

Aus dem gereinigten Doppelsalze wurde das Trimethylaminchlorhydrat durch die Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren, Auswaschen des Schwefelplatin und Einengen des Filtrats dargestellt. Dasselbe stellt eine krystallinische, hygroskopische Masse vor.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{HCl}$
Cl	37.219	37.19 pCt.	37.172 pCt.

Betreffs der Löslichkeit des Doppelsalzes in Alkohol stellte Herr Fleissner folgende Versuche an:

1) 1.148 g wurden mit 100 ccm absoluten Alkohols gekocht. Der schnell auf einem bei 105°C . getrockneten Filter gesammelte Niederschlag wog trocken 1.1158 g. Verlust = 0.0322 g = 2.8 pCt.

2) 0.9866 g, mit 100 ccm Alkohol gekocht, gaben einen Niederschlag von 0.9612 g. Verlust = 2.64 pCt.

Die Schwerlöslichkeit des Platindoppelsalzes in Alkohol wird hierdurch bewiesen, während nach A. W. Hofmann das Trimethylaminchloroplatinat viel leichter in Wasser löslich ist, wie das entsprechende Salz der secundären Methylbase und das letztere sich wieder durch grössere Löslichkeit von jenem des Methylamins unterscheidet.

410. Amé Pictet: Ueber die Darstellung der Isodibrombernsteinsäure, ihr Anhydrid und ihre Aether.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. August.)

In seiner zweiten Mittheilung¹⁾: „Ueber Fumar- und Maleinsäureäther“ hatte Hr. Anschütz unter anderem die Absicht ausgesprochen die Einwirkung von Brom auf Maleinsäureanhydrid und die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Reaktionsprodukt zu studiren. Diese Versuche habe ich auf seine Veranlassung ausgeführt. Die Hoffnung, auf diesem Wege glatt zur Isodibrombernsteinsäure zu gelangen, deren Aether womöglich in Dioxbernsteinsäureäther übergeführt werden sollen, wurde nicht getäuscht. Die Kenntniss der Isodibrombernsteinsäureäther war ferner erwünscht, da Anschütz die Beobachtung gemacht hatte, dass bei der Einwirkung von Brom auf Maleinsäureäther, unter noch nicht genau ermittelten Bedingungen, statt der krystallisirten Aether der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure Flüssigkeiten erhalten wurden, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

¹⁾ Diese Berichte XII, 2281.

Die Isodibrombernsteinsäure entsteht bekanntlich durch Addition von Brom (2 Atome) zu Maleinsäure (1 Mol.). Es bildet sich daneben bei lange andauernder Einwirkung des Broms sehr viel gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, da Brom die Maleinsäure partiell in Fumarsäure umwandelt¹⁾. Dieser Verlust an kostbarer Maleinsäure wird vermieden, wenn man das Maleinsäureanhydrid statt des Hydrates mit Brom behandelt.

Isodibrombernsteinsäureanhydrid, $C_2 H_2 Br_2 \cdot C_2 O_3$.

Maleinsäureanhydrid, durch Umkrystallisiren aus trockenem Chloroform von Hydrat völlig befreit, wurde in trockenem Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren bei 100° erhitzt. Nach 2 Stunden war das Brom addirt. Die hellgelb gefärbte Flüssigkeit wurde unter sorgfältigem Ausschluss der Feuchtigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Chloroform zu verjagen; es blieb als Rückstand ein blassgelbes Oel, welches im Exsiccator sich bald mit einer Krystallkruste bedeckte. Diese Krystalle erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Brombestimmung als Isodibrombernsteinsäure. Das Oel selbst, wenn es sofort nach seiner Darstellung in kleinen Röhrchen eingeschmolzen und analysirt wurde, ergab Zahlen, die für das Anhydrid vollkommen stimmten. Es zeigte eine so grosse Verwandtschaft zu Wasser, dass es nur in zugeschmolzenen Röhren unverändert blieb, während es in gut zugestopften Gefässen, sogar im Exsiccator, sich rasch in das Hydrat verwandelte. Mit Wasser zusammengebracht entwickelte es so viel Wärme, dass das Gemisch heftig aufkochte; beim Erkalten erstarrte es zu einer Krystallmasse, die reine Isodibrombernsteinsäure war und keine Spur der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure enthielt. In zugeschmolzenen Röhren blieb das Anhydrid lange Tage flüssig, erstarrte aber dann vollständig. Dasselbe fand augenblicklich statt, wenn man das Rohr in eine Kältemischung stellte. Die so erhaltenen Krystalle sind farblos, tafelförmig und schmelzen bei etwa 32°.

Gegen Wärme ist das Isodibrombernsteinsäureanhydrid sehr unbeständig. Wenig über 100° erhitzt spaltet es schon Bromwasserstoff ab und es bleibt Brommaleinsäureanhydrid zurück (Siedepunkt 214°), aus dem mit Wasser die bei 127—128° schmelzende Monobrommaleinsäure entsteht.

Die Addition von Brom an Maleinsäureanhydrid wurde schon von Kekulé²⁾ studirt, indem er Brom direkt mit Maleinsäureanhydrid zusammenbrachte, kurze Zeit auf 100° erwärmte und das Produkt im Exsiccator stehen liess, bis es krystallisirte. Er bekam so einen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 59.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 85.

Körper, welcher unter 100° schmolz und unzweifelhaft ein Gemenge des Anhydrids und der Säure war. Ich habe diesen Versuch wiederholt und dieselbe hygroskopische Flüssigkeit bekommen, welche in zugeschmolzenen Röhren zu denselben, bei etwa 32° schmelzenden Krystallen erstarrte.

Die Menge der aus dem Anhydrid gewonnenen Isodibrombernsteinsäure ist fast die berechnete, und die so erhaltene Säure ist frei von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. Ihre Eigenschaften entsprechen vollständig den Beobachtungen von Fittig und Petri¹⁾. Sie schmilzt bei 160° und zersetzt sich unmittelbar nachher. Mit Natriumamalgam reducirt liefert sie gewöhnliche Bernsteinsäure.

Die Methyl- und Aethyläther der Isodibrombernsteinsäure erhält man leicht durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Lösung der Säure in der gleichen Gewichtsmenge der entsprechenden Alkohole. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei die Aether sich als unlösliches Oel abschieden. Die beiden Aether bleiben noch bei einer Temperatur von -18° flüssig. Sie sind nicht destillirbar, indem sie sich beim Erwärmen unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzen. Ob in den Zersetzungsprodukten Aether der Brommaleinsäure oder der Bromfumarsäure vorliegen, oder Gemenge beider, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Da beide Aether flüssig sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie nach der oben angeführten Beobachtung von Anschütz unter geeigneten Bedingungen auch aus den Maleinsäureäthern erhalten werden können.

Bonn, 12. August 1880.

411. G. Carnelutti: Einiges über das Aethylnaphtalin.

(Eingegangen am 14. August.)

Gelegentlich einiger Untersuchungen über das Santonin, welche gemeinschaftlich mit Cannizzaro ausgeführt wurden, erhielten wir einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Aethylnaphtalins (später hat sich derselbe, wie seinerzeit gemeldet wurde, als Dimethylnaphtalin erwiesen); es war natürlich von Wichtigkeit zur genauen Vergleichung das synthetische Aethylnaphtalin selbst in Händen zu haben.

Zu seiner Darstellung befolgte ich den von Fittig und Remsen (Ann. Chem. Pharm. 79, 118) zuerst angegebenen Weg, nämlich die Einwirkung des Natriums auf ein Gemisch von α -Monobromnaphtalin und Bromäthyl in ätherischer Lösung. Nach Vollendung der Reaktion

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 58.