

III.

L. Durch obige Reagentien nicht zerlegbare Mineralien.

Graphit	Fibrolit	Chromit	Oligoklas
Molybdänit	Kyanit	Chrysoberyll	Albit
Diopsid	Topas	Cassiterit	Orthoklas
Petalit	Titanit	Rutil	Turmalin
Asbest	Staurolit	Quarz	Kaolin
Beryll	Bowenit	Hyalit	Ripidolit
Zirkon	Talk	Muscovit	Columbit
Vesuvianit	Prustit	Lepidolit	Samarskit
Zoisit	Fluorit	Wernerit	Scheelit
Iolit	Kryolit	Leucit	Baryt
Biotit	Korund	Anorthit	Cölestit
Andalusit	Spinel	Labradorit	Anhydrit

Die entwickelten Gase wurden mit Bleipapier, die Lösungen mit den entsprechenden Reagentien geprüft.

Hartford, Conn. Trinity College, im März 1880.

* Vollständig zersetzt oder aufgelöst.

** Schwach angegriffen.

† Die entwickelte Kohlensäure stammt von der Citronensäure.

†† Gelatinirt.

191. H. B. Hill: Ueber die Mucobromsäure.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Brom und Wasser erhielten Limpricht und Delbrück ¹⁾ neben Perbromäthylen Tribromäthylenbromid und Tetrabrombuttersäure, eine Säure $C_4H_2Br_2O_4$, welche sie von der Dibrommaleinsäure von Kekulé für verschieden hielten und Dibromfumarsäure nannten. Es schien mir wünschenswerth, das Verhalten der Mucobromsäure auch gegen trocknes Brom kennen zu lernen.

Bei 100—130° geht die Reaktion nur langsam vor sich, bei 140—150° dagegen verläuft sie rasch und zur vollständigen Zersetzung der Mucobromsäure braucht man nur ein Molekül Brom auf zwei Moleküle Mucobromsäure anzuwenden. Beim Oeffnen der Röhren ent-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 298.

weicht Bromwasserstoff, dem nur wenig Kohlensäure beigemischt ist und das halbfeste Reaktionsprodukt besteht aus Dibrommaleinsäureanhydrid, dem Körper, den O. R. Jackson und ich¹⁾ unter dem Namen Brommucobromsäure beschrieben haben, neben einer kleinen Menge gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. Wird der Röhreninhalt mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich Dibrommaleinsäure auf, während die Brommucobromsäure und der grösste Theil der Dibrombernsteinsäure zurückbleibt. Zur Reinigung der Dibrommaleinsäure wurde diese in das Baryumsalz übergeführt und dieses, nach mehrfachen Fällen aus seiner wässerigen Lösung mit Alkohol, aus Wasser umkrystallisirt. Das auf diese Weise erhaltene Barytsalz bildet schöne, rhombische Tafeln, die über Schwefelsäure langsam verwittern und sich beim Erhitzen nicht ohne Zersetzung entwässern lassen. In dem lufttrocknen Salze ergab die Analyse:

	Berechnet für $\text{BaC}_4\text{Br}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Ba	30.78	30.86 30.63.

In heissem Wasser ist das Salz kaum reichlicher löslich, als in kaltem, in verdünntem Alkohol fast unlöslich. 100 Theile einer nach V. Meyer bereiteten, bei 19° gesättigten Lösung enthielten 5.66 Theile wasserfreien Salzes. Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber aus verdünnten, wässerigen Lösungen der freien Säure in langen, breiten Nadeln, aus concentrirten in kleinen Prismen nieder, die beim Erhitzen oder auch beim Schlag heftig explodiren und 44.22 pCt. Ag enthalten, berechnet 44.27 pCt. Das Bleisalz ist ebenfalls als krystallinischer Niederschlag zu erhalten.

Aus dem reinen Barytsalz wurde die Säure mit normaler Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ihre wässerige Lösung an der Luft verdunstet und von dem unzersetzt gebliebenen Barytsalz mittelst alkoholfreien Aethers getrennt. Die im Exsiccator getrocknete Säure enthielt 59.37 pCt. Brom (berechnet 58.38). Der Bromgehalt wurde durch Kochen mit Chloroform nicht wesentlich verändert (59.08), ebenso wenig durch Auflösen in Wasser und freiwilliges Verdunsten der Lösung an der Luft (59.38). Endlich wurde der Bromgehalt der beim Auflösen des reinen Anhydrids in heissem Wasser dargestellten, an der Luft getrockneten Säure zu 59.15 pCt. gefunden. Die Säure war sonach schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in ihr Anhydrid übergegangen. Der Schmelzpunkt der analysirten Substanz wurde bei 120—125° gefunden, von einem eigentlichen Schmelzpunkt der Säure kann jedoch kaum die Rede sein. Die Säure war in Wasser, Alkohol und Aether äusserst leicht löslich, in Benzol, Ligroin, Chloroform, oder Schwefelkohlenstoff dagegen, auch beim Sieden, fast un-

1) Diese Berichte XI, 1673.

löslich. Aus ätherhaltigem Chloroform krystallisirt sie in fein verfilzten Nadeln. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nur langsam, sehr leicht jedoch mit den Dämpfen concentrirter Bromwasserstoffsäure.

Das Anhydrid liess sich beim Erhitzen der Säure im Kohlensäurestrom leicht rein erhalten. Es sublimirt in breiten, glänzenden Nadeln, die bei 114—115° schmelzen, sich langsam in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff lösen. —

	Berechnet für $C_4Br_2O_3$	Gefunden
C	18.75	18.65
H	—	0.02
Br	62.50	62.61.

Da das beim Erhitzen der Mucobromsäure mit Brom erhaltene Produkt sich unter Zurücklassen der Dibrombernsteinsäure in kaltem Chloroform auflöste, war die Dibrommaleinsäure zunächst als Anhydrid vorhanden.

Abgesehen von dem höheren Schmelzpunkt stimmt diese aus der Mucobromsäure gewonnene Säure in ihren Eigenschaften fast vollkommen mit Kekulé's Dibrommaleinsäure überein. Zur näheren Vergleichung habe ich diese nach Kekulé aus Bernsteinsäure dargestellt, nur war ich genöthigt, eine grössere Menge Brom und Wasser im Verhältniss zur Bernsteinsäure anzuwenden um eine erhebliche Ausbeute zu erhalten. Statt das bromwasserstoffhaltige Destillat im Vacuum verdunsten zu lassen, habe ich es gleich aus kohlensaurem Baryt neutralisirt und das Barytsalz durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Das aus Wasser umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Salz ergab:

	Berechnet für $BaC_4Br_2O_4 \cdot 2H_2O$	Gefunden	
Ba	30.78	30.79	30.91.

100 Theile der bei 20° gesättigten Lösung enthielten 5.71 Theile wasserfreien Salzes. Der Schmelzpunkt der aus dem Barytsalz dargestellten Säure lag bei 120—123°. Diese Säure habe ich nicht analysirt, die von Kekulé veröffentlichten Brombestimmungen ¹⁾ sind jedoch etwas zu hoch ausgefallen (58.98 und 59.08 statt der berechneten 58.38) und weichen nicht erheblich von der oben gegebenen, mit der aus Mucobromsäure dargestellten Säure ausgeführten Bestimmungen ab. Beim Erhitzen der Säure im Kohlensäurestrom wurde das bei 114—115° schmelzende Anhydrid erhalten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 130, 3.

	Berechnet für $C_4Br_2O_3$	Gefunden
C	18.75	18.85
H	—	0.10
Br	62.50	62.34.

Dieses Anhydrid, in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, gab ein mit dem früher gewonnenen identisches Salz.

	Gefunden	Berechnet
Ba	30.69	30.78.

100 Theile der bei 19^0 gesättigten Lösung enthielten 5.58 Theile wasserfreien Salzes. Die aus Bernsteinsäure und Mucobromsäure erhaltenen Säuren sind somit identisch.

Die Versuche von Limpricht und Delbrück mit wässrigem Brom habe ich auch wiederholt, die auf diese Weise dargestellte Säure jedoch noch nicht näher untersucht, da eine qualitative Prüfung keine Verschiedenheiten von der meinigen wahrnehmen liess und nach ihrer Entstehungsweise an ihrer Identität kaum zu zweifeln war¹⁾.

Die Brommucobromsäure und Dibrombernsteinsäure liessen sich mittelst kalten Chloroforms leicht von einander trennen. Das abfiltrirte Chloroform liess beim Verduusten ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Diese wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei $55-56^0$ ²⁾, zeigte die eigenthümliche Farbenreaktion der Brommucobromsäure mit Barythydrat und enthielt 74.68 pCt. Brom (ber. 74.76).

Die in kaltem Wasser und Chloroform schwerlösliche Dibrombernsteinsäure, aus heissem Wasser umkrystallisirt, enthält 57.83 pCt. Brom (ber. 57.97). Beim Erhitzen blieb sie bis gegen 200^0 unverändert, bei etwas höherer Temperatur war alles verflüchtigt. Die in Tropfen condensirte und wieder erstarrte Substanz schmolz bei 126^0 .

Die Mengen der sich bildenden Dibrommaleinsäure und Brommucobromsäure wurden fast gleich gross gefunden und forderten zu ihrer Bildung etwa 70 pCt. der angewendeten Mucobromsäure. Die Dibrombernsteinsäure war nur in kleiner Menge vorhanden, und verdankt ihre Entstehung wohl der reducirenden Einwirkung des Bromwasserstoffs auf die Dibrommaleinsäure oder auf die sich zunächst bildende Tribrombernsteinsäure. Andere Produkte habe ich nicht iso-

¹⁾ Das von Limpricht und Delbrück analysirte, im Vacuum getrocknete Salz enthielt 31.9 pCt. Brom, während der Barytgehalt für $BaC_4Br_2O_4 \cdot 2H_2O$ ebenfalls irrthümlich zu 31.9 (statt 30.78) berechnet wurde (Ann. Chem. Pharm. 165, 295). Da dieses Salz nach meinen Versuchen sein Krystallwasser über Schwefelsäure langsam verliert, kann ihr scheinbar abweichendes Resultat nicht befremden.

²⁾ Den Schmelzpunkt der mittelst Phosphorbromids dargestellten Brommucobromsäure haben O. R. Jackson und ich zu 52.56^0 angegeben. Nach häufig wiederholter Krystallisation aus Alkohol schmilzt sie ebenfalls bei 55.56^0 .

liren können, die Brommucobromsäure war jedoch häufig mit einer kleinen Menge eines farblosen Oeles verunreinigt und in den letzten Mutterlaugen des dibrommaleinsäuren Baryts schien eine Spur eines leichter löslichen Barytsalzes neben Brombaryum vorhanden.

Diese ziemlich glatt verlaufende Reaktion schien für die Aldehydnatur der Mucobromsäure zu sprechen und forderte zur Untersuchung ihres Verhaltens gegen Oxydationsmittel auf. Vorläufige Versuche, die O. R. Jackson und ich schon früher anstellten, hatten gezeigt, dass die Mucobromsäure von wässriger Chromsäure in der Kälte nicht angegriffen, beim Sieden dagegen fast vollständig verbrannt wurde. Eine sorgfältige Wiederholung des Versuches zeigte nun, dass eine nur eben nachweisbare Spur der Dibrommaleinsäure auf diese Weise gebildet wurde. Glatter verläuft die Oxydation mit Bromwasser, oder auch verdünnter Salpetersäure, indem nach mehrstündigem Kochen die Mucobromsäure zum Theil in die Dibrommaleinsäure übergeht ¹⁾, es entwickelt sich jedoch in beiden Fällen viel Kohlensäure. Die Einwirkung von Silberoxyd wurde schon von Schmelz und Beilstein ²⁾ versucht und ein schwerlösliches Silbersalz erhalten, dem die Formel $C_7H_2Br_3Ag_3O_5$ beigelegt wurde. Die von Schmelz und Beilstein veröffentlichten Analysen genügen schon, zu beweisen, dass das von ihnen erhaltene Salz bibrommaleinsaures Silber war.

	Gefunden	Berechnet
Ag	44.25	44.27
Br	32.47	32.78.

Dieses Silbersalz habe ich dargestellt und in das Barytsalz übergeführt, um dieses mit dem auf andere Weise erhaltenen dibrommaleinsäuren Baryt vergleichen zu können. In dem an der Luft getrockneten Salz waren 30.84 pCt. Ba enthalten (ber. 30.78). 100 Theile der bei 18.5° gesättigten Lösung enthielten 5.61 Theile des wasserfreien Salzes. Es geht also die Mucobromsäure, mit Silberoxyd behandelt, in die Dibrommaleinsäure von Kekulé über.

Aus der Bildung der Brommucobromsäure und Acetmucobromsäure haben O. R. Jackson und ich früher das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Mucobromsäure gefolgert, eine Annahme, die in direktem Widerspruch mit den oben beschriebenen Versuchen steht. Das eigenthümliche Verhalten der Brommucobromsäure gegen Alkalien war es, worauf wir ein besonderes Gewicht legten. Die tief indigoblau Färbung, welche wir beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösung mit Barytwasser erhielten, so wie die sehr geringe Bildung von Malonsäure und Bomacetylen beim Kochen mit überschüssigem Baryt-

¹⁾ Bei der Darstellung der Mucobromsäure bildet sich Dibrommaleinsäure, die sich in den Mutterlaugen leicht nachweisen lässt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 284.

wasser, wie wir damals beobachteten, hatte man von dem einfachen Bromanhydrid der Mucobromsäure kaum erwartet. Dass die Brommucobromsäure ein solches Anhydrid vorstellt, wird jedoch durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Wasser und mit Alkohol bewiesen. Obwohl die Brommucobromsäure gegen Wasser ziemlich beständig ist, wird sie beim längeren Kochen am Rückflusskühler allmählich in Mucobromsäure (Schmpkt. 120°) übergeführt und beim Erhitzen mit Alkohol wird der bei 51° schmelzende Aethyläther, wenn auch schwieriger erhalten. Da der Mucobromsäureäthyläther nach längerem Erhitzen mit Acetylchlorür auf $130-140^{\circ}$ unverändert wieder erhalten wurde (Schmpkt. 50° , Brom gef. 56.32, ber. 55.94), so war die früher erhaltene Acetverbindung das entsprechende Acetanhydrid. —

Die Mucobromsäure muss also als der Halbaldehyd der Dibrommaleinsäure von Kekulé angesehen werden.

Dass diese Säure in der That der Maleinsäurereihe angehört, wird durch die Versuche von Brandowski¹⁾, sowie durch den oben gelieferten Nachweis, dass sie sich unverändert aus ihrem Anhydrid erhalten lässt, bewiesen. Durch diese nähere Beziehung der Mucobromsäure zur Maleinsäure gewinnt das Studium der von der Mucobromsäure resp. Mucochlorsäure sich bildenden substituirten Acrylsäuren an Interesse.

Cambridge, 12. März 1880.

192. C. F. Mabery u. H. B. Hill: Ueber die Oxydationsprodukte der Dimethylharnsäure.

(Eingegangen am 31. März 1880.)

Dimethylharnsäure wird von Salpetersäure oder auch von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Methylalloxan und Methylharnstoffe übergeführt. Zum Nachweis des Methylalloxans haben wir genau nach derjenigen Methode gearbeitet, welche dem Einen von uns früher bei der Untersuchung der Methylharnsäure allein übereinstimmende Zahlen geliefert hatte.²⁾ Nach der Oxydation mit möglichst wenig Salpetersäure wurde der Säureüberschuss mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, mit Alkohol verdünnt und das methylalloxansaure Calcium durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab:

	Berechnet für $C_5H_4N_2O_5, Ca$	Gefunden		
C	28.30	28.21	—	—
H	1.88	2.09	—	—
Ca	18.87	18.77	18.78	18.97.

¹⁾ Diese Berichte XII, 2212.

²⁾ Diese Berichte IX, 1092.