

III. Krystallform des Brucins.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloïde, war ich in den Besitz schön ausgebildeter Brucinkristalle gekommen. Da krystallographische Bestimmungen über diese Pflanzenbase nicht vorlagen, übergab ich dieselben Herrn Lüdecke zur Messung, welcher mir hierüber gütigst Folgendes mittheilte:



Das Brucin krystallisirt in nebenstehenden Täfelchen; die Flächen c und a stehen senkrecht zu b; da c und a cylindrisch gekrümmt sind, so konnten die Winkel nicht sehr scharf bestimmt werden, doch fand sich

$$c : b = 89^{\circ} : 91^{\circ} \text{ und}$$

$$a : b = 88^{\circ} : 91^{\circ}.$$

c bildet mit a einen Winkel von $132^{\circ}, 32\frac{1}{2}'$ (Mittel aus 23 Messungen); da c und a scharfe, aber in die Länge gezogenen Bilder, wegen ihrer cylindrischen Krümmung gaben, so ist diese Messung genau.

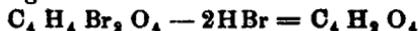
Die Auslöschung d bildet einen kleinen Winkel mit der Kante a/b; es dürfte daher das Brucin im monoklinen System krystallisiren.

Halle a. S., im April 1877, Universitäts-Laboratorium.

214. E. Randrowski: Ueber Acetylendicarbonsäure.

(Eingegangen am 27. April)

In seinen schönen Untersuchungen über organische Säuren¹⁾ führt Kékule als Zersetzungsprodukte der Bibrombernsteinsäure resp. bibrombernsteinsaurer Salze an: Monobromäpfelsäure, Monobrommaleinsäure und Weinsäure. Dagegen gelang es ihm nicht, die vierte der möglichen Zersetzungsweisen der Bibrombernsteinsäure, nämlich die nach der Gleichung



zu realisiren.

Die Säure von der Formel $C_4 H_2 O_4$ würde mehrfaches Interesse darbieten und zwar 1) als eine Säure von höchst merkwürdiger Zusammensetzung. Die Eigenschaften, chemisches Verhalten etc. einer solchen Säure könnte ein ganz interessantes Kapitel in der Geschichte der ungesättigten Verbindungen abgeben. 2) Es war zu hoffen, dass beide Bibrombernsteinsäuren dieselbe Acetylendicarbonsäure liefern werden, was jedenfalls einen gewichtigen Grund zu den schon vorhandenen über die Constitution der Bibrombernsteinsäuren resp. Fumar-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm., Supptbd. I, 359.

und Maleinsäure abgeben würde und 3) wäre die neue Säure isomer mit der Mellithsäure und es wäre in Anbetracht der Thatsache, dass Acetylen und einige seiner Abkömmlinge, wie Allylen, unter geeigneten Umständen in entsprechende aromatische Kohlenwasserstoffe sich condensiren — eine analoge Condensation der Acetylendicarbonsäure in die Mellithsäure zu hoffen. —

Dies waren Gründe, die mich auf Veranlassung des Hrn. Radziszewski bewogen, nach dieser Acetylendicarbonsäure von Neuem zu suchen.

Vorerst schien es mir angezeigt zu sein, sich zu vergewissern, ob die Bibrombernsteinsäuren trotz negativer Resultate Kékule's doch nicht ein bequemes Ausgangsmaterial in dieser Untersuchung liefern könnten. Die ersten Versuche zeigten, dass dies wirklich der Fall ist.

Kékule zersetzte immer die bibrombernsteinsäuren Salze. Ich schlug einen etwas anderen Weg ein; anstatt bibrombernsteinsäure Salze für sich zersetzte ich sie mit einem Ueberschusse an Base oder direct Bibrom- und Isobibrombernsteinsäure¹⁾ in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilösung im Verhältnisse von 1 Mol. Säure auf 4 Mol. KHO. Die Reaction ist immer sehr heftig; sie scheint etwas energischer vor sich zu gehen bei der Isobibrombernsteinsäure. Immer setzt sich ein weisser Niederschlag in beträchtlicher Menge am Boden ab, der Alkohol geräth in's Sieden in welchem er noch etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhalten wurde. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Alkohol ausgewaschen und die alkoholischen Filtrate zur Trockne abgedampft, wobei ein geringer, krystallinischer Niederschlag hinterblieb. Der Rückstand von der Zersetzung der Bibrombernsteinsäure bestand aus brommaleinsäurem Kali. Durch Auflösen in Wasser, Zersetzen mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Abdampfen der ätherischen Schichte konnte daraus leicht Brommaleinsäure in kleinen, glänzenden Krystallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 135°, wogegen Kékule denselben bei 125° C. fand. Bei der Verbrennung erhielt ich $C = 24.45$ (H verunglückt) entsprechend der Formel $C_4H_3BrO_4$, welche verlangt $C = 24.61$ pCt. und $H = 1.6$ pCt.

Der Rückstand von der Zersetzung der Isobibrombernsteinsäure war überaus gering, so dass seine Natur nicht näher untersucht werden konnte.

In den alkoholischen Laugen war also überhaupt sehr wenig enthalten. Es konnte entweder eine vollständige Zersetzung stattgefunden haben, in welchem Falle der Niederschlag ausser Bromkalium auch kohlen-saures Kali enthalten musste oder aber der Niederschlag

¹⁾ Bibrombernsteinsäure stellte ich aus Fumar- und zuletzt auch aus Bernsteinsäure dar.

enthielt neben Bromkalium auch das Kalisalz der gesuchten Säure. Die erste Vermuthung erwies sich als irrig, denn beim Ansäuern des Niederschlags mit Salzsäure war kein Aufbläusen bemerkbar. Natürlicherweise gewann dadurch die zweite Vermuthung an Wahrscheinlichkeit.

Der gut getrocknete Niederschlag wurde in Wasser aufgelöst und sodann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bald verwandelte sich die Flüssigkeit in eine blendendweisse, breiartige, krystallinische Masse. Beim weiteren Säurezusatze löste sich die Masse wieder vollständig auf. Die Lösung wurde jetzt stark mit Aether geschüttelt, die ätherische Schichte abgehoben und einer langsamen Verdunstung überlassen. Es hinterblieben lange (bis 2 Centimeter) radialförmig oder unregelmässig verwachsene Krystalle. Diese, zwischen Fließpapier ausgepresst, wurden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Aether in ganz reinem Zustande erhalten.

Sowohl bei der Zersetzung der Bibrom- wie auch der Isobrombernsteinsäure resultirte ein und derselbe Körper. In beiden Fällen ist der neue Körper eine Säure, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; zersetzt sich langsam schon bei 100°. Bei 182° ist diese Zersetzung äusserst heftig. Es entwickeln sich reichlich Gase (wahrscheinlich Kohlensäure) und es sublimirt in überaus kleinen Mengen ein krystallinischer Körper. Ferner destilliren einige Tropfen einer stark nach Essigsäure riechenden Flüssigkeit und es hinterbleibt in der Retorte eine schwarze, schwammige Kohle. — Die Säure krystallisirt in beiden Fällen mit 2 Mol. Wasser und kommt ihr ohne Wasser die Formel $C_4 H_2 O_4$ auf Grund folgender Zahlen zu.

Beim Verbrennen gab die entwässerte Säure:

aus Bibrombernsteinsäure	aus Isobibrombernsteinsäure
C = 41.73	C = 42.46 41.83
H = 1.72	H = 1.89 1.66

Die Formel $C_4 H_2 O_4$ verlangt:

$$\begin{aligned} C_4 &= 42.10 \\ H_2 &= 1.75 \\ O_4 &= 56.15 \end{aligned}$$

dagegen verlor über Schwefelsäure die Säure:

aus Bibrombernsteinsäure	aus Isobibrombernsteinsäure
24.73 pCt. $H_2 O$	23.00 pCt. $H_2 O$

während die Formel $C_4 H_2 O_4 + 2 aq$ 24.00 pCt. $H_2 O$ verlangt.

Die Zahlen für den Wassergehalt sind bald zu hoch, bald zu niedrig. Dies erklärt der Umstand, dass die Säure schon an der Luft verwittert, so dass man schwerlich sicher sein kann, ob sie vom Trocknen über Schwefelsäure nicht etwas feucht oder nicht etwas verwittert war.

Es verdient weiter hervorgehoben zu werden, dass die Acetylendicarbonsäure von der Formel $C_4 H_2 O_4 + 2 aq$ isomer mit Weinsäure ist. Ein ähnlicher Fall wurde schon von Kékulé¹⁾ erwähnt. Er erzeugt zur Genüge die Rolle und isolirte Stellung des Krystallwassers ausserhalb des Moleküls einer chemischen Verbindung.

Die Ausbeute an der neuen Säure sollte man eine theoretische nennen. Aus je 25 Gr. Bibrombernsteinsäure bekam ich durchschnittlich 7—8 Gr. der Acetylendicarbonsäure (die Theorie verlangt 10.3). An Nebenprodukten mangelte es vollständig, wenn man von den kleinen Mengen der Brommaleinsäure absieht, die eigentlich ein Zwischenglied im Zersetzungsprocess bildet und sich vielleicht in Acetylendicarbonsäure überführen lassen wird.

Von den Salzen der Acetylendicarbonsäure wurden bis jetzt näher studirt:

Das saure Kalisalz $C_4 O_4 HKa$ bildet kleine, glänzende Krystalle, schwerlöslich in Wasser. Gefunden $Ka = 25.09$ (die Formel verlangt 25.65).

Das Natriumsalz $C_4 O_4 Na_2 + 3\frac{1}{2} H_2 O$ durch Neutralisiren der Säure mit kohlen-saurem Natron und nachheriges Fällen mit Alkohol in feinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Gefunden 28.33 pCt. $H_2 O$ und 28.61 pCt. Na (obige Formel verlangt 28.58 pCt. $H_2 O$ und 29.11 pCt. Na).

Das Bleisalz $C_4 PbO_4 + H_2 O$ entsteht beim Zutropfeln von Bleiessig zu einer wässerigen Säurelösung. Bildet feine, atlasglänzende Kryställchen; vollständig unlöslich in Wasser. Beim Verbrennen wurde gefunden:

C = 14.05	die obige Formel verlangt C = 14.24
H = 0.71	H = 0.62
Pb = 61.68	Pb = 61.42.

Das Krystallwasser konnte nicht besonders bestimmt werden, denn schon bei 100° wird das Salz zerlegt.

Salpetersaures Silber bewirkt in sogar verdünnten Säurelösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der anfangs weiss, bald aber, selbst im Dunkeln, mehr und mehr gelb und zuletzt schwarzbraun wird. Die Analyse ergab Zahlen, die für eine weit vorgeschrittene Zersetzung sprachen. Beim Schlagen und Verbrennen detonirt das Silbersalz äusserst heftig.

Ebenso konnte bis jetzt das Zinksalz nicht rein erhalten werden. Es wurde dargestellt durch Zersetzen des kohlen-sauren Zinks mit Acetylendicarbonsäure und langsames Abdampfen über Schwefelsäure. In der Lauge setzten sich neben einem weisslichen, amorphen Niederschlag prachtvolle, regelmässig ausgebildete Krystalle des Zinksalzes

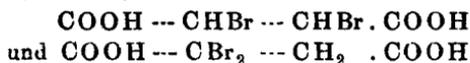
¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm., Supptbd. I., 373.

(meistens die Combination $\infty P \infty$, $P, \infty P$) ab. Diese Krystalle wurden ausgelesen und für sich untersucht. Sie verwittern sehr leicht an der Luft und scheinen die Formel $C_4 O_4 Zn + 1\frac{1}{2} H_2 O$ zu besitzen. Doch stimmten die Zahlen — namentlich für Zn — nicht so genau, um sie für maassgebend anzunehmen.

Die Salze der Acetylendicarbonsäure sind durchgängig leicht zersetzbar, namentlich beim Erwärmen mit Wasser. In welcher Richtung diese Zersetzung stattfindet, ob hier nicht etwa eine Umwandlung zu mellithsauren Salzen vor sich geht, werden wohl weitere Versuche lehren.

Das Verhalten der Acetylendicarbonsäure erinnert in manchen Zügen an das der Weinsäure, so namentlich die Existenz des schwerlöslichen sauren Kalium- und Ammoniumsalzes. Im Uebrigen scheint sie eine wenig beständige Verbindung zu sein. Bis jetzt kann ich nicht angeben, in welcher Weise die Umwandlung der Acetylendicarbonsäure in die Mellithsäure zu vollziehen wäre. Die Einwirkung einer höheren Temperatur scheint hier nicht zum gewünschten Ziele zu führen. Ebenso bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, das nähere Verhältniss zwischen der Acetylendicarbonsäure und Bernsteinsäure zu bestimmen.

Die Thatsache, dass aus beiden Bibrombernsteinsäuren eine und dieselbe Acetylendicarbonsäure resultirt, wird wohl in Anbetracht des schon von Kékule betonten Umstandes, dass beide Bibrombernsteinsäuren durch Wasserstoff in st. nasc. in eine und dieselbe Bernsteinsäure übergehen, als ein endgültiger Beweis für die Constitution der Bibrombernsteinsäuren nämlich:



angesehen werden müssen.

Lemberg, im April 1877, Laboratorium des Hrn. Radzizewski.

215. E. Salkowski: Ueber die Entstehung des Phenols im Thierkörper.

(Eingegangen am 29. April.)

In einer vorläufigen Mittheilung vom 25. October vorigen Jahres (diese Ber. IX, 1595) gab ich u. A. an, dass nach Einspritzungen von Indol beim Thier nicht nur Indican, sondern auch Phenol im Harn aufzutreten scheint. Ich hatte gehofft, dass ich Zeit genug gewinnen würde, diese höchst auffallende Beobachtung selbst aufzuklären und machte mich zunächst an die Ausarbeitung eines anderen Theiles der l. c. angeführten Beobachtungen, ohne die obige Frage ganz aus dem