Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium von
J. Wislicenus.

(Eingelaufen den 23. März 1888.)

99. Untersuchungen zur Bestimmung der räumlichen Atomlagerung;

von *Johannes Wislicenus*.

E r s t e A b h a n d l u n g.

Beiträge zur Geschichte der Fumarsäure und Maleinsäure.

In § 31 meiner Abhandlung „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Moleculen“ *) habe ich darauf hingewiesen, daß von den bekannten Umwandlungen der in die Fumar- und Maleinsäuregruppe gehörigen Körper *zwei* Thatsachen in der Form, in welcher sie bisher beobachtet sind, nicht mit der dort entwickelten Theorie der räumlichen Atomlagerungsverhältnisse vereinigt werden können. Es sind dies einmal die von Petri **) beobachtete Thatsache der theilweisen Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure durch Brom, und andererseits diejenige der Bildung von Dibromfumarsäure durch Addition von Brom an Acetylendicarbonsäure ***). Die erstere erscheint einfach unerklärlich, während die letztere der Theorie geradezu widerspricht, indem nach ihr Acetylendicarbonsäure durch directe Verbindung mit Brom nur Dibrommaleinsäure liefern kann.

Bei experimenteller Prüfung meiner Theorie war es daher

*) Abhandlungen der mathematisch-physischen Classe der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften **14**, 37. Besondere Ausgabe Leipzig bei S. Hirzel.

) Diese Annalen **195, 59.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2212.

meine erste Aufgabe, die bei beiden Processen stattfindenden Vorgänge einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, welche vielleicht herausstellen konnte, daß dieselben durchaus nicht so einfacher Natur sind, wie es nach den bisherigen Angaben erscheint.

Diese letztere Vermuthung hat sich, wie ich an angeführter Stelle vorläufig bereits bemerkte, vollständig bestätigt, so daß die scheinbar der Theorie widersprechenden Vorgänge geradezu zu Stützen derselben werden.

I. *Die Baryumsalze der gebromten Fumar- und Maleinsäuren.*

Bei den Arbeiten, über deren Ergebnisse die folgenden Abschnitte berichten, kam ich in die Lage, die bromsubstituirten Fumar- und Maleinsäuren von einander trennen zu müssen. Durch Vorversuche überzeugte ich mich, daß sich ihre Baryumsalze zu diesem Zwecke so ziemlich am besten eignen dürften; überdies war das dibrommaleinsäure Baryum schon genauer bekannt als höchst charakteristisch in seideglänzenden Blättchen von der Formel $C_4Br_2BaO_4 + 2 H_2O$ krySTALLISIRENDES Salz, von welchem 100 Th. Wasser nach Hill*) bei 19° 5,66 Th. wasserfreien Salzes lösen.

Daß gewisse, ja zum Theil sehr bedeutende Abweichungen in der Löslichkeit dieser Baryumsalze bestehen, war ich bald gewahr geworden. Sollten diese Unterschiede zur Scheidung benutzt werden, so mußten sie zunächst durch Löslichkeitsbestimmungen an zweifellos reinen Präparaten festgestellt werden.

Es wurden demnach zunächst die reinen Säuren dargestellt, diese in kalter wässeriger Lösung genau mit Baryumhydrat neutralisirt und die Salze dann durch Zusatz von absolutem Alkohol ausgefällt. Sie durch Eindampfen in festem

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 735.

Zustände zu gewinnen war nicht räthlich, weil möglicherweise Zersetzungen eintreten konnten.

1) *Bromfumarsaures Baryum*. — Die Bromfumarsäure war durch Kochen einer verdünnten wässerigen Lösung von reiner Isodibrombernsteinsäure, Ausschütteln der erkalteten Flüssigkeit mit Aether und Umkrystallisiren der durch Verdunsten des letzteren erhaltenen festen Säure aus Wasser dargestellt worden. Sie schmolz bei 177,5 bis 178°. Ihre mit Barytwasser genau neutralisirte Lösung wurde bereits durch das gleiche Volum absoluten Alkohols vollständig ausgefällt. Der anfangs flockige Niederschlag verwandelte sich unter der Flüssigkeit bald in ein dichtes schimmerndes krystallinisches Pulver, welches aus mikroskopischen langen Prismen und Nadeln besteht. In der Länge von 2 bis 3 mm kann man dieselben erhalten, wenn man die gesättigte wässrige Lösung langsam und zuletzt tropfenweise und unter gutem Umschütteln mit so viel Alkohol versetzt, daß eben eine schwache bleibende Trübung bemerkbar wird und hierauf ruhig stehen läßt. Nach einigen Stunden ist das Salz fast vollkommen auskrystallisirt. Auf dem Filter gesammelt, zwischen Papier gepreßt und an der Luft getrocknet gaben :

- I. 0,2287 g beim Erhitzen auf 100° 0,0367 H₂O. Der Rest von 0,1920 g trockenem Salze hinterließ beim Abbrauchen mit Schwefelsäure 0,1349 BaSO₄.

Das Salz wurde nun mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser übergossen und mehrere Tage bei 16° unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nachdem die zur Löslichkeitsbestimmung dienenden Mengen der durch trockene Filter geklärten Flüssigkeit abgewogen waren, wurde der Rest freiwilliger Verdunstung überlassen. Es schieden sich harte, aus kleinen Prismen bestehende Krusten aus, welche nach dem Trocknen auf Papier an der Luft :

- II. in 0,2045 g Substanz 0,0316 H₂O und 0,1203 BaSO₄ ergaben.

Das *bromfumarsaure Baryum* ist danach $\text{C}_4\text{HBrBaO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Krystallwasser	16,03	16,05	15,45.
Im trockenen Salze :			
Ba	41,52	41,31	40,91.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben :

- I. Am 3. Tage bei 16° wurden 5,9665 g der Lösung abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und in der Wärme mit Schwefelsäure ausgefällt. Es resultirten 0,1488 g BaSO_4 , welche 0,2107 g trockenem und 0,2510 wasserhaltigem Salze entsprechen.
- II. Am 4. Tage bei 16° wurden 3,3809 g Lösung entnommen, auf dem Wasserbad im Platintiegel verdampft und der feste Rückstand bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Es hinterblieben 0,1191 g trockenes Salz. Nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure ergaben sich 0,0847 g BaSO_4 , was einem Metallgehalt von 40,98 pC. entspricht. Aus letzterem berechnen sich 0,1199 g trockenes und 0,1429 g krystallisirtes Salz.

Bei 16° verlangt deshalb zur Lösung 1 Theil :

	wasserfreies Salz	wasserhaltiges Salz
I.	27,32	22,77 Th. Wasser,
II.	27,19	22,66 " "

oder 100 Th. Wasser bei 16° lösen :

vom wasserfreien Salze	3,67 Th.,
" krystallisirten "	4,41 "

2) *Brommaleinsaures Baryum*. — Die zur Darstellung des brommaleinsauren Baryums verwendete Säure war durch fünfstündiges Kochen der Lösung von reiner Dibrombernsteinsäure in der 25fachen Wassermenge dargestellt und, wie oben für Bromfumarsäure angegeben, gereinigt worden. Sie zeigte alle Eigenschaften der Brommaleinsäure und besaß den richtigen Schmelzpunkt $127,5$ bis 128° .

Schon beim Sättigen ihrer ziemlich concentrirten Lösung mit Barytwasser schied sich eine größere Menge des schwer löslichen Salzes als sandiges Krystallpulver aus. Die wässerige

Lösung wird bereits durch das halbe Volum absoluten Alkohols fast vollkommen als körniger Niederschlag gefällt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterbleibt es in lockeren krystallinischen Krusten.

Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint das Salz in kugelig klettenartigen Aggregaten. Bei langsamer Ausscheidung bildet es mikroskopische flache Prismen.

Die Wasser- und Metallbestimmungen ergaben folgende Werthe.

a) Bei der Darstellung abgeschiedenes Salz.

I. 0,2451 g verloren bei 105° 0,0292 H₂O. Mit Schwefelsäure abgeraucht hinterblieben 0,1518 BaSO₄.

II. 0,3026 g gaben 0,0361 H₂O und 0,1875 BaSO₄.

b) Durch Verdunsten der wässerigen Lösung gewonnenes Salz.

III. 0,2891 g gaben 0,0337 H₂O und 0,1792 BaSO₄.

IV. 0,3115 g „ 0,0372 „ „ 0,1932 „

c) Durch Alkohol gefälltes Salz.

V. 0,2641 g gaben 0,0313 H₂O und 0,1640 BaSO₄.

VI. 0,1963 g „ 0,0234 „ „ 0,1220 „

Das brommaleinsaure Baryum ist daher C₄HBrBaO₄
+ 2½ H₂O.

	Berechnet	Gefunden					
		a.		b.		c.	
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Krystallwasser	12,00	11,91	11,93	11,66	11,94	11,85	11,94
Ba im trockenen Salz	41,52	41,34	41,37	41,42	41,41	41,42	41,49.

Zur Löslichkeitsbestimmung wurde das Salz mit unzureichender Menge Wasser mehrere Tage bei 16° stehen gelassen, in durch trockene Filter gelaufener Lösung abgewogen und mit Schwefelsäure verdampft und abgeraucht.

I. Am 3. Tage entnommen 4,3585 g Lösung gaben 0,0513 BaSO₄.

II. „ 4. „ „ 7,0876 g „ „ 0,0854 „

Danach verlangt zur Lösung 1 Th. :

	wasserfreies Salz	krystallisiertes Salz
I.	58,95	51,77 Th. Wasser
II.	57,57	50,58 „ „

oder 100 Th. Wasser lösen bei 16° nach II

1,74 Th. wasserfreies, oder

1,98 „ $C_4HBrBaO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Dibromfumarsaures Baryum. — Die Dibromfumarsäure war nach Bandrowski*) aus Acetylendicarbonsäure und Brom mit wenig Wasser dargestellt und so lange aus Wasser umkrystallisirt worden, bis ihr Schmelzpunkt (219 bis 220°) ihre Reinheit zeigte. Ihre klare, mit Barytwasser gesättigte Lösung blieb auf Zusatz des gleichen, ja doppelten Volums und mehr absoluten Alkohols vollkommen klar. Erst das 4 bis 5 fache Volum brachte eine Ausscheidung hervor, welche sich allmählich am Boden als krystallinisches Pulver absetzte. Das auf dem Filter gesammelte und lufttrocken gemachte Salz erwies sich als sehr leicht löslich, da es schon vom doppelten Gewichte Wasser klar aufgenommen wurde. Diese *concentrirte* Lösung des Baryumsalzes bleibt nach Zusatz des gleichen Volums absoluten Alkohols zunächst klar. Nach einigem Stehen scheiden sich schöne, zu Krusten verwachsene glasglänzende Prismen ab, deren Menge im Verlaufe von 24 Stunden noch beträchtlich zunimmt. Die abgegossene Mutterlauge läßt auf weiteren allmählichen Weingeistzusatz noch mehr Salz auskrystallisiren. Um dasselbe nahezu vollständig niederzuschlagen, ist das 5 bis 6 fache Volumen erforderlich.

Wenn in der wässerigen Lösung auch ein krystallwasserhaltiges Salz vorhanden zu sein scheint, so ist das durch Alkohol ausgeschiedene doch im Wesentlichen wasserfrei, da es lufttrocken auf 100 bis 105° erhitzt kaum an Gewicht verliert (noch nicht 2 pC.).

Im trockenen Zustande mit Schwefelsäure abgeraucht gaben :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2213.

I. 0,4191 g Salze 0,2369 BaSO₄.

II. 0,3225 g „ 0,1832 „

Der Metallgehalt entspricht daher dem aus der Formel C₄Br₂BaO₄ berechneten Werth :

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
Ba	33,50	33,23	33,40.

Behufs der Löslichkeitsbestimmung wurde das gepulverte Salz mit dem gleichen Gewichte Wasser übergossen und oft durchgeschüttelt.

I. Nach 3 Tagen wurden durch trockenes Filter 4,0098 g Lösung bei 16° entnommen und abgedampft. Es hinterblieben 1,5012 g Salz, welche beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,8502 g BaSO₄ lieferten. Aus letzterem berechnet sich 1,4924 g C₄Br₂BaO₄.

II. Nach 4 Tagen wurden bei 16° 2,7965 g Lösung abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und heifs mit Schwefelsäure ausgefällt. Erhalten wurden 0,5944 g BaSO₄, entsprechend 1,0434 g dibromfumarsaurem Baryum.

Danach bedarf 1 Th. des Salzes bei 16° zur Lösung :

I.	II.
1,69 Th. H ₂ O	1,67 Th. H ₂ O,
oder 100 Th. Wasser lösen :	
59,17 Th. Salz	59,88 Th. Salz,
im Mittel 59,52 Th. Salz.	

Dibrommaleinsaures Baryum. — Die zur Bereitung des Salzes dienende Dibrommaleinsäure war nach dem Verfahren von Hill aus Brenzschleimsäure durch Erhitzen mit Wasser und 5 Mol. Brom dargestellt, in das Baryumsalz verwandelt und letzteres oftmals durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt worden.

Als ein Theil durch Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt wurde, ging in letzteren reine Dibrommaleinsäure über, welche nach dem Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure als undeutlich krystallisirte Masse von 123 bis 123,5° Schmelzpunkt gewonnen wurde.

Zur Analyse wurde das Baryumsalz in den durch Alkohol abgeschiedenen glänzenden Blättchen, welche zwischen Papier an der Luft bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches getrocknet waren, angewendet.

I. 0,4655 g verloren bei 95° 0,0531 Wasser und gaben 0,2336 BaSO₄.

II. 0,2545 g gaben bei 100° 0,0298 Wasser und mit Schwefelsäure 0,1289 BaSO₄.

Der Metallgehalt kommt dem für das wasserfreie Salz berechneten sehr nahe.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ba	33,50	33,31	33,73.

Dagegen ist der Wassergehalt etwas höher, als er nach den bisherigen Angaben sein sollte, denn er beträgt in :

I.	II.
11,41 pC.	11,71 pC.

Für die Formel $C_4Br_2BaO_4 + 2H_2O$ berechnet sich $H_2O = 8,31$ pC.

Für $C_4Br_2BaO_4 + 3H_2O$ " " " = 11,67 "

Augenscheinlich entspricht das schon durch 1 Vol. Alkohol aus der wässerigen Lösung ausgefällte Salz zunächst letzterer Formel. Beim Liegen an der Luft werden die lebhaft glänzenden Blättchen mit der Zeit matt und enthalten nun weniger Wasser. Als sie einige Wochen im Exsiccator verweilt hatten, verloren :

0,2575 g Substanz : 0,0187 H₂O oder 7,26 pC. und gaben mit Schwefelsäure 0,1355 BaSO₄, entsprechend 33,36 pC. Metall auf trockenes Salz.

Man ersieht daraus, daß das verwitternde Salz bei 100° ohne Zersetzung ganz entwässert werden kann. Wie das Ergebnifs der ersten Löslichkeitsbestimmung herausstellte, verändert es sich sogar beim Abdampfen seiner Lösung nicht wesentlich.

Die mehrere Tage auf einem Ueberschusse des festen Salzes bei 16° verweilte gesättigte Lösung ergab :

- I. am 3. Tage in 4,3051 g Lösung 0,2247 g trockenes Baryumsalz. Aus letzterem wurde beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1293 BaSO_4 , entsprechend 33,83 pC. Ba gewonnen. Ans letzterem berechnen sich 0,2269 g trockenes dibrommaleinsaures Baryum.
- II. 7,3341 g Lösung gaben beim Ausfällen mit Schwefelsäure 0,2208 BaSO_4 , hatten also 0,3876 trockenes Salz enthalten.
- 1 Th. des wasserfreien Salzes erfordert daher zur Lösung bei 16° :
I.	II.
17,97 Th. H_2O	17,92 Th. H_2O ,
- oder 100 Th. Wasser lösen bei 16° 5,57 Th. des trockenen Salzes. Hill fand die Löslichkeit bei $19^\circ = 5,66$ Th. in 100 Wasser.

II. Ueber die Einwirkung von Brom auf Maleinsäure bei Gegenwart von Wasser.

Petri führte die Addition von Brom zu Maleinsäure, ganz wie es Kekulé früher mit der Fumarsäure gethan, bei Gegenwart von wenig Wasser, aber nicht in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur aus. Nachdem die Ingredienzien gemischt waren, trat unter Wärmeentwicklung zunächst vollständig Lösung, nach kurzer Zeit aber Abscheidung einer weißen Masse ein, welche als Fumarsäure erkannt wurde. Die Menge der letzteren belief sich auf 27,85 pC. von dem Gewichte der angewendeten Maleinsäure.

Die Thatsache ist soweit richtig, unrichtig aber Petri's weitere Angabe *), dafs andere Producte dabei nicht entstanden waren. Sehr leicht läfst sich nämlich in der von der ausgeschiedenen Fumarsäure abfiltrirten Flüssigkeit eine beträchtliche Menge von Bromwasserstoff, etwas schwieriger die Gegenwart von Bromfumarsäure nachweisen.

Als ich 15 g Maleinsäure mit 23 g Brom (1 Mol.) und 15 g Wasser in einem Kölbchen zusammenbrachte, löste sich

*) Diese Annalen **195**, 59 vorletzter Absatz.

die Maleinsäure bald unter freiwilliger Erwärmung auf, während noch öliges Brom am Boden bemerkt wurde. In weniger als einer Viertelstunde trübte sich die Flüssigkeit und schied einen mit der Zeit reichlicher werdenden krystallinischen Niederschlag ab, wobei gleichzeitig das Brom vollkommen in Lösung ging.

Nach zweistündigem Stehen war die wieder vollständig abgekühlte Flüssigkeit noch tiefbraun von freiem Brom gefärbt. Es wurden daher abermals 4 g Maleinsäure hinzugefügt und abermals 2 Stunden gewartet. Auch jetzt war noch lange nicht alles Brom verschwunden. Um es zu beseitigen wurde die Flüssigkeit mit molecularem Silber bis zur Entfärbung geschüttelt, durch ein Filter gesogen und der aus Bromsilber, Silber und Fumarsäure bestehende Rückstand mit wenig Wasser mehrmals ausgewaschen. Er wurde sodann mit Sodalösung in gelinder Wärme erschöpfend extrahirt und aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Fumarsäure durch Salzsäure abgeschieden. Auf bei 100° getrocknetem gewogenem Filter gesammelt, gut abgesogen, etwas ausgewaschen, zwischen Fließpapier fast trocken geprefst und bei 100° getrocknet betrug ihr Gewicht 5,1330 g; es waren demnach 27,02 pC. Maleinsäure in Form von Fumarsäure wiedergewonnen worden.

Die wässerige Lösung der ursprünglichen Reactionsproducte wog mit den beigemischten Waschwässern 93 g. Nachdem ich mich durch besondere Versuche an reiner Dibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure und den gebromten Fumar- und Maleinsäuren überzeugt hatte, dafs ihre in Wasser unlöslichen Silbersalze von verdünnter Salpetersäure leicht aufgenommen werden, wurden aliquote Theile der Lösung mit Salpetersäure stark angesäuert, Silbernitrat hinzugefügt, der entstehende reichliche Bromsilberniederschlag möglichst schnell auf dem Saugfilter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Eile bei den Operationen des Fällens und Abfil-

trirens ist deshalb geboten, weil eine salpetersaure Lösung von isodibrombernsteinsäurem Silber sich mit der Zeit unter Abscheidung von Bromsilber trübt; doch ist die Menge des letzteren noch nach einer halben Stunde kaum wägbare.

So gaben :

I. 13,132 g der Lösung 0,6707 AgBr.

II. 14,420 „ „ „ 0,7372 „

Dies ergibt für 93 g der Flüssigkeit aus I. 2,0469 g, aus II. 2,0485 g, im Mittel daher 2,0477 g freie Bromwasserstoffsäure, welche sich ursprünglich neben den organischen Säuren in 15 g Wasser befunden und daher mit diesem allein eine 12 procentige Bromwasserstofflösung gebildet hat.

Läßt man die von der abgeschiedenen Fumarsäure abgesogene concentrirte wässrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt zunächst Isodibrombernsteinsäure in den schönen charakteristischen Formen heraus. Später folgt ein undeutlich krystallinisches Säuregemisch, während sich der Exsiccator mit Bromwasserstoffgas füllt, welches beim Oeffnen und Eindringen feuchter Luft dicke Nebel bildet.

Das undeutlich krystallinische Säuregemisch enthält noch reichliche Mengen von Isodibrombernsteinsäure; daneben ist aber mindestens noch eine zweite Säure und zwar Bromfumarsäure vorhanden. Eine vollständige Trennung, resp. die Reindarstellung der letzteren durch bloßes Umkrystallisiren ist nicht ausführbar. Sie kann dagegen durch die Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze in Wasser und wässrigem Alkohol wenigstens theilweise erreicht werden.

Das bromfumarsäure Baryum ist in Wasser etwas schwerer löslich als das isodibrombernsteinsäure Salz. Da letzteres in warmer Lösung in ersteres übergeht, kann die Trennung nur in stets kalt gehaltenen Flüssigkeiten und muß die Abscheidung der gelösten Antheile — anstatt durch Verdunsten —

durch schnellen Zusatz von absolutem Alkohol vorgenommen werden. Durch oft wiederholtes fractionirtes Ausziehen mit kaltem Wasser und fractionirtes Fälln mit Alkohol bekommt man schliesslich in den ersten Niederschlägen und schwerst löslichen Antheilen bromfumarsaures Baryum in fast reinem Zustande.

0,3250 g desselben verloren bei 100° 0,0504 Wasser. Das zurückbleibende trockene Salz (0,2746 g) hinterliess beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1918 BaSO₄.

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 15,54 pC. Krystallwasser und im trockenen Salze ein Baryumgehalt von 41,07 pC.

Nun ist, wie ich im vorigen Abschnitte nachgewiesen habe, das bromfumarsaure Baryum nach der Formel C₄HBrBaO₄ + 3½ H₂O zusammengesetzt, woraus sich ein Wassergehalt von 16,03 pC. und — im getrockneten Salze — von 41,52 pC. Baryum berechnet.

Die aus dem Salze durch Schwefelsäure frei gemachte und der wässerigen Lösung durch Aether entzogene Säure schmolz, nachdem sie im Vacuum völlig getrocknet war, zwischen 175 und 177°, während die reine Bromfumarsäure den Schmelzpunkt 177 bis 178° besitzt.

Bei der Addition von Brom zu Maleinsäure findet demnach gleichzeitig eine Abspaltung von Bromwasserstoff aus der entstandenen Isodibrombernsteinsäure statt, welche die normal aus letzterer entstehende Bromfumarsäure liefert. Bisher ist jedoch diese Zersetzung nur in der Wärme — durch Kochen der Isodibrombernsteinsäure — ausgeführt worden. Da sie bei 100° schnell erfolgt, so wird ohne Weiteres vorauszusetzen sein, dass sie auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsamer, vor sich geht. Zur Beurtheilung des Vorganges war es indessen geboten, die hier obwaltenden Verhältnisse genauer kennen zu lernen.

Verhalten der Isodibrombernsteinsäure gegen Wasser bei verschiedenen Temperaturen. — Isodibrombernsteinsäure

giebt mit Silbernitratlösung sofort einen dicken Niederschlag ihres Silbersalzes, welches sich mit der Zeit unter Wasser vollkommen zersetzt und in Bromsilber umwandelt. In starker Salpetersäure löst sich das frisch gefällte Salz klar auf, die Lösung trübt sich jedoch allmählich und scheidet Bromsilber ab. Bei einer Temperatur von 12 bis 14° ist nach einer halben Stunde die entstandene Bromsilbermenge, wie ich mich wiederholt überzeugte, nicht wägbare; nach einer Stunde finden sich schon einige Bromsilberflocken vor, nach 24 Stunden ist der Niederschlag sehr reichlich und beträgt fast genau 50 pC. der dem gesammten Bromgehalte der Säure entsprechenden Menge.

Bromfumarsäure liefert mit Silbernitrat ebenfalls einen starken, aus bromfumarsaurem Silber bestehenden Niederschlag, welcher sich in Salpetersäure klar löst. In der Kälte bleibt die Flüssigkeit nach 24 Stunden ungetrübt.

Augenscheinlich zersetzt sich demnach die Silbernitrat und freie Salpetersäure enthaltende Lösung der Isodibrombernsteinsäure innerhalb 24 Stunden bei kühler Zimmertemperatur vollkommen in Bromfumarsäure.

Diese Thatsachen gestatten, den zeitlichen Verlauf der Zersetzung der Isodibrombernsteinsäure durch Wasser in seiner Abhängigkeit von der Temperatur genau zu studiren. Man hat nur die einige Zeit bei bestimmter Temperatur gestandene Lösung mit einem Ueberschusse von Silbernitrat zu versetzen, die organisch-sauren Silbersalze in kalter Salpetersäure zu lösen, das abgeschiedene Bromsilber vor dem Ablaufe einer halben Stunde auf dem Filter zu sammeln und auszuwaschen, es zu wägen und die entsprechende Brommenge mit der Hälfte des gesammten Bromgehalts der angewendeten Isodibrombernsteinsäure zu vergleichen. Diese Hälfte nämlich tritt bei der Umwandlung in Bromfumarsäure als Bromwasserstoff aus :

und beträgt 28,99 pC. vom Gewichte der trocknen Isodibrombernsteinsäure. Bei den folgenden Versuchen wurden stets nahezu 5 procentige wässerige Lösungen der Säure verwendet.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, welche aufer den Temperaturen, der Zeitdauer, den angewandten Mengen von Säure und Wasser und dem Gewicht des erhaltenen Bromsilbers noch die Menge des ausgetretenen Broms in Gewicht und Procenten des Gesamtbromgehalts der Säure, die Menge der zersetzten Säure in Gewicht und Procenten, sowie der Quantität der gebildeten Bromwasserstoffsäure in je 100 g Wasser enthält.

Versuch Nr.	Bedingungen		Angewendet		Erhalten	Ausgetreten Brom		Zersetzte Säure berechnet		Bromwasserstoff in 100 g H ₂ O
	Temperatur	Zeitdauer Stunden	Säure g	Wasser g	AgBr g	Gewicht g	pC.	Gewicht g	pC.	
1a	14°	1 ¹ / ₃ St.	0,4879	10	0,0059	0,002511	0,52	0,008662	1,78	0,025
1b	14°	1 ¹ / ₃ „	0,6124	12	0,0069	0,002936	0,48	0,010130	1,65	0,025
2a	14°	24 „	0,8060	16	0,0229	0,009745	1,21	0,033087	4,11	0,062
2b	14°	24 „	0,6788	14	0,0180	0,007659	1,13	0,026426	3,91	0,055
3a	47°	1 „	0,4894	10	0,0348	0,014808	3,03	0,051089	10,44	0,150
3b	47°	1 „	0,9443	20	0,0701	0,029830	3,16	0,102913	10,90	0,151
4a	50°	2 „	0,8381	17	0,1670	0,071064	8,49	0,245165	29,25	0,420
4b	50°	2 „	0,7940	16	0,1548	0,065872	8,55	0,227259	28,62	0,418
5a	99°	1 „	0,7993	18	0,5483	0,233319	29,19	0,804951	100,71	1,312
5b	99°	1 „	0,7005	15	0,4808	0,204596	29,20	0,705856	100,74	1,383

Diese Zusammenstellung zeigt, daß eine wässerige Lösung von Isodibrombernsteinsäure sich schon bei 14° in Bromwasserstoff und Bromfumarsäure zersetzt, wenn auch sehr langsam. Selbst in 24 Stunden sind nur etwa 4 pC. verändert

worden. Bei 47° werden in einer Stunde schon gegen 11 pC., bei 50° in 2 Stunden etwa 29 pC., bei 99° dagegen in einer Stunde bereits Alles gespalten.

Wahrscheinlich würde in verdünnteren Lösungen der Austritt von Bromwasserstoff noch schneller stattfinden. Jedenfalls wird er durch die Anwesenheit von Silbernitrat und die dadurch stets erfolgende Entfernung der Bromwasserstoffsäure aus der Lösung außerordentlich befördert.

Es geht dies daraus hervor, dafs beim Versuche 1 a aus der von den zuerst gebildeten 0,0059 g AgBr abfiltrirten und mit dem Waschwasser verdünnten Flüssigkeit nach 24 Stunden noch weitere 0,3246 g Bromsilber ausgefallen waren. Jetzt betrug die gesammte Bromsilbermenge demnach 0,3305 g, entsprechend 0,140638 g oder 28,83 pC. Brom. Es hatten sich somit 0,485201 g oder 99,45 pC. Säure zersetzt, bei Abwesenheit von Silbersalz dagegen nur etwa 4 pC.

Die Vorgänge bei der Einwirkung von Brom auf Maleinsäure erscheinen nach diesen Vorgängen durchaus verständlich. Von der durch directe Addition entstehenden *Iso-dibrombernsteinsäure* wird sofort, namentlich unter dem Einflusse der stattfindenden Wärmeentwicklung und des vorhandenen Wassers, ein Theil in *Bromfumarsäure* und freie Bromwasserstoffsäure zersetzt.

Erleichtert wird diese Spaltung überdies durch die Anwesenheit noch unveränderter Maleinsäure, welche Bromwasserstoff mit grosser Begierde zu Monobrombernsteinsäure bindet. Letztere aber geht, nachdem sie die bevorzugtere Configuration durch Drehung des einen Kohlenstoffatomsystems gegen das andere angenommen hat, unter Wiederabspaltung von Bromwasserstoff in *Fumarsäure* über. Ich habe diesen Vorgang in meiner Abhandlung „Ueber die räumliche Anordnung

der Atome u. s. w.“ § 23 Seite 23 und 24 bereits ausführlich behandelt.

Die Entstehung der Fumarsäure aus der Maleinsäure beim Zusammentreffen der letzteren mit Brom ist demnach nur die Folge der Zersetzung eines Theiles der zuerst entstandenen Isodibrombernsteinsäure und der normalen Einwirkung des dabei gebildeten Bromwasserstoffes auf noch unveränderte Maleinsäure. Die relativen Mengen der entstehenden Producte werden dabei zweifellos nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch die Menge des bei der Reaction anwesenden Wassers bestimmt.

III. *Ueber die Einwirkung von Brom auf Acetylen-dicarbonensäure.*

Wenn die theilweise Ueberführung der Maleinsäure durch Brom in Fumarsäure vom Boden meiner Theorie über die räumliche Anordnung der Atome nur einfach unverständlich erschien, so steht andererseits der Uebergang der Acetylen-dicarbonensäure in Dibromfumarsäure durch hinzutretendes Brom in directem Widerspruche zu ihr. Eine Verbindung, welche zwei dreiwertig mit einander verkuppelte Kohlenstoffatome besitzt, muß nämlich, wenn sich eine der drei Bindungen löst und an die betreffenden Kohlenstoffvalenzen andere Elemente angelagert werden, diese auf einer und derselben Seite der gemeinschaftlichen Axe des Kohlenstoffdoppelsystems, die beiden ursprünglich mit $\text{—C}\equiv\text{C—}$ verbundenen Radicale auf der anderen Seite enthalten, d. h. aus :

*) Ueber die geometrische Bedeutung dieser Formeln siehe meine Abhandlung „über die räumliche Anordnung der Atome etc.“ § 5, S. 10.

Acetylendicarbonsäure und Brom müßte *Dibrommaleinsäure* und nicht *Dibromfumarsäure* :

entstehen.

Nun ist aber die von Bandrowski **) beobachtete Bildung der letzteren eine nicht zu bestreitende Thatsache, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man unter den von ihm angegebenen Bedingungen arbeitet. Meine Theorie ist deshalb entweder falsch, oder der Vorgang ist nicht der, als welchen man ihn angesehen hat, d. h. kein einfacher Additionsproceß.

Bei genauerem Studium hat sich nun herausgestellt, dafs die bei der Einwirkung von Brom auf Acetylendicarbonsäure in Gegenwart von Wasser ablaufenden Processe in der That höchst verwickelter Natur sind.

Einwirkung von Brom auf Acetylendicarbonsäure bei Gegenwart von wenig Wasser. Wenn man genau nach Bandrowski's Angaben eine möglichst concentrirte wässrige Lösung von Acetylendicarbonsäure mit 1 Mol. Brom schüttelt, so verschwindet letzteres allmählich. Eine Erwärmung habe ich dabei kaum beobachten können. Im Gegentheil fand ich den Proceß immer ziemlich träge. Die Bildung geringer Mengen öligler Tropfen (nach Bandrowski Bromoform) und eines in Wasser fast unlöslichen Körpers bleibt nie aus, und soweit hat Bandrowski richtig beobachtet. Uebersehen dagegen hat er die regelmäfsig eintretende, recht reichliche *Kohlensäureentwicklung*, welche *viel* beträchtlicher ist, als sie nach der Menge des Bromoforms erwartet werden sollte und die massenhafte Bildung von *Bromwasserstoff*.

Die filtrirte Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2212.

über Schwefelsäure die schön ausgebildeten Krystalle der Dibromfumarsäure aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 221 bis 222° (nicht 219 bis 220°) besitzen. Dabei erfüllt sich der Raum des Exsiccators mit Bromwasserstoffdämpfen, namentlich massenhaft, wenn man in einem gläsernen evacuirten Exsiccator abdunsten läßt.

Schüttelt man die Mutterlaugen mit Aether aus, so hinterläßt dieser nach freiwilliger Verflüchtigung ein sehr hygroskopisches Säuregemisch. In der wässerigen Lösung aber findet sich neben Bromwasserstoff eine nicht unbeträchtliche Menge von *Oxalsäure*, welche nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Chlorcalcium niedergeschlagen werden kann. Das auch in Essigsäure unlösliche Calciumsalz wurde in Salzsäure aufgenommen und durch essigsaures Natrium in der Hitze wieder gefällt.

0,2792 g dieses Salzes verloren bei 100° nur 0,0006 g an Gewicht.

Der Rest von 0,2786 g aber hinterließ bei schwachem Erhitzen 0,1911 CaCO₃, nach heftigem Glühen 0,1070 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca in (C ₂ O ₄ Ca + H ₂ O)	27,40	27,44.

Um über die Menge des in der wässerigen Lösung in freiem Zustande vorhandenen Bromwasserstoffs eine Vorstellung zu erhalten, wurde ein besonderer Versuch angestellt.

10 g krystallisirte Acetylendicarbonsäure (C₄H₂O₄ + 2 H₂O) wurden in 10 g Wasser gelöst und 11 g Brom hinzugesetzt. Bei häufigem Umschütteln dauerte es anderthalb Tage, bis das Brom unter stetiger Kohlensäureentwicklung fast vollkommen verschwunden war. Es wurden jetzt noch einmal 10 g Wasser zugegeben und ein feuchter Luftstrom hindurchgeblasen, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt und bromfrei war. Sie wog jetzt 40 g.

Abgewogene Mengen derselben wurden darauf mit Wasser verdünnt, mit Silbernitrat im Ueberschusse versetzt und concentrirte Salpetersäure zugegeben, bis alle organisch-sauren

Silbersalze gelöst waren. Von dem bleibenden Niederschlag wurde durch das Filter schnell abdecantirt, jener wiederholt mit Salpetersäure und endlich auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Er bestand, da er ohne jede Zersetzung schmolz, aus reinem Bromsilber, welches wie gewöhnlich zur Wägung gebracht wurde.

4,3597 g Lösung gaben so 0,2721 AgBr oder 2,69 pC. HBr.

5,5539 g " " " 0,3299 " " 2,58 " "

oder im Mittel ein Gehalt von 2,64 pC. an Bromwasserstoff.

Die 40 g Lösung enthielten demnach 1,0560 g HBr. Diese waren aber ursprünglich in nur 10 g Wasser gelöst, hätten daher mit diesem allein eine mehr als 10,5 procentige Bromwasserstoffsäure gebildet.

Die in Form von Bromwasserstoff vorhandene Brommenge betrug nach obigen Bestimmungen 1,0430 g oder 9,84 pC. von jener Quantität Brom (10,6 g), welche bei einfacher Addition von 10 g Acetylendicarbonsäure hätten gebunden werden müssen.

Es handelte sich im Weiteren darum, die organischen Säuren kennen zu lernen, welche neben Dibromfumarsäure und Oxalsäure entstanden und welche — noch mit letzterer gemischt — den wässerigen Mutterlaugen durch Aether entzogen waren. Es konnten als Producte der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetylendicarbonsäure Monobrommaleinsäure und Monobromfumarsäure *), vielleicht auch aus letzteren durch Bromaddition gebildete Tribrombernsteinsäure und ihre Zersetzungsproducte vorhanden sein. Von Tribrombernsteinsäure konnte abgesehen werden, da die durch Evacuiren von Kohlensäure befreite Lösung beim Erhitzen nur noch Spuren von CO₂ entwickelte, Tribrombernsteinsäure aber dabei schnell und glatt in CO₂, HBr und Dibromacrylsäure

*) Letztere aus ersterer durch Bromwasserstoff gebildet. Siehe meine Abhandlung § 27, S. 33.

zerfällt. Auch Dibromacrylsäure konnte höchstens in Spuren vorhanden sein, da sich beim Kochen des Säuregemisches mit überschüssigem Barytwasser durchaus kein Bromacetylen nachweisen liefs. Demnach handelte es sich bei der Trennung eigentlich nur um die Bromsubstitutionsproducte der Fumar- und Maleinsäure.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser, Aether, Chloroform u. s. w. ist diese Trennung nicht zu bewerkstelligen, da die in Betracht kommenden Säuren in beiden ersteren Flüssigkeiten fast gleich leicht, in Chloroform, Benzol u. s. w. fast gleich schwer löslich, resp. unlöslich sind. Die Scheidung konnte daher nur in Form der Salze stattfinden, und in dieser Erwägung lag der Grund zur Ausführung der im ersten Abschnitte dieser Mittheilung mitgetheilten Bestimmung der Zusammensetzungsverhältnisse und Löslichkeit der Baryumsalze.

Das den nach Abscheidung der gröfseren Menge von Dibromfumarsäure bleibenden wässerigen Mutterlaugen durch erschöpfendes Ausschütteln mit Aether entzogene, über Schwefelsäure vollständig vom Lösungsmittel befreite Säuregemisch wurde mit kalt gesättigtem Barytwasser genau neutralisirt. Dabei schied sich eine kleine Menge eines unlöslichen Salzes ab, das aber wegen allzu geringer Ausbeute nicht näher untersucht wurde. Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Es entstand ein anfangs flockiger, bald aber dichter und krystallinisch werdender Niederschlag (A).

Derselbe mufste die Baryumsalze der Bromfumarsäure, Mono- und Dibrommaleinsäure enthalten, wenn dieselben vorhanden waren. Er wurde lufttrocken gemacht und zu einer Wasser- und Baryumbestimmung benutzt.

0,3402 g verloren bei 110° 0,0401 H₂O oder 11,79 pC. Der Rückstand von 0,3001 g trockenen Salzes lieferte beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2080 BaSO₄, entsprechend 40,75 pC. Ba.

Danach schien brommaleinsaures Baryum C_4HBrO_4Ba + $2\frac{1}{2} H_2O$ vorzuliegen, welches 12,00 pC. H_2O und 41,52 pC. Baryum enthalten sollte. Als aber das Salz mit dem 25fachen Gewicht Wasser übergossen wurde, löste es sich klar auf, während brommaleinsaures Baryum mehr als 50 Thle. Wasser bedarf.

Die wässrige Lösung wurde jetzt mit dem halben Volum Alkohol vermischt. Es entstand ein anfangs flockiger, sich bald in undeutliche, mikroskopische Körnchen und Blättchen umwandelnder Niederschlag (A. a), von welchem :

A. a. 0,1154 g im lufttrockenen Zustande bei 110° 0,0163 Wasser oder 14,13 pC. verloren. Der Rest von 0,0991 g lieferte 0,0683 $BaSO_4$ = 40,53 pC. Ba.

Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun noch einmal mit der gleichen Menge Alkohol (jetzt also im Ganzen 1 Vol.) versetzt und gab abermals eine Fällung (A. b) wie vorher, welche aber diesmal unter dem Mikroskop deutlichere Prismen erkennen liefs.

A. b. 0,1303 g des lufttrockenen Salzes verloren jetzt bei 110° 0,0215 H_2O oder 16,50 pC. Die 0,1088 trockenen Salzes gaben 0,0766 $BaSO_4$, entsprechend 41,40 pC. Ba.

Das Salz konnte nur *bromfumarsaures Baryum* sein, welches 16,03 pC. H_2O und im trockenen Zustande 41,52 pC. Ba verlangt. Damit stimmte überein, dafs es sich im 20fachen Gewicht Wasser noch nicht ganz vollkommen, wohl aber in 25 Theilen klar löste.

Um die Frage nach der Natur dieses Salzes vollkommen sicher beantworten zu können wurde durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure die freie Säure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt.

Sie hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers, schliefslich im Vacuum in deutlichen glänzenden Blättchen, welche direct bei 176 bis 177° schmolzen, demnach so gut wie reine *Bromfumarsäure* sein mufsten.

Durch die Elementaranalyse wurde fast überflüssige Bestätigung erbracht.

- I. 0,2520 g Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,2410 AgBr.
 II. 0,2663 g Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleichromat und zuletzt einer Silberblechspirale 0,2385 CO₂ und 0,0374 H₂O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₄	48	24,61	24,43	—
H ₈	3	1,54	1,56	—
Br	80	41,03	—	40,70
O ₄	64	32,82	—	—
	195	100,00		

Die von dem bromfumarsauren Baryum (Niederschlag A. b) abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch viel Alkohol abermals getrübt. Der abgesetzte Niederschlag sah unter dem Mikroscope sehr ungleichmäfsig aus. Auffallend war, dafs er einige grofse, äufserst dünne flache und breite Prismen enthielt, welche nach ihrem Aussehen nichts anderes als dibrommaleinsaures Baryum sein konnten. Ihre Menge jedoch war äufserst gering.

Es wurden nun auch die Niederschläge A. a und A. b unter dem Mikroskop durchmustert und dann in Wasser gelöst und je wieder durch Alkoholzusatz fractionirt gefällt. Einigemal wurden jetzt auch einzelne Krystalle von dibrommaleinsaurem Baryum gesehen, aber ihre Menge war verschwindend klein.

Das Filtrat vom ersten Niederschlag A wurde nun mit einem zweiten, dritten, vierten und fünften Volum Alkohol versetzt und die gefallenen Salze abfiltrirt und mikroskopisch durchmustert.

Alkoholvolum 2 und 3 brachten nur geringe Trübungen hervor, die nach dem Absetzen der Form nach durchaus nicht homogen waren. Einigemal wurden wieder einzelne

Krystalle von dibrommaleinsaurem Salz entdeckt, aber gleichfalls nur ganz wenige.

Die Niederschläge durch Alkoholvolum 4 und 5 waren reichlich, unter dem Mikroskop nicht ganz homogen. Sie wurden gesammelt, lufttrocken gemacht und mit dem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht Wasser übergossen. Es ging fast alles in Lösung, folglich war das Salz dasjenige der Dibromfumarsäure. Die filtrirte concentrirte Flüssigkeit blieb auf Zusatz von 1 Vol. Alkohol anfangs klar, schied aber nach mehrstündigem Stehen die charakteristischen glasglänzenden Prismen des dibromfumarsauren Baryums ab. Dieselben wurden an der Luft getrocknet, verloren dann bei 110° nur wenig (anfangs etwa 4,5 pC., später nicht ganz 2 pC.) an Gewicht.

0,2945 g des trockenen Salzes gaben 0,1648 BaSO₄, entsprechend 32,90 pC. Ba, wogegen *dibromfumarsaures Baryum* 33,50 pC. verlangt.

Das Salz war daher schon nach einmaligem Umkrystallisiren fast rein.

Von bromhaltigen Säuren war daher neben *Dibromfumarsäure* noch *Monobromfumarsäure*, und zwar in recht beträchtlicher Menge — ich schätze dieselbe auf etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ von der vorhandenen Dibromfumarsäure — gebildet worden; eine Thatsache, welche Bandrowski ganz übersehen hat.

Ohne Zweifel ist auch etwas, aber äußerst wenig, Dibrommaleinsäure entstanden, sowie wahrscheinlich ebenfalls eine sehr geringe Menge Monobrommaleinsäure. Die Analyse und das ganze Verhalten des Niederschlages A. a wenigstens deuten entschieden darauf hin.

Die Producte der Einwirkung eines Molecules Brom auf 1 Mol. Acetylendicarbonsäure bei Anwesenheit von wenig Wasser sind demnach :

Dibromfumarsäure	} in sehr reichlichen Mengen;
Monobromfumarsäure	
Bromwasserstoff	

Kohlensäure } in nicht unbeträchtlichen Mengen;
 Oxalsäure }
 Monobrommaleinsäure } sehr wenig;
 Dibrommaleinsäure }

endlich vielleicht ebenfalls in sehr geringer, jedenfalls nicht nachweisbarer Quantität die Tribrombernsteinsäure.

Von bestimmender Bedeutung für den Verlauf der Vorgänge, welche sich zwischen der wässerigen Lösung der Acetylendicarbonsäure und Brom abspielen, ist unstreitig die reichlich erfolgende Bildung von Bromwasserstoff, welche die Oxydation eines nicht unbeträchtlichen Theiles der Acetylendicarbonsäure zu Kohlensäure und Oxalsäure begleitet, denn letztere kann nur auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers stattfinden. Sie erfolgt vielleicht gemäß der Gleichung :

könnte aber auch nach dem Schema :

zunächst unter Bildung von Oxalsäure stattfinden, welche dann weiter durch Bromwasser theilweise zu Kohlensäure oxydirt würde.

Ist aber in dem Reaktionsgemisch Bromwasserstoff in reichlicher Menge entstanden, so muß dieser sich mit Acetylendicarbonsäure zu Monobrommaleinsäure verbinden, welche weiter — wie ich in meiner citirten theoretischen Abhandlung auf Grund der vorhandenen Beobachtungen gezeigt habe (§ 27, S. 33) — in Bromfumarsäure übergeht. Diese Antheilnahme des Bromwasserstoffs an der Reaction wird sehr

beträchtlich sein, da zu Acetylendicarbonsäure die Bromwasserstoffsäure viel leichter als das Brom addirt wird und jene Verbindung sicherlich noch weit energischer erfolgt, wenn Acetylendicarbonsäure, resp. die aus dieser zuerst entstehende Brommaleinsäure :

mit der entstehenden Bromwasserstoffsäure, d. h. mit den nascenten Elementen der letzteren zusammentrifft. Sind aber Brommaleinsäure und Bromfumarsäure einmal vorhanden, so werden diese — erstere energischer als letztere — sich mit Brom zu Tribrombernsteinsäure vereinigen und die Tribrombernsteinsäure mufs, wenn sie aus irgend einem Grunde Bromwasserstoff abgibt, in Dibromfumarsäure übergehen, da die Dibromfumarsäure liefernde Configuration :

sicherlich bevorzugter als jene ist, welche Dibrommaleinsäure geben mufs :

Nebenbei wird auch Brom direct zu Acetylendicarbonsäure addirt werden. Die dadurch entstehende Dibrommaleinsäure aber kann ebenfalls Bromwasserstoff addiren und da-

*) Ueber die geometrische Bedeutung dieser Formeln siehe meine Abhandlung „Ueber die räumliche Anordnung der Atome u. s. w.“ § 5, Seite 11.

durch wiederum zu Tribrombernsteinsäure werden, welche durch Austritt von Bromwasserstoff abermals Dibromfumar-säure liefern würde.

Sollte die Dibrommaleinsäure selbst noch Brom aufnehmen, was aber sicherlich nicht in größeren Mengen geschieht, und Tetrabrombernsteinsäure bilden, so würde letztere sofort die begünstigten Configurationen annehmen, d. h. :

werden, und beide — die identisch sind — könnten durch Bromabspaltung in Dibromfumarsäure übergehen.

Jedenfalls tritt der Gedanke nahe, daß bei Ausschlufs der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Acetylendicarbon-säure die letztere in weit reichlicheren Mengen mit Brom zu Dibrommaleinsäure zusammentreten dürfte.

Leider hat nun die Addition von Brom zu Acetylendi-carbonsäure bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, auf welche Brom unter Bildung von Bromwasserstoff reagirt, ihre großen, bisher von mir noch nicht überwundenen Schwierigkeiten. Wie von Wasser wird die Acetylendicarbon-säure zwar auch von Alkohol und Aether leicht aufgenommen, aber bei Zusatz von Brom reagirt das Element leichter auf diese unter Brom-wasserstoffbildung als auf die Säure. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist letztere unlöslich und im trockenen Zu-stande wird sie von Brom auch bei langem Zusammenstehen kaum verändert, wenn sie vorher von Krystallwasser befreit war. Mit Wasser verbunden aber liefert sie, wenn auch in sehr träger Reaction, stets Bromwasserstoffsäure.

Waren somit die Quellen der letzteren bisher nicht aus-zuschließen, so bot sich nun nur noch der eine Weg, durch starke Verdünnung mit Wasser zwar nicht die Bildung von

Bromwasserstoffsäure unmöglich zu machen, aber doch ihre Wirkung beträchtlich zu erschweren.

Einwirkung von Brom auf Acetylendicarbonsäure bei Anwesenheit von viel Wasser. — Als 10 g krystallisirte Acetylendicarbonsäure in 100 cbcm Wasser gelöst und mit 11 g Brom versetzt wurden, verschwand bei häufigem Umschütteln im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Tagen das Brom fast vollständig. Der kleine noch vorhandene Rest des letzteren wurde durch einen durch die Flüssigkeit gesogenen Luftstrom entfernt und nun wurde mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe beim Verdunsten so gut wie keine Säuren mehr hinterliess. Nach dem Abdestilliren des vorher nicht getrockneten Aethers hinterblieb ein Syrup, welcher bei längerem Stehen über Schwefelsäure Krystallisationen ausschied, welche aus *Dibromfumarsäure* bestanden, da sie nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 218° besaßen.

Die Mutterlaugen wurden nun mit kalt gesättigtem Barytwasser neutralisirt, von etwas Unlöslichem abfiltrirt und mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols vermischt. Es trat starke Trübung ein, welche sich zu einem Niederschlag sammelte, in dem schon mit unbewaffnetem Auge sich die prachtvoll schimmernden Blättchen von *dibrommaleinsaurem Baryum* erkennen ließen. Unter dem Mikroskop stellte er sich als ein Gemisch von mindestens drei verschiedenen Krystallisationen dar, von welchen die großen, tafeldünnen und sehr breiten Prismen des dibrommaleinsauren Salzes einen bedeutenden Theil ausmachten.

Als die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit mehr Alkohol vermischt wurde, brachten das zweite und dritte Volum nur geringe Trübungen, das vierte und fünfte reichliche Niederschläge hervor. Es war daher unzweifelhaft noch ziemlich viel Dibromfumarsäure in den Mutterlaugen vorhanden.

Bei Wiederholung der Versuche wurde die Verdünnung noch gröfser genommen und meist je 10 g Acetylendicarbonsäure in 300 cbcm Wasser gelöst und nach Zusatz von 11 g Brom sich selbst überlassen, bis Entfärbung eintrat. Auch hier entwickelte sich während der ganzen Dauer des Processes Kohlensäure. Die gebromten organischen Säuren wurden darauf erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt und die zurückbleibende Lösung theilweise zur Nachweisung der stets vorhandenen *Oxalsäure* und zur Bestimmung des gebildeten Bromwasserstoffs benutzt.

Behufs letzterer wurden aliquote Theile der gemessenen Flüssigkeit entnommen, mit Silbernitrat gefällt, der abgesetzte Niederschlag mit Salpetersäure ausgezogen, das Bromsilber wie gewöhnlich bestimmt und aus seinem Gewicht die Gesamtmenge des gebildeten Bromwasserstoffs und des in diesen übergegangenen Broms berechnet.

Bei Anwendung von 10 g Acetylendicarbonsäure in 100 cbcm Wasser wurden so erhalten 1,7899 g HBr und 1,7683 g Brom. Die Lösung enthielt demnach nur 1,79 pC. Bromwasserstoffsäure und von der theoretischen Menge (10,6 g) Brom waren 16,56 pC. in diese übergegangen.

Als 10 g Acetylendicarbonsäure in 300 cbcm Wasser gelöst mit Brom reagirt hatten, wurden 3,1614 g Bromwasserstoff, entsprechend 3,1224 g Brom gefunden. Dieses entspricht einer 1,05 procentigen Säureconcentration und 29,46 pC. vom angewendeten Brom.

Aus der Zusammenstellung :

10 g Acetylendicarbonsäure + 11 g Brom in	Concentration der Bromwasserstoffsäure	In HBr verwandeltes Brom
10 cbcm Wasser	10,56 pC.	9,84 pC.
100 " "	1,79 "	16,56 "
300 " "	1,05 "	29,46 "

folgt, dafs mit steigender Verdünnung der Betrag des

Oxydationsvorganges zwar wächst, die Concentration der entstehenden Bromwasserstoffsäure aber beträchtlich *abnimmt*.

Dieser Abnahme entspricht nun in der That eine *Zunahme in der Ausbeute an Dibrommaleinsäure* und Abnahme der gebildeten Dibromfumarsäure.

Verdampft man die aus den 300 cbcm messenden Lösungen erhaltenen ätherischen Ausschüttelungen zur Krystallisation, so gelingt es meist nicht mehr, in so einfacher Weise wie bei Anwendung concentrirterer Flüssigkeiten die bei 220° schmelzende Dibromfumarsäure abzuscheiden, sondern man ist zur Isolirung der Gemengbestandtheile auf den Weg der fractionirten Lösung der Baryumsalze in Wasser und fractionirten Fällung durch Alkohol angewiesen. Dieser Weg ist aber ein außerordentlich langwieriger und mühsamer, da jetzt nicht blofs Di- und Monobromfumarsäure und Dibrommaleinsäure, sondern auch Monobrommaleinsäure vorhanden ist.

Verhältnißmäfsig leicht ist es noch, das dibromfumarsaure Baryum rein zu gewinnen, da dasselbe aus verdünnter wässriger Lösung erst durch 4 bis 5 Volume Alkohol niedergeschlagen und schon von weniger als dem doppelten Gewicht Wasser wieder gelöst wird. Indessen erfordert eine vollkommene Befreiung von den viel schwerer löslichen und viel leichter fällbaren Salzen der übrigen Säuren eine etwa zehnmalige Behandlung der durch Alkohol zuletzt gefällten Salze mit dem doppelten, schliesslich nur mit dem gleichen Wassergewichte und jedesmalige fractionirte Fällung mit Alkohol. Da das auf dem Filter gesammelte Salz weder für sich noch in Lösung erwärmt werden darf, vor dem Ausziehen mit Wasser aber aller Alkohol durch Austrocknen bei gewöhnlicher Temperatur entfernt sein mufs, so vergehen mindestens zwei Wochen, ehe man reine *Dibromfumarsäure* in einigermaßen der wirklich entstandenen Quantität entsprechender Menge in Händen haben kann. Letztere ist niemals beträcht-

lich und beläuft sich auf 15 bis 20 pC. der theoretischen Ausbeute.

Das zuletzt aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ bis 1 Vol. absolutem Alkohol langsam in schönen, drusig verwachsenen Prismen abgeschiedene Salz, welches sich in der 1,7fachen Wassermenge klar löste, wurde zunächst auf seinen Baryumgehalt untersucht.

0,3175 g verloren bei 105° nur 0,0030 Wasser. Das trockene Salz hinterließ beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1787 BaSO_4 , entsprechend 33,41 pC. Ba, während die Formel $\text{C}_4\text{Br}_2\text{O}_4\text{Ba}$ 33,50 pC. Metall verlangt.

Als das Salz mit Schwefelsäure zersetzt und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterließ dieser beim Verdunsten eine krystallinische Säure, welche bei 220 bis 221° schmolz.

0,2336 g dieser Säure gaben nach der Carius'schen Methode 0,3163 AgBr. Dies entspricht einem Bromgehalte von 57,62 pC., während sich für die Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_4$ 58,39 pC. Br berechnet.

Die Anwesenheit von *Dibromfumarsäure* ist damit sicher gestellt.

Ungleich schwieriger ist die Isolirung der übrigen Producte. Die Baryumsalze der Dibrommaleinsäure, Monobromfumarsäure und Monobrommaleinsäure zeigen zwar Abweichungen in ihrer Löslichkeit und demnach auch in ihrer Fällbarkeit durch Alkohol, so daß die letztere durch die geringsten Weingeistmengen schon niedergeschlagen wird, aber diese Unterschiede sind doch nicht so beträchtlich, daß die Arbeit bequem und in kurzer Zeit ausführbar wäre.

Die in der frisch dargestellten Lösung der Baryumsalze durch Zusatz des gleichen Volums Alkohol hervorgebrachte sehr reichliche Fällung ist anfangs feinkörnig, verwandelt sich aber beim Stehen schon in ganz kurzer Zeit in einen prachtvoll flimmernden Krystallbrei, der fast den Eindruck des Niederschlages von reinem *dibrommaleinsaurem Baryum*

macht. Unter dem Mikroskop sieht man jedoch sofort, daß er nur etwa zur Hälfte aus den relativ großen, aber sehr dünnen flachen Prismen dieses Salzes besteht. Neben diesen bemerkt man Nadeln, welche ganz wie bromfumarsaures Salz aussehen, zahlreiche klettenartige Aggregate des brommaleinsauren Baryums und reichliche, anscheinend structurlose Körnchen.

Der gesammte, von der Lösung des dibromfumarsauren Baryums durch Absaugen getrennte Niederschlag wird, nachdem er lufttrocken geworden, mit der 15 fachen Gewichtsmenge Wasser abgerieben und einige Zeit stehen gelassen. Nachdem sicher alles dibrommaleinsäure Baryum gelöst ist, wird abfiltrirt und das Filtrat in mehreren Fractionen durch absoluten Alkohol gefällt. Schon die ersten Abscheidungen enthalten die flimmernden Krystalle des dibrommaleinsauren Baryums, die letzten bestehen fast nur aus ihnen, doch zeigen sich unter dem Mikroskop noch ziemlich viele Nadeln, klettenartige Aggregate und Körnchen.

Alle Niederschläge werden, aber getrennt von einander, nun wieder mit dem 15 fachen Gewicht Wasser ausgezogen und wieder fractionirt gefällt. Schliesslich gewinnt man aus den ersten Auszügen und letzten Fällungen homogene Krystallisationen von *dibrommaleinsaurem Baryum*. Durch sehr häufig wiederholte entsprechende Behandlung der gemischten Niederschläge gelingt es schliesslich, aber erst nach mehrmonatlicher Arbeit, fast alles dibrommaleinsäure Salz mikroskopisch rein anzusammeln. Seine Menge ist meist gröfser als die des dibromfumarsauren Salzes.

I. 0,2787 g des oben lufttrocken gewordenen Salzes verloren bei 100° 0,0322 Wasser. Der Rest von 0,2465 matt gewordenen trockenen Salzes lieferte 0,1401 BaSO_4 .

II. 0,4853 g des länger an der Luft gelegenen Präparats gaben bei 100° 0,0507 Wasser und der trockene Rückstand (0,4346 g) 0,3974 AgBr.

Diese Ergebnisse beweisen, daß *dibrommaleinsaures Baryum* vorlag.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₄	48	11,71	—	—
Br ₂	160	39,12	—	38,91
Ba	137	33,50	33,42	—
O ₄	64	15,64	—	—
	409	100,00		
+ 3H ₂ O *)	54	11,67	11,55	10,45
	463.			

Auch eine Löslichkeitsbestimmung lieferte volle Bestätigung.

7,3341 g der bei 16,8° gesättigten Lösung hinterließen nach dem Eindampfen und Abrauchen des Rückstandes mit Schwefelsäure 0,2208 BaSO₄. Das entspricht 0,3875 des trockenen Salzes. Demnach enthielt die Lösung auf 1 Theil des letzteren 17,93 Th. Wasser, oder 100 Th. Wasser hatten 5,58 Th. trockenes Salz aufgenommen **).

Aus dem reinen Baryumsalze wurde durch mit dem 5fachen Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure Dibrommaleinsäure frei gemacht und der filtrirten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine krystallinische Säure, welche noch feucht zwischen Papier abgepreßt und im Exsiccator getrocknet wurde. Sie zeigte direct ganz genau den Schmelzpunkt der reinen, aus Mucobromsäure dargestellten *Dibrommaleinsäure* bei 123 bis 123,5° und änderte denselben auch beim Umkrystallisiren nicht.

Als sie in einem Retörtchen im Oelbade und im Kohlen säurestrom auf 120° erhitzt wurde, spaltete sie Wasser ab und es sublimirten die charakteristischen Nadeln des *Dibrommaleinsäureanhydrids*. Bei 150° vollendete sich diese Zer-

*) Siehe Abschnitt I, 4.

**) Daselbst.

setzung sehr schnell. Nach nochmaligem Umsublimiren besaßen die flachen Nadeln den Schmelzpunkt 114° (114 bis 115° nach Hilt).

Demnach bilden sich beim Zusammentreffen von Brom und Acetylendicarbonsäure um so größere Mengen von Dibrommaleinsäure, je mehr Wasser zugegen ist.

Es galt nun schliesslich, nach Abscheidung der Dibromfumarsäure und Dibrommaleinsäure auch noch die übrigen, am schwersten löslichen Salze von einander zu trennen. Auch hier wieder wird die Aufgabe durch die verschiedene Löslichkeit derselben ermöglicht, denn wie ich im Abschnitt I dargethan habe, verlangt krystallisiertes brommaleinsaures Baryum sein 51 faches, bromfumarsaures Salz nur das 22 bis 23 fache Gewicht Wasser zur Auflösung.

Durch Umlösen und fractionirtes Fällern kommt man kaum zum Ziele, wohl aber läßt sich das *brommaleinsaure* Salz allmählich isoliren, wenn man die schwerer löslichen Baryumsalze wiederholt mit kleinen Mengen Wasser auszieht, bis endlich ein Rückstand gewonnen wird, der bei der Fällung seiner klaren wässerigen Lösung keine Spur der Nadeln des bromfumarsauren Salzes unter dem Mikroskop mehr erkennen läßt, sondern bei schneller Abscheidung nur die klettenartigen Aggregate, bei langsamer auch die mit einander verwachsenen mikroskopisch kleinen Täfelchen des brommaleinsauren Baryums enthält.

Um einigermaßen entsprechende Ausbeute zu gewinnen, müssen die wässerigen Auszüge mit Alkohol gefällt und die Niederschläge immer in derselben Weise behandelt werden.

I. $0,2736$ g des lufttrockenen Salzes verloren nun bei 100° $0,0323$ Wasser und lieferte der Rest beim Abrauchen mit Schwefelsäure $0,1694$ BaSO_4 .

II. Aus $0,3227$ g wurden ebenso $0,0378$ H_2O und $0,2001$ BaSO_4 erhalten.

	Berechnet für brommaleinsaures Baryum *)	Gefunden	
		I.	II.
in $C_4HBrO_4Ba : Ba$	41,52	41,28	41,26
in $C_4HBrO_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O : H_2O$	12,00	11,81	11,71.

Von der 30fachen Wassermenge wurde das Salz nur *theilweise*, von der 55fachen vollständig klar gelöst.

Die weitaus schwierigste Aufgabe ist selbstverständlich die Reingewinnung des *bromfumarsauren Baryums*. Ich versuchte dieselbe an den vom leichter löslichen dibrommaleinsauren und schwerer löslichen brommaleinsauren Salze möglichst befreien, aber bei mikroskopischer Betrachtung immer noch beträchtliche Mengen derselben enthaltenden Antheile durch successives Ausziehen mit wenig Wasser, Fällung der Lösungsfraktionen mit Alkohol, mikroskopische Untersuchung der Niederschläge, Vereinigung derjenigen von ungefähr gleichem Mischungsverhältnisse der Salze, Abscheidung des brommaleinsauren Baryums aus den schwerst, des dibrommaleinsauren Salzes aus den leichter löslichen Antheilen und immer von Neuem wiederholte gleiche Behandlung mit kleinen Wassermengen u. s. w. zu erreichen. Dabei verschwanden die structurlosen Körnchen mehr und mehr, aber selbst nach mehrmonatlicher Arbeit, als jeder Theil wohl mehr als fünfzigmal durch die Lösung und Alkoholfällung hindurchgegangen war, erwiesen sich die Producte noch nicht mikroskopisch rein. Weitaus die überwiegende Masse bestand aus den zarten Nadeln des bromfumarsauren Baryums, immer aber waren wenigstens noch die Formen des brommaleinsauren Salzes beigemischt. Da ihre Mengen jedoch nicht mehr bedeutend waren, so boten jetzt die freien Säuren die Möglichkeit der Trennung. Sie wurden durch Schwefelsäure frei gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abgedunstet. Der trockne Säurerückstand wurde jetzt in noch nicht der Hälfte

*) Vergl. Abschnitt I, 2.

seines Gewichtes warmen Wassers gelöst und die Flüssigkeit im Exsiccator stehen gelassen, bis der größte Theil auskry- stallisirt war. Die Mutterlauge wurde von den Krystallen abgesogen, letztere abgepresst und getrocknet. Sie schmolzen bei 175 bis 176°, nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 177 bis 178°, worauf sich der Schmelzpunkt — es ist derjenige der *Bromfumarsäure* — nicht mehr änderte. In vacuumtrocknem Zustande wurde die Säure analysirt.

I. 0,2520 g Substanz gaben nach der Carius'schen Methode 0,2410 AgBr.

II. 0,2663 g lieferten bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupferoxyd, Bleichromat und Silberblechspirale 0,2385 CO₂ und 0,0374 H₂O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₄	48	24,61	—	24,43
H ₃	3	1,54	—	1,56
Br	80	41,03	40,70	—
O ₄	64	32,82	—	—
	195.			

Ein Theil der Säure wurde darauf mit Barytwasser neu- tralisirt und mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei mehrstündigem Stehen schied sich das Salz in Form zarter spröder glasglänzender Nadeln ab, denen keine Spur der Aggregate des brommaleinsuren Baryums mehr beigemischt waren.

0,2836 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 105° 0,0450 Wasser. Der Rückstand, 0,2386 trockenes Salz, hinterließ beim Ab- rauchen mit Schwefelsäure 0,1676 BaSO₄. Diese Zahlen ent- sprechen durchaus der Zusammensetzung des *bromfumar- sauren Baryums* *).

	Berechnet für C ₄ HBrBaO ₄	Gefunden
Ba	41,52	41,31
C ₄ HBrBaO ₄ + 3 ¹ / ₂ H ₂ O		
H ₂ O	16,03	15,87.

*) Siehe Abschnitt I, 1.

Auch die Löslichkeit des Salzes war die normale, da dasselbe sich in der 20fachen Wassermenge nicht ganz, in der 25fachen dagegen vollkommen löste.

Die Bromfumarsäure läßt sich übrigens relativ leicht aus dem rohen Säuregemisch theilweise direct abscheiden. Als einmal 30 g Acetylendicarbonsäure in 900 cbcm Wasser gelöst und mit 32 g Brom bis zur Entfärbung gestanden hatten und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt war, wurde das nach dem Abdestilliren des letzteren gewonnene Säuregemisch im Vacuum getrocknet, in möglichst wenig Wasser gelöst und in den Exsiccator gebracht. Nach Ausscheidung eines Theiles der Masse wurde der feste Antheil abgesogen und nochmals aus ganz wenig Wasser umkrystallisirt. Er schmolz jetzt bei 175 bis 176°, nach dem Umkrystallisiren aus Aether constant bei 177 bis 178° und gab das für Bromfumarsäure charakteristische Baryumsalz. Die Säuren der Mutterlauge wurden gleichfalls mit Barytwasser neutralisirt und mit Alkohol fractionirt gefällt. In den ersten Niederschlägen überwogen die schimmernden Blätter des dibrommaleinsauren Baryums.

Diese Beobachtungen bestätigen durchaus die Vermuthung, daß es die Bromwasserstoffsäure ist, welche die directe Addition des Broms zu Acetylendicarbonsäure verhindert, wenn nach Bandrowski die letztere zusammen mit wenig Wasser der Einwirkung des Halogens ausgesetzt wird. Durch stärkere Verdünnung wird zwar die Bildung von Bromwasserstoff nicht aufgehoben, sondern im Gegentheil noch gesteigert, aber bei der Vertheilung auf eine unverhältnißmäßig größere Wassermenge wird ihre Wirkung auf die Acetylendicarbonsäure doch wesentlich verzögert und erschwert, so daß die directe Verbindung von Brom mit Acetylendicarbonsäure in viel größerem Betrage stattfinden kann. Je beträchtlicher demnach die Verdünnung ist, desto reichlicher entsteht Dibrommaleinsäure und bleibt die aus der Acetylendicarbonsäure

durch Bromwasserstoffanlagerung zunächst gebildete Brommaleinsäure unverändert, je gröfser dagegen die Concentration der Bromwasserstoffsäurelösung ist, desto mehr Acetylen-dicarbonsäure wird in Brommaleinsäure, desto mehr von letzterer in Bromfumarsäure und wohl auch in Dibromfumarsäure verwandelt. Bei grofser Concentration entstehen daher fast nur die Producte der Bromwasserstoffeinwirkung.

Dafs zu den letzteren die Dibromfumarsäure auch gehört, ergibt sich aus den mitgetheilten Versuchen und aus der Ausschließung der oben besprochenen Möglichkeit ihrer Bildung durch Vermittelung von Tetrabrombernsteinsäure.

Ich habe nämlich aus Mucobromsäure dargestellte reine Dibrommaleinsäure im gleichen Gewicht Wasser gelöst mit 1 Mol. Brom zusammengebracht und zwei Wochen unter häufigem Schütteln sich selbst überlassen. Dann wurde das unverändert gebliebene Brom mittelst eines Luftstromes abgeblasen, die Säure mit Barytwasser neutralisirt und das Salz mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag bestand wieder aus reinem dibrommaleinsaurem Baryum. Aus den Mutterlaugen durch einen grofsen Ueberschufs von absolutem Alkohol noch dibromfumarsaures Baryum abzuscheiden, gelang nicht. Die Dibrommaleinsäure war demnach so gut wie vollständig unverändert geblieben.

So blieb zunächst nur noch die Möglichkeit der Entstehung der Dibromfumarsäure aus Brommaleinsäure und Bromfumarsäure durch Vermittelung der Tribrombernsteinsäure.

Bisher ist die Spaltung der letzteren in Bromwasserstoff und Dibromfumarsäure noch nicht beobachtet worden.

Wird ihre wässrige Lösung erwärmt, so entsteht nach Petri*) glatt Bromwasserstoff, Kohlensäure und Dibromacrylsäure :

*) Diese Annalen **195**, 70.

Es erscheint nun denkbar, dafs bei gewöhnlicher Temperatur und grofser Verdünnung der Austritt von Bromwasserstoff gemäß der Gleichung :

wobei wie oben gezeigt wurde, Dibromfumarsäure entstehen mufs, ablaufen kann.

Möglicherweise wird eine solche Bromwasserstoffabspaltung durch die Gegenwart einer ungesättigten Säure, welche Halogenwasserstoffsäuren leicht bindet, befördert.

Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Bei längerem Stehen der verdünnten wässerigen Lösung von Tribrombernsteinsäure habe ich bisher noch keine Dibromfumarsäurebildung beobachten können. Die durch Neutralisation mit Barytwasser gewonnenen Baryumsalze wurden schon durch das gleiche Volum Alkohol vollständig gefällt.

Versetzt man die Lösung von 1 Mol. Tribrombernsteinsäure in Wasser mit Acetylendicarbonsäure, so findet jedenfalls eine Reaction nur sehr langsam statt; erwärmt man auf dem Wasserbad, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure. Wenn dann nach vollständigem Aufhören der Gasentwicklung mit Aether ausgeschüttelt und das durch diesen ausgezogene Säuregemisch in die Barytsalze umgewandelt wird, so ist dibromfumarsaures Baryum nicht zu isoliren.

Dagegen erhielt ich letzteres Salz einmal, wenn auch in geringer Menge, als ich gleiche Molecule von Tribrombern-

steinsäure und Acetylendicarbonsäure, in etwa der 5fachen Wassermenge gelöst, mehrere Stunden lang auf 50 bis 60° erwärmte. Auch hier entwich langsam Kohlensäure. Die Baryumsalze der mit Aether ausgezogenen organischen Säuren wurden auch jetzt wieder durch 1 Vol. absoluten Alkohols grösstentheils gefällt, doch brachte im Filtrate ein grosser Alkoholüberschuss einen weiteren Niederschlag hervor. Als letzterer lufttrocken mit dem doppelten Gewicht Wasser übergossen wurde, löste er sich grösstentheils auf. Das Filtrat gab auf Zusatz des gleichen Volums Alkohol sofort eine Trübung, die von dieser abfiltrirte Mutterlauge aber schied bei mehrstündigem Stehen Krusten glasglänzender Prismen ab, die ganz wie dibromfumarsaures Baryum aussahen. Sie waren jedoch noch mit anderen Salzen gemengt und ihrer Menge nach zu gering, um sie reinigen zu können. Ich zersetzte daher ihre wässrige Lösung mit Schwefelsäure, schüttelte mit Aether aus, trocknete die nach dem Abdestilliren des letzteren zurückbleibende Säure im Vacuum und machte Schmelzpunktsbestimmungen. Schon unterhalb 200° sinterte die Masse unter Braunfärbung zusammen, wurde aber erst gegen 220° vollkommen flüssig.

Es ist danach kaum zweifelhaft, dass Dibromfumarsäure wirklich vorlag, die nur aus der Tribrombernsteinsäure entstanden sein konnte.

Ich bin noch mit entsprechenden Versuchen beschäftigt und werde nach ihrer Beendigung über ihre Ergebnisse berichten.

IV. *Ueber die Entstehung der Fumarsäure und Maleinsäure beim Erhitzen der Aepfelsäure.*

In meiner theoretischen Abhandlung habe ich § 11 Seite 15 und 16 ausgeführt, dass in einem Aggregate von Moleculen, welche ein nur einwerthig verbundenes Kohlenstoff-

atompaar und mit jedem seiner beiden Atome chemisch verschieden auf einander wirkende Radicale vereinigt enthalten, im Allgemeinen jene Configuration vorwiegen wird, in welcher die mit den größten Affinitäten zu einander begabten Radicale sich möglichst nähern, also correspondirende Stellen einnehmen; dafs aber diese Lage keine stabile sei, sondern durch Wärtestöfse von solcher Intensität, dafs sie die richtenden Affinitäten zu überwinden vermag, unter Drehung des einen Systems gegen das andere verändert werden kann. Die Zahl derjenigen Molecule, welche in einem Aggregate diese an sich weniger begünstigten Configurationen besitzt, wird mit steigender Mitteltemperatur wachsen müssen, immer aber werden die Molecule der meist begünstigten Configuration zahlreicher bleiben, als jede der weniger begünstigten.

In § 22 Seite 28 habe ich diesen Satz zur Erklärung der Erscheinungen bei dem Uebergange der Aepfelsäure in Fumarsäure und Maleinsäure angewendet und hervorgehoben, dafs von den drei geometrischen Configurationen der Aepfelsäure :

nur (1) und (3) unter Abspaltung von H und OH aus correspondirenden Stellen zur Bildung der ungesättigten Säuren $\text{C}_2\text{H}_2(\text{CO} \cdot \text{OH})_2$ führen können, von welchen aber (3) die wesentlich bevorzugte sein mufs.

Bei Temperaturen, welche diese bevorzugtere Lagerung noch nicht in Configuration (1) übergehen läfst, wird daher nur Fumarsäure entstehen, bei höherer Temperatur aber auch aus der dann vorhandenen Configuration (1) Maleinsäure gebildet werden und zwar in um so gröfserer Menge, je höher die Mitteltemperatur bei der Zersetzung ist. Da aber (3)

immer die begünstigtere Configuration bleibt, demnach die ihr entsprechenden Molecule zahlreicher als die jeder der anderen sein müssen, so muß die Ausbeute an Fumarsäure diejenige an ihrer Isomeren immer überwiegen, vorausgesetzt, daß die Temperatur nicht bis zur innermolecularen Umsetzung ansteigt.

Im Allgemeinen geben die bisher gemachten Angaben*) über den Verlauf der Zersetzung der Aepfelsäure ein Bild, welches diesen Consequenzen der Theorie durchaus entspricht. Da aber genauere Quantitätsbestimmungen noch fehlen, so war es geboten, den Vorgang möglichst sorgfältigem quantitativem Studium zu unterziehen.

Zunächst war die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die Fumarsäure beginnt, unter innermolecularer Umsetzung in Maleinsäure, beziehungsweise das Anhydrid der letzteren, überzugehen.

Die Fumarsäure sublimirt bei 200° **) im Wesentlichen unzersetzt. In der That verflüchtigt sie sich, wenn sie in einem Retörtchen im Oelbad längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt wird, vollständig und setzt sich an kälteren Stellen in Nadeln wieder ab. Dabei bleibt, wenn die Säure rein war, nichts zurück, und es läßt sich weder die Bildung von Wasser, noch von Maleinsäureanhydrid beobachten, auch beim Ausziehen mit wenig Wasser keine bemerkbare Spur der so leicht löslichen Maleinsäure gewinnen.

Bis 220° hinauf bleiben die Verhältnisse wesentlich dieselben und erst von 230° an tritt merkliche Spaltung in Wasser und Maleinsäure ein. Dabei aber verkohlt bereits ein Theil der Fumarsäure. Bei 300° findet die Zersetzung und Umwandlung noch reichlicher statt; über freiem Feuer

*) Schon Pelouze, diese Annalen **11**, 266.

) Pelouze, daselbst **11, 272.

verläuft sie schnell, liefert aber große Mengen kohligter Rückstände.

Die entscheidenden Versuche betreffs der Ausbeuten von Fumarsäure und Maleinsäure aus Aepfelsäure durften daher nur bei Temperaturen, welche sich 230° nicht allzusehr näherten, vorgenommen werden. Sie wurden so ausgeführt, daß möglichst reine Aepfelsäure auf dem Wasserbad geschmolzen und nach gutem Durchschütteln aliquote Theile in tubulirten Retörtchen abgewogen wurden. Letztere wurden dann in ein von vorn herein auf die constant gehaltene Temperatur erhitztes Oelbad möglichst tief eingesenkt und so lange in demselben gehalten, bis sich in dem wiederholt gereinigten und getrockneten, kühl gehaltenen Halse der Retorte auch nach einer weiteren Stunde kein Anflug von Wasser mehr bemerkbar machte. Bei Temperaturen von 160° waren dazu 6 Stunden, bei 180° und darüber nur etwa 5 Stunden erforderlich. Destillat und Retortenrückstand wurden dann zusammen in siedendem Wasser gelöst und die nach dem Erkalten ausgeschiedene Fumarsäure auf dem Saugfilter, welches vorher getrocknet und gewogen war, gesammelt. Die Filtrate wurden auf dem Wasserbad bis auf ein geringes Volum verdampft und die nach dem Erkalten auskrystallisirte Fumarsäure wiederum auf gewogenem Filter von der Mutterlauge getrennt und mit wenig kaltem Wasser vor der Saugpumpe gewaschen. Die jetzt bleibenden geringen Flüssigkeitsmengen wurden dann in tarirten Schalen vollkommen eingetrocknet, der Rückstand in dem doppelten Gewicht lauwarmen Wassers vertheilt, nach dem Erkalten durch gewogenes Filterchen abfiltrirt und mit der gleichen Wassermenge gewaschen. Die letzten Flüssigkeiten wurden dann in tarirten Glasschalen auf dem Wasserbad verdunstet, der Rückstand bei 90° bis zu constantem Gewicht getrocknet und als Maleinsäure notirt. Das Gewicht der Fumarsäure ergab sich durch

Wägung der auf den drei Filtern vorhandenen, bei 100° getrockneten Mengen.

Alle Manipulationen wurden mit der gleichen Sorgfalt wie bei genauen quantitativen Analysen ausgeführt. Die Ergebnisse der Bestimmungen fielen selbstverständlich um ein Geringes zu niedrig für die Fumarsäure, zu hoch für Maleinsäure aus, da letztere immer noch etwas der nicht ganz unlöslichen Fumarsäure enthielt. Der Fehler kann indessen nur sehr klein sein, da die Fumarsäure zur Lösung bei 16° fast die 150fache Menge Wasser bedarf, während Maleinsäure schon von weniger als 2 Th. Wasser klar aufgenommen wird.

Die Resultate meiner Bestimmungen finden sich in umstehender Tabelle. Die III. Columne enthält die Mengen der angewandten Aepfelsäure in Grammen, die IV. die erhaltene Fumarsäure, die V. die Maleinsäure. Columne VI und VII geben an, wie groß die Ausbeute in Procenten der nach der Gleichung :

zu erwartenden Quantität ungesättigter Säuren ist, Columne VIII giebt die Procentensumme und IX die Menge der gebildeten Maleinsäure auf je 100 Th. Fumarsäure. Dafs die letztere nicht = 100 ist, liegt jedenfalls hauptsächlich daran, dafs die Aepfelsäure nicht ganz frei von Feuchtigkeit abgewogen worden war. Dafür spricht entschieden auch, dafs die Procentensumme der mit * bezeichneten, sowie der mit † bezeichneten Versuche, welche je an demselben Materiale ausgeführt wurden, in den Procentsummen je unter einander sehr nahe zusammenstimmen.

I. Nr.	II. Temperatur	III. Aepfelsäure angewendet	IV. V.		VI. VII. VIII.			IX. Auf 100 Theile Fumarsäure sind entstanden Maleinsäure
			Fumar- säure	Malein- säure	Fumar- säure	Malein- säure	Summe	
1 †	145°	27,85 g	22,78 g	0,02 g ¹⁾	94,48	—	94,48	0
2 †	160°	36,70 g	29,39 g	1,32 g	90,37	4,06	94,31	4,5 Th.
3 †	180 bis 185°	21,31 g	15,86 g	1,53 g	86,01	8,30	94,31	9,6 "
4 †	180 bis 185°	50,01 g	37,20 g	3,69 g	85,93	8,52	94,45	9,9 "
5 *	190°	50,05 g	36,95 g	3,32 g	85,28	7,66	92,94	9,0 "
6 *	200°	50,00 g	35,81 g	4,22 g	82,76	9,75	92,51	11,8 "
7 †	205 bis 210°	32,30 g	21,83 g	4,44 g	78,25	15,88	94,13	20,3 "
8 *	220°	50,00 g	29,60 g	10,55 g	68,62	24,38	93,00	35,5 "
9 †	230°	25,00 g	10,63 g	8,35 g	49,12	38,59	87,71 ²⁾	78,6 "

Es ergibt sich somit in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie, daß bei der Abspaltung von Wasser aus der Aepfelsäure die Menge des aus der weniger begünstigten Configuration entstehenden Productes, der Maleinsäure, mit steigender Temperatur wächst, ohne jedoch selbst bei 230°, d. h. jenem Wärmegrade, bei welchem die Fumarsäure von selbst in Maleinsäure überzugehen beginnt, den halben Betrag der Gesamtausbeute zu erreichen. Auch hier noch bildet sich das Product der begünstigteren Modification, die Fumarsäure, in ^{*}überwiegender Quantität.

¹⁾ Der geringe Rückstand löste sich in 1 g Wasser noch nicht vollständig, bestand daher aus Fumarsäure.

²⁾ Ein Theil des Inhalts der Retorte war verkohlt. Dauer des Erhitzens 5 Stunden.