

### 86. H. B. Hill und G. T. Hartshorn. Ueber einige Furfuranderivate.

(Eingegangen am 22. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Bildung eines Dibromfurfurantetrabromids<sup>1)</sup> durch die Einwirkung von Brom auf die bei 183—184° schmelzende Monobrombrenzschleimsäure erwähnt. Diesen Körper haben wir nun etwas näher untersucht und möchten einige Resultate der noch nicht vollendeten Untersuchung schon jetzt mittheilen, da uns ein gemeinschaftliches Fortsetzen der Arbeit unmöglich ist. Da die Einwirkung von Brom auf die in Wasser vertheilte Säure nur eine kleine Menge des Furfuranderivats lieferte, haben wir zuerst nach einer ergiebigeren Darstellungsmethode suchen müssen und fanden bald, dass die Reaktion ziemlich glatt in alkalischer Lösung verläuft, mit dem Vortheil, dass auf diese Weise auch das entsprechende Dibromfurfuran sich leicht isoliren lässt. Löst man die Monobrombrenzschleimsäure in überschüssiger Kalilauge auf, und fügt langsam etwas mehr als ein Molekül Brom hinzu — wir haben uns in der Regel eines Wasserstoffstromes bedient — so fällt aus der noch alkalischen Lösung ein schweres farbloses aromatisch-riechendes Oel nieder, welches unter Luftabschluss gewaschen und getrocknet und in einem Kohlensäurestrom unter vermindertem Drucke abdestillirt die Zusammensetzung eines Dibromfurfurans<sup>2)</sup> zeigte.

	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O	I.	Gefunden II.	III.	
C	21.23	21.13	—	—	pCt.
H	0.88	0.99	—	—	»
Br	70.79	70.87	70.99	70.63	»

Das  $\alpha$ -Dibromfurfuran siedet unverändert unter 15 mm Druck bei 62—63°, und unter gewöhnlichem Drucke (764 mm) im Wasserstoffstrom bei 164—165° (Faden ganz im Dampf) unter unbedeutender Zersetzung. Beim Abkühlen wird es bei 7—8° fest und schmilzt bei 9—10° wieder. In Berührung mit der Luft verändert es sich rasch, es färbt sich gelb, nimmt eine stark saure Reaktion an und nach einiger Zeit wird es in einen scheinbar amorphen, indifferenten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Körper verwandelt, welcher nach einer Brombestimmung der Formel C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder aber einem Multiplum derselben zu entsprechen scheint.

	Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
Br	66.12	66.21 pCt.

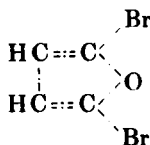
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1132.

<sup>2)</sup> Nach dem »Bulletin de la Société chimique de Paris« hat Henninger in der Sitzung vom 11. Mai 1883 ein Dibromfurfuran beschrieben, diese Beschreibung hat er jedoch unseres Wissens nie veröffentlicht.

Um der vermutheten Polymerisation des Oxydationsprodukts vorzubeugen, haben wir das Oel mit Wasser überschichtet und alsdann längere Zeit mit Luft in Berührung gebracht. Auf diese Weise erhielten wir eine starksaure Lösung, welche neben Bromwasserstoffsäure Maleïnsäure enthielt. Das Baryumsalz der letzteren war in Wasser nicht sehr leicht löslich und an der Luft getrocknet enthielt es ein Molekül Wasser.

Ber. für $BaC_4H_2O_4 \cdot H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 6.69	6.90 pCt.
Ber. für $BaC_4H_2O_4$	Gefunden
Ba 54.58	54.40 pCt.

Die aus dem Silbersalz gewonnene Säure war in Wasser leicht löslich und schmolz bei  $128-130^\circ$ . Beim Eindampfen der ursprünglichen bromwasserstoffhaltigen Lösung erhielten wir eine schwer lösliche Säure, welche die charakteristischen Eigenschaften der Fumarsäure zeigte. Von verdünnter Salpetersäure wird das Dibromfurfuran heftig angegriffen, in der Wärme entsteht Fumarsäure, bei gemässiger Reaktion in der Kälte wie es scheint auch Maleïnsäure. Die leichte Bildung der Maleïnsäure durch die Aufnahme von Sauerstoff lässt keinen Zweifel über die  $\alpha$ -Stellung der beiden Bromatome.



Mit Brom verbindet sich das  $\alpha$ -Dibromfurfuran leicht und bildet das schon erwähnte bei  $110-111^\circ$  schmelzende Tetrabromid. Man erhält es noch leichter und in befriedigender Menge, wenn man überschüssiges Brom direkt in eine alkalische Lösung der Monobrombrenzschleimsäure einfließen lässt und das nach einigem Stehen festwerdende Produkt aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt. Bei der Darstellung grösserer Mengen dieses Tetrabromids haben wir einen bei etwa  $55^\circ$  schmelzenden, sehr ähnlichen Körper beobachtet, welcher, obwohl wir ihn noch nicht ganz rein haben abscheiden konnten, ohne Zweifel ein mit dem ersteren isomerer Körper ist. Die folgenden Analysen zeigen die Zusammensetzung der möglichst gereinigten, bei etwa  $55^\circ$  schmelzenden Substanz.

Berechnet		Gefunden			
für $C_4H_2Br_6O$		I.	II.	III.	IV.
C	8.79	8.87	—	—	— pCt.
H	0.37	0.56	—	—	»
Br	87.90	88.22	88.10	87.68	87.68 »

Wird das bei 110—111° schmelzende  $\alpha$ -Dibromfurfurantetrabromid längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst es sich allmählich auf und die Lösung enthält alsdann eine leicht lösliche bei 176—177° schmelzende Säure, welche die Zusammensetzung der Monobromfumarsäure zeigt.

Ber. für $C_4H_3BrO_4$	Gefunden
Br 41.03	41.14 pCt.

Neben der Monobromfumarsäure wird eine zweite in Wasser leicht lösliche Säure gebildet, welche wir noch nicht rein haben darstellen können. Nach dem Schmelzpunkt (120°) und den Eigenschaften dieser Säure zu urtheilen, war sie wohl die Monobrommaleinsäure. Diese beiden Säuren erhielten wir auch bei der Anwendung von sehr viel Wasser zur Verdünnung der gebildeten Bromwasserstoffsäure, wurde dagegen die Lösung von Anfang an durch Zusatz von reinem kohlensaurem Kalk neutral gehalten, so haben wir nur die bei 127—128° schmelzende Monobrommaleinsäure auffinden können:

Ber. für $C_4H_3BrO_4$	Gefunden
Br 41.03	41.24 pCt.

Die Bildung der Monobrommaleinsäure durch die Einwirkung von Wasser liess die nahe Beziehung dieses  $\alpha$ -Tetrabromids zur gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure vermuthen, durch rauchende Salpetersäure wird es jedoch schon in der Kälte glatt in die Isodibrombernsteinsäure übergeführt. Die gebildete Säure war leicht in Wasser löslich, schmolz bei 163—165° und zeigte den richtigen Bromgehalt.

Ber. für $C_4H_4Br_2O_4$	Gefunden
Br 57.97	57.84 pCt.

Das Verhalten des isomeren  $\beta$ -Tetrabromids haben wir leider noch nicht genauer studiren können und wissen nur, dass es durch rauchende Salpetersäure in die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure übergeführt wird. (Br ber. 57.97 gef. 57.98.)

Die Oxydationsprodukte des Tetrabromfurfurans haben wir auch etwas näher studirt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder auch mit Bromwasser wird es langsam angegriffen und in Dibrommaleinsäure übergeführt. Das aus Wasser umkrystallisirte Barytsalz ergab:

Ber. für $BaC_4Br_2O_4 \cdot 2H_2O$	Gefunden
Ba 30.78	30.59 pCt.

Die aus dem Barytsalz gewonnene freie Säure schmolz bei 123—125° und konnte in das bei 114—115° schmelzende Anhydrid durch Sublimation verwandelt werden.

Wird das Tetrabromfurfuran mit Brom zusammengebracht, so bildet sich ein in sechsseitigen Blättchen krytallisirendes, bei 122—123°

schmelzendes Dibromid, welches aus Benzol und später aus Alkohol umkrystallisirt die folgende Zusammensetzung zeigte.

	Ber. für $C_4Br_6O$	Gefunden	
C	8.82	8.81	— pCt.
H	—	0.02	— »
Br	88.82	88.28	88.33 »

Das Tetrabromfurfurandibromid löst sich leicht in Aether oder Chloroform auf, etwas schwerer in Alkohol oder Benzol, in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff ist es dagegen ziemlich schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich zersetzt, es bildet sich Dibrommaleinsäure, es wird jedoch zugleich etwas Brom in Freiheit gesetzt.

### 89. J. Mauthner: Berichtigung betreffend das Cystin.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im XVII. Band dieser Berichte p. 293 habe ich über Spaltung des Cystins durch Erhitzen mit Wasser auf  $140 - 150^{\circ} C.$  berichtet und Analysen eines Silbersalzes mitgetheilt, das durch Ausschütteln des angesäuerten Reaktionsproduktes mit Aether, Behandeln des Aetherrückstandes mit Baryumcarbonat und Fällen der Baryumverbindung mit Silbernitrat erhalten war. Auf Grund der negativ ausgefallenen Stickstoffprobe nach Lassaigne hielt ich die Substanz für stickstofffrei. Dieselbe enthält jedoch, wie sich herausstellt, Stickstoff: sie liefert, mit Natronkalk erhitzt, Ammoniak.

Es liegt einer jener Fälle vor, in denen die Stickstoffprobe von Lassaigne in Stiche lässt. Siehe hierüber O. Jacobsen<sup>1)</sup> und C. Graebe<sup>2)</sup>.

Die erwähnte Baryumverbindung ist, wie ich vermuthete, optisch aktiv, und zwar linksdrehend.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2316.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1178