

„Das Dibromchinon entsteht auch sehr ausgiebig bei der Wechselwirkung gleich molekularer Mengen von Brom und Chinon, ferner beim Zusammenkommen von 1 Molekül Hydrochinon mit 2 Molekülen Brom“, während es heissen soll: „Das Dibromhydrochinon entsteht u. s. w. . .“

Die Abhandlung von Hrn. Benedikt über diesen Gegenstand erschien im Mai 1880, während erwähnte Notiz über meine Arbeit schon im Januar 1880 veröffentlicht worden ist.

**473. W. H. Perkin: Ueber Citracon- und Mesaconsäureäther und über Malein- und Fumarsäure.**

(Vorgetragen in der Sitzung am 10. November von Hrn. Tiemann.)

Der Unterschied, welcher zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäure besteht, ist dem zwischen Malein- und Fumarsäure und zwischen Citracon- und Mesaconsäure vergleichbar, wie ich im Journ. Chem. Soc. 1881. 409 gezeigt habe. Kürzlich ist auch von Hrn. Petri<sup>1)</sup> in dieser Beziehung eine neue Aehnlichkeit zwischen letzteren beiden Säuren aufgefunden worden, und zwar ergaben seine Untersuchungen, dass ebenso wie  $\alpha$ -Methylcumarsäure, d. h.  $\alpha$ -Methyl-o-oxyphenylacrylsäure, beim Destilliren mit Phosphorpentachlorid zu einem Chlorid der  $\beta$ -Säure führt, so auch Citraconsäureanhydrid unter denselben Umständen ein Chlorid der Mesaconsäure gibt.

Nur in einer physikalischen Eigenschaft, den Siedepunkten, herrscht ein wesentlicher Unterschied; denn während die Aether der  $\alpha$ -Cumarsäure bei niederer Temperatur sieden als die der  $\beta$ -Cumarsäure, sieden die Aether der Malein- und Citraconsäure bei höherer Temperatur als die ibnen entsprechenden Fumar- und Mesaconsäuren.

Die Siedepunkte zeigen indessen bei gleichen Strukturunterschieden durchaus nicht immer Uebereinstimmung, sondern bisweilen eine grössere, bisweilen wieder eine kaum bemerkbare Differenz, z. B. beträgt dieselbe bei *p*- und *o*-Toluidin nur einen Grad, bei *p*- und *o*-Acetyl-toluidin aber nicht weniger als zehn Grade. Aus diesem Grunde erachtete ich es für wünschenswerth, andere physikalische Eigenschaften zum Vergleiche heranzuziehen, um zu sehen, ob die betreffenden Substanzen sich in ihrem Verhalten dann den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäureverbindungen anschliessen, oder ob sie sich im entgegengesetzten Falle ihren Siedepunkten entsprechend verhalten. In der Absicht wählte ich zuerst die Methyläther der Citraconsäure und Mesaconsäure aus,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1684.

da zu erwarten stand, dass sie in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlichere Unterschiede vorweisen würden als die Aethyläther.

Da dieselben bisher noch nicht dargestellt worden sind, so gebe ich im Folgenden etwas detaillirt ihre Gewinnungsmethoden an.

### Citraconsäuremethyläther.

Citraconsäure wird in Methylalkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, während die Mischung kalt gehalten wird; darauf treibt man nach etwa zwölftündigem Stehen des Gemisches durch schwache Erwärmung zum Theil die Salzsäure ab, zieht das Produkt mit Aether aus und wäscht denselben mit Wasser und darauf mit verdünnter Sodalösung. Wird nun nach Digestion der neutralen ätherischen Lösung mit kaustischer Soda der Aether abdestillirt und weiter erhitzt, so steigt das Quecksilber im Thermometer schnell und bleibt dann constant auf 208—209° stehen. Das erhaltene Produkt gab bei der Analyse die folgenden Zahlen: 0.120 g Substanz lieferten 0.3351 g Kohlensäure und 0.072 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
C	53.38	53.16 pCt.
H	6.60	6.30 -

Der Citraconsäuremethyläther destillirt bei 212°, wenn der Quecksilberfaden sich völlig im Dampf befindet. Er bildet ein farbloses Oel, welches in ungefähr 35 Gewichtsteilen Wasser bei 15° löslich ist. Es riecht aromatisch und nicht unangenehm; sein Geschmack gleicht in Etwas dem Anisöl, doch ist es nicht ganz so scharf. Durch Destillation wird es wenig verändert, indessen erleidet es augenscheinlich eine geringe Zersetzung dabei, denn die Analysen, welche von einem Produkt angefertigt wurden, das mehrmals destillirt war, lieferten einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt als zuvor.

Seine Dichtigkeit, in einer U-Röhre bestimmt (wie auch alle übrigen in diesem Aufsatz erwähnten), ergab sich

bei 15° zu 1.1168 } mit Wasser von derselben Temperatur ver-  
- 30° - 1.1050 } glichen.

Die magnetische Rotationskraft für den gelben Lichtstrahl betrug bei 24° 1.063 (Wasser = 1).

In dem Gedanken, der auf beschriebene Weise erhaltene Citraconsäureäther könnte möglicherweise Mesaconsäure enthalten, welche durch die Einwirkung der angewandten Salzsäure gebildet war, wurde eine Quantität des Aethers aus citraconsaurem Silber und Jodmethyl bereitet. Der so entstandene Körper besass indessen denselben Siedepunkt und dasselbe specifische Gewicht, wonach beide Processe denselben Aether mit gleicher Reinheit liefern.

### Mesaconsäuremethyläther.

Derselbe wurde durch Sättigung einer Mischung von Methylalkohol und Mesaconsäure mit Salzsäuregas erhalten, wobei besondere Kühlung nicht nöthig war. Er wurde dann in genau derselben Weise gereinigt wie der Citraconsäuremethyläther. Bei der Destillation ging er constant bei  $201 - 202^{\circ}$  über und gab bei der Analyse folgende Zahlen (wie bei dem Citraconsäureäther wurde das Analysenmaterial ebenfalls einigemal destillirt):

0.13 g der Substanz gaben 0.2542 g Kohlensäure und 0.0776 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
C	53.32	53.16 pCt.
H	6.63	6.60 -

Der Mesaconsäuremethyläther destillirt bei  $205^{\circ}$ , wenn der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf ist; er erleidet aber ebenfalls eine geringe Zersetzung bei der Destillation. Er löst sich in ungefähr 122 Gewichtstheilen Wassers von  $15^{\circ}$  und besitzt demnach eine viel geringere Löslichkeit als der Citraconsäureäther. Sein specifisches Gewicht betrug

bei $15^{\circ}$	1.1254	{ verglichen mit Wasser von derselben Temperatur.
- $30^{\circ}$	1.1138	}

Die magnetische Rotationskraft für den gelben Strahl bei  $24^{\circ}$  ist 1.154 (Wasser = 1).

Auch aus Mesaconsäurechlorid und Methylalkohol stellte ich Mesaconsäuremethyläther dar, doch besass der so dargestellte Körper einen etwa  $5^{\circ}$  höheren Siedepunkt als das vorstehende Produkt und enthielt noch etwas Chlor, welches wahrscheinlich von einer geringen Menge eines Additionsproduktes herrührte. Das Chlor liess sich durch Erhitzen mit Kupfer- oder Zinkfeile entfernen, nichtsdestoweniger änderte sich der Siedepunkt dadurch nur wenig, auch war das specifische Gewicht ein höheres, als oben angegeben ist. Wahrscheinlich entspringt diese Differenz einer geringen Menge einer verunreinigten Substanz.

### Citraconsäureäthyläther.

Er wurde auf dieselbe Art und Weise wie der Methyläther, nur mit dem Unterschiede bereitet, dass hierbei Aethylalkohol in Anwendung kam. Sein Siedepunkt lag bei  $226^{\circ}$ ; befand sich jedoch der Quecksilberfaden des Thermometers völlig in Dampf, siedete er bei  $231.75^{\circ}$ , eine Zahl, welche mit der von Petri erhaltenen zusammentrifft<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV. 1634.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab:

bei  $15^{\circ}$  1.050 } verglichen mit Wasser von derselben Temperatur.  
-  $30^{\circ}$  1.038 }

Die magnetische Rotationskraft für den gelben Strahl betrug bei  $24^{\circ}$  1.120 (Wasser = 1).

### Mesaconsäureäthyläther.

Auf ähnliche Weise wie oben bereitet siedete er bei  $223-223.5^{\circ}$  und, wenn der Quecksilberfaden ganz in Dampf war, bei  $229^{\circ}$ , d. h. genau bei der von Petri angegebenen Temperatur. Sein specifisches Gewicht ergab sich

bei  $15^{\circ}$  zu 1.051 } verglichen mit Wasser von derselben Temperatur.  
-  $30^{\circ}$  - 1.039 }

Da der Ausdehnungscoefficient des Mesaconsäureäthyläthers etwas grösser als der des Citraconsäureäthyläthers ist, so sind ihre specifischen Gewichte beinahe gleich bei  $45^{\circ}$ .

Die magnetische Rotationskraft für den gelben Stahl bei  $25^{\circ}$  beträgt 1.168 (Wasser = 1).

Bei der Prüfung der oben angeführten Aether findet man zwischen den Siedepunkten der Methyläther einen grösseren Unterschied als zwischen denen der Aethyläther<sup>1)</sup>:

Citraconsäuremethyläther Siedep.  $212^{\circ}$

Mesaconsäuremethyläther - 205

Differenz  $7^{\circ}$

Petri

Citraconsäureäthyläther Siedep.  $231.75^{\circ}$   $231^{\circ}$

Mesaconsäureäthyläther - 229 229

Differenz  $2.75^{\circ}$   $2^{\circ}$

In diesem besonderen Umstand entsprechen sie den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyläthern und Aethyläthern der *o*-Oxyphenylacrylsäure, doch verläuft der Unterschied zwischen den zugehörigen Aethern in umgekehrter Richtung, insofern derselbe bei den Citraconaten grösser als bei jenen beiden ist.

Was die specifischen Gewichte und die magnetische Rotationskraft anbelangt, so finden wir sie bei den Mesaconaten stets höher.

	Spec. Ge-wicht	Differenz	Magn. Rotations-kraft	Differenz
Citraconsäuremethyläther	1.1168	{	1.064	{
Mesaconsäuremethyläther	1.1254	0.0086	1.154	0.09
Citraconsäureäthyläther	1.050	{	1.121	{
Mesaconsäureäthyläther	1.051	0.001	1.168	0.047

<sup>1)</sup> Dies ist auch bei den Fumar- und Maleinsäureäthern der Fall. Anschütz, diese Berichte XII, 2281.

Dr. Gladstone ist so freundlich gewesen, die Brechungsindices dieser Körper zu messen, und ist aus seiner hier angeschlossenen Beschreibung ersichtlich, dass die Mesaconate stets höhere Zahlen ergeben als die Citraconate. Er schreibt mir:

„Ich habe die beiden Isomerenpaare, welche Sie mir sendeten, geprüft und folgende Indices gefunden:

Verbindung	Temperatur	$\mu_A$	$\mu_D$	$\mu_H$
Citraconsäuremethyläther . . . .	15.5	1.4442	1.4504	1.4721
Mesaconsäuremethyläther . . . .	16.0	1.4492	1.4564	1.4813
Citraconsäureäthyläther . . . .	16.5	1.4397	1.4459	1.4659
Mesaconsäureäthyläther . . . .	16.0	1.4433	1.4499	1.4727

„Im Folgenden gebe ich die Brechungssäquivalente für A und H:

Verbindung	A	H	Dispersionsäquivalent *
Citraconsäuremethyläther . . . . .	62.87	66.82	3.95
Mesaconsäuremethyläther . . . . .	63.10	67.62	4.52
Citraconsäureäthyläther . . . . .	78.04	82.69	4.65
Mesaconsäureäthyläther . . . . .	78.53	83.74	5.21

„Hiernach scheint es, dass das Brechungsvermögen der Isomeren im Anfange des Spektrums nahezu gleich ist, dass indessen die Mesaconate in jedem Falle eine sichtbar grössere Dispersionskraft besitzen.

Unter der Annahme, dass C = 5.0, H = 1.3 und O = 2.9 ist, würde das Brechungssäquivalent der Methylverbindungen 59.6 und das der Aethylverbindungen 74.8 sein. Die Resultate der Untersuchung ergeben Ziffern, welche mehr als 3 über diese Zahlen hinaus liegen, doch würde Hr. Brühl einen Theil des Sauerstoffs wenigstens zu 3.4 rechnen und annehmen, dass zwei der Kohlenstoffatome den höheren Werth von 6.1 in derartigen Verbindungen wie in Amylen und Allylverbindungen besitzen.“

Man sieht also, dass, abgesehen von den Siedepunkten, alle physikalischen Eigenschaften dieser isomeren Aether, soweit sie bisher untersucht sind, mit denen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäure übereinstimmen.

Mancherlei Versuche sind angestellt worden, um aus Fumarsäure ein anderes Anhydrid zu erhalten als Maleinsäureanhydrid, welches durch dessen Destillation, d. h. bei hoher Temperatur erhalten wird.

Obschon ich nun annahm, dass Fumar- und Maleinsäure nur ein Anhydrid gemeinsam hätten, habe ich gleichwohl in dieser Richtung einige Versuche angestellt und hierbei folgende Resultate erhalten.

Den ersten Versuch machte ich mit einer ätherischen Lösung von Fumarsäurechlorid und oxalsaurem Silber. Die Mischung entwickelte allmählich Kohlensäure und Kohlenoxyd, jedoch hatte sich nach Verlauf von 6 bis 7 Tagen noch nicht der zehnte Theil der durch die Theorie angezeigten Gasmenge entbanden. Die Reaktion schien dann einzuschlafen. Wurde dasselbe Experiment in einer zugeschmolzenen auf 100° erhitzen Röhre angestellt, so erlangte man kein besseres Resultat, das Chlorid war augenscheinlich in direkte Verbindung mit dem Silbersalz getreten und trockner Aether löste von dem Produkt kaum etwas auf.

Dann wurde Fumarsäurechlorid, in reinem Benzol gelöst, in Berührung mit fumarsaurem Silber gebracht, und das Benzol langsam auf dem Wasserbade abdestillirt. Hierbei war ein gewisser Theil der Verbindung zersetzt. Der trockne Rückstand, mit Petroleumäther extrahirt, gab eine Lösung, welche beim Abkühlen Krystalle von Maleinsäureanhydrid absetzte. Die erhaltene Menge desselben war sehr gering im Vergleich zu dem angewandten Material. Der grösste Theil des Produkts war sichtlich eine unlösliche Verbindung des Chlorids mit dem Silbersalz.

Fumarsäurechlorid wurde nun in reinem Zustande mit fumarsaurem Silber in Berührung gebracht; alsbald trat eine kräftige Reaktion unter Erzeugung grosser Wärme ein und Maleinsäureanhydrid bildete sich in Menge.

Eine Lösung von Fumarsäurechlorid in Petroleumäther wurde zu der theoretischen Menge von Silbercarbonat hinzugefügt. Etwas Kohlensäureanhydrid entwickelte sich, beim Erhitzen der Mischung und nach dem Abfiltriren des Petroleumäthers erhielt man schöne Krystalle von Maleinsäureanhydrid, doch war die Menge desselben sehr gering wie bei der Anwendung von fumarsaurem Silber.

Es ist festgestellt, dass Acetylchlorid ohne Einwirkung auf Fumarsäure ist (Anschütz, diese Berichte X, 1881). In der Meinung, dass die bei dem angestellten Versuche innegehaltene Temperatur den Siedepunkt des Acetylchlorids nicht überschritten haben möchte, machte ich Versuche mit diesen Substanzen in zugeschmolzenen Röhren.

Bei dem ersten Versuche wurde die Hitze schnell gesteigert, bis sie 190 — 194° erreicht hatte, bei welcher Temperatur die Fumarsäure schnell verschwand. Beim Destilliren des Produktes wurde Maleinsäure in Menge erhalten. Weil nun in diesem Falle die Zersetzung so leicht eintrat, hielt ich es für möglich, dass die Reaktion sich auch bei niedriger Temperatur vollzöge, wenn man ihr nur genügende Zeit liess, und erhitzte desshalb diese Substanzen in einer

zugeschmolzenen Röhre auf 100°. Schon nach der Digestion von wenigen Stunden vermochte ich festzustellen, dass die Fumarsäure zu verschwinden begann und im Verlaufe von weniger als 24 Stunden enthielt die Röhre eine klare Lösung, welche Maleinsäureanhydrid in Essigsäure und Acetylchlorid gelöst enthielt. Salzsäure fand sich ebenfalls in Menge vor und entwich bei dem Oeffnen der Röhre.

Dieses Experiment wurde nun mit etwas frisch bereitetem Acetylchlorid wiederholt, und war ich überrascht hierbei zu finden, dass nur eine geringe oder gar keine Reaktion statthatte, wonach es schien, dass sich wahrscheinlich Essigsäure in dem zuvor angewandten Acetylchlorid gebildet hatte, welches einige Monate früher dargestellt war. Dessenhalb wurde eine Mischung von Acetylchlorid mit 25 pCt. Eisessig mit Fumarsäure eingeschlossen und in einem Wasserbade erhitzt. In diesem Fall verschwand die Fumarsäure nach und nach und nach Verlauf von 14 Stunden war der Inhalt klarflüssig; die Prüfung desselben ergab einen grossen Gehalt an Maleinsäureanhydrid. Auch wurde der Versuch mit einer Mischung gleicher Theile von Acetylchlorid und Eisessig angestellt, wobei die Fumarsäure noch schneller umgewandelt wurde.

Man sieht also, dass Fumarsäure bei Temperaturen, welche 100° nicht überschreiten, Maleinsäure ergibt, sowohl wenn sein Chlorid mit dem Silbersalz zusammengebracht wird als auch wenn man ihr das Wassermolekül mit Acetylchlorid in Gegenwart von Essigsäure entzieht.

Durch alle diese Beweisgründe ist man, wie es den Anschein hat, zu dem bemerkenswerthen Faktum gelangt, dass es nur ein Anhydrid für Malein- und Fumarsäure, nur ein Anhydrid für Citracon- und Mesaconsäure und nur ein Anhydrid für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cumarsäure gibt.

Worauf können aber dann die Isomerieen dieser Säuren beruhen, wenn es nicht in dem Stellungsunterschied ihrer Hydroxylgruppen zu den Radicalen liegt?

Die physikalischen Eigenschaften der Aether stimmen, mit Ausnahme der Siedepunktsbeziehungen, überein und zeigen, dass bei der Umwandlung von Malein-, Citracon- und  $\alpha$ -Cumarsäure in ihre Isomere Contraktion stattfindet und demnach besteht in ihren Molekülen eine grössere Compaktheit. Die Wirkung hiervon ist, wie erwartet werden durfte, grössere Beständigkeit und geringere Lösliebkeit.

Ein Vergleich der Eigenschaften der Anilinsalze einiger dieser isomeren Salze ist von mir ange stellt worden und hat interessante Resultate ergeben.

Es ist bekannt, dass eine Lösung von citraconsaurem Anilin bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade Phenylcitraconimid giebt. Die-

selbe Veränderung erleidet es aber schon, wenn man seine Lösung einige Zeit kalt hält.

Bei dem Eindunsten einer Lösung von mesaconsaurem Anilin zur Trockniss auf dem Wasserbade findet keine ähnliche Veränderung statt; das Produkt bleibt völlig in Wasser löslich.

Ebenso bleibt fumarsaures Anilin vollständig löslich, nachdem seine Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft ist.

Wird indessen eine Lösung von maleinsaurem Anilin zur Trockniss abgedunstet und einige Zeit auf dem Wasserbade gelassen, so wird es gänzlich unlöslich in Wasser und giebt ein Produkt, welches aus Alkohol in schmalen, prachtvollen Nadeln krystallisiert, die den ungefähren Schmelzpunkt von 210—211° besitzen. Augenscheinlich besteht dasselbe aus einem Körper, welcher dem Phenylcitronimid analog ist.

Wenn man eine gesättigte Lösung von maleinsaurem Anilin einige Zeit in der Kälte stehen lässt, so scheidet sich ein kristallinischer Körper aus, welcher jedoch von dem soeben beschriebenen verschieden ist und sich in heissem Wasser löst.

Aus diesen Beobachtungen darf man schliessen, dass die Hydroxylgruppen in der Citracon- und Maleinsäure leichter durch andere Gruppen vertretbar sind als die in der Mesacon- und Fumarsäure.

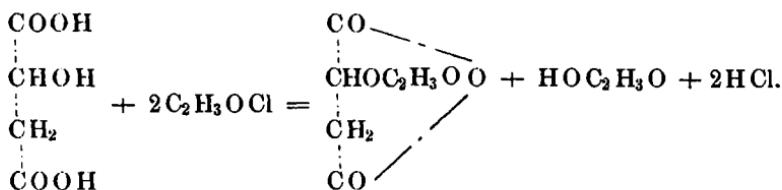
#### Darstellung von Maleinsäureanhydrid aus Aepfelsäure direkt.

Um dieses Anhydrit zu bereiten, ist es gebräuchlich, Aepfelsäure erst in Maleinsäure zu verwandeln und letztere dann zur Dehydratisirung entweder wiederholt zu destilliren oder mit Acetylchlorid zu behandeln, wie Anschütz vor nicht langer Zeit vorschlug (diese Berichte XII, 2281), welchem es gelang, auf diesem Wege aus 1000 g Aepfelsäure 300 g Maleinsäureanhydrid zu erhalten.

Bei der Zersetzung der Aepfelsäure durch Erhitzen scheint Maleinsäure das erste Produkt zu sein, während sich Fumarsäure erst hernach bildet und der Ausbeute an Maleinsäure grossen Eintrag thut.

Da nun Fumar- und Maleinsäure nur ein Anhydrit besitzen, hielt ich es für wahrscheinlich, dass, wenn Aepfelsäure in ein Anhydrid umgewandelt werden konnte, welches bei der Zersetzung durch Erhitzen nicht Wasser abzuspalten vermochte, Maleinsäureanhydrid entstehen würde und so die Bildung von Fumarsäure vermieden sei.

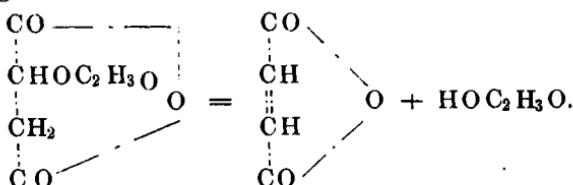
Ein derartiges Derivat der Aepfelsäure war vermutlich durch die Einwirkung von Acetylchlorid zu gewinnen, wobei wahrscheinlich ein Acetoäpfelsäureanhydrid entstand nach folgender Gleichung:



Deshalb wurde eine Quantität von Aepfelsäure mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid behandelt, wobei bald eine Reaktion unter massenhafter Abspaltung von Salzsäure eintrat. Als diese nachliess, wurde die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt und gewann nach kurzer Zeit das Aussehen einer durchscheinenden, etwas gummosen Flüssigkeit. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht, es kann indessen kaum ein Zweifel bestehen, dass es der Hauptsache nach Acetyläpfelsäureanhydrid ist. Es wurde nunmehr destillirt. Anfangs ging der Ueberschuss des Acetylchlorids über, dann Essigsäure. Als die Temperatur auf etwa 160° gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und das gesammte rückständige Produkt gesondert aufgefangen. Eine geringe Menge eines kohligen Rückstandes blieb in der Retorte.

Das hochsiedende Produkt wurde von Neuem destillirt und, sobald die Temperatur etwa 192° erreicht hatte, die zurückgebliebene Masse wieder gesondert aufgefangen. Sie ging völlig unter 198° über als ein farbloses Öl, welches beim Erkalten zu einer völlig harten Kry stallmasse erstarrte und in der That reines Maleinsäureanhydrid vor stellte. Durch Fraktioniren des unter 192° siedenden Produktes wurde noch eine weitere geringe Menge desselben erhalten.

Die Bildung dieses Anhydrids aus Acetoäpfelsäureanhydrid ist leicht folgendermaßen zu erklären:



Fumarsäure bildet sich bei diesem Process nicht, wenn die Aepfelsäure hinlänglich mit Acetylchlorid behandelt ist.

Die erzielte Ausbeute ist bedeutend, aber da die angewendete Aepfelsäure sich in feuchtem Zustande befand, so kann der Prozent ertrag nicht genau angegeben werden. Indessen betrug die geringste Ausbeute an dieser Säure 40 pCt., die höchste 48 pCt. Zweifellos können noch bessere Resultate erzielt werden.

Maleinsäureanhydrid gibt beim Destilliren mit Phosphorpenta chlorid, wie zu erwarten stand, Fumarsäurechlorid. Die Einwirkung

vollzieht sich indessen nicht schnell und ein grosser Theil des unveränderten Anhydrids siedet gegen Ende der Operation über.

Die Isomerieverhältnisse der Itaconsäure sind nicht in den Kreis dieser Betrachtungen gezogen, da man annehmen darf, dass dieselbe sich wesentlich anders zu Mesaconsäure und Fumarsäure verhält.

Sudbury Haruw, 20. October 1881.

**474. P. P. Bedson D. Sc. und W. Carleton Williams: Ueber die Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens fester Körper in ihren Lösungen.**

(Eingegangen am 18. Oktober; vorgetragen in der Sitzung am 10. November von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren stellten Gladstone und Dale fest, dass das specifische Brechungsvermögen eines festen Körpers, d. h. der Brechungs-exponent — 1, dividirt durch die Dichtigkeit, abgeleitet werden kann von einer Lösung desselben, wenn die Menge des Körpers in der Lösung und das specifische Brechungsvermögen der Lösung und des Lösungsmittels bekannt ist. Mit Hülfe dieser Methode haben diese Forscher einige directe Beweise beigebracht (Phil. Trans. 1869, S. 13—14, Chem. Soc. 1870, S. 111—113); und die späteren Publikationen von Gladstone enthalten gleiche Beweise in Bezug darauf, es hat sich ergeben, dass die specifischen Brechungsvermögen von Pyren, berechnet aus seiner Lösung in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff in der That gleich sind (Phil. Mag. 1880, S. 55). Da es unsere Absicht war, die specifischen Brechungsvermögen fester aromatischer Isomeren zu erforschen und ihr specifisches Brechungsvermögen aus ihren Lösungen zu bestimmen, so schien es wünschenswerth, diese Methode einer eingehenden Beurtheilung zu unterwerfen. Die Angabe von Danorsky (Sitzungsberichte Wien. Akad. LXXXII, 1880, S. 148), dass der Brechungsexponent eines festen Körpers nicht aus der ihn enthaltenden Lösung abgeleitet werden kann, machte diese Untersuchung um so wünschenswerther. Um diese Methode zu prüfen, wurde das specifische Brechungsvermögen von flüssigem Phenol mit jenem aus seiner alkoholischen und essigsauren Lösung ermittelten verglichen; außerdem wurde das specifische Brechungsvermögen dreier fester Körper, nämlich Steinsalz, geschmolzener Borax und Borsäure, direkt bestimmt und mit jenen, aus ihren wässerigen Lösungen bestimmten Werthen verglichen. Das bei diesen Versuchen benutzte Instrument war ein von Becker (Meyerstein's Nachfolger) in Göttingen erhaltenes Spektrometer. Dieses Instrument ist so graduirt, dass es halbe Grade abzulesen gestattet. Die Brechungs-exponenten sind bestimmt für die Wasserstofflinien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ,