

416. H. B. Hill und C. R. Sanger: Ueber substituirte  
Brenzschleimsäuren.

(Eingegangen am 29. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Vor einiger Zeit hat Tönnies<sup>1)</sup> eine bei 184—186<sup>o</sup> schmelzende Dibrombrenzschleimsäure, welche er durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Brenzschleimsäuretetrabromid erhielt, beschrieben, ohne jedoch auf die von ihm zu ihrer Darstellung gewählten Bedingungen näher einzugehen. Giesst man eine alkoholische Lösung des Tetrabromids langsam unter Vermeidung jeder grossen Temperaturerhöhung in überschüssige starke alkoholische Natronlauge ein, so erhält man die in Alkohol schwer löslichen Natronsalze zweier Dibrombrenzschleimsäuren, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalksalze ohne Schwierigkeit von einander scheiden lassen. Die eine Säure, deren Kalksalz in Wasser leichter löslich ist, schmilzt bei 192<sup>o</sup>, während der Schmelzpunkt der zweiten, ein sehr schwer lösliches Kalksalz bildende Säure, bei 168<sup>o</sup> liegt. Ohne Zweifel hatte Tönnies die erste Säure in den Händen, die jedoch mit etwas der zweiten Säure noch verunreinigt war.

Die aus dem leichter löslichen, mehrfach umkrystallisirten Kalksalze dargestellte, bei 192<sup>o</sup> schmelzende Dibrombrenzschleimsäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem und scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung in kleinen, sternförmig gruppirten flachen Nadeln aus. Sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, ziemlich leicht in kochendem Benzol oder Chloroform, in Schwefelkohlenstoff oder Ligroin ist sie sehr schwer löslich. Die aus siedendem Wasser umkrystallisirte Säure ergab:

Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	22.22	22.02	— pCt.
H	0.74	0.79	— »
Br	59.26	59.33	59.40 »

In heisser verdünnter Salpetersäure (1 : 5) löst sich diese Dibrombrenzschleimsäure beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung auf. Wird die klare Flüssigkeit nach beendeter Einwirkung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der weisse feste Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, so bleibt Mucobromsäure ungelöst, während Dibrommaleinsäure in Lösung geht. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Mucobromsäure schmolz bei 120—121<sup>o</sup> und gab bei der Analyse den richtigen Bromgehalt.

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden.
Br	62.01	61.90 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1088.

Die von der Mucobromsäure abfiltrirte wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, mit Alkohol gefällt, und das so erhaltene Barytsalz aus Wasser umkrystallisirt. Das an der Luft getrocknete Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{Ba}_2\text{C}_4\text{Br}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Ba	30.78	30.80 pCt.

Die aus diesem Barytsalze gewonnene Säure wurde durch Sublimation in das Anhydrid übergeführt, welches bei 114—115° schmolz.

Durch die Einwirkung von Bromwasser auf die von ihm dargestellte Dibrombrenzschleimsäure hat Tönnies<sup>1)</sup> einen bei 88° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Körper erhalten, welchen er für den Aldehyd der Dibromfumarsäure hielt. Obwohl wir auch einen Körper von ähnlichen Eigenschaften und Zusammensetzung durch die Einwirkung von Bromwasser auf unsere Säure in kleinen Mengen erhalten haben, ist es uns doch bis jetzt nicht gelungen, die zu seiner glatten Bildung und Reindarstellung erforderlichen Bedingungen zu finden. Wir haben jedoch constatiren können, dass unter Umständen die Reaktion zum Theil auf ganz andere Weise verläuft. Als wir ein Molekül Brom langsam durch einen Luftstrom zu der in Wasser vertheilten Säure zuführten, blieb ein beträchtlicher Theil derselben unverändert (Schmp. 191°) und zugleich war Tetrabromfurfuran nach der Gleichung



entstanden. Das aus Alkohol umkrystallisirte Tetrabromfurfuran schmolz bei 64—65° und zeigte den richtigen Bromgehalt.

	Ber. für $\text{C}_4\text{Br}_4\text{O}$	Gefunden.
Br	83.33	83.52 pCt.

Die bei 168° schmelzende Dibrombrenzschleimsäure, welche bei der Zersetzung des Brenzschleimsäuretetra-bromids neben der höher schmelzenden Säure in noch grösserer Menge gebildet wird, lässt sich einfacher direkt aus der Brenzschleimsäure gewinnen. Lässt man etwas mehr als 2 Moleküle Brom auf trockene Brenzschleimsäure einwirken und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade, bis die Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, so enthält das schwerflüssige Reaktionsprodukt neben etwas Dibrombrenzschleimsäure grössere Mengen des Bromids derselben. Das dickflüssige Oel wird mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, mit heissem Wasser behandelt und die gebildete Säure durch Ueberführen in das schwer lösliche Kalksalz gereinigt. Die Reaktion ist keineswegs glatt, es entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich in bedeutender Menge Dibrommaleinsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1202.

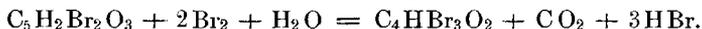
Man erhält jedoch immerhin etwa 50 pCt. der angewendeten Brenzschleimsäure von guter bei 165° schmelzender Säure. Die durch Umkrystallisiren des Kalksalzes weiter gereinigte, schliesslich aus Benzol umkrystallisirte Säure schmolz bei 167—168°. Diese Dibrombrenzschleimsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Aus einer heissen wässrigen Lösung scheidet sie sich in kleinen, schiefen Prismen aus, die jedoch in der Regel charakteristische Zwillingformen bilden. In Alkohol oder Aether ist sie leicht löslich, ziemlich leicht in kochendem Benzol oder Chloroform, schwer löslich in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff. Die aus Benzol umkrystallisirte Säure ergab:

Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	22.22	22.24	—	— pCt.
H	0.74	0.81	—	— »
Br	59.26	59.09	59.39	59.14 »

Diese Dibrombrenzschleimsäure wird beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt. Nach beendeter Einwirkung haben wir durch Ausschütteln mit Aether eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure erhalten, welche die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt (174—175°) der Monobromfumarsäure zeigte.

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> BrO <sub>4</sub>		Gefunden
Br	41.03	41.28 pCt.

Da die Zersetzung mit Brom ein Derivat der Maleinsäure liefert, ist die Monobromfumarsäure in diesem Falle ohne Zweifel aus der zuerst gebildeten Monobrommaleinsäure entstanden. Lässt man zwei Moleküle Brom auf ein Molekül der in Wasser vertheilten Säure einwirken, so bildet sich unter Kohlensäureentwicklung das Monobrommaleinsäuredibromid nach der Gleichung:



Diese Reaktion scheint am Glattesten zu verlaufen, wenn man das Brom rasch zusetzt. Es bildet sich alsdann ein rothes Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin kann der Körper ohne Schwierigkeit gereinigt werden.

Ber. für C <sub>4</sub> HBr <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden		
C	14.95	14.91	—	— pCt.
H	0.31	0.35	—	— »
Br	74.76	74.50	74.61	74.52 »

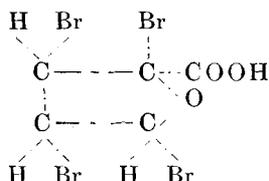
Das Monobrommaleinsäuredibromid bildet centimeterlange, weisse, dicke Nadeln, die bei 55° schmelzen. Beim langsamen Verdunsten der Lösung in Ligroin kann es in gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten werden. In Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol oder

Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Ligoïn. Von Wasser wird es auch beim Erwärmen nur langsam angegriffen. Beim längeren Kochen mit Wasser erhielten wir ein Gemisch, welches nach Eigenschaften und Schmelzpunkten zu urtheilen, Monobromfumarsäure, Monobrommaleïnsäure und gewöhnliche Dibrombernsteïnsäure enthielt. Wir zersetzten es also durch verdünnte Kalilauge und erhielten auf diese Weise eine einheitliche Säure, welche bei 126—127° schmolz und die Zusammensetzung der Monobrommaleïnsäure zeigte.

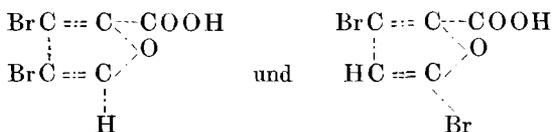
Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> BrO <sub>4</sub>	Gefunden
Br 41.03	40.82 pCt.

Die Oxydationsprodukte der beiden Dibrombrenzschleïmsäuren lassen kaum einen Zweifel über die Stellung der von ihnen enthaltenen Bromatome.

Nimmt man für das Brenzschleïmsäuretetrabromid die Formel



an, so findet die Bildung der beiden Dibrombrenzschleïmsäuren, sowie die Entstehung der von uns beobachteten Oxydationsprodukte ihre einfachste Erklärung in den Formeln:



Wir möchten daher die bei 192° und bei 168° schmelzenden Säuren als die  $\beta\gamma$  bzw.  $\beta\delta$ -Dibrombrenzschleïmsäuren bezeichnen.

Mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung behandelt, liefern die beiden Dibrombrenzschleïmsäuren dasselbe Produkt, die  $\beta$ -Monobrombrenzschleïmsäure, welche aus Wasser umkrystallisirt, feine verfilzte bei 128—129° schmelzende Nadeln bildet.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Wir haben uns vergeblich bemüht, die bei 156—157° schmelzende (Gazzetta Chimica VIII, 297) Monobrombrenzschleïmsäure von Schiff und Jassman darzustellen. Wir erhielten ausser der bei 183—184° schmelzenden Monobrombrenzschleïmsäure nur die beiden Dibrombrenzschleïmsäuren und unveränderte Brenzschleïmsäure.

Ber. für $C_5H_3BrO_3$		Gefunden	
C	31.41	31.26	— pCt.
H	1.57	1.72	— »
Br	41.89	41.95	41.88 »

Die neue Säure löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, noch leichter beim Erwärmen. In Aether oder Alkohol ist sie leicht löslich, etwas schwerer in Chloroform, Benzol oder Ligroin. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, lieferte sie die bei 176—177° schmelzende Monobromfumarsäure.

Ber. für $C_4H_3BrO_4$		Gefunden	
Br	41.03	41.04	pCt.

Die Einwirkung von Brom haben wir noch nicht genauer studirt.

Die bei 183—184° schmelzende  $\delta$ -Monobrombrenzschleimsäure verbindet sich leicht mit Brom und bildet ein bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzendes Additionsprodukt. Wird dasselbe mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so bildet sich in glatter Weise Tribrombrenzschleimsäure. Da bei der Bildung des Brenzschleimsäuretetrabromids die Entstehung von Substitutionsprodukten nicht zu vermeiden ist, so bildet sich bei der Darstellung der Dibrombrenzschleimsäure aus dem rohen Tetrabromid auch die Tribrombrenzschleimsäure in kleiner Menge. Die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Wasser gereinigte Säure ergab:

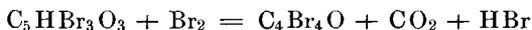
Ber. für $C_5HBr_3H_3$		Gefunden	
C	17.20	17.02	— pCt.
H	0.28	0.36	— »
Br	68.77	68.79	68.90 »

In kaltem Wasser ist die Tribrombrenzschleimsäure sehr schwer löslich, schwer löslich auch in kochendem Wasser. Aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung scheidet sie sich in kleinen sternförmig gruppirten, bei 218—219° schmelzenden Nadeln ab. In Aether oder Alkohol ist sie leicht löslich, mässig löslich in Benzol oder Chloroform, fast unlöslich in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff.

Von verdünnter Salpetersäure (1:5) wird sie nur wenig angegriffen, von einer stärkeren Säure (1:2) wird sie dagegen beim Kochen in die Dibrommaleinsäure übergeführt. Die mittelst Aether ausgezogene Säure schmolz bei 125° und lieferte beim Erhitzen das bei 114—15° schmelzende Anhydrid. Das aus Wasser umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Baryumsalz ergab.

Ber. für $BaC_4Br_2O_4 \cdot 2H_2O$		Gefunden	
Ba	30.78	30.91	pCt.

Durch die Einwirkung von wässrigem Brom haben wir das Tetrabromfurfuran nach der Gleichung:



erhalten. Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei 63—64° und ergab bei der Analyse:

Ber. für C <sub>4</sub> Br <sub>4</sub> O	Gefunden
Br 83.33	83.68 pCt.

Aus der wässrigen Lösung haben wir eine kleine zur Analyse nicht hinreichende Menge Dibrommaleinsäure erhalten, welche durch den Schmelzpunkt (114—115°) ihres Anhydrids erkannt wurde.

Cambridge, Harvard College, U. S. A., 30. Juni 1884.

#### 417. C. Willgerodt und E. Huetlin: Ueber Darstellung und Eigenschaften der *p*- und *o*-Nitrophenyläther des $\alpha$ -Dinitrophenols und der Pikrinsäure.

(Eingegangen am 29. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Doebner.)

Die folgenden vier Aether wurden von uns in der Weise dargestellt, dass wir alkoholische Lösungen von  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid auf *p*- und *o*-Nitrophenolkalium einwirken liessen. Die Umsetzungen der auf einander einwirkenden Verbindungen vollziehen sich nach den Verhältnissen ihrer Molekulargewichte. Zu der Aetherbildung erfordert 1 g  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol 0.88 g, 1 g Pikrylchlorid dagegen 0.72 g Mononitrophenolkalium. Die Aether des  $\alpha$ -Dinitrophenols lassen sich nur bei höherer Temperatur und höherem Drucke in zugeschlossenen Gefässen erzeugen. Es wurde von uns constatirt, dass die Umsetzung der in Glasröhren zusammengebrachten Körper erst dann eine vollständige war, wenn 5—6 Stunden lang auf 150—160° erhitzt wurde. Weit leichter entstehen die Pikrinsäureäther, indem man die Nitrophenolate mit einer alkoholischen Pikrylchloridlösung übergiesst und am Rückflusskühler kocht.

Ausser Chlorkalium entstehen bei der angedeuteten Aetherificirung nur dann noch andere Nebenprodukte, wenn man die Nitrophenole bei der Phenolatbildung mit Kalilauge übersättigt hat. Das überschüssige Kaliumhydroxyd veranlasst zunächst das Entstehen von Kaliumalkoholat und dann weiter das Auftreten von  $\alpha$ -Dinitrophenyläthyläther (Schmp. 86°) und Pikrinsäureäthyläther (Schmp. 83°). Beide Aether lassen sich von den Hauptprodukten leicht trennen, weil sie