

wärmung dauerte 30 Minuten nach der Eintragung der Substanz, die erhaltene Dampfdichte ergab die Ziffer 6.9.

Zweiter Versuch. Dieselbe Substanz, der Apparat mit Zimmerluft angefüllt: Dampfdichte 5.9.

Auf Grund aller dieser Thatsachen behaupte ich wie früher, dass das reine Pyrosulfurylchlorid, mit dem Siedepunkte 153° , bei den Temperaturen 183° und 210° eine normale Dampfdichte hat und dass die von den anderen Forschern beobachteten Anomalien durch Beimischung von Chlorsulfonsäure bedingt werden.

Petersburg, Universitätslaboratorium, 14/26. April 1883.

221. H. B. Hill: Ueber substituirte Brenzschleimsäuren.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren (1878) hat Tönnies¹⁾ eine Dibrombrenzschleimsäure beschrieben und zugleich die Bildung einer Säure erwähnt, welche die Zusammensetzung einer Monobrombrenzschleimsäure besass. Etwa zu derselben Zeit haben R. Schiff und Tassinari²⁾ dieselbe Monobrombrenzschleimsäure sowie eine mit ihr isomere Säure beschrieben, keine von diesen Säuren ist jedoch eingehender untersucht, obwohl Tönnies³⁾ etwas später die Ueberführung der Dibrombrenzschleimsäure in die Verbindung $C_4H_2Br_2O_2$ resp. Mucobromsäure durch die Einwirkung von wässerigem Brom beschrieben hat. Das Studium der substituirten Brenzschleimsäuren habe ich daher aufgenommen, um die Natur der Furfurangruppe näher zu erforschen, und möchte jetzt über einige Resultate, welche ich bei der Untersuchung einer der beiden bereits bekannten Monobrombrenzschleimsäuren erhalten habe, berichten.

Löst man Brenzschleimsäure in dem dreifachen Gewichte Eisessig (99.5 pCt.) auf und lässt Brom zufließen, so bildet sich unter Erwärmen und lebhafter Bromwasserstoffentwicklung Monobrombrenzschleimsäure. Die Reaktion verläuft jedoch nicht ganz glatt, da eine reichliche Kohlensäureabspaltung zugleich stattfindet und bedeutend mehr als ein Molekül Brom zugesetzt werden muss, um die grösste Ausbeute zu erhalten. Die beim Erkalten auskrystallisirende Säure

¹⁾ Diese Berichte XI, 1088.

²⁾ Gazzetta chimica VIII, 297.

³⁾ Diese Berichte XII, 1202.

lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen. Die auf diese Weise erhaltene Säure bildet schöne perlmutterglänzende Blättchen, die bei 183—184° schmelzen, und ist ohne Zweifel identisch mit der von Tönnies und von R. Schiff und Tassinari erhaltenen Säure. Die bei dieser Reaktion sich bildenden Nebenprodukte habe ich noch nicht genauer studirt.

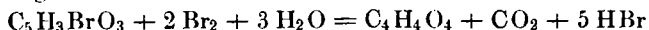
Die Reinheit der zu meinen Versuchen verwendeten Säure wurde durch die Analyse bewiesen.

	Berechnet für $C_5H_3BrO_3$		Gefunden		
C	31.42	31.30	31.39	—	pCt.
H	1.57	1.56	1.73	—	«
Br	41.89	41.84	41.78	41.85	«

Vertheilt man die reine Säure in viel (1:30) kaltem Wasser und führt unter fleissigem Umschütteln Bromdampf durch einen langsamen Luftstrom ein, so löst sich die Säure allmählich unter Kohlensäureentwicklung auf. Nachdem zwei Moleküle Brom verbraucht sind, ist die Säure bis auf einen ganz unbedeutenden Rest verschwunden. Die klare Lösung enthält alsdann fast nur Fumarsäure, welche durch Eindampfen und Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann. —

	Ber. für $C_4H_4O_4$	Gefunden
C	41.37	41.17 pCt.
H	3.45	3.58 »

Die Reaktion ist also wenigstens zum grössten Theil nach der Gleichung:



verlaufen und in der That habe ich etwa 60 pCt. der nach dieser Gleichung berechneten Menge reiner umkrystallisirter Fumarsäure erhalten.

Neben der Fumarsäure habe ich zwei bromhaltige Säuren in sehr kleiner Menge qualitativ nachweisen können, welche jedoch leicht in grösseren Mengen zu erhalten sind, sobald das Brom mit weniger Vorsicht zugegeben wird. Lässt man das Brom langsam unter Abkühlen zu der in Wasser (1:30) vertheilten Säure tröpfeln, so muss man am Ende bedeutend mehr als zwei Moleküle Brom zusetzen, um die Reaktion zu vollenden. Lässt man die mit einem geringen Ueberschuss von Brom versetzte Lösung einige Zeit stehen, so bleibt ein krystallinischer Körper ungelöst, während die Lösung neben der Fumarsäure zwei bromhaltige Säuren enthält, die sich leicht durch Aether ausschütteln lassen.

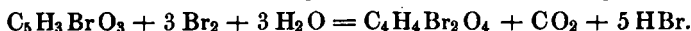
Die eine war in kaltem Wasser schwer löslich und erwies sich bei der Analyse und durch ihr Verhalten im Capillarrohr als gewöhnliche Dibrombersteinsäure.

Ber. für $C_4H_4Br_2O_4$	Gefunden
Br 57.97	57.98 pCt.

Die zweite Säure war in Wasser leicht löslich, und krystallisirte bei Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in klaren rhombischen Krystallen, die bei 160—165° schmolzen. Die Brombestimmung zeigte, dass Isodibrombernsteinsäure vorlag:

Ber. für $C_4H_4Br_2O_4$	Gefunden
Br 57.97	58.44 57.95 pCt.

In diesem Falle hatten sich also neben der Fumarsäure auch die beiden Dibrombernsteinsäuren gebildet nach der Gleichung



Bemerkenswerth ist nur die Bildung der Isodibrombernsteinsäure.

Das in Wasser unlösliche Produkt dieser Reaktion bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin feine farblose Prismen die bei 110—111° schmelzen und sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Aether lösen. Die Analyse zeigt, dass dieser Körper ein Dibromfurfurantetrabromid ist.

Ber. für $C_4H_2Br_6O$	Gefunden
C 8.79	8.76 — pCt.
H 0.37	0.44 — »
Br 87.90	88.24 88.04 »

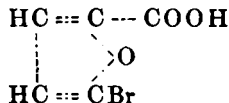
Es hat sich also Kohlensäure abgespalten, ohne dass zugleich Sauerstoff aufgenommen wird.



Wird dieses Dibromfurfurantetrabromid mit alkoholischem Kali behandelt, so bildet sich Tetrabromfurfuran, welches aus heissem Alkohol in prachtvollen, langen, seideglänzenden Nadeln anschießt, die bei 63° schmelzen.

Ber. für C_4Br_4O	Gefunden
Br 83.33	83.35 pCt.

Die glatte Bildung der Fumarsäure, welche übrigens eben so leicht durch heisse verdünnte Schwefelsäure wie durch Bromwasser erfolgt, führt zur Formel:



für die bei 183—184° schmelzende Monobrombrenzschleimsäure.

Harvard College, 15. April 1883.