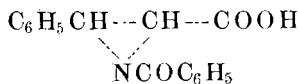


nitrile<sup>e</sup> fehlt daher vorläufig noch, wenn nicht die kürzlich von J. Plöchl<sup>1)</sup> beschriebene Benzoylimidozimmtsäure



als ein (reducirtes) Derivat eines solchen zu betrachten ist. Jedenfalls jedoch scheint die Tendenz zur Bildung eines dreiatomigen Kohlenstoffringes, wenn es gestattet ist, aus der bei abnehmender Zahl der Kohlenstoffatome zunehmenden Unbeständigkeit derartiger ringförmiger Gruppierungen (beispielsweise Hydrocarbostyryl — Oxindol — Anthranil) einen Schluss zu ziehen, eine sehr geringe zu sein.

#### 68. H. B. Hill: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die Mucobromsäure.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Vor längerer Zeit haben O. R. Jackson und ich die Spaltung der Mucobromsäure durch überschüssiges Baryhydrat in Ameisensäure und Dibromacrylsäure beschrieben<sup>2)</sup>. Es bildet sich unter diesen Umständen durch weitere Zerlegung der Dibromacrylsäure viel Brompropionsäure. Spätere Versuche, welche die Erzielung einer besseren Ausbeute an Dibromacrylsäure zum Zwecke hatten, zeigten, dass die Reaktion auf ganz andere Weise verläuft, sobald man irgend welchen grossen Ueberschuss an Alkali vermeidet. Da vorläufige Bestimmungen mich bald überzeugten, dass in diesem Falle das Hauptprodukt eine zweibasische vier Kohlenstoffatome enthaltende Säure war, schien es mir wünschenswerth, dieselbe näher kennen zu lernen. Durch die Anwendung von Baryhydrat gewinnt man am leichtesten ein reines Produkt. Vertheilt man Mucobromsäure in wenig Wasser, neutralisirt mit Baryhydrat und fügt alsdann Barytwasser allmählich zu, so sieht man die alkalische Reaktion zuerst rasch, später langsam verschwinden. Hat man schliesslich anderthalb Moleküle Baryhydrat auf ein Molekül Mucobromsäure zugesetzt, so lässt man die alkalische Flüssigkeit über Nacht stehen und entfernt alsdann einen etwa noch bleibenden Ueberschuss an Baryhydrat durch Kohlensäure. Wird die filtrirte Lösung (etwa 300 ccm auf 10 g Mucobromsäure) mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, so erhält man in reichlicher Menge

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2817.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1673.

ein in feinen verfilzten Nadeln krystallisirendes Barytsalz. Dieses, in kaltem Wasser schwer löslich, ist in heissem Wasser kaum reichlicher als in kaltem löslich, zersetzt sich leicht in wässriger Lösung, namentlich beim Erhitzen unter Gelbfärbung, wird jedoch in langen farblosen Prismen durch rasches Verdunsten seiner Lösung im Vacuum erhalten. Das an der Luft getrocknete Salz verliert im Exsiccator oder bei 100° etwas mehr als ein Molekül Wasser (6.11 pCt. im Mittel, Ber. 4.92 pCt.) und besitzt alsdann die Zusammensetzung  $\text{BaC}_4\text{HBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bei 105—115° verliert das Salz langsam an Gewicht, zugleich wird es aber gebräunt und etwas Brombaryum gebildet.

	Berechnet für $\text{BaC}_4\text{HBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I.	II.	Gefunden		
				III.	IV.	V.
Ba	39.37	39.00	39.19	39.54	39.34	39.56 pCt.
C	13.77	13.74	13.76	—	—	— »
H	0.86	0.95	1.06	—	—	— »
Br	22.99	22.64	23.11	—	—	— »

Das Kaliumsalz wurde aus dem Baryumsalz dargestellt. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, die an der Luft getrocknet nichts über Schwefelsäure verlieren. Bei 70° färbt sich das Salz bräunlich, erst bei 100° verliert es jedoch merklich an Gewicht.

	Berechnet für $\text{K}_2\text{C}_4\text{HBrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	I.	Gefunden	
			II.	III.
K	27.04	27.14	27.12	27.10 pCt.
H <sub>2</sub> O	6.64	6.95	6.67	— »

Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich leicht in Salpetersäure auflöst, die Lösung trübt sich aber bald unter Abscheidung von Bromsilber. Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich zuerst Bromsilber. Später tritt Reduktion ein. Mit wenig Ammoniak erwärmt, färbt sich das Salz sogleich schwarz. Das im Vacuum möglichst rasch getrocknete Salz ergab.

	Berechnet für $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{HBrO}_4$	I.	Gefunden	
			II.	III.
Ag	52.82	52.53	52.78	52.64 pCt.
Br	19.56	19.38	—	—

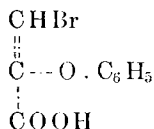
Die Reindarstellung der freien Säure ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da sie sich aus ihrer wässrigen Lösung durch andere Lösungsmittel nicht ausschütteln lässt und beim Abdampfen ihrer Lösung auch bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung erleidet. Wird das Baryumsalz mit wenig Wasser angerührt, das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die so erhaltene ziemlich concentrirte Lösung der Säure rasch im Vacuum verdunstet, so erhält man

einen dicken Syrup, welcher allmählich durch die Abscheidung von kleinen farblosen schiefen Prismen fest wird. Die syrupdicke Mutterlauge lässt sich nur schwer entfernen, und habe ich bis jetzt keine vortheilhafte Reinigungsmethode finden können. Das gut ausgepresste, über Schwefelsäure getrocknete Produkt gab folgende, mit der Formel  $C_4H_3BrO_4$  übereinstimmende Zahlen:

Ber. für $C_4H_3BrO_4$	Gefunden	
24.60	24.50	24.34 pCt.
1.54	1.55	1.50 »
41.03	41.00	40.86 »

Diese Säure löst sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol oder Aether, in Chloroform, Benzol, Ligroin oder Schwefelkohlenstoff ist sie dagegen fast unlöslich. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmolz bei  $111-112^{\circ}$ , doch ist es wohl möglich, dass der richtige Schmelzpunkt der Säure etwas höher liegt. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensive, in grosser Verdünnung noch sichtbare, granatrothe Färbung. Auf Zusatz von essigsauerm Baryt zu der mässig concentrirten Lösung krystallisirt das Baryumsalz in schönen Nadeln aus. Ueber die Struktur dieser mit der Brommaleïn- resp. Bromfumar-säure isomeren Säure müssen weitere Versuche Auskunft geben.

Ich möchte nur noch erwähnen, dass Phenolkalium in wässriger Lösung leicht auf die Mucobromsäure einwirkt und dass die auf diese Weise gebildete Mucophenoxybromsäure  $C_4H_2(O C_6H_5)BrO_3$  nach den Versuchen von E. K. Stevens leicht in die entsprechende Phenoxybromacrylsäure übergeführt werden kann. Da diese Säure von kochender concentrirter Kalilauge nicht angegriffen wird, muss ihr wohl die Formel



zukommen.

Hrn. C. R. Sanger, welcher einen Theil der vorhergehenden analytischen Bestimmungen ausgeführt hat, sage ich meinen besten Dank.

Harvard College, Cambridge, Masson, 15. Januar 1884.