

Normalpropylbromid, von Kahlbaum bezogen und durch Rectification gereinigt, Siedepunkt 71° , wurde mit krystallisirtem Aluminiumbromid, von welchem das überschüssige Brom abgedunstet worden war, einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt und dann abdestillirt. Abgesehen von einer kleinen Menge hochsiedender Produkte, ging Alles zwischen 59° und 64° über und erwies sich nach der Reinigung als Isopropylbromid vom Siedepunkt $60-63^{\circ}$.

Danach ist es verständlich, dass Gustavson aus Propylbromid und aus Isopropylbromid dasselbe Cumol erhalten hat, und es ist wohl unzweifelhaft, dass das mittelst Bromaluminium dargestellte Cumol Isopropyl enthält.

Die Beobachtung Gustavson's¹⁾, dass bei Behandeln von Cymol mit Brom und Bromaluminium Isopropylbromid gebildet wird, findet jetzt ebenfalls ihre Erklärung. Das Cymol, in welchem offenbar Normalpropyl enthalten ist, spaltet zunächst Propylbromid ab, dieses geht aber direct, durch Vermittlung des Bromaluminiums in Isopropylbromid über.

Von dem Vorgang derartiger durch Aluminiumbromid veranlasster Umwandlungen kann man sich, in einer bis zu einem gewissen Grad befriedigenden Weise, schon durch die Annahme Rechenschaft geben, dass das Propylbromid durch Vermittlung des Aluminiumbromids zunächst Bromwasserstoff abspalte, und dass das gebildete Propylen direct Bromwasserstoff in umgekehrter Stellung wieder addire. Vielleicht spielt indess das Bromaluminium auch dadurch die Rolle eines Vermittlers, dass es selbst, wenn auch nur vorübergehend, mit doppelt-gebundenen Kohlenstoffatomen eine additionelle Verbindung eingeht. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche den Mechanismus dieser Reaction vielleicht aufklären werden und wir werden gleichzeitig prüfen, ob Aluminiumchlorid und Aluminiumjodid in derselben Weise wirken, und ob, wie dies wahrscheinlich erscheint, Isobutylbromid und Gährungsamylbromid in die Bromide des Trimethylcarbinols und des Methylisopropylcarbinols oder gar des Dimethyläthylcarbinols übergehen.

576. R. Anschütz: Ueber Fumar- und Maleinsäureäther II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit meinem ersten²⁾ Bericht (August 1878) über die Einwirkung von Jodäthyl auf maleinsaures und auf fumarsaures Silber habe ich eine Reihe mit diesem Gegenstand in Beziehung stehender Versuche angestellt, über deren wichtigste Resultate ich kurz referiren will.

¹⁾ Diese Berichte X. 1101.

²⁾ Diese Berichte XI, 1644.

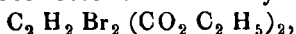
Darstellung reiner Maleinsäure. Reine Maleinsäure gewinnt man am besten aus reinem Maleinsäureanhydrid. Da nun die Maleinsäure mit Acetylchlorid in das Anhydrid¹⁾ übergeht, das durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt wird, so behandelt man sowohl die bei der Destillation der Aepfelsäure überdestillirte, rohe, trockene Maleinsäure, als die gebliebenen Retortenrückstände mit Acetylchlorid. Man erhält so aus 1000 g Aepfelsäure 200 g reines Maleinsäureanhydrid (56 pCt. der theoretischen Menge), das bei 53° schmilzt und bei 202° siedet (Thermometer ganz in Dampf). Aus Chloroform und aus Eisessig krystallisirt es in prismatischen, nadel-förmigen Krystallen und sublimirt leicht in langen Nadeln.

Trockne Salzsäure verwandelt folglich die Maleinsäure²⁾ bei der Temperatur des siedenden Acetylchlorides nicht in Fumarsäure, sondern bewirkt diese Umwandlung nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser.

Da nun Maleinsäureanhydrid ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, so sind Versuche im Gang über die Einwirkung von Brom auf diesen Körper, über die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Reactionsprodukt, über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und von Ammoniak auf das Anhydrid, sowie Parallelversuche mit Monobrommaleinsäureanhydrid, über die später berichtet werden wird.

Bevor die untersuchten Aether der Fumar- und Maleinsäure, der Bromfumar- und Brommaleinsäure beschrieben werden, sollen zuerst zwei Aether der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure Erwähnung finden. Sie entstehen sowohl bei der Behandlung von Bibrombernsteinsäure mit den betreffenden Alkoholen und Salzsäure, als durch Addition von Brom an die entsprechenden Fumarsäureäther.

Bibrombernsteinsäure diäthyläther,³⁾



schmilzt bei 58°. Aus Alkohol erhaltene, messbare Krystalle sind von Bodewig⁴⁾ untersucht worden:

Krystallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0.55888 : 1 : 0.39498.$$

¹⁾ Citraconsäureanhydrid entsteht glatt bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf trockne Citraconsäure. Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass zwar bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf trockne Oxalsäure Bernsteinsäureanhydrid gebildet, aber beim Ersatz des Succinylchlorides durch Fumarylchlorid nur Fumarsäure erhalten wird. Mit dem Studium der Einwirkung von Fumarylchlorid auf oxalsaures und auf fumarsaures Silber bin ich noch beschäftigt in der Hoffnung, dass bei einer dieser Reactionen, die alle Fumarsäureanhydrid liefern sollten, statt dessen Maleinsäureanhydrid resultirt. A.

²⁾ Aus reinem Eisessig lässt sich die Maleinsäure unverändert umkrystallisiren.

³⁾ Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 1, 358.

⁴⁾ Zeitschr. f. Kryst. 1879. 395.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Aether bei $130-170^{\circ}$ unter Bromwasserstoffabspaltung. Die zurückbleibende Flüssigkeit destillirt bei $254-255^{\circ}$, dem Siedepunkt des Monobrommaleinsäurediäthyläthers.

Bibrombernsteinsäuredimethyläther, $C_2H_2Br_2(CO_2CH_3)_2$, schmilzt bei $61.5-62^{\circ}$ und wird aus Alkohol in messbaren, gleichfalls von Bodewig untersuchten Krystallen erhalten.

Krystallsystem: monosymmetrisch

$$a:b:c = 0.54107:1:?$$

$$\beta = 84^{\circ} 27'.$$

Das Studium der Zersetzungsprodukte, die die Aether bei der Destillation liefern, ist noch nicht beendet.

Die Fumarsäureäther sind sowohl durch Einwirkung von Salzsäure auf Fumarsäure und die betreffenden Alkohole, als durch Einwirkung von Alkyljodiden auf fumarsaures Silber dargestellt worden. Die Maleinsäureäther wurden ausschliesslich erhalten durch Einwirkung der Alkyljodide auf maleinsaures Silber unter sorgfältiger Beseitigung jeder Spur freien Jods, da durch Jod die Maleinsäureäther beim Erwärmen quantitativ und glatt in die entsprechenden Fumarsäureäther verwandelt werden. Hieraus erklärt es sich, dass ich früher bei Vernachlässigung der durch das eigenthümliche Verhalten der Maleinsäureäther gegen Jod geforderten Vorsichtsmassregeln aus fumarsaurem Silber und maleinsaurem Silber mit Jodäthyl nur Fumarsäurediäthyläther erhielt.

Fumarsäurediäthyläther, $C_2H_2(COO C_2H_5)_2$, siedet bei $218-218.5^{\circ}$ (Thermometer ganz in Dampf) und besitzt bei 17.5° das specifische Gewicht 1.0522. Mit Brom geht er in den Bibrombernsteinsäurediäthyläther (Schmelzpunkt 58°) über.

Fumarsäuredimethyläther, $C_2H_2(COOCH_3)_2$, bildet weisse Krystalle, die bei 102° schmelzen und bei 192° (Thermometer ganz in Dampf) sieden. Er ist schwer in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Wasser, und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, ihnen einen angenehmen Geruch ertheilend. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt er leicht. In kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist der Dimethyläther nicht leicht löslich, wohl aber in den vier genannten warmen Lösungsmitteln, sowie in kaltem Chloroform. Brom führt ihn in den bei $61-62^{\circ}$ schmelzenden Bibrombernsteinsäuredimethyläther über.

In den Fumarsäureäthern liegen also Fumarsäureverbindungen vor, die so leicht Brom addiren als irgendeine bis jetzt bekannte Maleinsäureverbindung.

Durch Verseifen mit Barythydrat unter geeigneten Bedingungen liefern die beiden Fumarsäureäther das fumarsaure Barium, $C_2H_2(COO)_2Ba + 3aq$, welches aus Wasser in kleinen, durchsichtigen, weissen, prismatischen Krystallen erhalten wird, die im Exsicc-

tor und an der Luft verwittern, indem sie alles Krystallwasser verlieren. Kocht man die Krystalle mit Wasser, so gehen sie gleichfalls unter Verlust ihres Krystallwassers in das in Wasser so gut wie unlösliche, wasserfreie, fumarsaure Barium über, aus dem ich das wasserhaltige Salz direct nicht wieder darzustellen vermochte.

Maleïnsäurediäthyläther, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ || \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, ist eine farblose, bei 225° (Thermometer ganz in Dampf) siedende Flüssigkeit, deren Geruch dem Geruch des Fumasäurediäthyläthers ungemein ähnlich ist. Mit Brom geht dieser Aether, offenbar unter intermediärer Bildung des Fumasäurediäthyläthers, in den bei 58° schmelzenden Bibrombernsteinsäurediäthyläther über, während er beim Erhitzen mit Jod sich quantitativ und glatt in den Fumasäurediäthyläther umwandelt.

Maleïnsäuredimethyläther, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3 \\ || \\ \text{CH} \cdot \text{COOCH}_3 \end{array}$, wird als farblose Flüssigkeit erhalten, die vor der Destillation bei 14° das specifische Gewicht 1.1529 besitzt und bei 205° (Thermometer ganz in Dampf) siedet. Bromdämpfen ausgesetzt, geht der Maleïnsäuredimethyläther allmählig in den bei 102° schmelzenden Fumasäuredimethyläther über, aus dem bei energischerer Behandlung mit Brom der Bibrombernsteinsäuredimethyläther wird.

Erhitzt man den mit einigen Körnchen Jod versetzten Maleïnsäuredimethyläther am Rückflusskühler, so geht er ziemlich rasch völlig in den Fumasäuredimethyläther über, was sich durch das Sinken des im Dampf der Flüssigkeit befindlichen Thermometers bald documentirt. Ein Vergleich der Siedepunkte der Fumar- und Maleïnsäureäther zeigt, dass die Siedepunkte der Maleïnsäureäther höher liegen, als die der entsprechenden Fumasäureäther:

	d. Fumars.	d. Maleïns.	Differenz
Diäthyläther	Sdp. 218.5°	225°	6.5°
Dimethyläther	- 192°	205°	13°

Beim Verseifen mit Barythydrat liefern die beiden Maleïnsäure-
 $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COO} \\ || \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \end{array}$
 äther maleïnsaures Barium, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{COO} \\ || \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \end{array}$ Ba + 1 aq.

Ueber die in Gemeinschaft mit Hrn. Aschman bei der Untersuchung der Aether der Monobromfumar- und Monobrommaleïnsäure bis jetzt erhaltenen Resultate mag einstweilen Folgendes bemerkt werden:

Monobrommaleïnsaures Silber wird nach dem Ausfällen bald deutlich krystallinisch, monobromfumarsaures Silber bleibt amorph. Beide Salze zeigen also ganz dasselbe Verhalten wie man es bei den Silbersalzen der Maleïn- und Fumarsäure selbst beobachtet. Durch Behandlung der Silbersalze der monogebromten Säuren mit Jodalkylen wurden bis jetzt drei Aether erhalten.

Monobromfumarsäuredimethyläther, $C_2HBr(COOCH_3)_2$, bildet beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung gut ausgebildete, compacte, durchsichtige Krystalle, die bei 30^0 schmelzen.

Monobrommaleïnsäuredimethyläther, $\begin{array}{c} CH \cdot COOCH_3 \\ || \\ CBr \cdot COOCH_3 \end{array}$, eine fast farblose Flüssigkeit, die bei 30—40 mm Druck bei $126-129^0$, bei gewöhnlichem Druck bei $237-238^0$ (Thermometer nicht ganz in Dampf) siedet. Mit Jod erwärmt, geht er in Monobromfumarsäuredimethyläther (Schmelzpunkt 30^0) über.

Monobrommaleïnsäurediäthyläther, $\begin{array}{c} CH \cdot COOC_2H_5 \\ || \\ CBr \cdot COOC_2H_5 \end{array}$, eine fast farblose Flüssigkeit, die bei 30—40 mm Druck bei 143^0 , bei gewöhnlichem Druck bei 256^0 (Thermometer nicht ganz in Dampf) siedet und bei 17.5^0 das specifische Gewicht 1.4095 besitzt.

Alle drei zuletzt beschriebenen Aether der gebromten Säuren greifen die Haut unter starker Blasenentwicklung empfindlich an.

Welche Rolle die Zeit bei im Vorstehenden nicht erwähnten, von mir beobachteten Umwandlungen der Maleïn- in entsprechende Fumarsäureäther spielt, ob höhere Temperatur für sich schon solche Umwandlungen herbeiführt, oder ob immer zufällige Verunreinigungen die Schuld tragen, werden hoffentlich fernere Studien lehren, von deren Resultat es abhängt, ob vergleichende Dampfdichtebestimmungen entsprechender Fumar- und Maleïnsäureäther Aussicht auf Erfolg bieten.

Alle Versuche, die in meinen beiden Mittheilungen „über Fumar- und Maleïnsäureäther“ theils angedeutet, theils als ausgeführt kurz beschrieben sind, werden selbstverständlich auf Citracon-, Mesacon- und Itaconsäure ausgedehnt. Die richtige Ausarbeitung dieses Themas, die noch längere Zeit beansprucht, wünsche ich mir durch die angegebenen Notizen ausdrücklich zu sichern. Weitere Details und die zu allen hier beschriebenen Versuchen vorhandenen analytischen Beläge sollen möglichst bald an anderer Stelle publicirt werden.

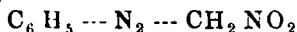
Zu den vorstehenden, lückenhaften Mittheilungen sehe ich mich genöthigt, durch eine im Heft 16 dieser Berichte enthaltenen Correspondenz aus St. Petersburg über Versuche von Hrn. Ossipoff „über Ester der Fumar- und Maleïnsäure“, deren Resultate theilweise

mit den von mir erhaltenen zusammenfallen¹⁾. Wenn es nun schon auffallend erscheinen muss, dass Hr. Ossipoff es für geeignet gehalten hat, über die Aetherbildung aus Fumar- und Maleinsäure jetzt Versuche zu publiciren, nachdem ich vor kaum mehr als Jahresfrist in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand mir die weitere Verfolgung desselben ausdrücklich vorbehielt, so wird man es geradezu nicht verständlich finden müssen, dass Hr. Ossipoff — wenn anders der verehrliche Correspondent aus St. Petersburg seine Aeusserungen richtig wieder giebt — durch meine damals ausgesprochenen „Absichten“ bewogen wird, sich jetzt das Studium der Fumar- und Maleinsäureäther zu reserviren.

Bonn, 15. November 1879.

577. C.Kappeler: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.
(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

V. Meyer und G. Ambühl haben vor einigen Jahren eine neue Klasse von Azoverbindungen entdeckt, welche darauf von verschiedenen Schülern des hiesigen Laboratoriums einer vielseitigen Untersuchung unterworfen wurden. Diese Verbindungen entstehen aus Azoderivaten des Benzols und nitrirten Fettkörpern. Als ihr einfachster Repräsentant möge die Verbindung



das Azonitromethanbenzol, hier angeführt sein.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer habe ich das Studium dieser Verbindungen neu aufgenommen; und zwar bestrebte ich mich, die noch unbekannten Sulfoderivate dieser Reihe zu erhalten. Es geschah dies aus folgendem Grunde: die gemischten Azokörper, sämmtlich durch Schönheit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Farbstoffe, gaben merkwürdigerweise keine untersuchbaren Reduktionsprodukte, sondern lieferten bei Einwirkung von Reduktionsmitteln Lösungen, die verharzten, wenn man versuchte, aus ihnen feste Sub-

¹⁾ Was die von Hrn. Ossipoff mitgetheilten Details betrifft, so erklärt sich der Unterschied des Schmelzpunktes des Fumarsäuredimethyläthers und der fast genau ebenso grosse des Siedepunktes des Fumarsäuredimethyläthers von den von mir gegebenen Zahlen, offenbar durch einen Fehler des von Hrn. Ossipoff benutzten Thermometers, indem das von mir zu diesen Bestimmungen verwendete Instrument mit meinem Normalthermometer von Dr. Geissler nahezu übereinstimmt. Der von Hrn. Ossipoff als Maleinsäurediäthyläther bezeichnete, bei 208 — 212° unter Zersetzung siedende Körper, war offenbar eine unreine Substanz, denn abgesehen von ihrer Zersetzlichkeit liegt ihr Siedepunkt mit Berücksichtigung der constairten Thermometerdifferenz um 20° zu niedrig. Der durch Addition von Brom an den Fumarsäuredimethyläther von Hrn. Ossipoff erhaltene, bei 62 — 64° schmelzende Körper ist Bibrombernsteinsäuredimethyläther.