

schmolzenen Röhren bekommen habe, zeigt, dass die Bedingungen für die Bildung dieser Isomeren noch nicht sicher ermittelt sind.

Dass ein Bromüberschuss für die Bildung des  $\beta$ -Bibromcamphers nicht unbedingt nothwendig ist, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Wird  $\alpha$ -Bibromcampher 24 Stunden am Rückflusskühler mit Brom erhitzt, so wird er nicht im Mindesten modificirt und kann, nach Abrauchen des Broms wiedergewonnen werden. Wird dagegen  $\beta$ -Bibromcampher in derselben Weise behandelt, so bildet sich Tribromcampher unter Bromwasserstoffentwicklung. Berechnet für  $C_{10}H_{13}Br_3O$  61.7 pCt. Br, gefunden 61.0 pCt. Diese Substanz schmilzt bei  $64^\circ$ , und scheint identisch zu sein mit derjenigen, die Hr. de la Royère mittelst  $PBr_5$  dargestellt hat (siehe vorstehenden Aufsatz).

Viele Reaktionen sind von mir mit den beiden Bibromcampher angestellt worden; die erhaltenen Resultate waren aber noch so weit nicht bearbeitet, wie dies von Kachler und Spitzer gethan worden ist, als mir ihre Abhandlung zur Ansicht kam. Folgendes kann ich noch hinzufügen. 100 Theile absoluter Alkohol lösen bei  $20^\circ$  22 Theile  $\alpha$ - und 3.75 Theile  $\beta$ -Bibromcampher.  $\alpha$ -Bibromcampher wird durch 24stündiges Erhitzen auf  $140^\circ$  nicht modificirt. Die Substanz fängt gewöhnlich bei  $57^\circ$  an zu schmelzen, ist aber erst bei  $61^\circ$  vollkommen geschmolzen.  $\beta$ -Bibromcampher lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren. Aus alkoholischen Lösungen giebt  $\alpha$ -Bibromcampher beim Erkaltenlassen Krystalle vom Aussehen des Kalisalpeters,  $\beta$ -Bibromcampher Tafeln wie salpetersaures Silber.

Das Studium der Einwirkung des Broms in offenen Gefäßen auf Campherderivate wie auch der Phosphorbromide möchte ich mir vorbehalten.

Gent, 3. Juli 1882.

### 324. L. Rügheimer: Ueber die Diphenylfumar- und Diphenylmaleinsäure.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit hat C. L. Reimer<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid bei etwa  $170^\circ$  Dicyanstilben entsteht. Das letztere geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali in das Kalisalz einer zweibasischen Säure über, welche durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, beim Freiwerden aus ihren Salzen sofort

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 742; XIV, 1797.

in ihr Anhydrid und Wasser zu zerfallen. Nach Reimer kann man dieselbe Säure, welche er Diphenylfumarsäure oder Stilbendicarbonsäure benennt, noch auf verschiedenen anderen Wegen aus Benzylcyanid, sowie durch Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -Toluylsäure bei 230 bis 240° erhalten.

Ich begegnete dem gleichen Körper, kurze Zeit nachdem die erste Abhandlung von Reimer über den genannten Gegenstand erschienen war, bei Gelegenheit einer Untersuchung der Reaktion von Natrium auf Phenylbromessigester. Es zeigte sich, dass Natrium auf den Ester unter Bromwasserstoffsäureentziehung einwirkt:



Der Phenylbromessigester wurde mit etwa dem dreifachen Volumen vollständig entwässerten Aethers verdünnt und eine etwas grössere Menge in dünne Scheiben zerschnittenes Natrium eingetragen, als zum Herausnehmen des Broms nothwendig ist. Die Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur langsam und unter stetiger Gasentwicklung. Nachdem Einwirkung nicht mehr sichtlich war, wurde vom Bromnatrium und unverbrauchten Natrium abfiltrirt, mit etwas Aether nachgewaschen und das vom Aether durch Destillation befreite Filtrat mit höchst concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade verseift<sup>1)</sup>. Dabei scheidet sich ein in concentrirter Kalilauge schwer lösliches Kalisalz aus. Dasselbe wurde durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und diese mit Thierkohle so weit als möglich entfärbt. Salzsäure bewirkt sodann die Fällung eines sich zunächst ölig ausscheidenden, aber bald krystallinisch werdenden Körpers. Krystallisirt man diesen aus Alkohol um, so erhält man hellgelbgefärbte Nadeln, welche, abgesehen von einer nicht in Betracht kommenden Differenz im Schmelzpunkt (ich fand denselben bei 156° liegend, während Reimer 155° angiebt), die Eigenschaften, sowie auch die Zusammensetzung des Reimer'schen Stilbendicarbonsäureanhydrids besaßen. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2(\text{CO})_2\text{O}$
C	76.89	76.30	76.80 pCt.
H	4.29	4.24	4.00 »

Ich konnte mich jedoch bald überzeugen, dass der Ester dieser Stilbendicarbonsäure nicht das alleinige Produkt der Einwirkung von Natrium auf Phenylbromessigester ist. Versetzt man die alkoholischen Mutterlaugen, aus welchen das Stilbendicarbonsäureanhydrid ausgefallen

<sup>1)</sup> Reimer hat durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenylbromacetonitril Stilbendicarbonsäure erhalten. Ich habe mich durch mehrfach angestellte Versuche überzeugt, dass concentrirte wässrige Kalilauge auf Phenylbromessigester nicht unter Bildung dieser Säure einwirkt.

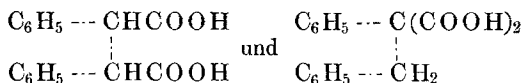
ist, mit Wasser, so scheidet sich in sehr kleiner Menge neben den gelben Krystallen des genannten Anhydrids noch ein anderer farbloser Körper ab. Derselbe konnte durch Auskochen mit Benzol von seiner Beimengung grösstentheils befreit und durch Umkrystallisiren aus Eisessig, aus welchem er in kompakten Krystallen ausfällt, vollständig gereinigt werden. Die Analyse zeigte, dass er die Zusammensetzung einer Diphenylfumarsäure besitzt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5)_2C_2(COOH)_2$
C	71.71	71.64 pCt.
H	4.93	4.48 »

Interessant ist das Verhalten dieses Körpers beim Erhitzen. Wenig über  $240^\circ$  fängt er an, sich schwach gelblich zu färben, und bei ca.  $260^\circ$  schmilzt er unter Zersetzung, indem er dabei glatt in Wasser und das Reimer'sche Stilbendicarbonsäureanhydrid zerfällt. Das letztere konnte sowohl an der charakteristischen Färbung, als am Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisirenden Nadeln mit Sicherheit erkannt werden. Auch löste sich der Körper, wie das genannte Anhydrid, langsam in alkalischen Flüssigkeiten und wurde daraus durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Die bei  $260^\circ$  schmelzende Säure hat also unter dem Einfluss höherer Temperatur unter Wasserabspaltung eine molekulare Umlagerung erlitten. Die Analogie des Verhaltens dieser Säure in der Hitze mit demjenigen der Fumarsäure ist unverkennbar. Sie ist daher wohl Diphenylfumarsäure, während der von Reimer Diphenylfumarsäure oder Stilbendicarbonsäure genannten Säure der Name Diphenylmaleinsäure beigelegt werden muss. Uebrigens ist die letztere auch durch die Fähigkeit, ein eigenthümliches Anhydrid zu bilden, als Abkömmling der Maleinsäure charakterisirt; da man aus den seitherigen Untersuchungen über Fumarsäure und Maleinsäure und substituirte Fumar- und Maleinsäuren, wie ich glaube, den Schluss zu ziehen berechtigt ist, dass, wie die Maleinsäure selbst, so auch nur die von ihr derivirenden Säuren diese Fähigkeit besitzen, während sie der Fumarsäure und den substituirten Fumarsäuren abgeht<sup>1)</sup>.

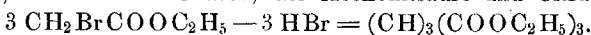
<sup>1)</sup> Aus dem gleichen Grunde wird wohl auch die Pyrocinchonsäure, welcher nach Roser (diese Berichte XV, 1318) die Formel  $(CH_3)_2C_2(COOH)_2$  zukommt und welche mit der Diphenylmaleinsäure die Eigenschaft theilt, beim Freiwerden aus ihren Salzen sofort in ihr Anhydrid und Wasser zu zerfallen, nicht, wie Roser annimmt, als Abkömmling der Fumarsäure, sondern der Maleinsäure zu betrachten sein. Vermuthlich ist die von Markownikoff und Krestownikoff (diese Berichte XII, 1489; XIV, 1402) durch Einwirkung von  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester auf Natriumäthylat erhaltene isomere Säure die entsprechende Dimethylfumarsäure.

Reimer hat durch Reduktion der Diphenylmaleinsäure zwei isomere Diphenylbernsteinsäuren erhalten, denen wahrscheinlich die Formeln

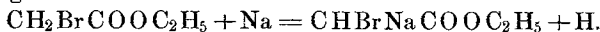


zukommen. Es liegt die Vermuthung nahe, dass nur die eine dieser beiden Säuren das direkte Produkt einer Wasserstoffaufnahme der Diphenylmaleinsäure sein möchte, die andere aber einer molekularen Umlagerung der Diphenylmaleinsäure in Diphenylfumarsäure und einer Wasserstoffaddition dieser ihre Entstehung verdankt. Ein Versuch der Reduktion der Diphenylfumarsäure musste daher von hohem Interesse für die Frage nach der Constitution der Diphenylfumar- und der Diphenylmaleinsäure und daher auch der Fumar- und Maleinsäure selbst sein. Aber leider hatte ich bis jetzt die Diphenylfumarsäure nur in so kleinen Mengen in Händen, dass ich selbst auf diesen einen Versuch verzichten musste. Die Ausbeute an dieser Säure ist bei der oben beschriebenen Reaktion ausserordentlich gering; andererseits hat mir eine Ueberführung der Diphenylmaleinsäure in Diphenylfumarsäure bis jetzt nicht gelingen wollen. Vielleicht liefert das Studium der Einwirkung von Natrium auf andere halogenisirte Ester, das ich demnächst in Angriff zu nehmen gedenke, weiteres Material zur Beleuchtung der berührten Frage.

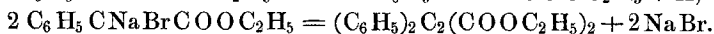
Was übrigens die bromwasserstoffentziehende Wirkung des Natriums auf Phenylbromessigester anbelangt, so ist ein ähnliches Verhalten des Natriums zu Bromessigester bereits vor Jahren von Baeyer<sup>1)</sup> beobachtet worden. Bei dieser Reaktion entstehen die Ester zweier isomeren, dreibasischen Säuren, der Acekonitsäure und Citracetsäure:



Baeyer erklärt die Bildung dieser Körper im Sinne folgender Gleichungen:



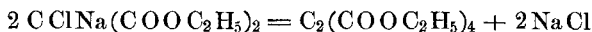
In der That enthält das erste Einwirkungsprodukt von Natrium auf Bromessigester die Ester der genannten dreibasischen Säuren nicht, sondern dieselben entstehen erst aus diesem Produkte beim Erhitzen. In entsprechender Weise erklärt sich auch die Bildung der Ester der Diphenylfumar- und Diphenylmaleinsäure:



Nur findet in diesem Falle alsbald nach dem Eintritt des Natriums in das Molekül des Phenylbromessigesters auch Bromnatriumabspaltung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 135. 306.

statt. Die Annahme, dass das Natrium zunächst unter Wasserstoffsubstitution in das Molekül des Phenylbromessigesters neben das Bromatom tritt, hat nichts Unwahrscheinliches, nachdem in neuerer Zeit mehrfach Körper bekannt geworden sind, in welchen ein Kohlenstoffatom gleichzeitig mit einem Halogen- und einem Metallatom verbunden ist. Namentlich möchte ich hier an die interessante Beobachtung von Conrad<sup>1)</sup> erinnern, dass Natrium auf Chlormalonsäureester unter Bildung des Natriumchlormalonsäureesters einwirkt, eines Körpers, welcher in alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur existenzfähig, beim Erwärmen aber sich leicht nach der Gleichung



zersetzt.

Schliesslich möge eine im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1383) veröffentlichte Beobachtung von Duisberg nicht unerwähnt bleiben, dass auch auf Monobromacetessigester Natrium unter Bromwasserstoffsäureentziehung einwirkt. Nach dem Obigen erscheint es wahrscheinlich, dass die bei dieser Reaktion entstehende Verbindung, welche Duisberg Oxytetrolsäureäthyläther nennt, Diacetmaläinsäure- oder Diacetfumarsäureester ist.

Kiel, Juni 1882.

### 325. B. Tollens: Ueber Formaldehyd oder Oxymethylen.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine im letzten Hefte dieser Berichte S. 1448 befindliche vorläufige Notiz von J. Kablukow über eine neue Darstellungsweise des Oxymethylens nöthigt mich zu einer Publikation über denselben Gegenstand, obgleich ich vorgezogen hätte, mit derselben bis zu erlangter Abrundung der Resultate zu warten.

Formaldehyd, resp. das daraus entstehende Metaformaldehyd oder Trimethylenoxyd hat bekanntlich in neuerer Zeit das grösste Interesse erregt, weil es, besonders seitdem Baeyer<sup>2)</sup> und später Wurtz<sup>3)</sup> und Andere<sup>4)</sup> auf die bezüglichlichen Verhältnisse hinwiesen, als Uebergangssubstanz zwischen Kohlensäure und Kohlenhydraten oder als erstes Assimilationsprodukt der Kohlensäure durch die Pflanzen angesehen werden kann, welche durch einfache Polymeri-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2159.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 66.

<sup>3)</sup> Diese Berichte V, 534.

<sup>4)</sup> Siehe bes. J. Reinke, diese Berichte XIV, 2149.