Säuren wurden mittelst Wasser, nach der Vorschrift von Wislicenus, getrennt. Dieser Forscher fand unter den Bedingungen seiner Versuche, dass auf 100 Thle. Fumarsäure bei 180° — 190° etwa 9—10 Thle. Maleinsäure gebildet werden, während bei 200° — 205° etwa 12 Thle. der letzten Säure entstehen. Wie gross nun die Fehler sind, die Wislicenus durch Uebersehen der weiteren Einwirkung der Wärme und des Wassers auf die gebildete Maleinsäure begangen hat, kann man daraus ersehen, dass im Vacuum, bei 180° — 190° , auf 100 Thle. Fumarsäure 27 Thle. Maleinsäure gebildet werden und bei 200° — 205° ist dieses Verhältniss sogar 100 Thle. der ersten zu 52 Thln. der letzten Säure.¹⁾ Es wurden diese Versuche nur deshalb hervorgehoben, um zu zeigen, welche Fehler man bei solchen „geometrisch“-chemischen Untersuchungen begehen kann; es scheint mir sehr gewagt, irgend welchen Schluss aus dem Zerfallen der Aepfelsäure zu ziehen.²⁾

2. Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther;

von

A. Michael und C. C. Maisch.

In der Literatur existiren Angaben über einen Acetylen-dicarbonsäureäthyläther, welcher in den angeführten Eigenschaften gänzlich von dem oben beschriebenen Körper abwich, und da eine Isomerie in diesem Fall von dem grössten theoretischen Interesse wäre, so haben wir die von G. Pim³⁾ nach oben angegebener Reaction angeblich erhaltene Verbindung darzustellen versucht. Es liess sich aber nicht verkennen, dass einige der Angaben von Herrn Pim sehr zweifelhaft

¹⁾ Es sollte untersucht werden, ob die Fumarsäure im Vacuum bei niedriger Temperatur leichter in Maleinsäureanhydrid übergeht als unter gewöhnlichem Druck, obwohl es nicht wahrscheinlich ist, dass dieser Umstand einen erheblichen Einfluss auf obige Resultate ausgeübt hat.

²⁾ Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes schien mir unnöthig, da aus der unten mitgetheilten Untersuchung der Zersetzung von Citramalsäure unzweideutig hervorgeht, dass die Wislicenus'schen Annahmen unrichtig sind.

³⁾ Monatsh. 9, 446.

erschieden; z. B. beschrieb er den auf analoge Weise erhaltenen Acetylendicarbonsäuremethyläther als eine bei 130° unter 15 Mm. Druck siedende Flüssigkeit, ohne, wie es scheint, zu wissen, dass diese Verbindung schon von Bandrowski¹⁾ aus der Säure dargestellt und als bei 195° — 198° siedend gefunden worden war, welche Angaben demnach sehr bedeutende Differenzen in den Siedepunkten zeigen. Indessen die Pim'schen Verbindungen waren eingehend untersucht; es wurde z. B. zu dem Aethyläther Brom addirt, und, entsprechend der Ansicht von J. Wislicenus, dabei Dibrommaleinsäureäther, durch Verseifung dieser Verbindung auch die entsprechende Säure gewonnen; und weiter durch Einwirkung von Natriummaleinsäureäther ein unrichtig benannter „Dimalonylmaleinsäurehexaäthyläther“, durch dessen Zersetzungsprodukte die angenommene Constitution bestätigt wurde, so dass man kaum berechtigt war, diese Angaben zu bezweifeln.

Es wurden 20 Grm. des bei 58° schmelzenden Dibrombernsteinsäureäthyläthers im gleichen Gewicht absolutem Alkohol gelöst, und eine Lösung von 2,7 Grm. Natrium in 33 Grm. absolutem Alkohol langsam zugefügt. Es fand sogleich eine Reaction unter Bildung von Bromnatrium statt, und nach längerem Stehen wurde die noch etwas alkalische Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die zuerst gelbliche Lösung eine bläuliche Farbe annahm. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, und das gebildete Oel durch Ausschütteln mit Aether der noch bläulichen Flüssigkeit entzogen. Durch mehrmalige Destillation im Vacuum gewannen wir eine zwischen 148° — 150° bei 20 Mm. Druck siedende Flüssigkeit, die aber noch bromhaltig war, und es gelang uns nicht, das Halogen durch weiteres Fractioniren zu entfernen.

Wir versuchten nun ein bromfreies Präparat zu gewinnen, indem wir mit 37 Grm. des Dibromäthers eine Lösung von 5,5 Grm. Natrium (0,5 Grm. mehr als die theoretische Menge für zwei Atome Natrium), in Alkohol gelöst, vermischten, die nach 24 Stunden noch alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Kohlen säureanhydrid abstumpften, und die Flüssigkeit dann wie oben weiter verarbeiteten. Wir gewannen in diesem Fall etwa

¹⁾ Ber. 15, 2694.

15 Grm. der bei 148° — 150° siedenden Flüssigkeit, die sich aber auch als halogenhaltig erwies, obwohl das Verfahren ganz das gleiche war, wie Pim seine reine Verbindung, mit der Ausnahme des geringen Ueberschusses von Natrium, erhalten hat. Um das Halogen aus unserem Produkt zu entfernen, lösten wir die zwischen 148° — 150° siedenden Proben abermals in Alkohol, setzten dazu eine alkoholische Lösung von 1 Grm. Natrium und behandelten, nach mehrtägigem Stehen, die noch alkalisch reagirende Flüssigkeit ebenso, wie bei dem zweiten Versuch beschrieben worden ist. Durch Fractioniren des gewonnenen Produkts gewannen wir ein farbloses, dickliches Oel, das bei 149° — $149,5^{\circ}$ unter 20 Mm. Druck (Metallbad 180°) siedete, also nicht allein höher als das wahre Acetylendicarbonäther siedete, sondern den penetranten Geruch desselben gar nicht besass. Es war dies aber das vermeintliche Acetylderivat von Pim, da dieser Chemiker den Siedepunkt seines Produkts zu 145° bis 148° unter 15 Mm. Druck angab. Die Verbrennungen unserer Verbindungen ergaben folgende Resultate:

- I. 0,2218 Grm. gaben 0,450 Grm. CO_2 und 0,1686 Grm. H_2O .
 II. 0,1864 Grm. gaben 0,3781 Grm. CO_2 und 0,1429 Grm. H_2O .

Berechnet für		Gefunden:	
		I.	II.
$\begin{array}{c} \ddot{\text{C}}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHOC}_2\text{H}_5-\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CHOC}_2\text{H}_5-\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$		
C .. 56,47	54,96	55,32	55,29 %
H .. 5,88	8,39	8,45	8,52 „.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureäther ein Diäthoxylbernsteinsäureäther gebildet wird. Man könnte vielleicht vermuthen, dass in den niedriger siedenden Fractionen des Reactionsprodukts etwas Acetylendicarbonäther enthalten wäre, aber das Rohprodukt fing unter 20 Mm. Druck erst bei 143° an zu sieden, und besass übrigens nicht den charakteristisch penetranten Geruch des Acetylderivats, der sich bemerkbar machte, als wir nur eine Spur desselben dem obigen Rohprodukte zusetzten. Nach diesen Resultaten schien es uns kaum nöthig, die Arbeit von Pim weiter zu verfolgen. Wie dieser Chemiker mit einem Diäthoxylbernsteinsäureäther die Reactionen eines acetylendicarbonsauren Aethyls erhalten hat, können wir nicht erklären.