

460. Carl Hell und E. A. Kehrer: Ueber die Einwirkung des Broms auf Lävulinsäure (β -Acetopropionsäure).

(Eingegangen am 14. August.)

Ausser einer kurzen Bemerkung von Tollens¹⁾, dass durch Zusatz eines Tropfens Brom zu Lävulinsäure keine Erwärmung, sondern eine erst nach längerer Zeit verschwindende Gelbfärbung eintrete, finden sich keine weiteren Angaben über diesen Gegenstand. Danach konnte es scheinen, als ob die Lävulinsäure sich indifferent gegen Brom verhalte und wir waren daher sehr überrascht, bei einem Vorversuche, bei welchem wir gasförmiges Brom auf Lävulinsäure einwirken liessen, unter starker Erwärmung und reichlicher Bromwasserstoffentwicklung einen schön krystallisirenden Körper entstehen zu sehen. Wir nehmen vorläufig davon Abstand, über die verschiedenen Wege, welche wir zur Gewinnung dieses gebromten Produktes eingeschlagen haben, hier ausführlichere Mittheilung zu machen, und geben nur die Methode an, bei welcher wir die beste Ausbeute erzielten und bei welcher wir deshalb auch schliesslich stehen geblieben sind.

5 g roher, zwischen 225—250° siedender, nach der Methode von Grote und Tollens²⁾ dargestellter Lävulinsäure werden in 10 g Aether gelöst und in die Mischung mit Hülfe eines kleinen Hahntrichters die 2 Mol. Brom entsprechende Menge, d. i. 13.80 g oder etwa 4.7 ccm, tropfenweise unter stetem Umschütteln langsam zufließen gelassen.

Zuerst verläuft die Einwirkung des Broms ziemlich ruhig; bald aber erhitzt sich die Flüssigkeit so stark, dass der Aether ins Sieden kommt und es kann bei zu raschem Zutritte des Broms, wenn nicht mit Wasser gekühlt wird, die Flüssigkeit aus dem Kölbchen herausgeschleudert werden. Während das Brom zufließt, entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Nach Zugabe des letzten Tropfens Brom giesst man die flüssige Masse in eine flache Porzellanschale und rührt mit einem Spatel tüchtig um. In wenigen Minuten sind die Reste des Aethers und fast aller Bromwasserstoff entwichen und es hinterbleibt eine nur schwach gelblich gefärbte, feste, krystallinische Masse. Dieselbe wird mit etwas Wasser übergossen resp. angerührt, auf einem Saugfilter scharf abgesogen, mehrere Male mit wenig Wasser nachgewaschen und dann zwischen Fliesspapier gepresst.

Aus 50 g roher Lävulinsäure erhielten wir auf diese Weise 101 g eines noch etwas feuchten, aber schon ziemlich reinen Produktes.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1377; Ann. Chem. 175, 187.

²⁾ Diese Berichte VII, 1375; X, 1440. Ann. Chem. 175, 181; 206, 207.

Auch in wässriger Lösung geht die Bildung des Bromproduktes leicht, aber viel langsamer von statten. Löst man die Säure in ihrem doppelten Gewichte Wasser, setzt dann die berechnete Menge Brom hinzu, so findet, wie schon Tollens beobachtet hat, keine merkliche Einwirkung statt. Lässt man jedoch die Mischung einige Tage stehen (wobei im vorliegenden Falle direktes Sonnenlicht Zutritt hatte), so scheidet sich die Verbindung in schönen, nadelförmigen Krystallen aus, welche nach dem Absaugen und Abwaschen mit Wasser fast vollkommen weiss sind. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit dem 3—4fachen Gewichte Wasser ganz kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, wobei der grösste Theil sich auflöst, während der nicht gelöste schmilzt und sich am Boden des Gefässes als schwach gelbgefärbte, ölige Schicht abscheidet, von der die klare Lösung abgegossen wird. Beim Erkalten derselben, ja, fast momentan, scheidet sich dann der neue Körper in Form deutlicher, schön weisser Nadeln aus, welche durch noch 3—4mal wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein erhalten werden.

Zuerst erhielten wir ein Produkt, welches zwischen 97—100°, dann ein solches, das zwischen 104 und 108° schmolz und nach wiederholtem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 112—113°. Weitere Reinigung veränderte diesen Schmelzpunkt dann nicht mehr. Beim Erhitzen auf 130—140° tritt Bräunung und später Zersetzung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Die Zusammensetzung dieser reinsten Säure entsprach einer Dibromlävulinsäure. Zwei Brombestimmungen gaben:

58.08 und 58.11 pCt. Brom,
während die Formel $C_3H_6Br_2O_3$ 58.39 pCt. Brom verlangt.

Eine mit einem Gemenge von Bleichromat und Bleioxyd ausgeführte Elementaranalyse ergab:

22.25 pCt. Kohlenstoff und 2.50 pCt. Wasserstoff,
für $C_3H_6Br_2O_3$ berechnen sich:
21.90 pCt. Kohlenstoff und 2.19 pCt. Wasserstoff.

Die Dibromlävulinsäure ist im Gegensatze zu der äusserst zerfliesslichen Lävulinsäure nicht hygroskopisch. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigäther und Aceton, schwer in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, nur spurenweise in Schwefelkohlenstoff und so gut wie nicht in kaltem Petroleumäther; Wasser, Benzol und Chloroform nehmen sie beim Kochen leicht auf, Petroleumäther löst sie dagegen auch beim Kochen nur in geringerer Menge und siedender Schwefelkohlenstoff noch schwieriger auf.

Die schönsten Krystalle erhielten wir aus einer heissen und verdünnten wässrigen Lösung nach dem Erkalten als büschelförmig gruppirte Nadeln, ferner aus siedendem Chloroform, Benzol, sowie aus

einem kalten Gemenge von Aether und Benzol, aus welchem beim langsamen Verdunsten des Aethers ziemlich dicke Säulen von anscheinend rhombischem Habitus anschossen. Kaltes Wasser wirkt auf die Dibromlävulinsäure nicht ein; versetzt man eine kalte, wässrige Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht keine Fällung, dagegen wird die Säure beim Erwärmen und durch längeres Kochen mit Wasser unter Gelbfärbung und Abspaltung von Bromwasserstoff und etwas Kohlensäure vollständig zersetzt, wie folgender quantitativer Versuch ergibt.

0.8890 g der Säure wurden mit einer reichlichen Menge Wasser 2 Tage lang am Rückflusskühler gekocht, die entweichende Kohlensäure in Barytlösung geleitet und das gefällte Baryumcarbonat in Baryumsulfat übergeführt.

Erhalten wurden 0.1424 g Baryumsulfat = 0.0268 g Kohlensäure oder 3.0 pCt. Kohlensäure. Für die vollständige Abspaltung der COOH-Gruppe aus $C_5H_6Br_2O_3$ in der Form von Kohlensäure berechnen sich 16.2 pCt. Kohlensäure. Von der Flüssigkeit wurde dann etwa $\frac{1}{3}$ abdestillirt, doch konnten wir im Destillate nichts Flüchtigtes und in Aether Lösliches auffinden; die im Destillationsgefässe zurückgebliebene Flüssigkeit wurde gleichfalls mit Aether ausgeschüttelt, ohne jedoch in der Aetherlösung etwas Fassbares auffinden zu können, und dann zur Bestimmung des abgespaltenen Bromwasserstoffs mit Silbernitrat gefällt, wobei 1.1803 g Bromsilber, entsprechend 0.50225 g Brom oder 96.75 pCt. der bei vollständiger Abspaltung der 2 im Molekül enthaltenen Bromatome als Bromwasserstoff theoretisch zu findenden Menge erhalten wurde. Die geringe Differenz ist ohne Zweifel nur auf die beim Ausschütteln mit Aether nicht zu vermeidenden Verluste zurückzuführen.

Aus dieser Bestimmung ergibt sich, dass die Verbindung nur zum Theil unter Abspaltung der COOH-Gruppe zersetzt wird, dass dagegen alles Brom als Bromwasserstoff heraustritt. Ueber die Natur der weiter entstehenden Zersetzungsprodukte können wir noch keine genaueren Angaben machen und müssen wir dies späteren Versuchen mit grösseren Substanzmengen vorbehalten. Desgleichen beabsichtigen wir das Verhalten der Dibromlävulinsäure gegen Ammoniak, Silberoxyd, Kalilauge u. s. w. genauer zu studiren und hoffen auch bald über die uns nicht unwahrscheinliche Existenz einer Monobromlävulinsäure Mittheilung machen zu können.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir auch die synthetisch aus Acetsuccinsäureester gewonnene β -Acetopropionsäure, von der uns eine kleine Quantität durch die Güte des Hrn. Dr. F. Gantter zur Verfügung gestellt wurde, der Einwirkung des Broms unterworfen und eine Dibrom- β -acetopropionsäure mit ganz gleichen Eigenschaften erhalten haben. Auch diese Säure, welche in denselben unter dem

Mikroskope nicht zu unterscheidenden nadelförmigen Krystallen anschoss und bei einer Brombestimmung 58.35 pCt. Brom ergab, schmolz zwischen 112—113^o und verhielt sich gegen Lösungsmittel genau wie die aus der Lävulinsäure des Rohrzuckers erhaltene.

Es ist dies ein weiterer Beweis für die schon von Conrad ¹⁾ und Tollens ²⁾ nachgewiesene Identität der beiden Säuren.

Stuttgart, Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule
(organische Abtheilung), Juli 1884.

461. William J. Comstock u. Wilhelm Königs: Zur Kenntniss der China-Alkaloide.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. August.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns durch Behandlung von Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid Cinchoninchlorid ³⁾ $C_{19}H_{21}N_2Cl$ und aus diesem durch Kochen mit alkoholischem Kali eine sauerstofffreie Base $C_{19}H_{20}N_2$ ⁴⁾ erhalten, das sog. Cinchen. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220—230^o ging das Cinchen unter Abspaltung von Chlormethyl und Ammoniak und unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser über in das sog. Apocinchen ⁴⁾ $C_{18}H_{17}NO$.

Wir haben das Studium dieser Basen wieder aufgenommen und gleichzeitig das Chinin und das mit dem Cinchonin isomere Cinchonidin in ähnlicher Weise untersucht. Aus dem Cinchonidin erhielten wir eine Base, welche in chemischer und krystallographischer Beziehung mit dem Cinchen identisch zu sein scheint. Aus dem Chinin entsteht eine dem Cinchen entsprechende Base, welche die Elemente von einem Molekül Wasser weniger enthält als das Chinin, für welche wir den Namen »Chinen« vorschlagen.

Ehe wir auf die Beschreibung dieser schön krystallisirten Derivate eingehen, sei es uns gestattet, die früheren Angaben über die Darstellung des Cinchoninchlorids und Cinchens zu ergänzen, sowie die analytischen Belege betreffs des Cinchens und seiner Abkömmlinge

¹⁾ Diese Berichte XI, 2177; Ann. Chem. 188, 217.

²⁾ Diese Berichte XII, 334.

³⁾ Diese Berichte XIII, 285.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1852.