880.