

Säurebindungsvermögen der in den einzelnen Phasen entstehenden Hydratationsproducte.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, sage ich auch an dieser Stelle für die ebenso eifrige als sachkundige Unterstützung, welche er mir bei dieser Untersuchung zu Theil werden liess, meinen besten Dank.

348. W. Lossen und O. Gerlach: Ueber die Brommesaconsäure.

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie vor einiger Zeit mitgetheilt¹⁾ wurde, hängt die Zersetzung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Basen wesentlich von der Quantität der letzteren ab, insofern als durch Einwirkung von 4 Aequiv. Basis auf 1 Mol. der Dibrombernsteinsäure glatt Acetylen-dicarbonensäure entsteht.

Diese und ähnliche Beobachtungen wurden Veranlassung zur Untersuchung verschiedener halogenirten Säuren mit der Absicht, die Abhängigkeit der Reaction von Natur und Quantität der zur Einwirkung kommenden Substanzen genau zu verfolgen.

Ueber die erhaltenen Resultate soll ausführlich an anderer Stelle berichtet werden. Im Folgenden machen wir eine kurze Mittheilung über eine Zersetzung der Citradibrombrenzweinsäure.

Die Zersetzung der Citradibrombrenzweinsäure durch Basen ist schon von Kekulé²⁾, später von Friedrich³⁾, einem Schüler von Joh. Wislicenus, sowie von Krusemark⁴⁾, einem Schüler von Fittig, studirt worden. Kekulé fand, dass die Säure in Brommethacrylsäure, Kohlendioxyd und Bromwasserstoff zerfallen kann; Friedrich und Krusemark fanden übereinstimmend, dass neben dieser Reaction eine zweite verläuft, durch welche Propionaldehyd, Kohlendioxyd und Bromwasserstoff als Spaltungsproducte entstehen. Die Citradibrombrenzweinsäure kann aber eine noch einfachere Zersetzung erfahren, indem sie in Bromwasserstoff und in eine Säure $C_5H_5BrO_4$ zerfällt, welche wir aus den weiter unten angegebenen Gründen Brommesaconsäure nennen.

Darstellung und Eigenschaften der Brommesaconsäure.

Bei Beschreibung der Zersetzung der Citradibrombrenzweinsäure sagt Kekulé: »Es ist für diese Zersetzung völlig gleichgültig, ob auf

¹⁾ Ann. d. Chem. 272, 127.

²⁾ Ann. d. Chem. 2. Suppl., 97 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 203, 351.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 206, 3 ff.

ein Molekül Citradibrombrenzweinsäure ein Aequivalent oder zwei Aequiv. Base angewandt werden, oder ob man die Base im Ueberschuss einwirken lässt.« Nach unseren Beobachtungen kann das vielleicht richtig sein, wenn man mit mehr oder minder stark verdünnten Lösungen arbeitet; es trifft aber jedenfalls nicht zu, wenn die Citradibrombrenzweinsäure durch überschüssige concentrirte Natronlauge zersetzt wird; durch diese zerfällt die Säure beinahe glatt in brommesaconsaures und bromwasserstoffsäures Salz.

Wir wenden eine Natronlauge an, welche in 1 ccm 0.25 g Aetznatron enthält, und zwar auf 1 Mol. Säure 4 Aequiv. Base. Das ist also nur $\frac{1}{3}$ mehr, als der Gleichung



entspricht. Ebensoviele Natrium brachten auch Fittig und Krusemark zur Einwirkung, aber freilich in Form von Natriumcarbonat und in verdünnter Lösung.

Die Citradibrombrenzweinsäure wird in die nach den obigen Angaben berechnete Menge von Natronlauge allmählich und unter Vermeidung von Erwärmung eingetragen. Dann wird rasch erhitzt, bis die Flüssigkeit gerade kocht, darauf sofort wieder abgekühlt. Die Spaltungsproducte sind beinahe ausschliesslich Brommesaconsäure und Bromwasserstoff: eine Titration zeigte, dass wenig mehr als die Hälfte des Broms der Citradibrombrenzweinsäure ausgetreten war; der Geruch nach Propionaldehyd trat nicht merklich auf; beim Uebersättigen der erkalteten Flüssigkeit mit Schwefelsäure entwickelte dieselbe keine nennenswerthe Menge von Kohlendioxyd. Etwas Brommethacrylsäure war gleichwohl im Reactionsproducte nachzuweisen.

Man entfernt dieselbe am einfachsten, indem man die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung mit Petroläther ausschüttelt, welcher die Brommethacrylsäure leicht auflöst, die Brommesaconsäure dagegen nicht. Letztere wird durch darauf folgendes Ausschütteln mit Aether gewonnen. Aus 150 g Citradibrombrenzweinsäure wurden etwa 70 g Brommesaconsäure und 2.5 g Brommethacrylsäure erhalten.

Nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösung blieb eine gelbe, ölige Flüssigkeit, welche im Exsiccator zu einer schwach gelblichen Masse erstarrte, in welcher sich mit dem Mikroskop kleine, feine Prismen erkennen liessen. Die Säure kann durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Da sie sehr leicht in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich ist, haben wir sie aus diesen Lösungsmitteln nicht schön krystallisirt erhalten. Aus ätherischer Lösung lässt sie sich durch Petroläther oder Chloroform ausfällen. Am besten krystallisirt erhielten wir sie, als wir sie in wenig erwärmtem Aether lösten, zu der conc. ätherischen Lösung Chloroform bis zur Trübung zusetzten und dann in hohen Cylindern verdunsten liessen. Es

schieden sich zwar keine grossen Krystalle ab, wohl aber unter dem Mikroskop gleichmässig aussehende, sternförmig gruppirte Prismen.

Analyse: Ber. für $C_5H_3BrO_4$.

Procente: C 28.7, H 2.4, Br 38.3.

Gef. » » 28.7, » 2.5, » 38.3.

Weit leichter als durch blosses Umkrystallisiren wird die Säure dadurch gereinigt, dass man sie in ihr Zinksalz überführt, dieses ausgezeichnet krystallisirende Salz umkrystallisirt und die Säure aus dem ganz reinen Salze wieder abscheidet; letzteres kann durch Anschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Lösung mit Aether geschehen.

Die lufttrockne Säure verliert beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkte nicht an Gewicht. Sie schmilzt bei 220° und wird in höherer Temperatur in der weiter unten beschriebenen Weise zersetzt.

Brommesaconsaure Salze.

Saures Kaliumsalz, $C_5H_4BrO_4K$.

Erhalten durch Zusatz der berechneten Menge von Kaliumcarbonat zu Brommesaconsäurelösung. Sehr leicht löslich in Wasser; schießt aus concentrirter Lösung in Prismen an. Lufttrocken verliert es bei 100° nicht an Gewicht.

Analyse: Ber. Procente: K 15.7.

Gef. » » 15.5.

Baryumsalz, $C_5H_3BrO_4Ba + 2H_2O$.

In Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt daraus in undeutlichen prismatischen Krystallen. Kann durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt werden, bei vorsichtigem Alkoholzusatz krystallisiren kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, rasch ausgefällt ist das Salz ein krystallinisches Pulver. Das Krystallwasser entwich beim Erhitzen auf 130° .

Analyse: Ber. Procente: Ba 36.1, H_2O 9.5.

Gef. » » 35.8, » 9.5.

Calciumsalz, $C_5H_3BrO_4Ca + H_2O$.

In Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und daraus bisher in undeutlichen Krystallen erhalten. Die kalte concentrirte Lösung scheidet beim Erhitzen krystallinisches Salz aus. Auch durch Alkohol aus wässriger Lösung fällbar. Bei 130° wasserfrei.

Analyse: Ber. Procente: Ca 15.1, H_2O 6.8.

Gef. » » 15.2, » 6.9.

Zinksalz, $C_5H_3BrO_4Zn + 8H_2O$.

Dieses für die Brommesaconsäure sehr charakteristische Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt daraus in grossen, wasserhellen, wohl ausgebildeten prismatischen Krystallen, ist deshalb,

wie schon bemerkt wurde, ein sehr gutes Mittel zur Reindarstellung der Säure. Zusatz von wenig Alkohol zu der wässrigen Lösung scheidet es in langen, schmalen Prismen aus, die ebenfalls 8 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Salz verliert über Schwefelsäure langsam Krystallwasser; letzteres entweicht bei 120—130° vollständig.

Analyse: Ber. für $C_5H_3BrO_4Zn + 8H_2O$.

Procente: C 14.4, H 4.6, Br 19.2, Zn 15.6, H_2O 34.6.

Gef. » » 14.1, » 4.8, » 19.3, » 15.5, » 34.4.

Analyse des wasserfreien Salzes:

Ber. Procente: C 22.1, H 1.1, Br 29.4, Zn 23.9.

Gef. » » 22.1, » 1.7, » 29.8, » 23.9.

Silbersalz $C_5H_3BrO_4Ag_2$.

Fällt durch Zusatz von Silbernitratlösung zu der Lösung des Zinksalzes als weisser flockiger Niederschlag aus. Bräunt sich etwas beim Kochen mit Wasser, krystallisirt daraus in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Ag 51.1.

» » » 51.4.

Die Mehrzahl der beschriebenen Salze ist verglichen worden mit den entsprechenden Salzen der Bromcitronsäure; sie sind von letzteren verschieden.

Zersetzung der Brommesaconsäure durch Natronlauge.

Die Brommesaconsäure zersetzt sich weder durch Wasser, noch durch Normalnatronlauge, selbst wenn sie damit längere Zeit gekocht wird. Sie wird jedoch durch Kochen mit concentrirter Natronlauge zerlegt; nach 12 stündigem Erhitzen am Rückflusskühler war aus einer Probe alles Brom als Bromnatrium ausgetreten. Aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung konnte nur Essigsäure abdestillirt werden. Letztere entsteht, wie Friedrich gefunden und wir bestätigt haben, auch bei Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Brommethacrylsäure.

Die erhaltene Essigsäure wurde in Baryumacetat verwandelt, letzteres analysirt.

Analyse: Ber. für $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$.

Procente: Ba 50.2, H_2O 6.6.

Gef. » » 49.6, » 6.6

Reduction der Brommesaconsäure zu Brenzweinsäure.

Die Säure wurde in 10 procentiger wässriger Lösung mit sovial 1 procentigem Natriumamalgam behandelt, dass auf 1 Mol. Säure 4 At. Natrium kamen. Wasserstoffentwicklung war nicht wahrzunehmen. Die Titration einer nach 2 Stunden entnommenen Probe zeigte, dass alles Brom als Bromwasserstoff ausgetreten war. Die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung gab beim Durchschütteln mit Aether an den-

selben Brenzweinsäure ab. Der Schmelzpunkt der aus heissem Chloroform umkrystallisirten Säure lag bei 112°. 4 g Brommesaconsäure gaben 2.35 g Brenzweinsäure.

Analyse: Ber. für $C_5H_6O_4$.

Procente: C 45.5, H 6.1.

Gef. » » 45.7, » 6.4.

Das aus der Säure hergestellte Calcium- und Bleisalz wurde mit brenzweinsaurem Calcium und Blei verglichen; ein Unterschied wurde nicht wahrgenommen.

Ein Versuch, die Brommesaconsäure durch Anwendung von nur 2 At. Natrium auf 1 Mol. Säure zu Mesaconsäure selbst zu reduciren, gelang nicht. Es liess sich durch Titration leicht feststellen, dass nur die Hälfte des Bromgehaltes ausgetreten war. Dementsprechend erwies sich die nach dem Uebersättigen der Reactionsmischung mit Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelte Säure als ein Gemisch von Brommesaconsäure und Brenzweinsäure.

Zersetzung der Brommesaconsäure durch Erhitzen.

Wird Brommesaconsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus vorsichtig weiter erhitzt, so zerfällt die Hauptmenge derselben in Wasser und in das bekannte Bromcitraconsäureanhydrid, welches abdestillirt werden kann. Producte einer untergeordnet verlaufenden Nebenreaction sind etwas Kohlendioxyd und etwas verkohlter Destillationsrückstand.

Das krystallinisch erstarrte Destillat zeigt die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Bromcitraconsäureanhydrids. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, heissem Wasser; durch Umkrystallisiren aus heissem Schwefelkohlenstoff oder viel heissem Petroläther wird es in den von Krusemark¹⁾ beschriebenen, bei 99° schmelzenden, glänzenden Blättern erhalten.

Analyse: Ber. für $C_5H_3BrO_3$.

Procente: C 31.4, H 1.6, Br 41.9.

Gef. » » 31.5, » 1.9, » 41.8.

Ein aus der Verbindung erhaltenes Baryumsalz glich völlig dem auf bekanntem Wege bereiteten bromcitraconsauren Baryum.

Namentlich dieser letzte Versuch ist in unseren Augen der Beweis dafür, dass die von uns erhaltene Säure Brommesaconsäure oder, was dasselbe sagt, Brommethylfumarsäure ist. Durch unsere Beobachtungen erfährt die besonders durch die wichtigen Arbeiten von Kekulé und Fittig bereits zur Genüge bekannte Analogie zwischen den zweifach gebromten Bernsteinsäuren und der Citra- und Mesa-

¹⁾ Ann. d. Chem. 206, 17.

dibrombrenzweinsäure eine neue Bestätigung, die sich am einfachsten aus folgender Gegenüberstellung ergibt:

Dibrombernsteinsäure.
Kann zerfallen in:
Bromwasserstoff und Brommaleinsäure;

oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Acetaldehyd²⁾.

Mesadibrombrenzweinsäure.
Kann zerfallen in:
Bromwasserstoff und Bromcitronsäure;

oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Propionaldehyd;
oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Brommethacrylsäure.

Isodibrombernsteinsäure.
Kann zerfallen in:
Bromwasserstoff und Bromfumar-säure, welche beim Erhitzen in Brommaleinsäureanhydrid und Wasser zerfällt¹⁾;

oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Acetaldehyd²⁾.

Citradibrombrenzweinsäure.
Kann zerfallen in:
Bromwasserstoff und Brommesaconsäure, welche beim Erhitzen in Bromcitronsäureanhydrid und Wasser zerfällt;

oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Propionaldehyd;
oder in:
Bromwasserstoff, Kohlendioxyd Brom- u. Isobrommethacrylsäure

Ob auch eine der zuletzt erwähnten Zersetzung der Dibrombrenzweinsäuren entsprechende Zersetzung der Dibrombernsteinsäuren eintreten kann, wird sich wohl bei der im hiesigen Laboratorium fortgesetzten Untersuchung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren herausstellen.

Königsberg, 2. Juli 1894.

¹⁾ Fittig und Petri, Ann. d. Chem. 195, 66.

²⁾ Lossen, Ann. d. Chem. 272, 136 Anm.