

dem früher beschriebenen, als Monamidodihydroisatin zu bezeichnenden Körper isomeres Produkt verwandelt, indem die Reaction nur auf der Aufnahme von Wasser beruht; es ist:



der neue Körper ist wie das Produkt, aus dem er entsteht, amorph.

Dieselbe Wirkung wie Natriumamalgam üben auch Wasser oder mässig concentrirte Kalilauge unter Druck aus; in beiden Fällen wurden dem eben beschriebenen Körper identische Substanzen erhalten.

Zinn und Salzsäure reagiren auf das Desoxyimidoisatin; doch ist das erhaltene Produkt noch nicht untersucht.

Da mir durch die vorstehend erwähnten Derivate eine Formel für das Isatin mit C_{16} mehr als wahrscheinlich erscheint, so bin ich jetzt damit beschäftigt, nach einer etwas anderen Betrachtungsweise, als der gewöhnlichen, eine Synthese der Indigokörper vom Stilben ausgehend zu versuchen, indem ich die noch fehlenden 2 Atome Kohlenstoff in Form von Aethylenbromid in das Diamid des Stilbens, das von Märker erhaltene Diamidotoluylen hoffe einführen zu können. Da es mir nicht möglich ist, hier auf eine nähere Erörterung einzugehen, so verweise ich diesbezüglich auf meine ausführliche Abhandlung in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie.

Wiener Universitäts-Laboratorium, Mai 1878.

270. P. Tönnies: Ueber die Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. Mai.)

Auf Veranlassung des Hrn. Baeyer¹⁾ habe ich die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure und ihre Derivate bei Ausschluss von Wasser untersucht. In dieser Hinsicht lag bisher nur ein Versuch von Malaguti vor, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf den Brenzschleimsäureäther das Tetrachlorid desselben dargestellt hat. Es stellte sich hierbei heraus, dass Brom sich zu dem Aether

1) Hr. Robert Schiff hat vor einiger Zeit das Studium des Furfuramids und des Furfurins sich reservirt (diese Ber. X, 1193) und wünscht jetzt (diese Ber. XI, 848) auch unbehindert über die Brompyroschleimsäure u. s. w. disponiren zu können. In dieser letzteren Beziehung kann ich ihm leider nicht willfahren, da ich schon vor längerer Zeit Hrn. P. Tönnies zu einer Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure veranlasst habe, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden. Hr. Schiff hätte meinen früheren Publicationen und einer Notiz der Herren Jackson und Hill (diese Ber. XI, 289) wohl entnehmen können, dass er sich auf ein Gebiet begiebt, welches schon von Anderen in Angriff genommen ist. Hr. Hill erwähnt darin nämlich, dass er seine schon angefangenen Arbeiten über das Furfurool abgebrochen habe, um mir nicht hinderlich zu werden, und dass

genau in derselben Weise hinzuaddirt, dass es aber nicht nöthig ist, zur Bildung des Tetrabromids den Aether anzuwenden, indem auch die freie Brenzschleimsäure trocknes Brom in derselben Weise fixirt.

Brenzschleimsäureäthertetrabromid.

Setzt man Brenzschleimsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von trocknen Bromdämpfen aus, so schmilzt er unter Erwärmung, indem sich etwas von secundären Zersetzungen herrührender Bromwasserstoff entwickelt. Nach 12stündiger Einwirkung wurde flüssiges Brom in kleinen Portionen in die dickflüssige Masse eingetragen, bis dieselbe roth gefärbt erschien, und dann das überschüssige Brom mittelst schwefliger Säure entfernt. Die nach 10 bis 14 Tagen im Exsiccator krystallinisch erstarrte Substanz wurde abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt, woraus sie sich in farblosen Krystallaggregaten abscheidet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_5 H_3 Br_4 O_3$, $C_2 H_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	18.6	18.3
H	1.6	1.7
Br	69.5	69.6

Der Körper ist also das Tetrabromid des Brenzschleimsäureäthers. Er schmilzt bei $46-48^\circ$ und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entweichung von Brom und Bromwasserstoffdämpfen. Ebenso wie bei dieser Zersetzung erscheint das Brom auch Reductionsmitteln gegenüber nur locker gebunden, indem dadurch in der leichtesten Weise Brenzschleimsäureäther regenerirt wird.

Brenzschleimsäuretetrabromid.

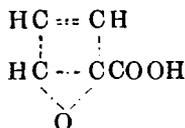
Brenzschleimsäure, der Einwirkung von trocknen Bromdämpfen ausgesetzt, schwillt beträchtlich an und verwandelt sich in eine poröse gelbliche Masse. Nach 4—5 Tagen wird dieselbe zur Entfernung des freien Broms an der Luft geschüttelt und aus wasserfreiem Aether unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Die so in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen erhaltene Substanz zeigt die Zusammensetzung des Brenzschleimsäuretetrabromids: $C_5 H_4 Br_4 O_3$.

ich ihn auf eine betreffende Anfrage aufgefordert hätte, die Mukobromsäure zu untersuchen. Wenn hiermit auch nicht ausdrücklich das Capitel, welches Hr. Schiff in Angriff genommen, mit Beschlag belegt ist, so dürfte doch einem jeden Fachgenossen einleuchtend sein, dass die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure und Derivate, welche den Ausgangspunkt meiner Untersuchungen über die Natur des Furfurans bildet, auch in weiterer Ausdehnung von mir beabsichtigt worden war.

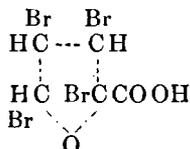
Ich würde übrigens diese Reclamation unterlassen haben, wenn ich nicht glaubte, Hrn. Hill gegenüber dazu verpflichtet zu sein, welcher nicht nur auf die Bearbeitung dieses Gebietes unaufgefordert verzichtet, sondern mich auch mit einem grossen Vorrath seines Furfurols auf das freundlichste beschenkt hat. Baeyer.

	Gefunden		Berechnet
C	14.1	14.2	14.0
H	1.5	1.2	0.9
Br	74.6	—	74.4.

Legt man für die Brenzschleimsäure die Formel



zu Grunde, so erhält man für das Tetrabromid folgenden Ausdruck:



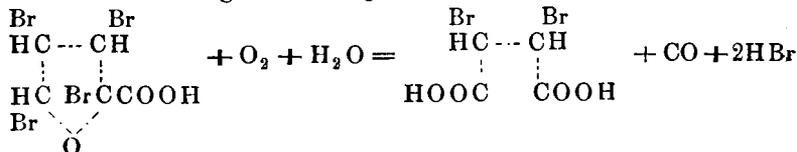
Das Tetrabromid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Von heissem Wasser wird es heftig zersetzt unter Entwicklung von Kohlensäure und Abspaltung von Bromwasserstoff.

Wie bei ihrem Aether, so schlugen auch bei der Tetrabrombrenzschleimsäure die Versuche, eine reducirte Brenzschleimsäure zu erhalten fehl. Reduktionsmittel bewirken Rückbildung von Brenzschleimsäure.

Bessere Resultate wurden durch Oxydation erzielt. Mit verdünnter Chromsäurelösung übergossen, entwickelte die Säure Kohlensäure, die Reaction ist in 1—2 Tagen, je nach der Menge des angewandten Materials, beendet. Aether entzieht der wässrigen Lösung eine neue, krystallisirende Säure, während zugleich eine geringe Menge eines nach Bromal riechenden, durch secundäre Zersetzung entstandenen Syrups auftritt. Nach der Theorie müsste sich hierbei normale Bibrombersteinsäure bilden, was Analyse und Studium der Eigenschaften auch bestätigten.

	Gefunden	Berechnet
C	18.2	17.9
H	1.7	1.4
Br	57.7	58.0.

Die Reaction geht also folgendermassen vor sich:



Eine ähnliche, jedoch viel langsamere Zersetzung erfährt es durch Bromwasser. Die so erhaltenen wässrigen Lösungen wurden mit

Aether extrahirt, und nach dem Verdunsten desselben hinterblieben gelbe Syrupe, die nur sehr geringe Neigung zum Krystallisiren zeigten und noch nicht weiter untersucht sind.

Da es nahe liegt, eine ähnliche Spaltung der Tetrabrombrenzschleimsäure anzunehmen, wie sie die Brenzschleimsäure durch wässriges Brom erfährt, so wurden die wässrigen Lösungen mit überschüssigem Barytwasser versetzt, um ein Salz zu erhalten, analog dem Barytsalz des Fumarsäurealdehyds. Auf Zusatz von Barytwasser fällt auch wirklich ein gelblicher Niederschlag aus, der sich aber schon auf dem Filter in oxalsauren Baryt zersetzt, während zugleich gebromtes Acetylen auftritt.

Die Tetrabrombrenzschleimsäure schmilzt bei 159—160° C. unter Zersetzung. Es entweichen Brom und Bromwasserstoff und eine neue Säure sublimirt in schönen Nadeln, die aus heissem Wasser leicht umzukrystallisiren sind. Dieselbe schmilzt bei 180° C. unter Zersetzung und zeigt die Zusammensetzung:

gefunden C 28.7; H 1.5; Br 40.8.

Dibrombrenzschleimsäure.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wird das Tetrabromid der Brenzschleimsäure in Dibrombrenzschleimsäure verwandelt, welche durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether isolirt werden kann. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, kleinen Schuppen, welche bei 184—186° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Die Zusammensetzung derselben ist: $C_5 H_2 Br_2 O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	22.4	22.2
H	1.2	0.8
Br	58.9	59.2.

Dieselbe zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Durch Chromsäurelösung wird sie selbst beim Kochen nicht angegriffen, mit salpetersaurem Silber und rauchender Salpetersäure übergossen, beginnt sie erst nach einigem Kochen Brom abzugeben:

Da bei der Oxydation der Brenzschleimsäure und ihres Tetrabromids in dem einen Falle Fumarsäure, und in dem andern Dibrombernsteinsäure erhalten wird, so ist auch anzunehmen, dass durch die Oxydation der Dibrombrenzschleimsäure die Frage nach der Stellung der beiden Bromatome in derselben beantwortet werden kann. Versuche darüber sind im Gange.