

Neujahr 1878 verzögert; sie trägt somit eigentlich mit Unrecht die Jahreszahl 1878, denn schon am 14. September 1877 erhielt ich die erste Correctur des ersten Bogens. Ich erlaube mir Sie auf mein Werk: „Die allgemeinsten chemischen Formeln, ihre Entwicklung und Anwendung zur Ableitung chemischer Verbindungen; Heidelbergl, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung“ aufmerksam zu machen. Auf Seite 137 ist die von mir aufgestellte Harnsäureformel gegeben. Ein näheres Eingehen auf die von mir dort verzeichneten Structurformeln wird sicherlich einen Jeden belehren, weshalb ich die Medicus'sche Formel nicht beibehalten habe. Vergleichen Sie nur meine Harnsäureformel mit den auf Seite 138 stehenden Formeln der Uroxansäure, des Xanthins, des Theobromins, Caffeins und des Guanins. Die Sache scheint mir Bedeutung genug zu haben, dass festgestellt werde, ob die von Fittig gegebene Formel (die sich in einer unten angefügten Bemerkung findet) von Fittig selbst aufgestellt ist oder ob er sie von mir entnommen hat.“

439. O. R. Jackson und H. B. Hill: Ueber die Mucobromsäure.
II. Mittheilung.

(Eingegangen am 4. September.)

Bei der Darstellung der Mucobromsäure verfahren wir zuerst genau nach den Vorschriften von Schmelz und Beilstein und von Limpricht, und liessen das Brom allmählich zu der unter Wasser befindlichen Pyroschleimsäure fließen, erhielten jedoch nach dieser Methode nur etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an Mucobromsäure, während bedeutend mehr als die berechnete Menge Brom zugesetzt werden müsste, um die Reaction zu Ende zu führen.

Später fanden wir, dass die Ausbeute sich unter Anwendung von wenig mehr als dem berechneten Gewichte Brom, leicht bis auf 70 pCt. der theoretischen erhöhen lässt, wenn man das Brom möglichst rasch ohne abzukühlen einfließen lässt, die durch die eintretende Reaction fast bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit eine Viertelstunde im Sieden erhält, und alsdann zur Krystallisation über freiem Feuer eindampft. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure war rein weiss, schmolz bei 120—121° und gab bei der Analyse die von der Mucobromsäure geforderten Zahlen.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 18.75 | 18.60 |
| H | 1.02 | 0.77. |

Da die Salze der Mucobromsäure ihrer Unbeständigkeit wegen von Schmelz und Beilstein nicht näher untersucht worden sind, war es uns wünschenswerth, die Beständigkeit dieser Salze etwas

genauer zu prüfen; wir haben daher die Baryt- und Silbersalze dargestellt.

Wird Mucobromsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryt verrieben, so bildet sich ein leichtlösliches Barytsalz, dessen Lösung sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit unter Bildung eines flockigen Niederschlags bräunlich färbt. Beim Kochen bildet sich, ohne Entwicklung von Bromacetylen, ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger, stechend riechender Körper, der Silberoxyd spiegelnd reducirt; bei 50—60° geht jedoch diese Zersetzung so langsam vor sich, dass eine bei dieser Temperatur bereitete Lösung, bei raschem Abkühlen unter fleissigem Umrühren zu einem Brei von weissem, rhombischen Täfelchen erstarrt. Das auf diese Weise erhaltene Barytsalz enthält meistens etwas beigemengte Mucobromsäure, welche sich leicht durch Waschen mit Aether entfernen lässt.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert kaum an Gewicht bei 100°, wenige Grade darüber färbt es sich braun unter Verbreitung des oben erwähnten stechenden Geruchs.

Das im Vacuum getrocknete Salz ergab:

| | Ber. für $Ba(C_4HBr_2O_3)_2$ | Gefunden | |
|----|------------------------------|----------|--------|
| Ba | 21.04 | 20.82 | 20.77. |

Das Silbersalz lässt sich leicht aus der kalt bereiteten Lösung des Kalksalzes durch Zusatz von salpetersaurem Silber darstellen. Es fällt in Gestalt feiner, verfilzter Nadeln nieder, die auch im kalten Wasser ziemlich leicht löslich sind, sich bei zerstreutem Licht rasch dunkel färben, und beim Uebergiessen mit Alkohol oder beim Erwärmen mit Wasser sich sogleich unter Abscheidung von Bromsilber und etwas metallischem Silber zersetzen.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

| | Ber. für $AgC_4HBr_2O_3$ | Gefunden | |
|----|--------------------------|----------|--------|
| Ag | 29.59 | 29.70 | 29.56. |

Der Aethyläther lässt sich leicht durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure und Fällen mit Wasser als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Mehrmals aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er schöne, weisse, rhombische Säulen, die bei 50—51° schmelzen, und in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich sind. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab:

| | Ber. f. $C_4HBr_2O_3 \cdot C_2H_5$ | Gefunden | |
|---|------------------------------------|----------|-------|
| C | 25.17 | 25.21 | 25.05 |
| H | 2.10 | 2.18 | 2.18. |

Wird Mucobromsäure mit überschüssigem Phosphorpentabromid auf 110—115° erwärmt und das Reactionsprodukt mit Wasser zersetzt, so fällt ein schweres, röthlich gefärbtes Oel nieder, das in einer Kältemischung nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die erhaltenen

Krystalle sind sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff löslich, lassen sich jedoch ohne alle Schwierigkeit durch Ausfrieren aus Alkohol reinigen. Auf diese Weise erhielten wir lange, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 53—54° schmolzen und sich bei der Analyse als Brommucobromsäure erwiesen.

| | Ber. für $C_4HBr_3O_2$ | Gefunden | |
|----|------------------------|----------|--------|
| C | 14.96 | 15.41 | — |
| H | 0.31 | 0.63 | — |
| Br | 74.77 | 74.89 | 74.89. |

Die Brommucobromsäure $C_4HBr_3O_2$ löst sich in Alkalien unter Zersetzung und merkwürdigen Farbenercheinungen, die man am besten erhält, wenn man eine alkoholische Lösung der Säure in verdünntes Barytwasser eintropfen lässt. Es wird sogleich eine tiefindigoblaue Lösung erhalten, die rasch in's Grüne und endlich in's Röthlichgelbe übergeht und es bildet sich dabei ein gelber Niederschlag, und die Lösung enthält viel Brombarium.

Die Bildung der Brommucobromsäure $C_4HBr_3O_2$ scheint ganz entschieden für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zu sprechen; eine weitere Bestätigung erhielten wir bei der Einwirkung von Acetylchlorid. Mucobromsäure wurde mit überschüssigem Acetylchlorid einige Zeit auf 120° erhitzt, und das bei Zusatz von Wasser niederfallende, bald krystallinisch erstarrende Oel durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. In Alkohol, Aether und Chloroform ist die Verbindung leicht löslich; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt sie als ein Oel zurück, das allmählich in langen, verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 53—54° krystallisirt. Eine Verbrennung ergab:

| | Ber. für $C_4HBr_2O_3 \cdot C_2H_3O$ | Gefunden |
|---|--------------------------------------|----------|
| C | 24.00 | 24.36 |
| H | 1.33 | 1.59. |

Nachdem wir die Bildung der Malonsäure durch die Einwirkung von überschüssigem siedenden Barytwasser auf die Mucobromsäure constatirt halten¹⁾, versuchten wir durch die Anwendung von geringeren Mengen Barytwasser zu Zwischenprodukten zu gelangen, die uns weitere Aufschlüsse über den Gang der Reaction geben möchten; aber erst durch die Einwirkung von kaltem Barytwasser ist es uns gelungen, eine solche zu erhalten.

Trägt man reine Mucobromsäure in einen Brei von Barytkrystallen, wie man ihn durch rasches Abkühlen einer heissgesättigten Lösung erhält, nach und nach ein, so löst sie sich zuerst klar auf, unter allmählichem Verschwinden der Barytkrystalle, bald aber fängt die Ausscheidung eines krystallinischen Barytsalzes an. Nachdem so viel

¹⁾ Diese Berichte XI, 289.

Mucobromsäure zugesetzt worden ist, dass ein Molekül auf anderthalb Moleküle Barythydrat kommt, lässt man eine halbe Stunde stehen und filtrirt alsdann die ausgeschiedenen Krystalle ab.

Das so gewonnene Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die, an der Luft getrocknet, im Vacuum über Schwefelsäure nichts an Gewicht verlieren. Die im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die genau für dibromacrylsauren Baryt stimmen.

| | Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HBr}_2\text{O}_2)_2$ | Gefunden | | |
|----|--|----------|-------|-------|
| Ba | 23.03 | 22.95 | 23.15 | 23.05 |
| C | 12.10 | 12.14 | 12.19 | — |
| H | 0.34 | 0.80 | 0.82 | — |

Das Silbersalz, aus dem Barytsalz oder auch aus der unten beschriebenen freien Säure gewonnen, bildet lange, breite Nadeln, die sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen.

| | Ber. für $\text{AgC}_3\text{HBr}_2\text{O}_2$ | Gefunden | |
|----|---|----------|-------|
| Ag | 32.05 | 32.18 | 32.20 |
| C | 10.69 | 10.87 | — |
| H | 0.30 | 0.49 | — |
| Br | 47.47 | 47.14 | — |

Das Bleisalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, und bildet breite, rhombisch-blättrige Krystalle, die zur Analyse im Vacuum getrocknet werden.

| | Ber. für $\text{Pb}(\text{C}_3\text{HBr}_3\text{O}_2)_2$ | Gefunden | |
|----|--|----------|-------|
| Pb | 31.13 | 31.05 | 31.27 |
| C | 10.82 | 10.86 | — |
| H | 0.30 | 0.79 | — |

Das reine, mehrmals umkrystallisirte Barytsalz wurde in Wasser gelöst, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert, und die freie Säure mittelst Aether angezogen. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine schön krystallinische Säure, die, zweimal aus Benzol und schliesslich aus Aether umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt $83-84^\circ$ zeigten, welcher auch nach längerem Erhitzen auf höherer Temperatur unverändert blieb. Sie bildet kleine, rhombische Säulen, die fast geruchlos sind, und stark blasenziehend wirken, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht, in Benzol etwas schwerer löslich. Mit Wasser übergossen, schmilzt sie zu einem farblosen Oel, das sich in mehr Wasser auflöst. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nur langsam. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab:

| | Ber. für $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$ | Gefunden | | |
|----|--|----------|-------|-------|
| C | 15.65 | 16.04 | 16.08 | — |
| H | 0.87 | 0.95 | 0.99 | — |
| Br | 69.56 | 70.15 | 70.53 | 70.33 |

Die mit wenig Wasser geschmolzene und nach theilweiser Erstarrung güt abgepresste Säure zeigte wieder denselben Schmelzpunkt, und hatte ihre Zusammensetzung nicht geändert (gefunden 70.20 und 70.23 pCt. Brom).

Mit überschüssigem Barytwasser gekocht, lieferte diese Säure, unter Bromacetylenentwicklung und Abscheidung von kohlensaurem Baryt, malonsaurem Baryt, und zwar als Mittel von zwei Versuchen 49 pCt. der berechneten Menge, während wir früher aus der Mucobromsäure 46 pCt. der berechneten erhielten.

Dieser leichten Bildung der Malonsäure zufolge ist es nicht unwahrscheinlich, dass unsere Säure die β -Dibromacrylsäure ist. Da Wallach und Reincke¹⁾ vor einiger Zeit Versuche zur Darstellung dieser Säure angestellt haben, werden wir vorläufig weitere Mittheilungen ihrerseits erwarten und zunächst versuchen, ob die von Wallach und Hunäus²⁾ beschriebene β -Dichloracrylsäure sich aus der Mucochlorsäure bei gleicher Behandlung erhalten lässt.

Wird die von dem dibromacrylsauren Baryt abfiltrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether umgeschüttelt, so erhält man eine in langen, monoklinen Prismen krystallisirende, bei 104° schmelzende Substanz, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich ist, und die sich am besten aus heissem Benzol umkrystallisiren lässt. Gleichzeitig wird eine kleine Menge leichter, löslicher, langer, weicher Nadeln erhalten, die zwischen 50° und 70° schmelzen.

Diese, bei 104° schmelzende Substanz lässt sich auch nach häufig wiederholtem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln nicht weiter zerlegen, enthält jedoch zwei verschiedene Säuren, von denen die eine, die oben beschriebene, bei 83–84° schmelzende Dibromacrylsäure ist, die zweite, eine in reinem Zustande noch nicht abgeschiedene Säure, die sich aus der Dibromacrylsäure durch Bromwasserstoffabspaltung bildet und ihrer Eigenschaften wegen als Brompropionsäure betrachtet werden muss. Wir hätten unsere diese Verbindung betreffenden, noch sehr unvollkommenen Versuche noch nicht veröffentlicht, wenn der Eine von uns nicht durch Veränderung des Wohnortes an weiterer Betheiligung an dieser Arbeit verhindert wäre.

Wird der bei 140° schmelzende Körper mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Bromacetylen und Kohlensäure. Aus einer kaltgesättigten, wässrigen Lösung fällt Bleizucker einen krystallinischen Niederschlag von dibromacetylsaurem Blei

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Pb | 31.25 | 31.13. |

Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt in der Kälte erhielten

¹⁾ Diese Berichte X, 2128.

²⁾ Ebendasselbst X, 557.

wir neben dibromacrylsaurem Baryt ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Barytsalz, welches wir durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, und zuletzt durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether zu reinigen suchten. Auf diese Weise erhielten wir ein in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz, das im Vacuum über Schwefelsäure verwitterte und alsdann Zahlen gab, die annähernd zu brompropionsaurem Baryt passten.

| | Ber. f. $\text{Ba}(\text{C}_3\text{BrO}_2)_2$ | Gefunden |
|----|---|----------|
| Ba | 31.63 | 31.84 |
| C | 16.63 | 15.52 |
| H | — | 0.55. |

Das lufttrockene Salz verlor über Schwefelsäure 4.30 pCt. Wasser, während die Formel $\text{Ba}(\text{C}_3\text{BrO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.99 pCt. verlangt.

In trockenem Zustande verpufft das Salz bei etwa 125° unter Kohlenabscheidung. Beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Bromacetylen und Kohlensäure, und es bildet sich kohlenaurer Baryt. Seine wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber unter Kohlensäureentwicklung einen weissen Niederschlag, der mit verdünnten Säuren Bromacetylen entwickelt. Beim Erwärmen dieses Silbersalzes mit Wasser zersetzt es sich schon unter 100° mit scharfem Knall unter reichlicher Abscheidung von Kohle; wird zu diesem Versuche eine irgend erhebliche, 30 bis 50 mg betragende Menge angewandt, so wird das Probirröhrchen unter heftiger Explosion zertrümmert. Beim Auswaschen färbt es sich gelblich, und beim Trocknen scheint es sich langsam zu zersetzen. In trockenem Zustand verpufft es bei 75° . Eine Silberbestimmung in der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab: $\text{Ag} = 49.05$ pCt., während die Formel AgC_3BrO_2 42.19, die Formel AgC_2Br 50.94 pCt. Silber verlangt.

Unsere Versuche zur Darstellung der freien Säure haben uns jetzt zu keinen bestimmten Resultaten geführt. Aus dem in Alkohol leicht löslichen Barytsalz lässt sich eine zwischen 55° und 65° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, an der Luft sich rasch verflüchtigende Säure erhalten; beim Umkrystallisiren konnten wir jedoch keinen constanten Schmelzpunkt erreichen.

Wird diese, bei etwa 60° schmelzende Säure mit der bei 83 — 84° schmelzenden Dibromacrylsäure zu etwa gleichen Theilen vermischt, und in wenig Aether gelöst, so bleiben beim Verdunsten des Aethers Krystalle zurück, die ohne alle Reinigung bei 102 — 103° schmelzen; wird dagegen die bei 83 — 84° schmelzende Säure in überschüssigem Barytwasser gelöst, und die Lösung nach einiger Zeit wieder angesäuert, so erhält man beim Ausschütteln mit viel Aether nur die bei 104° schmelzende Verbindung, während viel Brombarium in der Lösung enthalten ist.

Die von uns ausgeführten Analysen des bei 104° schmelzenden

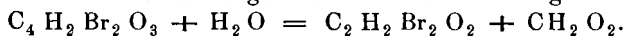
Körpers stimmen auch ziemlich gut für gleiche Moleküle der Dibromacrylsäure und Brompropionsäure überein.

| | Ber. f. $C_6H_3Br_3O_4$ | Gefunden | | |
|----|-------------------------|----------|-------|--------|
| C | 19.00 | 19.43 | 19.54 | — |
| H | 0.79 | 1.05 | 1.09 | — |
| Ba | 63.33 | 63.84 | 63.06 | 63.66. |

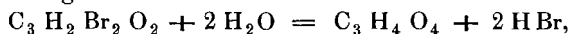
Dass die von uns früher bei der Bildung der Malonsäure gefundene Ameisensäure bei dieser sich in der Kälte vollziehenden Reaction abgespalten wird, haben wir dadurch festgestellt, dass wir die angesäuerte, durch Ausschütteln mit Aether von der bei 104^0 schmelzenden Verbindung möglichst befreite Lösung der Destillation unterwarfen. In dem sauren Destillat konnten wir leicht die Gegenwart von Ameisensäure durch qualitative Reactionen, sowie durch die Analyse des Bleisalzes constatiren.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Pb | 69.06 | 69.69. |

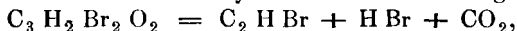
Bei der Einwirkung von Barythydrat auf die Mucobromsäure wird also zunächst Ameisensäure gebildet nach der Gleichung



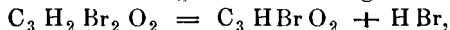
Beim Kochen geht diese zum Theil in die Malonsäure über,



zum Theil wird sie in Bromacetylen und Kohlensäure gespalten

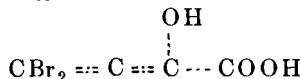


wahrscheinlich mit der vorhergehenden Bildung der Brompropionsäure



welche letzteren leicht in Kohlensäure und Bromacetylen zerfällt.

Aus den oben angeführten Thatsachen lässt sich kein bestimmter Schluss über die Constitution der Mucobromsäure ziehen, so lange die Natur der von uns erhaltenen Dibromacrylsäure unbekannt bleibt; wird sie gleich der β -Säure angenommen, so scheint uns die an sich unwahrscheinliche Formel



die von uns beobachteten Zersetzungen am einfachsten zu erklären.

Cambridge, Harvard-College, Juli 1878.

440. H. Vohl: Analyse der Mineralquelle „Marienbrunnen“ zu Huckstelle, Gemeinde Sümmern, bei Iserlohn (Provinz Westphalen).
(Eingegangen am 1. September.)

Die Mineralquelle „Marienbrunnen“ wurde 1855 von J. D. Hombeck auf seiner Besitzung zu Huckstelle aufgefunden.

Die damalige Untersuchung ergab in 16 Unzen Wasser an festen Bestandtheilen 2.594 Gran, worunter sich 0.427 Gran doppelt kohlen-