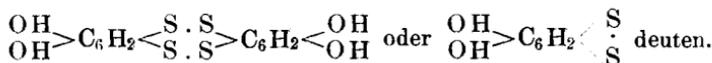


Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, die Verbrennung im Sauerstoffstrome vorgenommen<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse der Analyse lassen sich am besten bei Annahme einer der beiden Formeln:



Aus beiden Formeln berechnet sich die gleiche procentische Zusammensetzung.

Wenn man berücksichtigt, dass bei der Ausfällung der alkalischen Lösung des Thioresorcins mit Säuren eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet, welche jedenfalls von der Bildung niedriger geschwefelter Verbindungen begleitet ist, so ist das Resultat der Analyse ohne Zwang zu erklären.

Grünau, 19. Januar 1888.

### 39. Robert Demuth und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Isodibrombernsteinsäure.

[Eingegangen am 23. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Der letzte Passus der soeben erschienenen Abhandlung von W. Lossen<sup>2)</sup> über die Lagerung der Atome im Raume, welcher von der Dioxybernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure handelt, lässt es wünschenswerth erscheinen, dass wir einige Versuche, die wir schon vor längerer Zeit angestellt haben, jetzt veröffentlichen, da hierdurch möglicherweise anderen Forschern Mühe und Zeit erspart werden möchte.

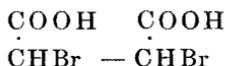
Zur Zeit, als die grosse Arbeit von Johannes Wislicenus<sup>3)</sup> über die räumliche Lagerung der Atome in organischen Molecülen erschien, waren wir mit einer Untersuchung über die Constitution der Isodibrombernsteinsäure beschäftigt, welche wir indessen nun nicht

<sup>1)</sup> Hrn. Dr. S. Kleemann, welcher die Liebenswürdigkeit hatte, vorstehende Analysen ausführen zu lassen, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3310.

<sup>3)</sup> Abhandlungen der mathematisch-physikalischen Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften Bd. XIV, No. 1.

weiter fortführen <sup>1)</sup>. Zweck derselben war, die Frage zu entscheiden, ob die beiden bekannten Dibrombernsteinsäuren dieselbe Structur [im bisherigen Sinne] besitzen:



wie es van t'Hoff und Wislicenus annehmen, oder ob in der Isodibrombernsteinsäure die beiden Bromatome an einem und demselben Kohlenstoffatome befindlich seien; eine Frage, deren Erledigung für die Discussion des Fumar-Maleinsäure-Problems grundlegende Bedeutung beansprucht.

<sup>1)</sup> Einige höchst merkwürdige und nur durch gewisse Erweiterungen unserer bisherigen Theorien erklärbare Isomeriefälle, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin, führen mich jetzt von ganz andern Seiten her auf Gebiete, welche zum Theil das von Wislicenus neuerdings in so umfassender Weise bearbeitete Feld berühren. Ich gedenke, bei der Mittheilung der betreffenden, noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen mich über gewisse, nach meiner Meinung erweiterungsfähige Theile der Theorie meines berühmten Freundes auf Grund eigener Erfahrungen auszusprechen. Bei diesem Anlasse hoffe ich auch einige Beiträge zur Erweiterung unserer Kenntniss von der Atombindung liefern zu können, auf welche ich im Laufe meiner Untersuchungen geführt worden bin. Ein jeder Beitrag zu diesem Kapitel muss zur Zeit erwünscht erscheinen. Mit vollem Recht hebt Lossen (l. c.) hervor, dass die Frage nach dem Wesen der Valenz und der Gestalt der Atome jetzt nicht mehr ausser Discussion gelassen werden kann. Das durfte geschehen, so lange man auf dem Standpunkte der älteren Valenzlehre verblieb, und auch die Le-Bel van t'Hoff'sche Hypothese sowie die Baeyer'sche Theorie von der Ablenkung der Affinitätsrichtungen bei mehrfacher und ringförmiger Bindung zwang noch nicht, zu positiven Annahmen über die genannten Punkte überzugehen. Sobald man aber die zweite van t'Hoff'sche Hypothese annimmt, nach welcher die freie und verschieden gerichtete Rotation zweier einfach gebundener Kohlenstoffatome um eine gemeinsame Axe durch den Eintritt doppelter Bindung aufgehoben wird (van t'Hoff-Herrmann, Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1877, 6, 12, 13) — eine Hypothese, deren fundamentale Bedeutung zuerst Wislicenus erkannt und welche er zur Basis seines Lehrgebäudes genommen und mit bewundernswürdiger Consequenz durchgeführt hat — müssen bestimmte Vorstellungen über die Form der Atome und die Natur der Valenzen eingeführt werden, wenn die Speculation nicht der exacten Grundlagen entbehren soll. Die Annahme an bestimmten Stellen des leeren, von Atomen freien Raums sich treffender Valenzen kann als solche nicht gemacht werden und ist nur auf dem Papier oder am Modell möglich, wo statt der Kräfte (Valenzen) Striche und Drähte figuriren. — Jetzt ist es nothwendig — und, wie ich glaube, auch möglich — dass positive und physikalisch haltbare Hypothesen über die Natur der Valenz gemacht und consequent durchgeführt werden.

Victor Meyer.

Wie Beilstein und Wiegand<sup>1)</sup> im Jahre 1882 angegeben haben, wird eine Lösung von isodibrombernsteinsaurem Baryt, wenn in der Kälte und im Dunkeln mit feuchtem Silberoxyd behandelt, in Brenztraubensäure verwandelt. Diese Angabe machte es in hohem Maasse wahrscheinlich, dass die Isodibrombernsteinsäure die Formel  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{COOH}$  habe, denn eine so constituirte Säure sollte durch Silberoxyd in Oxalessigsäure  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  übergehen, welch' letztere nach den schönen Untersuchungen von Wilhelm Wislicenus<sup>2)</sup>, und wie nach ihrer Constitution zu erwarten, eben so leicht in Kohlensäure und Brenztraubensäure zerfallen muss, wie die freie Acetessigsäure nach Ceresole's<sup>3)</sup> Untersuchungen in Kohlensäure und Aceton. Auffallen musste es nur, dass diese Zersetzung schon bei niederer Temperatur und im Dunkeln eintreten soll; denn nach bestehenden Analogieen ist kein Grund, der freien Oxalessigsäure eine wenigstens ephemere Existenz abzuspochen. Man hätte daher eher erwarten können, dass bei dem Beilstein'schen Versuche zunächst Oxalessigsäure sich bilde und dass diese erst später in Brenztraubensäure übergehe.

Zur Zeit als Beilstein seinen Versuch anstellte, war es noch nicht leicht, kleine Mengen Brenztraubensäure mit Sicherheit nachzuweisen, während dies heute durch die Emil Fischer'sche Phenylhydrazinprobe eine der sichersten und elegantesten Reactionen geworden ist. Da zudem Beilstein auch die Brenztraubensäure nicht in sicherer Weise identificirt hat, sondern nur sagt, dass die erhaltene Säure sich »wie Brenztraubensäure verhalten« habe, so schien es uns wünschenswerth, den Versuch Beilstein's zu wiederholen. Wir haben, indem wir ganz genau nach seinen Angaben verfahren, gefunden, dass bei der Reaction auch nicht die kleinste Spur von Brenztraubensäure gebildet wird. Ein Irrthum ist bei solchen Versuchen ganz ausgeschlossen, wenn man, wie wir es thaten, die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin prüft, und, nach erhaltenem negativen Resultat, derselben eine kaum wägbare Spur von Brenztraubensäure zusetzt. Das prompte Erscheinen der so ungemein charakteristischen Nadeln der Phenylhydrazin-Brenztraubensäure beweist mit Sicherheit, dass zuvor Brenztraubensäure in der Flüssigkeit nicht vorhanden war.

Den Versuch führten wir genau nach Beilstein's und Wiegand's Angabe aus: Isodibrombernsteinsäure, nach dem Verfahren von Anschütz bereitet und durch Umkrystallisiren völlig rein erhalten, wurde mittelst Baryumcarbonat in concentrirter wässriger Lösung neutralisirt, die erhaltene Lösung vom Ungelösten abgesaugt und dabei,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1499.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 3225.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1872.

um Verdünnung zu vermeiden, auf Auswaschen des Niederschlages verzichtet. Die Flüssigkeit wurde mit überschüssigem feuchten Silberoxyd im Dunkeln über Nacht stehen gelassen.

Das Filtrat enthielt, wie schon erwähnt, keine Brenztraubensäure, sondern ein bromhaltiges Baryumsalz, welches aus der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in Blättchen auskrystallisirte.

Das Salz wurde mit genau der erforderlichen Menge Schwefelsäure zerlegt und die organische Säure durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether aus der wässrigen Lösung gewonnen. Die Säure schießt aus Aether in blendend weissen Krystallen an, die bei  $179^{\circ}$  schmelzen und sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als reine Bromfumarsäure erwiesen. Die Analyse ergab:

0.1432 g lieferten 0.1376 g Bromsilber und 0.0006 g Silber, entsprechend 41.27 pCt. Brom.

		COOH
	Gefunden	Ber. für $\dot{C}_2\text{HBr}$
		COOH
Brom	41.27	41.03 pCt.

Ganz dasselbe Resultat wurde erzielt, als wir die Lösung des isodibrombernsteinsäuren Baryts mit Silberoxyd erst in der Kälte und dann bei Siedehitze digerirten. Auch hier wurde keine Spur Brenztraubensäure gebildet.

Die Reaction, gleichviel ob in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt, geht also gemäss der Gleichung vor sich:  $\text{COOH} \cdot \text{C}_2\text{Br}_2\text{H}_2$ .  $\text{COOH} = \text{HBr} + \text{COOH} \cdot \text{C}_2\text{HBr} \cdot \text{COOH}$ , verläuft aber nicht ganz glatt, da dabei stets etwas Kohlensäure abgespalten wird, wie man sich bei der Auflösung des Bromsilberniederschlags in Salpetersäure überzeugen kann. Er entweicht dabei in nicht ganz unerheblicher Menge Kohlensäure. —

Die einzige bisher vorliegende Thatsache, welche entschieden zu Gunsten der unsymmetrischen Formel der Isobernsteinsäure sprach, ist somit beseitigt. —

Wir haben bei diesem Anlass auch das Verhalten der freien Isodibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser untersucht. 1 g der Säure wurde in 30 g Wasser gelöst und die Flüssigkeit zehn Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der zunächst auf dem Wasserbade eingeeengten Flüssigkeit krystallisirten beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum reichliche Mengen von reiner Bromfumarsäure, welche bei  $179^{\circ}$  schmolz und sich mit der im vorigen Abschnitte beschriebenen durchaus identisch erwies. Das gleiche Resultat hat früher Kekulé<sup>1)</sup> erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 90.

Um die Zersetzung des isodibrombernsteinsauren Silbers beim Kochen mit Wasser zu untersuchen, haben wir 2 g der Säure mittelst der berechneten Menge Silberoxyds neutralisirt und das erhaltene Salz mit 60 ccm Wasser in einem Rundkolben 2 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Während des Erhitzens trat schwacher Geruch nach Aldehyd auf.

Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, aus dem Filtrat die geringe Menge des gelöst gebliebenen Silbers mit verdünnter Salzsäure entfernt, und dann eingedampft.

Nach einiger Zeit schieden sich aus dem durch Eindampfen erhaltenen syrupförmigen Rückstande beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum derbe prismatische Krystalle aus, welche abfiltrirt, umkrystallisirt und getrocknet, unter Schäumen bei 200° schmolzen.

Demnach war durch Kochen des Silbersalzes der Isodibrombernsteinsäure mit Wasser glatt Traubensäure gebildet, während Brenztraubensäure trotz wiederholter sorgfältiger Prüfungen nicht nachzuweisen war.

Eine Krystallwasserbestimmung der freien Säure und eine Analyse des Kalksalzes ergaben:

1. 0.1420 g Säure verloren nach längerem Trocknen bei 100° 0.0154 g Wasser = 10.85 pCt.

	Berechnet	
	COOH	
	für (CHOH) <sub>2</sub>	Gefunden
	COOH + 1 aq.	
H <sub>2</sub> O	10.71	10.85 pCt.

2. Das Kalksalz wurde aus der Säure durch schwaches Ueber-sättigen derselben mit Ammoniak und Behandeln mit Chlorcalciumlösung gewonnen.

a) 0.1958 g des bei 100° getrockneten Salzes verloren beim allmählichen Erhitzen bis 200° 0.0530 g = 27.07 pCt. Wasser.

	Berechnet	
	COO	
Gefunden	für (CHOH) <sub>2</sub>	Ca + 4 aq.
	COO	
H <sub>2</sub> O	27.07	27.7 pCt.

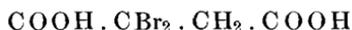
b) 0.1366 g des wasserfreien Kalksalzes hinterliessen beim Glühen bis zur Gewichtsconstanz 0.0420 g Calciumoxyd = 0.0300 g oder 21.96 pCt. Calcium.

	Berechnet	
	COO	
Gefunden	für (CHOH) <sub>2</sub>	Ca
	COO	
Ca	21.96	21.28 pCt.

Das Salz enthält eine Spur Brom, daher stimmen die Analysen nicht ganz scharf.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen können zwar als Beweis für eine der Structurformeln der Isodibrombernsteinsäure nicht gelten, beseitigen aber immerhin die Gründe, welche bisher vorwiegend für die unsymmetrische Formel derselben sprachen. Wir haben noch einige weitere Versuche, um die letztere zu prüfen, angestellt. Da im Dibromnitroäthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2$ , dem unsymmetrischen Dichloracetone,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$  u. s. w. die beiden Halogenatome so sehr leicht durch Hydroxylamin eliminirt und durch die Isonitrosogruppe ersetzt werden, haben wir sowohl Isodibrombernsteinsäure als deren Aether, ebenso auch die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure und deren Aether, unter den verschiedensten Bedingungen mit Hydroxylamin behandelt; unter keinen Umständen aber wurde eine stickstoffhaltige Verbindung erzielt, sondern die Substanzen wurden unverändert wiedergewonnen.

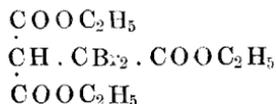
Zahlreiche Versuche haben wir angestellt, um zu einer Säure zu gelangen, welcher nach ihrer Bildungsweise notorisch die Formel



zukommen müsste. Von diesen allen wollen wir die folgenden hier erwähnen:

Bekanntlich geht Buttersäure bei der Oxydation zum Theil in Bernsteinsäure über; es war daher möglich, dass  $\alpha\alpha$ -Dibrombuttersäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{COOH}$ , die gesuchte Säure liefern werde. Wir haben daher Dibrombuttersäure — wir verwandten den leichter rein darstellbaren Aethylester derselben — in grösseren Mengen der Oxydation unterworfen, ohne aber eine krystallisirbare Säure gewinnen zu können. Ebensowenig gelang es, ausgehend vom Oxal-essigäther, durch Ersetzung des Ketonsauerstoffs durch zwei Halogenatome, das Ziel zu erreichen.

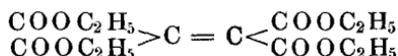
Als wir Natriummalonsäureäther mit Tribromessigäther behandelten, um zu versuchen, ob die, allerdings a priori nicht wahrscheinliche Bildung eines Körpers:



eintreten würde, aus welchem durch Verseifen und Abspaltung eines Kohlensäuremoleküls die Säure  $\text{COOH} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  hätte entstehen müssen, wurde zwar Reaction und die Bildung eines sehr schön krystallisirenden Körpers beobachtet; der letztere aber erwies sich, wie wir es kaum anders erwartet hatten, als bromfrei und wurde daher nicht näher untersucht.

Da bisher auch noch keinerlei entscheidende Beweise dafür vorliegen, dass die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure die Formel

COOH . CHBr . CHBr . COOH besitzt, haben wir versucht, eine Säure, der nothwendig diese Structur zuzuschreiben wäre, ausgehend von dem Dicarbintetracarbonsäureäther,



darzustellen. Die Angabe von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup>, dass dieser Aether sich nicht mit Brom verbinden könne, ist nur richtig, wenn man bei niedriger Temperatur operirt. Schmilzt man aber den Aether mit 2 Atomgewichten Brom ein und erhitzt auf 140°, so verschwindet das Brom vollständig, ohne dass sich nennenswerthe Mengen von Gas entwickeln. Das erhaltene Product, das nach seiner Entstehung ein zweifach gebromter Acetylentetracarbonsäureäther sein muss, sollte bei der Verseifung und darauf folgenden Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure die Säure COOH . CHBr . CHBr . COOH liefern. Wir erhielten beim Verseifen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in der That eine Säure, die beim Erhitzen reichlich Kohlensäure entwickelte und dabei eine schön krystallisirende Säure lieferte, welche sich aber ebenfalls bromfrei erwies und deren Untersuchung daher ausserhalb des uns bei dieser Arbeit interessirenden Gebiets lag.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

#### 40. O. Loew: Ueber die Condensation des Formaldehyds unter verschiedenen Bedingungen.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die Assimilationstheorie v. Baeyer's der Condensation des Formaldehyds ein besonderes Interesse verleiht, da sich ferner die Möglichkeit voraussehen lässt, dass unter verschiedenen Condensationsbedingungen (d. h. Herstellung verschiedener Schwingungszustände) die Anordnung der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen an der Kette der sechs Kohlenstoffatome variiren kann, dass mit anderen Worten viele geometrische Isomere der Glykose entstehen können<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 77.

<sup>2)</sup> Da nach Kiliiani (diese Berichte XVIII, 1555) Galactose resp. Galactonsäure normales Caprolacton liefert, so muss Galactose als ein geometrisches Isomeres der Dextrose aufgefasst werden.