

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

(Eingelaufen den 16. October 1872.)

82) Untersuchungen über die Schleimsäure und Pyroschleimsäure ; mitgetheilt von *H. Limpricht.*

Diese beiden Säuren dienten in den letzten fünf Jahren im hiesigen Laboratorium mehrfach als Ausgangspunkt für Arbeiten, deren Resultate theils in Dissertationen niedergelegt, theils in kurzen Notizen in mehreren Zeitschriften veröffentlicht worden sind. Es wurde beabsichtigt, die Constitution der beiden Säuren festzustellen und die ausführliche Abhandlung erst nach Erreichung dieses Ziels zu publiciren. Aber wegen des bedeutenden Anwachsens des Materials halte ich es für richtiger, schon jetzt mit der Veröffentlichung vorzugehen und nicht erst den Schluß der ganzen Untersuchung abzuwarten. An derselben haben sich mehrere Chemiker betheiliget, nichts desto weniger werde ich der Uebersichtlichkeit wegen alle Resultate in *einer* Abhandlung zusammenstellen, dabei jedoch nach Möglichkeit den jedem Einzelnen gebührenden Antheil bezeichnen.

I. *Schleimsäure*, $C_6H_{10}O_8$.

Die Säure wurde nach der bekannten Methode aus Milchsucker durch Kochen mit Salpetersäure dargestellt. In Zweiliterkolben wurden je 250 Grm. gröblich gestoßener Milchsucker mit etwa 400 Grm. Wasser und eben so viel roher Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht übergossen und auf einem Kohlenbecken rasch bis zum Beginn der Reaction er-

hitzt; nach Eintritt derselben wurde das Feuer zum größten Theil entfernt und das Sieden noch etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden durch wenige Kohlen unterhalten. Am folgenden Tage war eine große Menge Schleimsäure auskrystallisirt, nach deren Entfernung die Flüssigkeit nochmals mit 200 Grm. Salpetersäure versetzt und eine Stunde gekocht wurde. Nach 24 Stunden hatte sich wieder Schleimsäure abgeschieden; die davon abgossene Flüssigkeit wurde jetzt in großen Porcellanschalen eingedampft unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure, sobald sie sich braun färbte. Auch aus dieser concentrirten Mutterlauge setzte sich beim Stehen Schleimsäure ab und dieselbe Operation — Eindampfen der Mutterlauge unter Zusatz von Salpetersäure und Stehenlassen von einem Tage zum andern — wurde so oft wiederholt, als überhaupt noch Schleimsäure sich bildete; die letzte Mutterlauge endlich lieferte reichliche Mengen von Oxalsäure.

Die Schleimsäure wurde mehrmals mit kaltem Wasser abgespült, dann in Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure aus der filtrirten Lösung wieder gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Reinigung der direct aus der salpetersauren Lösung niedergefallenen Schleimsäure nur durch Waschen mit kaltem Wasser ist nicht anzurathen, weil ihr immer Zucker hartnäckig anhängen bleibt, was leicht daran erkannt werden kann, dafs sie beim Erhitzen im Röhrchen sich sogleich stark bräunt, unter Entwicklung von Caramelgeruch.

Mit dem *Schleimsäureäther* $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$ hat Schridde einige Versuche ausgeführt, deren Wiederholung resp. Vervollständigung nicht ohne Interesse sein dürfte. Es gelingt nicht, den Aether durch Einleiten von Salzsäuregas in absoluten Alkohol, in welchem Schleimsäure suspendirt ist, oder Erwärmen der Schleimsäure mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure darzustellen, sondern man muß den schon von

Malaguti *) angegebenen Weg einschlagen, nämlich Schleimsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmen, bis die Masse schwarz geworden ist, dann nach 12 Stunden mit Weingeist vermischen und das krystallinisch gewordene Product nach 24 Stunden durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist reinigen. — Der Schmelzpunkt liegt, wie auch Malaguti fand, bei 158°.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser und ebenfalls aus Weingeist tritt theilweise Zersetzung ein. Die Lösung in Wasser setzt beim Kochen Schleimsäure ab. Der Weingeist löst den Aether in der Hitze reichlich und beim Erkalten krystallisirt er zum größten Theil wieder unverändert heraus; aber die von den Krystallen getrennte Mutterlauge liefert beim Verdunsten Krystalle des sauren Aethers $C_6H_9O_8(C_2H_5)$, $3H_2O$. — Dieser krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und schon unter 100° zu einer glasigen hygroscopischen Masse zusammenschmelzen. Nach dem Trocknen bei 50° hatten sie die obiger Formel entsprechende Zusammensetzung :

	Gefunden	Berechnet
C	33,1	32,9
H	6,4	6,8.

Bei 95° getrocknet bis das Gewicht constant blieb, entwichen 18,0 pC. Wasser, die Formel verlangt 18,5 pC. Wasser.

Beim vorsichtigen Erhitzen einer kleinen Menge des neutralen Aethers in einer Retorte ging eine nach Weingeist riechende Flüssigkeit über; der geschmolzene bernsteingelbe Rückstand löste sich leicht in Wasser und setzte aus dieser Lösung nur Krystalle von reiner Schleimsäure ab, wie durch den Schmelzpunkt (210°) und die Analyse des Baryumsalzes bestätigt wurde. Als darauf 30 Grm. des Aethers in einem Oelbade, dessen Temperatur allmähig 240° erreichte, erhitzt

*) Ann. chim. phys. (1836) **63**, 86.

wurden, konnte aus dem Destillat Wasser, Weingeist, Pyroschleimsäure und eine schon im Vacuum sich verflüchtigende, in heißem Wasser unlösliche krystallisirende Substanz isolirt werden. Der Retortenrückstand bildete eine schwarze Masse, die sich nicht in Wasser, dagegen in Sodalösung auflöste und aus letzterer von Säuren wieder in schwarzen humusartigen Flocken gefällt wurde.

Die bei trockener Destillation der Schleimsäure auftretenden Producte sind von Dr. W. Rohde genauer studirt worden. — Die Schleimsäure bläht sich beim Erhitzen stark auf und steigt leicht über, weshalb diese Operation in einer nur höchstens zu $\frac{1}{6}$ gefüllten Retorte vorgenommen und die Temperatur sehr langsam erhöht werden muß. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 30 Grm. Schleimsäure auf einmal anzuwenden, welche man vier Stunden mit kleiner Gasflamme so gelinde erwärmt, daß etwa alle zwei Minuten ein Tropfen übergeht und dann mit allmählig vergrößerter Flamme, zuletzt bis zum schwachen Glühen der (mit einem Drahtnetz umgebenen) Retorte erhitzt. Freilich nimmt die ganze Operation ungefähr acht Stunden in Anspruch, aber sie bedarf auch keiner anderen Beaufsichtigung, als daß man während der letzten vier Stunden von Zeit zu Zeit den Gashahn etwas mehr öffnet, und das Destillat fällt so wenig gefärbt aus, daß die Reinigung der Pyroschleimsäure und der übrigen darin vorkommenden Verbindungen nur geringe Mühe macht.

Zur Untersuchung der gasförmigen Producte wurde die Retorte mit einer tubulirten Vorlage luftdicht verbunden, an diese zur Absorption der reichlich auftretenden Kohlensäure ein mit Natronkalk gefüllter Cylinder gefügt und das nicht absorbirte Gas über Wasser aufgefangen. Dieses bestand aus Kohlenoxyd und einem mit hellleuchtender Flamme brennenden Gase.

Das vorzugsweise zu Anfang übergehende wässerige Destillat kann von den erst in erhöhter Temperatur auftretenden krystallinischen Substanzen annähernd getrennt werden, wenn man die Vorlage wechselt, sobald sich im Retortenhals ein krystallinischer Anflug zeigt. Bei der Destillation der wässerigen Flüssigkeit mit eingesenktem Thermometer blieb dieses lange auf 100° stehen, stieg darauf langsam auf 110°, und entfernte man jetzt die Flamme, so erstarrte der geringe Rückstand beim Erkalten krystallinisch. Aufser einer Spur eines gelblichen, brenzlich riechenden Oeles bestand das bis 110° Uebergegangene aus Wasser, Ameisensäure und einer krystallinischen, der Pyroschleimsäure isomerischen Verbindung. Beim Erwärmen mit kohlen-saurem Blei bildete sich ameisen-saures Blei, welches ohne Schwierigkeit zu reinigen und an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen war. Die vom ameisen-sauren Blei getrennte Flüssigkeit trat beim Schütteln mit Aether an diesen die krystallisirende Verbindung ab, welche beim Verdunsten des Aethers als krystallinisch erstarrendes Oel zurückblieb; auch der in der Retorte gebliebene Rückstand war der Hauptsache nach diese Verbindung (Isopyroschleimsäure). Ihre genauere Beschreibung soll weiter unten gegeben werden, hier will ich nur noch erwähnen, dafs sie sehr leicht löslich in Wasser ist und kohlen-saure Salze langsam zersetzt, man sie deshalb aus der rohen (durch Destillation der Schleimsäure dargestellten) Pyroschleimsäure durch Ausziehen mit wenig kaltem Wasser, oder nach Digestion des gesammten Destillats mit kohlen-saurem Baryum durch Ausschütteln mit Aether gewinnen kann.

Beim Erhitzen der Schleimsäure mit Phosphorchlorid und Zersetzen des gebildeten Chlorids mit Wasser wird die *Chlormuconsäure*, $C_6H_4Cl_2O_4$, erhalten, deren Abkömmlinge von Dr. Marquardt, Dr. Delbrück und mir ausführ-

licher untersucht worden sind. Zunächst mögen hier die über dieselbe Verbindung schon früher veröffentlichten Arbeiten Erwähnung finden.

Liès-Bodart *) entdeckte diese Säure 1856. Er erhitzte Schleimsäure mit Phosphorchlorid auf 160°, zerlegte den Rückstand mit Kalkwasser und gewann durch Verdunsten der heifs filtrirten Lösung das Calciumsalz; dasselbe wurde in das Bleisalz verwandelt und aus diesem mit Schwefelwasserstoff die freie Säure abgeschieden, deren Zusammensetzung er richtig ermittelte und durch Analyse des Silbersalzes bestätigte.

Bode **) erhitzte 1 Mol. Schleimsäure mit 6 Mol. Phosphorchlorid nur auf 120°, zerlegte den Rückstand mit Wasser und reinigte die als sandiges Pulver gefällte Chlormuconsäure durch Auflösen in Sodalösung, Entfärbung der Sodalösung mit Thierkohle und Fällung mit Salzsäure. Er machte ausführlichere Angaben über die freie Säure, stellte auch einige Salze dar und untersuchte namentlich ihr Verhalten gegen nascenten Wasserstoff. Sowohl mit Natriumamalgam, als auch mit Zink und Salzsäure erhielt er eine Säure $C_6H_8O_4$, welche er Muconsäure nannte und die er vergeblich durch Addition von noch 2 H in Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, überzuführen versuchte.

Wichelhaus ***) gelang es, das Chlorid der Chlormuconsäure zu isoliren. Die Schleimsäure wurde mit Phosphorchlorid erhitzt, bis ein Theil des Oxychlorids abdestillirt war, worauf beim Erkalten der Rückstand Krystalle des Chlorids absetzte, welches durch Umkrystallisiren aus trockenem Schwefelkohlenstoff in schönen grossen Krystallen von der Zusammensetzung $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$ gewonnen wurde. Durch Auflösung

*) Diese Annalen **100**, 325.

) Dasselbst **132, 95.

***) Dasselbst **135**, 250.

des Chlorids in Weingeist und auch durch Behandlung der weingeistigen Lösung der Säure mit Salzsäuregas stellte er den in weissen Säulen krystallisirenden Aether $C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$ dar, konnte jedoch mittelst nascenten Wasserstoffs die Muconsäure nicht in Adipinsäure überführen.

Ausgehend von der Chlormuconsäure haben wir die folgenden Säuren erhalten :

$C_6H_6O_4$, Muconsäure.

$C_6H_8O_4$, Hydromuconsäure (d. i. die von Bode und Wichelhaus Muconsäure genannte Säure).

$C_6H_{10}O_4$, Adipinsäure.

$C_6H_7BrO_4$, Bromhydromuconsäure.

$C_6H_8Br_2O_4$, Dibromadipinsäure.

$C_6H_7Br_3O_4$, Tribromadipinsäure.

$C_6H_6Br_4O_4$, Tetrabromadipinsäure.

$C_6H_8O_5$, Oxyhydromuconsäure.

$C_6H_{10}O_6$, Dioxyadipinsäure.

$C_6H_{10}O_7$, Trioxyadipinsäure.

Ich muß aber schon hier bemerken, dafs mit mehreren dieser Säuren nicht genug Versuche angestellt werden konnten, um ihre Eigenschaften und Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen.

Chlormuconsäure $C_6H_4Cl_2O_4$. Sie wurde genau so dargestellt, wie es Bode (a. a. O.) beschreibt, die Ausbeute war jedoch nie 35 pC., sondern höchstens 25 pC. der angewandten Schleimsäure. Zieht man in Betracht, dafs auf 1 Gewichtstheil Schleimsäure 6 Gewichtstheile Phosphorchlorid genommen werden müssen und dafs dann nur $\frac{1}{4}$ der Schleimsäure an Chlormuconsäure resultirt; so leuchtet ein, dafs letztere zu den kostbarsten organischen Verbindungen gehört. Diese Kostbarkeit war auch der Hauptgrund, weshalb die Untersuchung nicht rascher gefördert werden konnte und noch viele Lücken aufweist. — Die Chlormuconsäure krystallisirt in langen weissen Nadeln, löst sich sehr schwer in kal-

tem Wasser, in 19 Theilen kochendem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Sie ist zweibasisch.

Das Verhalten der Chlormuconsäure beim Erhitzen, gegen Brom und weingeistiges Kali ist von Marquardt studirt worden.

Die Chlormuconsäure erweicht beim Erhitzen und zersetzt sich, ehe sie zum vollkommenen Schmelzen kommt, nur ein kleiner Theil sublimirt unverändert. Als sie in einem Porcellanschälchen mit übergedecktem Trichter vorsichtig erhitzt wurde, überkleidete sich die verkohlte Masse mit weissen Nadeln, welche alle Eigenschaften der Chlormuconsäure besaßen; nach der Digestion mit Wasser und Natriumamalgam wurde das Chlor bestimmt.

0,299 Grm. lieferten 0,405 Chlorsilber = 33,5 pC. Cl; die Formel verlangt 33,6 pC. Cl.

Beim Erhitzen in einer Retorte zuerst im Oelbade, zuletzt über freiem Feuer, entweichen Kohlensäure, Salzsäure, Wasser, ölförmige Stoffe und etwa 12 pC. unveränderte Chlormuconsäure und es bleibt ein der angewandten Säure gleiches Volum leichter Kohle als Rückstand.

Ein Bromadditionsproduct der Chlormuconsäure läßt sich nicht erhalten. In der Kälte und in gelinder Wärme wirkt das Brom auf die mit Wasser übergossene Säure nicht ein. In zugeschmolzenen Röhren war bei dreistündigem Erhitzen auf 100° ein Theil des Broms verschwunden, die Chlormuconsäure aber zum größten Theil unzersetzt; beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich Druck und Entwicklung von Kohlensäure. Bei vierstündigem Erhitzen mit sehr viel Brom und Wasser auf 140° wurde die Chlormuconsäure vollständig zersetzt unter Bildung von viel Kohlensäure, einer ölförmigen, flüchtigen, nach Pfeffer riechenden Verbindung und in Wasser leicht löslichen Krystallen, die bei circa 180° schmolzen. Von einer Untersuchung dieser Producte wurde abgesehen, weil die Dar-

stellung genügender Mengen mit zu großen Schwierigkeiten verbunden war.

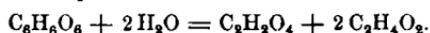
Die Chlormuconsäure wird beim Kochen mit weingeistigem Kali sehr langsam zersetzt, nach fünf Stunden konnte nur eine geringe Menge Chlor mit Silberlösung nachgewiesen werden. Als dagegen einige Decigramm mit dem weingeistigen Kali zwölf Stunden auf 170° erhitzt wurden, fällte Silberlösung nahezu die berechnete Menge Chlorsilber. Um die neben Salzsäure aus der Chlormuconsäure entstehende Säure, vielleicht $C_6H_6O_6$, kennen zu lernen, wurden größere Quantitäten mit weingeistigem Kali in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Dabei mußte die Temperatur möglichst genau zwischen 190 und 200° gehalten werden, weil beim Ueberschreiten derselben unfehlbar die heftigste Explosion eintrat und unter 190° die Menge der unzersetzt gebliebenen Chlormuconsäure sehr bedeutend war. Auch mußte ziemlich viel weingeistiges Kali genommen werden, um die aus der Chlormuconsäure entstehenden Säuren zu neutralisiren. Fehlte es an Kali, reagirte also der Röhreninhalt nach beendigter Reaction sauer, so zeigte sich beim Oeffnen der Röhren ein starker Druck und es entwickelte sich ein mit blauer Flamme brennendes Gas (Kohlenoxyd?), während bei genügender Menge des Kali's der Druck nur sehr gering war.

Der Röhreninhalt wurde im Wasserbade vom Weingeist befreit, in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, um die unverändert gebliebene Chlormuconsäure zu fällen, und das Filtrat dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterließ beim Verdunsten Oxalsäure, deren Identität durch die Elementaranalyse und die bekannten Reactionen festgestellt wurde.

Außer Oxalsäure wird bei dieser Reaction noch Essigsäure gebildet. Zu ihrer Isolirung wurde der Röhreninhalt mit absolutem Alkohol gemischt und Kohlensäure eingeleitet,

die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit eingedampft, die zurückbleibende, aus Chlornatrium und essigsauerm Natrium bestehende Krystallmasse nochmals mit absolutem Alkohol behandelt und der jetzt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand mit wenig verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat zeigte den Geruch und alle Eigenschaften der Essigsäure; um vollkommen sicher zu sein, wurden noch das Silbersalz und Baryumsalz dargestellt und in ersterem der Silbergehalt, in letzterem Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Baryumgehalt ermittelt; die gefundenen Zahlen zeigten mit den für essigsaueres Silber und essigsaueres Baryum berechneten vollkommene Uebereinstimmung.

Bei Zersetzung der Chlormuconsäure mit weingeistigem Kali wird also das Chlor in Form von Chlorwasserstoff herausgenommen; aber die Säure, welche normal entstehen müßte, nämlich $C_6H_6O_6$, spaltet sich unter Einfluß des Kali's und der hohen Temperatur in Oxalsäure und Essigsäure:



Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. — Sie wurde schon von Bode und Wichelhaus aus der Chlormuconsäure dargestellt, aber Muconsäure genannt, während sie in dieser Abhandlung als Hydromuconsäure aufgeführt und der Name Muconsäure einer 2H weniger enthaltenden Säure beigelegt werden soll. — Zu ihrer Darstellung wird Chlormuconsäure mit Wasser übergossen, Natriumamalgam in kleinen Portionen zugefügt, nach beendigter Reaction mit Schwefelsäure genau neutralisirt und auf ein kleines Volum eingedampft, wobei die größte Menge Glaubersalz herauskrystallisirt; die noch heiß abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert, nach 24 Stunden die ausgeschiedene Hydromuconsäure abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und durch Schütteln mit Aether der Rest der Hydromuconsäure ausgezogen. Es ist darauf zu achten, daß der Aether frei von Weingeist ist, widrigen-

falls sich viel Hydromuconsäureäther, eine angenehm nach Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit, bildet, welcher nur langsam durch Kochen mit weingeistigem Kali zersetzt wird. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist die Hydromuconsäure rein. — Sie besteht aus langen weissen Nadeln, die leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser, leicht in Weingeist, weniger in Aether löslich sind und bei 195° schmelzen. Die Säure ist zweibasisch.

Dieses Verfahren zur Darstellung der Hydromuconsäure ist mit geringen Modificationen das von Bode angegebene, die angeführten Eigenschaften sind ebenfalls der Abhandlung dieses Chemikers entnommen und stimmen mit unseren gelegentlich gemachten Beobachtungen überein. Nur der Angabe muß bestimmt widersprochen werden, daß (nach Bode und Wichelhaus) die Hydromuconsäure durch Aufnahme von Wasserstoff in Adipinsäure nicht übergeführt werden könne. Marquardt *) hat auf diese Weise die Adipinsäure dargestellt.

Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$. — Die Hydromuconsäure wurde in einem Kolben mit wenig Wasser übergossen und eine große Menge Natriumamalgam auf einmal hinzugesetzt; die Reaction trat sogleich unter starker Wärmeentwicklung ein. Sobald eine Erwärmung auf Zusatz neuer Quantitäten des Natriumamalgams nicht mehr bemerkbar war, wurde einige Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen, die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht, mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit weingeistfreiem Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterließ beim Abdestilliren die Adipinsäure in federförmig gruppirten Nadeln, die auch aus weingeistiger Lösung in deutlichen Krystallen gewonnen wurde, aus heisser wässriger Lösung aber nur

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 385.

warzenförmig sich abschied. Der Schmelzpunkt lag zwischen 148 und 149°.

1. 0,3455 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,626 Kohlensäure und 0,201 Wasser.
2. 0,2945 Grm. sublimirt lieferten 0,531 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	<u>C₈H₁₀O₄</u>		1.	2.
C	72	49,31	49,4	49,2
H	10	6,85	6,5	6,9
O	64	43,84	—	—
	146	100,00.		

Zur Vergleichung wurde nach Wislicenus die Adipinsäure aus β -Jodpropionsäure und molecularem Silber dargestellt *) und bei sorgfältigster Vergleichung kein Unterschied zwischen beiden nach verschiedenen Methoden dargestellten Adipinsäuren gefunden.

Schon Crum-Brown **) hat aus der Schleimsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° Adipinsäure erhalten, deren Schmelzpunkt er freilich bei 145° fand, was sehr wahrscheinlich nur einer Verunreinigung der Säure zuzuschreiben ist.

Das Verhalten der Hydromuconsäure gegen Brom haben Marquardt, später ich und Delbrück untersucht. Ersterer liefs das Brom bei Gegenwart von Wasser auf die Hydromuconsäure einwirken und erhielt dabei verschiedene schwer zu reinigende Producte, weshalb seine Angaben noch in vielen Fällen der Bestätigung bedürfen; Delbrück und ich liefsen

*) Diese Annalen **149**, 220. — Zum Gelingen der Operation ist es erforderlich, daß die β -Jodpropionsäure und das Silber *vollkommen* trocken sind und daß man bedeutend mehr Silber als die berechnete Menge anwendet, wenn nicht ein Theil der β -Jodpropionsäure der Zersetzung sich entziehen soll.

) Diese Annalen **125, 20.

das Brom zu der in Eisessig gelösten Hydromuconsäure treten und bekamen dabei die eine Verbindung $C_6H_8Br_2O_4$, Dibromadipinsäure, sogleich fast vollkommen rein.

Es folgen hier zunächst die Versuche Marquardt's.

Bromhydromuconsäure, $C_6H_7BrO_4$, H_2O . — Zu 1 Mol. in heissem Wasser gelöster Hydromuconsäure wurde in kleinen Portionen 1 Mol. Brom gesetzt. Das Brom verschwand rasch und beim Erhalten setzten sich weisse glänzende harte Prismen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 183° schmolzen, dabei aber im Capillarröhrchen sich in die Höhe zogen und schwärzten. Sie waren schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich, ihre wässrige Lösung zersetzte sich beim Abdampfen im Wasserbade unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Etwas über 100° verlor die trockene Säure das Krystallwasser, aber gleichzeitig trat schon tiefer gehende Zersetzung ein, weshalb eine Krystallwasserbestimmung unbrauchbare Resultate gab. Aus der heissen wässrigen Lösung fiel Silberlösung das Brom vollständig.

0,303 Grm. bei 95° getrocknet in mit Salpetersäure angesäuerter Lösung lieferten auf Zusatz von salpetersaurem Silber 0,236 Bromsilber = 33,1 pC. Brom; die Formel $C_6H_7BrO_4$, H_2O verlangt 33,2 pC. Brom.

Beim Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd (1 Mol.) in eine wässrige Lösung der Bromhydromuconsäure (2 Mol.) schied sich sogleich alles Brom als Bromsilber ab, aus dem Filtrat wurde durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure eine Spur in Lösung gegangenes Silber gefällt und darauf eingedampft. Die gebildete Säure, *Oxyhydromuconsäure*, $C_6H_8O_5$, krystallisirte sehr schwer, erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure setzten sich aus der weit eingedampften Lösung einige glänzende Blättchen ab, die bei 220° noch nicht schmolzen, aber dabei durch Wasserabgabe undurchsichtig wurden, und auf dem Platinblech ohne Rückstand sich verflüchtigten.

Die Säure löste sich auch in Weingeist und Aether leicht. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung wurde von den meisten Metallsalzen nicht gefällt, nur mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber entstanden Niederschläge, der Silberniederschlag schwärzte sich schnell. Die Lösung des Baryumsalzes blieb auf Zusatz von essigsaurem Kupfer in der Kälte klar, schied beim Kochen gelblichgrüne Flocken ab, die beim Erkalten nur zum Theil sich wieder lösten.

Da die freie Säure zur Analyse ungeeignet war, wurde das Baryumsalz durch Neutralisation mit Barytwasser dargestellt und aus der concentrirten Lösung, welche geringe Neigung zur Krystallisation zeigte, mit absolutem Alkohol ausgefällt. — Das *Baryumsalz* war ein weißes krystallinisches Pulver, welches bei 105° 9 pC. Krystallwasser verlor und sich dabei bedeutend aufblähte und gelblich färbte.

0,212 Grm. bei 105° getrocknet lieferten 0,164 schwefelsaures Baryum.

0,246 Grm. bei 105° getrocknet lieferten 0,219 Kohlensäure und 0,0585 Wasser.

Giebt man dem über Schwefelsäure getrockneten Salze die Formel $C_6H_6O_5Ba, 2H_2O$ und nimmt an, dafs es bei 105° in $2(C_6H_6O_5Ba), H_2O$ übergeht, so müfste es 8,1 pC. Krystallwasser verlieren, gefunden wurden 9 pC.

	Berechnet		Gefunden
	$2(C_6H_6O_5Ba), H_2O$		
C	144	23,7	24,2
H	14	2,3	2,6
O	176	28,9	—
Ba	274	45,1	45,3
	608	100,0.	

Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$. — Aus der Mutterlauge der Bromhydromuconsäure krystallisirten nach einigen Tagen bei 115 bis 122° schmelzende Nadeln, die schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° sich zersetzten und 48,8 pC. Brom enthielten. Dibromadipinsäure verlangt 52,6 pC. Brom, es ist

deshalb nicht unwahrscheinlich, daß hier diese Säure mit noch etwas Bromhydromuconsäure verunreinigt vorlag. — Um die gesuchte Säure in größerer Menge zu gewinnen, wurde in eine heiß gesättigte Auflösung von 1 Mol. Hydromuconsäure 1 Mol. Brom in der Art hinzugebracht, daß es aus einem Glasrohr, dessen mit sehr enger Oeffnung versehene Spitze bis mitten in die Flüssigkeit tauchte, ausfloß; die Farbe des Broms verschwand sogleich und Auftreten von Bromwasserstoffdämpfen wurde nicht beobachtet. Aber aus der concentrirten Flüssigkeit setzten sich keine Krystalle ab und bei noch weiter getriebener Concentration trat Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein.

Daß diese Lösung eine gebromte Säure von der angenommenen Zusammensetzung enthielt, wurde durch ihr Verhalten gegen Silberoxyd und Barytwasser bewiesen, wobei

die *Dioxyadipinsäure*, $C_6H_{10}O_6$, entstand. Auf Zusatz von frisch gefälltem Silberoxyd wurde sogleich alles Brom als Bromsilber gefällt und das mit Salzsäure von etwas aufgelöstem Silber befreite Filtrat hinterließ beim Verdunsten die Säure als nicht krystallisirenden Syrup, der auch in Weingeist und Aether löslich war.

Das *Baryumsalz* der Dioxyadipinsäure entstand beim Kochen der Dibromadipinsäure mit Barytwasser, von welchem beim Eintritt saurer Reaction so lange neue Portionen hinzugefügt wurden, bis auch nach längerem Kochen die Flüssigkeit alkalisch blieb. Nach Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde das Filtrat im Wasserbade concentrirt, und weil das Salz geringe Neigung zur Krystallisation zeigte, absoluter Alkohol zugesetzt, der ein Gemenge von dioxyadipinsauerm Baryum und Brombaryum fällte. Eine Trennung beider Salze wurde durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol bewirkt, in welchem das Brombaryum gelöst blieb. — Das Baryumsalz ist

ein weißes krystallinisches Pulver, das an der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt, bis 150° erhitzt die Hälfte des Krystallwassers verliert, bei 160° anfängt sich zu zersetzen und gelb zu färben. Mit Silberlösung und Bleizucker giebt die Lösung Niederschläge, mit essigsauerm Kupfer scheiden sich erst beim Kochen hellblaue Flocken aus, die beim Erkalten zum Theil wieder verschwinden.

1. 0,5105 Grm. bei 100° getrocknet verloren bei 150° 0,046 = 9,1 pC. Wasser.
2. 0,201 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,122 schwefelsaures Baryum.
3. 0,1475 Grm. bei 150° getrocknet lieferten 0,1055 Kohlensäure und 0,046 Wasser.

Das bei 100° getrocknete Salz ist zusammengesetzt $C_6H_8O_6Ba$, 4 H_2O .

	Berechnet	Gefunden 1. u. 2.
Baryum	35,6	35,7
Wasser	9,3	9,1.

Das bei 150° getrocknete Salz ist zusammengesetzt $C_6H_8O_6Ba$, 2 H_2O .

	Berechnet		Gefunden 3.
C	72	20,6	19,5
H	12	3,4	3,4
O	128	36,8	—
Ba	137	39,2	—
	349	100,0.	

Eine Dibromadipinsäure haben Gal und Gay-Lussac*) durch Erhitzen der Adipinsäure mit Brom auf 170° als pulverige, campherartig riechende Masse erhalten, welche beim Erhitzen mit Wasser in Bromwasserstoffsäure und eine mit der Dioxyadipinsäure isomerische Säure, die *Adipoweinsäure*, sich umsetzt. Ob diese beiden Säuren mit den hier beschriebenen identisch sind, kann nicht entschieden werden; die

*) Zeitschrift für Chemie 1870, 410.

Adipoweinsäure, welche in gut ausgebildeten Blättern krystallirt und in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem ist, scheint jedoch zu sehr von der Dioxyadipinsäure abzuweichen, als dafs die mangelnde Uebereinstimmung einer Verunreinigung der letzteren zugeschrieben werden könnte. — Noch eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_8Br_2O_4$, aber mit ganz anderen Eigenschaften als Marquardt's Dibromadipinsäure, haben Delbrück und ich aus der Hydromuconsäure dargestellt (siehe unten).

Tribromadipinsäure, $C_6H_7Br_3O_4$. — Zu der auf dem Dampfbade erwärmten Lösung der Hydromuconsäure wurde nach und nach Brom gefügt, bis keine Absorption mehr stattfand. Am Boden schied sich ein farbloses Oel ab, das in der Kälte dickflüssig und geruchlos war, in der Wärme sich verflüchtigte und einen pfefferähnlichen Geruch verbreitete. Die abgessene wässrige Lösung setzte nach 24 Stunden Krystalle der Tribromadipinsäure ab, die Mutterlauge aber zersetzte sich bei weiterem Eindampfen und nahm dabei unter Entwicklung reichlicher Dämpfe von Bromwasserstoff eine tief gelbrothe Färbung an. — Die Tribromadipinsäure bestand aus kleinen weissen Nadeln, die bei 177 bis 180° ohne Zersetzung schmolzen, jedoch bei längerem Erhitzen auf 95° sich schwach gelb färbten.

0,4735 Grm. bei 95° getrocknet lieferten 0,682 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
	$C_6H_7Br_3O_4$	
Brom	62,6	61,3.

Die *Trioxyadipinsäure*, $C_6H_{10}O_7$, wurde aus dieser Bromverbindung auf gleiche Weise erhalten, wie die Dioxysäure aus der Dibromadipinsäure, nämlich zunächst das Baryumsalz durch Kochen mit Barytwasser, Fällung mit absolutem Alkohol und Trennung vom Brombaryum durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Fällern mit Weingeist. — Das *Baryumsalz*

ist ein weißes leichtes Pulver, das nicht ganz unlöslich in Weingeist ist; in Wasser löst es sich sehr leicht und bleibt beim Verdunsten als amorphe durchsichtige Masse, in der sich beim Stehen Andeutungen zur Krystallisation zeigen. Die concentrirte Lösung giebt mit Bleizucker einen weißen Niederschlag, einen gleichen mit Silberlösung, welcher sich aber sehr leicht schwärzt, mit Eisenchlorid eine röthlichgelbe Fällung; nach Zusatz von essigsaurem Kupfer scheiden sich erst beim Kochen grüne Flocken ab, die beim Erkalten vollständig wieder verschwinden. Das mit Alkohol gefällte Salz bläht sich bei 100° bedeutend auf unter Verlust von Krystallwasser, färbt sich dabei gelblich und läßt beim Uebergießen mit Wasser einige Flocken ungelöst. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure kann es dagegen auf 100° erhitzt werden, ohne dafs diese Erscheinungen eintreten.

Es verliert bei 100° 3,8 pC. Wasser; 0,316 Grm. lieferten 0,215 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet	Gefunden
	4 (C ₆ H ₈ O ₇ Ba), 3 H ₂ O	
Wasser	3,9	3,8
Baryum	40,0	40,0.

Zur Elementaranalyse wurde das Salz nur bei 85° getrocknet.

0,3445 Grm. lieferten 0,269 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

0,354 Grm. lieferten 0,2459 schwefelsaures Baryum.

	Berechnet		Gefunden
	2 (C ₆ H ₈ O ₇ Ba), H ₂ O		
C	144	21,3	21,3
H	18	2,7	2,9
O	240	35,5	—
Ba	274	40,5	40,8
	676	100,0.	

Die mit Schwefelsäure aus dem Baryumsalz in Freiheit gesetzte Trioxydipinsäure war leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Beim Vermischen ihrer concen-

trirten wässerigen Lösung mit Weingeist und Benzol setzten sich beim langsamen Verdunsten prismatische Krystalle ab, die auf Platinblech mit leuchtender Flamme und Hinterlassung von etwas Kohle verbrannten. Die weingeistige Lösung färbte sich beim Verdunsten roth, ohne Krystalle zu liefern, die wässerige Lösung wurde beim Abdampfen im Wasserbade gelbbraun und färbte die Haut intensiv gelb. — Silberlösung brachte in der wässerigen Lösung der Säure einen Niederschlag hervor.

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$, wurde in sehr geringer Menge bei 7 stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Hydromuconsäure und 3 Mol. Brom und Wasser in zugeschmolzenen Röhren gewonnen. Die Röhren, in welchen nach dem Erkalten die Tetrabromadipinsäure herauskrystallisirt war, entwickelten beim Oeffnen mit Heftigkeit Kohlensäure und die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser das schon mehreremal beobachtete scharf riechende Oel ab. — Die Tetrabromadipinsäure löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, zersetzt sich aber bei anhaltendem Kochen mit Weingeist unter Bildung einer flüchtigen, ätherartig riechenden Verbindung; sie schmilzt bei 210 bis 211° unter Schwärzung und verbrennt auf dem Platinblech ohne Rückstand. In der wässerigen Lösung bringt salpetersaures Silber keinen Niederschlag hervor und nach Zusatz von Salpetersäure entsteht beim Kochen nur eine geringe Trübung von Bromsilber; auch Natriumamalgam wirkt auf die weingeistige Lösung nur träge ein.

0,300 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,4965 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
	$C_6H_6Br_4O_4$	
Brom	69,3	70,4.

Um die Zersetzung der Tetrabromadipinsäure mit Barytwasser zu studiren fehlte es an Material, nur das wurde con-

statirt, dafs sie auch bei mehrstündigem Kochen mit Barytwasser wenig zersetzt wird und unter den Zersetzungsproducten Schleimsäure ($C_6H_{10}O_8$) nicht enthalten ist.

Eine *Dibromadipinsäure*, die von der oben beschriebenen abweicht, habe ich bei der Behandlung der Lösung der Hydromuconsäure in Eisessig mit Brom erhalten. — Die concentrirte noch warme Lösung von 1 Mol. Hydromuconsäure in Eisessig wurde unter Umschütteln mit 1 Mol. Brom vermischt. Die Farbe des Broms verschwand ziemlich schnell unter geringer Erwärmung und nach 24 Stunden hatten sich feste weifse Krystallkrusten der Säure abgesetzt. Wird mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure angewandt, so bildet sich doch nur dieselbe Verbindung; bei einem Versuch, bei welchem die doppelte Menge Brom genommen wurde, war nach 24 Stunden die Flüssigkeit von freiem Brom noch intensiv roth gefärbt und die abgeschiedenen Krystalle waren nur Dibromadipinsäure. Von der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit wurde der gröfste Theil des Eisessigs durch Destillation entfernt und aus dem Rückstande mit Wasser noch mehr Dibromadipinsäure gefällt. Die letzte wässerige Mutterlauge zersetzte sich beim Eindampfen unter Bromwasserstoffentwicklung.

Diese Dibromadipinsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein. Sie bildet kleine weifse, warzig vereinigte Nadeln, löst sich leicht in Weingeist, Aether und heifsem Wasser, weniger in kaltem Wasser. Im Haarröhrchen erhitzt schmilzt sie bei 190° und zersetzt sich bei derselben Temperatur unter plötzlichem Aufkochen und Braunfärbung. Es wurde übrigens bei Krystallen von anderer Darstellung der Schmelzpunkt schon bei 175° und das plötzliche Aufkochen bei 185° beobachtet. — Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber sogleich einen starken Niederschlag

von Bromsilber, jedoch wird das Brom auch bei längerem Kochen nicht vollständig gefällt.

Zur Brombestimmung wurde die Säure nur bei 100° getrocknet, weil sie sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 125° schon stark braun gefärbt hatte.

0,580 Grm. lieferten 0,711 Bromsilber = 52,2 pC. Brom. Die Formel $C_8H_8Br_2O_4$ verlangt 52,6 pC. Brom.

Das *Baryumsalz* wurde durch Neutralisation der Säure mit Barytwasser in der Kälte und Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum als undeutlich krystallinische Masse erhalten.

0,985 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,501 schwefelsaures Baryum und 0,809 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
	$C_8H_8Br_2O_4Ba, H_2O$	
Baryum	29,9	29,9
Brom	35,0	34,9.

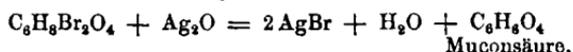
Um die Zersetzung der Säure beim Schmelzen zu studiren, wurden einige Gramm in einer Retorte im Oelbade auf 190 bis 200° erhitzt. Es entwickelte sich viel Bromwasserstoff und in geringer Menge ein gelbes Oel, in der Retorte blieb ein harter schwarzer, in heißem Wasser unlöslicher Rückstand, der wenig zur weiteren Untersuchung einlud.

Es wurde ferner die Säure mit Wasser zwei Stunden auf 170° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs entwich Kohlensäure mit Heftigkeit, die schwach gelbliche Lösung entwickelte beim Abdampfen reichlich Bromwasserstoff und den Geruch nach Caramel und hinterließ eine braune, syrupartige Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. — Auch dieser Versuch wurde nicht weiter fortgesetzt.

Beim Erwärmen mit Wasser und Natriumamalgam entstand Hydromuconsäure, welche aus der vom Quecksilber abgegossenen alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt und aus heißem Wasser umkrystallisirt wurde. Aussehen, Schmelz-

punkt und die durch Verbrennung ermittelte Zusammensetzung stimmten genau zu dieser Säure.

Aus der wässrigen Lösung der Dibromadipinsäure wird durch feuchtes Silberoxyd sogleich alles Brom gefällt und das Filtrat liefert beim Abdampfen die Muconsäure :



Von Ador *) ist aus Hydromuconsäure und Brom bei Gegenwart von Wasser eine Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$ dargestellt, welche wahrscheinlich mit der eben beschriebenen zusammenfällt. Sie soll bei 205° unter Zersetzung schmelzen, bei zwei-stündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° eine noch bromhaltige, in langen feinen Nadeln krystallisirende und bei 280° noch nicht schmelzende, bei sehr langem Erhitzen mit Wasser eine bromfreie, außerordentlich leicht lösliche Säure liefern.

Muconsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$. — Wir haben dieser Säure den Namen *Muconsäure* beigelegt, um an die von Kekulé entdeckte Aconsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$, zu erinnern, mit welcher sie wahrscheinlich homolog ist. — In die heisse wässrige Lösung der Dibromadipinsäure wird so lange Silberoxyd eingetragen, als die braunschwarze Farbe desselben noch verschwindet, dann filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit und im Wasserbade concentrirt. Zuweilen bald nach dem Erkalten, in der Regel aber erst bei längerem Stehen, setzt sich die *Muconsäure* in großen Krystallen ab, die oft sogleich vollkommen rein sind. Aus der Mutterlauge werden durch Eindampfen und Stehenlassen noch mehrere Krystallisationen gewonnen, die aber zuletzt immer mehr gefärbt erscheinen und durch rasches Abwaschen mit wenig kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt werden müssen. — Bei einem quantitativ

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **4**, 627.

ausgeführten Versuch gaben 300 Grm. Schleimsäure schliesslich 16 Grm. Muconsäure.

Die Muconsäure bildet grosse farblose flächenreiche Krystalle, die dem monoklinen System anzugehören scheinen und sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt in der Regel etwas über 100° , er wurde jedoch bei einigen Krystallisationen niedriger, bei anderen höher liegend (bei 125°) gefunden, ohne dafs damit Abweichungen in der Krystallform oder Zusammensetzung verbunden waren.

0,312 Grm., bei 100 bis 105° schmelzend, lieferten 0,576 Kohlen- säure und 0,128 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	$C_6H_8O_4$		
C	72	50,7	50,4
H	6	4,2	4,5
O	64	45,1	—
	142	100,0.	

Die Muconsäure ist einbasisch. Nach der Neutralisation mit Barytwasser schieden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure warzige Krystalle ab, die sich in Wasser sehr leicht lösten und von Weingeist aus der Lösung gefällt wurden.

0,638 Grm. bei 120° getrocknet lieferten 0,302 schwefelsaures Baryum = 27,7 pC. Ba. Die Formel $(C_6H_5O_4)_2Ba, 4H_2O$ verlangt 27,9 pC. Ba.

Zur Neutralisation von 0,2225 Grm. Muconsäure mit titrirter Natronlauge wurde ein Volum verbraucht, welches 0,03537 Grm. Natrium enthielt, also 15,9 pC. Natrium; die einbasische Muconsäure verlangt zur Neutralisation 16,2 pC. Natrium. Die Lösung des Natriumsalzes hinterlässt beim Eindampfen einen nicht krystallisirenden Syrup. Die Lösung des Ammoniumsalzes nimmt beim Abdampfen rasch saure Reaction an. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Kupfervitriol keinen, mit Silberlösung einen weissen käsigen Niederschlag, der aber selbst im Dunkeln sich schnell schwärzt.

Beim Erwärmen der weingeistigen Säurelösung mit Salzsäure scheint kein Aether zu entstehen.

Die wässrige Lösung der Säure mit Brom vermischt erwärmte sich nicht und nach 24 Stunden war die Farbe des Broms noch nicht verschwunden; beim Verdunsten im Wasserbade trat Zersetzung unter Braunfärbung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein.

Erhitzt man Muconsäure auf 100° oder etwas darüber bis zum Schmelzen und erhält sie längere Zeit bei dieser Temperatur, so tritt Kohlensäureentwicklung ein und der Rückstand färbt sich immer dunkler. Ein Versuch, die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, gab kein Resultat, weil der Endpunkt der Reaction nicht zu fixiren war.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Muconsäure äußerst leicht zersetzbar ist, aber von allen Zersetzungen konnte wegen der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Säure nur eine, die beim Kochen mit Barytwasser eintretende, weiter verfolgt werden.

Diese Untersuchung ist von Delbrück ausgeführt.

Beim Kochen der Muconsäure mit Barytwasser entstehen Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine vierte Säure, deren Zusammensetzung noch nicht feststeht. — Das Erhitzen der Muconsäure mit dem Barytwasser wurde entweder in zugeschmolzenen Röhren oder in Kolben mit aufgesetztem Bunsen'schen Caoutchouventil ausgeführt und wurde so lange (mehrere Stunden) fortgesetzt, als sich noch kohlen-saures Baryum abschied. Bei zwei Versuchen wurde die im Niederschlage enthaltene Kohlensäure quantitativ bestimmt und 9,9 und 10,5 pC. gefunden; dem kohlen-sauren Baryum waren noch sehr geringe Mengen eines schwer löslichen organisch-sauren Baryumsalzes beigemischt.

Die vom Baryumniederschlage getrennte Flüssigkeit wurde genau mit Schwefelsäure ausgefällt und destillirt. Das Destillat

bestand aus verdünnter Essigsäure, die durch Kochen mit Silberoxyd in das Silbersalz verwandelt zwei Krystallisationen mit 64,64 und 64,60 pC. Silber lieferte; das essigsaurer Silber verlangt 64,66 pC. Silber.

Die durch Destillation von der Essigsäure befreite und im Wasserbade concentrirte Flüssigkeit setzte Krystalle von Bernsteinsäure ab und hinterließ eine nicht krystallisierende syrupförmige Mutterlauge. Die Bernsteinsäure zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 180 bis 182° und gab mit Silberlösung, Eisenchlorid, Bleizucker u. s. w. die bekannten Reactionen.

0,248 Grm. lieferten 0,3685 Kohlensäure und 0,113 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	C ₄ H ₆ O ₄		
C	48	40,6	40,5
H	6	5,1	5,1
O	64	54,3	—
	118	100,0	

Die letzte Mutterlauge, aus welcher die Krystalle der Bernsteinsäure sich abgesetzt hatten, die aber sicher noch von dieser Säure aufgelöst enthielt, war syrupförmig, reagirte sauer, löste sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether und lieferte leicht lösliche, nicht krystallisierende Salze. Nur mit Silberlösung entstand nach der Neutralisation ein käsiger Niederschlag, der im Dunkeln weiß blieb, am Lichte sich schwärzte.

Es wurde versucht, durch partielle Fällung mit Silberlösung eine Trennung des bernsteinsäuren Silbers von dem Silbersalze der neuen Säure zu bewirken, aber die Analysen der Niederschläge gaben Zahlen, die nicht unter einander übereinstimmten und auch zu keiner einfachen Formel führten *).

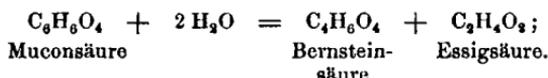
*) Es wurde gefunden

C	23,4 bis 24,3
H	2,7 " 2,9
Ag	51,8 " 52,9
einmal C	26,9
H	3,2
Ag	49,0,

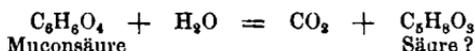
entsprechend der Formel C₆H₇O₃Ag.

Ein letzter Versuch, zu dessen Wiederholung leider das Material fehlte, schien bessere Resultate zu versprechen. Es wurde die mit Ammoniak neutralisirte Säure mit Eisenchlorid ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelammonium vom überschüssigen Eisen befreit, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterließ beim Verdunsten einen Rückstand, der in Wasser leicht löslich war und dessen sehr concentrirte wässrige Lösung zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese Krystalle schmolzen bei 175°, waren aber nicht Bernsteinsäure, wie aus der leichten Löslichkeit in Wasser und der Zusammensetzung des Silberniederschlags hervorgeht, in welchem nur 54,7 pC. Ag gefunden wurden, während das bernsteinsäure Silber 65 pC. Ag verlangt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs bei der Zersetzung der Muconsäure mit Barytwasser zwei Metamorphosen neben einander verlaufen, die eine :



Die andere :



Die Säure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ wäre die in der letzten syrupförmigen Mutterlauge vorkommende, und in der That wurde einmal ein Silbersalz erhalten (siehe Anm. S. 277), welches zu dieser Formel führt.

II. *Pyroschleimsäure*, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$.

Um das vortheilhafteste Verfahren zur Darstellung dieser Säure sowohl aus der Schleimsäure, als auch aus dem Furfurol zu ermitteln, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt.

Die Destillation der Schleimsäure läßt sich zwar sehr bequem ausführen und die Pyroschleimsäure ist bei Beobachtung der angeführten Vorsichtsmafsregeln auch leicht zu reini-

gen; aber die Ausbeute ist so gering, daß diese Methode zur Darstellung größerer Mengen Pyroschleimsäure nicht empfohlen werden kann.

Aus dem Furfurol entsteht bekanntlich die Pyroschleimsäure beim Erhitzen mit Silberoxyd *) und auch beim Vermischen mit weingeistigem Kali **). Nach Versuchen von Dr. Lessing beträgt die Ausbeute bei Anwendung des Silberoxyds etwa 14 pC., bei Anwendung des weingeistigen Kali's dagegen bis 33 pC. des Furfurols.

Das Furfurol wurde nach Schwanert's Vorschrift (a. a. O.) aus Kleie mit Schwefelsäure dargestellt und aus 25 Kilogramm Kleie 900 Grm. reines Furfurol gewonnen. Die zur Zersetzung benutzte Lösung des weingeistigen Kali's muß mittlere Concentration besitzen. Man probirt sie, indem etwa 5 Grm. in einem Kölbchen mit dem gleichen Volum Furfurol vermischt werden. Bei richtiger Concentration erwärmt sich die Mischung sogleich stark und setzt nach einigen Minuten Blättchen von pyroschleimsaurem Kalium in solcher Menge ab, daß die Masse erstarrt; ist sie zu concentrirt, so tritt so heftige Reaction ein, daß ein Theil der Mischung aus dem Kölbchen herausgeschleudert wird; ist sie zu verdünnt, so ist die Erwärmung unbedeutend und die Abscheidung des pyroschleimsauren Kaliums erfolgt sehr langsam. Damit die Erhitzung nicht zu stark wird, darf man auch nicht mehr als höchstens 25 Grm. Furfurol auf einmal mit dem gleichen Vol. der Kalilösung vermischen. Nach einigen Stunden, wenn vollständige Erkaltung eingetreten ist, schüttelt man zur Entfernung des Furfuralkohols so lange mit erneuten Mengen Aether, bis die Blättchen des pyroschleimsauren Kaliums nur noch schwach gelb gefärbt sind, löst diese in wenig Wasser,

*) Schwanert, diese Annalen **116**, 257.

***) Ulrich, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1860, 269; Schmelz und Beilstein, diese Annalen Suppl. **3**, 275.

filtrirt von etwas ungelöst bleibendem Harz ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Nach 24 Stunden hat sich eine große Menge Pyroschleimsäure abgeschieden, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird; die in der Chlorkalium enthaltenden Mutterlauge noch befindliche Pyroschleimsäure wird am vortheilhaftesten durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Der mit Aether ausgezogene Furfuralkohol ist noch mit Furfurol gemengt, welches sich der Einwirkung des weingeistigen Kali's entzogen hat. Man destillirt zuerst im Wasserbade den Aether ab, vermischt darauf den Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser und destillirt so lange über freiem Feuer, als das Destillat auf Zusatz von Ammoniak durch Ausscheidung von Furfuramid sich noch trübt. — Auf welche Weise der im Rückstand bleibende Furfuralkohol zu reinigen ist, soll später beschrieben werden.

Die Pyroschleimsäure wird beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 140° vollständig in eine schwarze theerige Masse verwandelt; *Wichelhaus* *) erhielt dasselbe Resultat.

Bei der Behandlung der Pyroschleimsäure mit Phosphorchlorid (vgl. *Wichelhaus* a. a. O.) erhielt *Rohde* wenig erfreuliche Resultate. Bei der Destillation gleicher Mol. beider Verbindungen ging bis 170° eine klare, aus Phosphoroxychlorid und Pyroschleimsäurechlorür bestehende Flüssigkeit über. Diese wurde nochmals mit Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren vier Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen mit Eis zeigte sich beim Oeffnen der Röhren nur geringer Druck; bei der Destillation des Inhaltes entwickelte sich viel Chlorwasserstoff, bis 120° ging ein Gemenge von Phosphorchlorür und Phosphoroxychlorid über, dann stieg das Thermo-

*) Diese *Annalen* **152**, 274.

meter langsam auf 250°, bei welcher Temperatur noch ein bedeutender verkohlter Rückstand in der Retorte blieb. Das zwischen 120 und 250° aufgefangene Destillat war ein gelbliches Oel, welches bei fractionirter Destillation, wobei aber wieder starke Zersetzung stattfand, die Hauptmenge zwischen 195 und 245° lieferte. An eine Isolirung bestimmter Verbindungen war nicht zu denken, es wurden nur einige Chlorbestimmungen ausgeführt, welche z. B.

für das zwischen 195 bis 205° Uebergehende 39,3 pC. Cl,

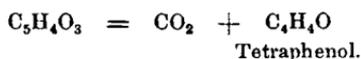
für das zwischen 205 bis 220° Uebergehende 45,3 pC. Cl,

für das zwischen 220 bis 235° Uebergehende 55,0 pC. Cl,

für das zwischen 235 bis 245° Uebergehende 61,4 pC. Cl

ergaben.

Nach Rohde's Versuchen *) zerlegt sich die Pyroschleimsäure bei der Destillation mit stärkeren Basen nach der Gleichung :



Das pyroschleimsaure Baryum gemengt mit etwas Natronkalk wurde in einer Retorte erhitzt, die mit einer tubulirten Vorlage, drei U-Röhren und einem Varrentrapp-Will'schen Apparat luftdicht verbunden war; die tubulirte Vorlage wurde mit Eis, die drei U-Röhren mit Kochsalz und Schnee gekühlt und der Varrentrapp-Will'sche Apparat mit Wasser und wenig Brom gefüllt. Das Destillat bestand aus wenig Wasser und einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, die sich zum größten Theil zwar in den U-Röhren verdichtete, trotz der starken Abkühlung aber auch in den Varrentrapp-Will'schen Apparat gelangte und hier mit dem Brom zu einem braunen Harz sich vereinigte. Die in den U-Röhren angesammelte Flüssigkeit wurde mit Chlorcalcium entwässert und nochmals aus einer kleinen Retorte rectificirt.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 90.

Das *Tetraphenol*, C_4H_4O , ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 32° siedet, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell verdunstet, weshalb bei allen Destillationen die Vorlagen mit gut wirkenden Kältemischungen umgeben sein müssen. Läßt man am Glasstabe einen Tropfen verdunsten, so krystallisirt ein Theil; das in einem Röhrchen befindliche Tetraphenol zeigte jedoch nur an den Wänden Anfänge der Krystallisation, als es in eine aus Schnee und salpetersaurem Ammonium bereitete Kältemischung gestellt wurde. — In Wasser ist es nicht, in Weingeist und Aether leicht löslich.

Wegen der großen Flüchtigkeit der Substanz waren bei der Elementaranalyse besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich. Sie wurde in einem langen, an beiden Enden offenen Verbrennungsrohr ausgeführt, durch welches während der Verbrennung ein langsamer Strom von Sauerstoff und atmosphärischer Luft geleitet wurde. Der Theil des Rohres, in welchem sich das Kügelchen mit Tetraphenol befand, war zu Anfang mit einer Kältemischung umgeben, die erst als das Kupferoxyd vollständig glühte entfernt wurde.

0,3595 Grm. lieferten 0,925 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	C_4H_4O		
C	48	70,5	70,2
H	4	5,9	6,0
O	16	23,6	—
	68	100,0.	

Das Tetraphenol wird von Alkalien nicht verändert, giebt in weingeistiger Lösung mit Bleizucker und Silberlösung auch nach Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid keine Färbung, entwickelt mit Natrium oder Kalium nicht Wasserstoff, wird auch nicht verändert, wenn in die ätherische, Natriumstücke enthaltende Lösung Kohlensäure geleitet wird, oder wenn man es mit Natrium in einem mit

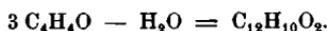
Kohlensäure gefüllten Rohr auf 100° erhitzt. Es bleibt unverändert, wenn die weingeistige Lösung mit Natriumamalgam behandelt wird und geht mit sauren schwefligsauren Alkalien keine Verbindung ein.

Von Säuren wird es sehr leicht unter Abscheidung des sogenannten Pyrrolroths zersetzt; mit concentrirter Salzsäure geschüttelt geht die Einwirkung explosionsartig vor sich, beim vorsichtigen Schichten mit verdünnter Säure scheidet sich allmählig das Pyrrolroth als hellbraunes, leichtes, schwer verbrennliches Pulver ab.

0,2085 Grm. Pyrrolroth lieferten 0,5885 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	C ₁₂ H ₁₀ O ₂		
C	144	77,4	77,0
H	10	5,4	5,0
O	32	17,2	—
	186	100,0.	

Diese Formel soll nur andeuten, daß die Bildung des Pyrrolroths unter Abscheidung von Wasser erfolgt nach der Gleichung :



Ein Versuch, den Kohlenwasserstoff C₄H₄ durch Destillation eines Gemenges von pyroschleimsaurem Baryum mit Eisenpulver zu erhalten, gab nur Tetraphenol.

Die Pyroschleimsäure entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oder chromsaurem Kalium Kohlensäure und scheint dabei dieselben Producte wie mit Brom bei Gegenwart von Wasser zu liefern.

Diese letztere Reaction ist ausführlicher von Dr. Lessing, Dr. Delbrück und mir untersucht *). Es liegen über den-

*) Eine Notiz ist schon in der Zeitschrift für Chemie 1869, 599 veröffentlicht, aber mehrere dort gemachte Angaben sind durch neuere Versuche berichtigt worden.

selben Gegenstand schon einige Angaben von Schmelz und Beilstein *) vor, die in der Kürze folgende sind. Bei Digestion der Pyroschleimsäure mit Wasser und überschüssigem Brom wurde die Mucobromsäure, $C_4H_2Br_2O_3$, erhalten, welche beim Kochen mit Barytwasser unter Entwicklung von gebromtem Acetylen ein Salz von der Zusammensetzung $2(C_4O_3Ba)$, H_2O und beim Kochen der wässrigen Lösung mit Silberoxyd ein Salz von der Zusammensetzung $C_7H_2Br_3O_5Ag_3$ lieferte; die aus beiden Salzen abgeschiedenen Säuren krystallisirten. Diese Zersetzungen der Mucobromsäure haben wir nicht wiederholt. Es lag uns vielmehr daran, die aus Pyroschleimsäure und Brom vor dem Auftreten der Mucobromsäure entstehenden Verbindungen zu ermitteln und die Zersetzung der Mucobromsäure mit Brom bis zu Ende durchzuführen.

Die in Wasser gelöste oder nur mit Wasser übergossene Pyroschleimsäure entwickelt auf Zusatz von Brom Kohlensäure unter gleichzeitiger Bildung mehrerer Verbindungen. Obgleich alle genauer untersuchten 4 C enthalten, war die Menge der aus 1 Mol. Pyroschleimsäure, $C_5H_4O_3$, austretenden Kohlensäure doch nie 1 Mol. = 39,3 pC., sondern höchstens 25 pC. Das Brom wurde unter vielfach abgeänderten Umständen mit der Pyroschleimsäure zusammengebracht. Es wurde in die Lösung der Pyroschleimsäure gegossen, oder diese mußte die bei gewöhnlicher Temperatur sich entwickelnden Dämpfe absorbiren; die Lösung besaß die verschiedensten Grade der Concentration und wurde bald mit Eis gekühlt, bald nicht, oder auch in der Siedehitze mit Brom vermischt. Dennoch wurden die Bedingungen nicht aufgefunden, unter welchen mit Sicherheit jedesmal dieselbe Reaction eintritt.

Auf Zusatz von Brom zur Lösung der Pyroschleimsäure findet rasche Entfärbung statt, so lange das Verhältniß 2 Mol.

*) Diese Annalen Suppl. **3**, 275.

Brom auf 1 Mol. Pyroschleimsäure (3 Gewichtstheile Brom auf 1 Gewichtstheil Pyroschleimsäure) nicht überschritten ist; wird noch mehr Brom hinzugefügt, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte lange gelb und entfärbt sich erst schneller beim Erwärmen. Bei Anwendung von weniger als 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Pyroschleimsäure bleibt ein Theil der Säure unzersetzt.

1 Mol. Pyroschleimsäure mit 2 Mol. Brom.

Wie schon erwähnt entwickelt sich Kohlensäure, es scheidet sich in wechselnden, aber im Verhältnifs zur Pyroschleimsäure nur immer in sehr geringen Mengen ein in Wasser unlösliches Oel ab, das nicht untersucht wurde. In der vom Oel getrennten farblosen wässrigen Lösung scheint in den meisten Fällen eine Verbindung $C_4H_4O_3$ vorzukommen, denn diese wird erhalten, wenn man zur weiteren Verarbeitung Methoden anwendet, welche eine Zersetzung möglichst ausschließen. Die Zersetzung der Pyroschleimsäure mit 2 Mol. Brom bei Gegenwart von Wasser läßt sich deshalb durch die Gleichung :



ausdrücken.

Zur Gewinnung der Verbindung $C_4H_4O_3$ wird die wässrige, bromwasserstoffhaltige (nicht eingedampfte) Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether zum größten Theil durch Destillation aus dem Wasserbade entfernt und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Oder es wird zuerst mit frisch gefälltem Silberoxyd die Bromwasserstoffsäure und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff etwas gelöstes Silber entfernt, dann mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wie vorhin angegeben behandelt. In beiden Fällen bleibt ein hellgelb gefärbter Syrup zurück, der nach 8 bis 14 tägigem Stehen über Schwefelsäure durch Abscheidung kleiner Krystallwarzen erstarrt. Wenn die mit Silberoxyd

von der Bromwasserstoffsäure befreite Lösung im Wasserbade eingedampft wird, so bleibt dieselbe Verbindung nur viel brauner gefärbt zurück.

Die Trennung der Krystalle vom Syrup ist äußerst mühsam, weil beide dieselbe leichte Löslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether besitzen. Die krystallinisch erstarrte Masse wird mit wenig kaltem Wasser angerührt und das Gelöste rasch von den Krystallen abtropfen gelassen; die Krystalle werden darauf zwischen Papier gepresst, in wenig Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Verdunsten über Schwefelsäure wieder gewonnen. Dieselbe Operation muß in der Regel noch einmal mit ihnen vorgenommen werden.

Die Verbindung $C_4H_4O_3$ ist weiß, reagirt sauer, bildet keine deutlichen Krystalle, sondern die concentrirte wässrige Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu einer weichen Krystallmasse. Ihr Schmelzpunkt muß sehr niedrig liegen, konnte aber nicht bestimmt werden; schon unter 100^0 färbt sie sich braun und stößt Dämpfe aus. Ihre Lösung färbt sich mit überschüssigen Alkalien gelb.

Zur Analyse wurde sie so lange im Vacuum getrocknet, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfand.

1. 0,334 Grm. lieferten 0,593 Kohlensäure und 0,142 Wasser.
2. 0,275 Grm. lieferten 0,483 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	$C_4H_4O_3$		1.	2.
C	48	48	48,4	47,9
H	4	4	4,7	4,7
O	48	48		
	100	100.		

Bei einer so schwierig zu trocknenden Substanz kann der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt nicht Wunder nehmen, übrigens läßt sich aus den Resultaten der Analyse auch keine wahrscheinlichere Formel ableiten.

Diese Verbindung könnte das Aldehyd der Fumarsäure sein, und wirklich wurden beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd, Zerlegung des Silberniederschlags mit Salzsäure und Abdampfen des Filtrats kleine Krystalle einer Säure erhalten, die im Verhalten ganz der Fumarsäure glichen, zur Analyse aber nicht ausreichten. Leider konnte ich diesen wichtigen Versuch bisher nicht wiederholen.

Die wässrige Lösung mit Silbersalz und wenig Ammoniak vermischt scheidet beim Erwärmen Silber ab. — Bleizucker bringt in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich in der Wärme unter Zurücklassung einiger braunen Flocken wieder löst.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Verbindung $C_4H_4O_3$ gegen Barytwasser. Ihre wässrige Lösung bleibt auf Zusatz von Barytwasser farblos, bis die saure Reaction aufgehoben ist, ein Tropfen Barytwasser mehr hinzugefügt bringt sogleich eine gelbe Färbung hervor; fährt man mit Zusatz des Barytwassers fort, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit in großer Menge sich ausscheidet. Mittelst dieser Reaction wurde nachgewiesen, daß die Verbindung $C_4H_4O_3$ auch aus der Pyroschleimsäure bei Behandlung mit Bleisuperoxyd oder chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure entsteht. Der Baryumniederschlag löst sich sehr leicht in Säuren und wird auf Zusatz von Ammoniak wieder gefällt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verglimmt er ohne Flamme und ohne sich aufzublähen und hinterläßt ein Gemenge von kohlensaurem Baryum und sehr schwer verbrennlicher Kohle.

Es wurde die wässrige Lösung der Verbindung $C_4H_4O_3$ mit so viel Barytwasser vermischt, daß noch schwach saure Reaction vorhanden war, dann mit Weingeist gefällt und der weisse Niederschlag nach dem Auswaschen mit Weingeist und

Trocknen im Vacuum noch auf 100° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

0,383 Grm. lieferten 0,258 schwefelsaures Baryum = 39,4 pC. Ba.

Eine andere Quantität der Verbindung $C_4H_4O_3$ wurde mit überschüssigem Barytwasser gekocht, der Niederschlag vor Kohlensäure geschützt ausgewaschen, zuerst im Vacuum und dann bei 100° getrocknet.

0,347 Grm. lieferten 0,2615 schwefelsaures Baryum = 39,8 pC. Ba;
die Formel $(C_4H_3O_3)_2Ba$ verlangt 40,8 pC. Ba,

also annähernd die gefundene Menge.

Beim Zersetzen des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether blieb beim Verdunsten des Aethers die Verbindung $C_4H_4O_3$ krystallinisch und mit den ursprünglichen Eigenschaften zurück.

Die wässrige Lösung von $C_4H_4O_3$ wurde mit Natriumamalgam in der Kälte behandelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand war ein gelblicher Syrup, der nach achttägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure Spuren von Krystallisation zeigte.

1. 0,262 Grm. lieferten 0,495 Kohlensäure und 0,138 Wasser.

Nachdem er nochmals in wenig Wasser gelöst worden war, erstarrte er bei längerem Stehen im Vacuum zu einer weissen Krystallmasse.

2. 0,395 Grm. lieferten 0,741 Kohlensäure und 0,198 Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	$C_8H_{10}O_6$		1.	2.
C	96	51,6	51,5	51,2
H	10	5,4	5,8	5,5
O	80	43,0	—	—
	186	100,0.		

Aus der dunkeln Färbung, welche die Schwefelsäure im Vacuum auch nach mehrmaligem Wechsel annahm, folgt, dafs diese Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist.

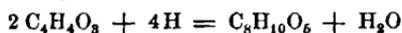
Mit Barytwasser gekocht giebt sie keinen Niederschlag.

Ein zweiter auf gleiche Weise mit Natriumamalgam ausgeführter Versuch gab wieder einen schwierig krystallisirenden Syrup, dessen Lösung ebenfalls beim Kochen mit Barytwasser keinen Niederschlag gab, dessen Zusammensetzung jedoch eine andere war.

0,2765 Grm. lieferten 0,558 Kohlensäure und 0,1665 Wasser.

	Berechnet $C_4H_6O_2$		Gefunden
C	48	55,8	55,0
H	6	7,0	6,7
O	32	37,2	—
	86	100,0.	

Diese Versuche lehren, dafs nascenter Wasserstoff auf die Verbindung $C_4H_4O_3$ einwirkt und wahrscheinlich wie die folgenden Gleichungen andeuten :



Die Lösung von $C_4H_4O_3$ in wasserfreiem Aether giebt mit trockenem Ammoniakgas einen braunen harzigen Niederschlag, der sich in starkem Weingeist nicht, in verdünntem Weingeist und Wasser leicht löst. — Mit sauren schwefligsauren Alkalien geht $C_4H_4O_3$ keine Verbindung ein.

Ich muß schliesslich noch erwähnen, dafs es sehr oft nicht gelang, die Verbindung $C_4H_4O_3$ auch nur einigermaßen rein darzustellen. Das Resultat vieler Versuche war ein brauner, nicht krystallisirender dicker Syrup, der zwar das charakteristische Verhalten gegen überschüssiges Barytwasser in der Hitze immer zeigte, aber weder zum Studium der übrigen Eigenschaften, noch zur Analyse verwerthbar war.

Die mit 2 Mol. Brom versetzte Lösung giebt beim Eindampfen im Wasserbade ohne vorhergehende Entfernung der Bromwasserstoffsäure *Fumarsäure*. Sie färbt sich dabei tiefbraun, entwickelt reichlich Dämpfe von Bromwasserstoff und

scheidet beim Erkalten braune Krystallkrusten ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heißem Wasser unter Zusatz von Thierkohle vollkommen weiße Krystalle liefern. Die von den Krystallkrusten getrennte Mutterlauge giebt bei weiterem Abdampfen theerartige Producte, kann jedoch noch mit Vortheil durch Erwärmen mit überschüssigem Brom auf Mucobromsäure verarbeitet werden. Diese Fumarsäure stimmt in allen Eigenschaften vollkommen mit der aus Aepfelsäure dargestellten überein.

0,2745 Grm. lieferten 0,419 Kohlensäure und 0,0905 Wasser.

	Berechnet $C_4H_4O_4$		Gefunden
C	48	41,4	41,6
H	4	3,5	3,6
O	64	55,2	—
	116	100,0.	

Die mit Wasser übergossene Fumarsäure erwärmte sich stark auf Zusatz von Natriumamalgam und die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung trat an Aether Bernsteinsäure ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser weiße solide, bei 180° schmelzende Krystalle bildete.

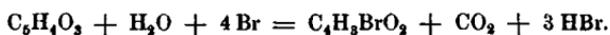
0,348 Grm. lieferten 0,519 Kohlensäure und 0,1605 Wasser.

	Berechnet $C_4H_6O_4$		Gefunden
C	48	40,6	40,4
H	6	5,1	5,1
O	64	54,3	—
	118	100,0.	

Ist die aus der Pyroschleimsäure mit Brom zuerst entstehende Verbindung $C_4H_4O_3$ das Aldehyd der Fumarsäure, so läßt die Entstehung dieser Säure beim Abdampfen der Lösung sich leicht erklären. Meine frühere Annahme, daß bei der Einwirkung des Broms auf Pyroschleimsäure zuerst Maleinsäure entstehe, die dann durch Einfluß der Bromwasserstoffsäure in

der Wärme in die Fumarsäure verwandelt werde, hat sich also nicht bestätigt.

Unter Verhältnissen, die ich aber nicht mit Sicherheit angeben kann, wirken 2 Mol. Brom ganz anders auf Pyroschleimsäure, wie von Lessing ermittelt worden ist. Es entsteht eine gut krystallisirende Verbindung nach der Gleichung :



Bei folgendem Verfahren wurde sie einigemal erhalten : Die Pyroschleimsäure wurde mit dem gleichen Vol. Wasser (oder etwas mehr) übergossen und unter äußerer Abkühlung und starkem Schütteln die berechnete Menge Brom hinzugesetzt. Die Pyroschleimsäure löste sich rasch und auch die Farbe des Broms verschwand sogleich unter Kohlensäureentwicklung und Abscheidung einer geringen Menge eines gelblichen Oeles. Nach einigen Augenblicken trat Erwärmung ein und als jetzt mit einem starken Strahl eiskalten Wassers gekühlt wurde, erstarrte die Flüssigkeit durch Abscheidung weißer Krystalle. Bei der Destillation aus einer Retorte verflüchtigten sie sich mit den ersten Wasserdämpfen und bekleideten die Wände der Vorlage mit einer durchscheinenden Schicht, den Eisblumen der gefrorenen Fensterscheiben ähnlich. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser auf ein Filter gespült und zwischen Papier und über Schwefelsäure getrocknet. — Es sind vollkommen weißfe, federbartartig zusammengewachsene Nadeln, die campherähnlich riechen, bei 84° schmelzen und sich leicht verflüchtigen, in kaltem und heißem Wasser sich nicht lösen, auf letzterem schmelzen und als Oelschicht schwimmen, in Weingeist und Aether sich leicht lösen. — Bei mehrtägiger Behandlung der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam wird alles Brom in Bromnatrium verwandelt ; dieses Verhalten wurde zur Brombestimmung benutzt.

292 *Limpricht, Untersuchungen über die Schleimsäure*

0,350 Grm. lieferten 0,401 Bromsilber.

0,3095 Grm. lieferten 0,3325 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	$C_4H_3BrO_2$		
C	48	29,4	29,3
H	3	1,8	1,9
Br	80	49,0	48,8
O	32	19,8	—
	163	100,0.	

Diese Verbindung wird bei 8stündigem Erhitzen auf 180° mit weingeistigem Kali nicht verändert.

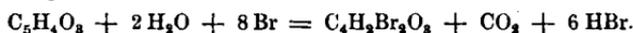
In weingeistiger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung wird in ihr durch Natriumamalgam das Brom langsam gegen Wasserstoff ausgetauscht. Bei der Destillation ging mit den ersten Weingeistdämpfen die Verbindung $C_4H_4O_2$ über, die mit Wasser ausgefällt und gewaschen, erst mit Chlorcalcium, darauf mit metallischem Natrium entwässert und zuletzt nochmals destillirt wurde. — Sie ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende, dem Benzol ähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt ohne sich zu lösen, in Weingeist und Aether leicht löslich ist, mit stark rufsender Flamme brennt und sich leicht verflüchtigt. Der Siedepunkt konnte wegen der geringen Quantität nicht bestimmt werden. Von concentrirter Salzsäure wird sie nicht verändert, mit Alkalien geht sie keine Verbindung ein, auch nicht mit sauren schweflig-sauren Alkalien.

0,211 Grm. lieferten 0,4495 Kohlensäure und 0,0885 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	$C_4H_4O_2$		
C	48	57,2	58,0
H	4	4,7	4,7
O	32	38,1	—
	84	100,0.	

Pyroschleimsäure mit überschüssigem Brom.

Das einzige Product, wenn man Pyroschleimsäure im offenen Gefäß mit Wasser und überschüssigem Brom behandelt, ist die *Mucobromsäure* $C_4H_2Br_2O_3$. Ihre Bildung zeigt die Gleichung :



Nach dem bereits Mitgetheilten entsteht zuerst die Verbindung $C_4H_4O_3$ und aus dieser dann durch Substitution $C_4H_2Br_2O_3$. Dafs das Zwischenglied $C_4H_3BrO_3$ noch nicht aufgefunden ist, hat seinen Grund wahrscheinlich in einer geringen Krystallisationsfähigkeit desselben.

Zur Darstellung der Mucobromsäure kann man die Pyroschleimsäure mit Wasser und überschüssigem Brom längere Zeit im Wasserbade digeriren, was Schmelz und Beilstein thaten, oder um den Verlust an Brom zu vermeiden und von den Dämpfen desselben nicht belästigt zu werden, die berechnete Menge Brom aus einem Tropfrohr allmählig zu der in einer tubulirten Retorte befindlichen Lösung der Pyroschleimsäure fliefsen lassen, wobei man zuletzt die Reaction durch Erwärmung unterstützt. Die beim Eindampfen gewonnenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Die Mucobromsäure krystallisirt in weifsen glänzenden Blättchen, aus stark (bromwasserstoff-) saurer Lösung zuweilen in grofsen rhombischen Tafeln, löst sich leicht in Weingeist, Aether und heifsem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser und schmilzt zwischen 120 und 130°.

Ein von Lessing angestellter Versuch, das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen, der bis jetzt mit demselben Erfolg nicht wiederholt werden konnte, gab eine bei circa 120° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C = 84,8$ pC.; $H = 8,8$ pC.; $O = 6,4$ pC.

Das Verhalten der Mucobromsäure gegen Brom ist von Delbrück untersucht worden. — Beide Substanzen wurden

mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° erhitzt. Dabei stellte sich heraus, dafs immer Mucobromsäure unzersetzt blieb, wenn auf 1 Mol. derselben weniger als 3 Mol. Brom genommen wurden; dieses Verhältnifs wurde daher bei den meisten Versuchen eingehalten. — Nach 3 bis 4 Stunden war die Farbe des Broms verschwunden, ein Oel hatte sich am Boden abgeschieden und die Röhren zeigten beim Oeffnen starken Druck, von entweichender Kohlensäure herrührend. Die wässerige, vom Oel abgegossene Lösung setzte nach dem Abdampfen schwer lösliche Blätter ab — Tetrabrombuttersäure (?) $C_4H_4Br_4O_2$ — und die Mutterlauge lieferte bei weiterem Eindampfen Krystallwarzen — Dibromfumarsäure (?) $C_4H_2Br_2O_4$ —; das Oel war ein Gemenge von Tribromäthylenbromid und Perbromäthylenbromid.

Dibromfumarsäure (?), $C_4H_2Br_2O_4$. Die Krystallwarzen gaben beim Stehen über Kalk den Bromwasserstoff vollständig ab und wurden dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt, liefsen sich aber schwer rein erhalten. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmolzen sie bei 108 bis 120°;

0,213 Grm. lieferten 0,3035 Bromsilber = 60,63 pC. Br; die Dibromfumarsäure verlangt 58,4 pC. Br, ihr Anhydrid 62,6 pC. Br, die Krystalle scheinen daher ein Gemenge beider Verbindungen gewesen zu sein.

Eine gröfsere Menge wurde in einer Retorte auf 100 bis 105° in einem Strom trockener Kohlensäure erhitzt und ein im Retortenhalse sich absetzendes Sublimat farbloser Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure, wobei sie fortwährend an Gewicht verloren, analysirt wurden.

1. 0,320 Grm. lieferten 0,222 Kohlensäure und 0,006 Wasser.
2. 0,4105 Grm. lieferten 0,2765 Kohlensäure und 0,010 Wasser.

Der Wasserstoffgehalt ist so gering, dafs er den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben ist und die Verbindung als das Anhydrid der Dibromfumarsäure angesehen werden mufs.

	Berechnet		Gefunden	
	C ₄ Br ₂ O ₃		1.	2.
C	48	18,7	18,9	18,4
Br	160	62,6	—	—
O	48	18,7	—	—
	256	100,0.		

Dieses Anhydrid wurde unter Vermeidung jeder Erwärmung in Barytwasser gelöst und die neutrale Lösung über Schwefelsäure concentrirt. Es schieden sich schöne farblose Tafeln ab, von welchen nach dem Trocknen im Vacuum

0,186 Grm. 0,101 schwefelsaures Baryum = 31,9 pC. Ba lieferten; dibromfumarsaures Baryum, C₄Br₂O₄Ba, 2 H₂O, verlangt 31,9 pC. Ba.

Die Mutterlauge dieses Salzes mußte, wie aus der sauren Reaction hervorging, schon theilweise sich zersetzt haben. Sie wurde deshalb mit absolutem Alkohol ausgefällt und der pulverige, bald blätterig-krystallinisch werdende Niederschlag so lange mit Alkohol gewaschen, bis Silberlösung das Ablauende nicht mehr trübte. Nach dem Trocknen im Vacuum war die Zusammensetzung C₄Br₂O₄Ba, H₂O; bei 100° entweicht das Krystallwasser.

0,2165 Grm. verloren bei 100° 0,0075 = 3,5 pC. Wasser; die Formel verlangt 4,2 pC.

0,196 Grm. bei 125° getrocknet lieferten 0,1865 Bromsilber = 40,5 pC. Br; die Formel C₄Br₂O₄Ba verlangt 39,1 pC. Br.

Die geringe Menge der Substanz, welche zu dieser Analyse nur angewandt werden konnte, erklärt die Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen.

Die Analysen des Baryumsalzes führen zu einer zweibasischen Säure von der Zusammensetzung C₄H₂Br₂O₄. Bei der Sublimation verwandelt sie sich in das Anhydrid, das weißfe Nadeln bildet, die bei 95 bis 120° schmelzen, bei 70° und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum sich verflüchtigen, an der Luft schnell feucht werden und auch in Wasser sich leicht lösen. Beim Kochen mit Barytwasser ent-

wickelt es den Geruch nach Bromacetylen. Die wässrige Lösung giebt mit Silbersalz einen starken Niederschlag, der nach dem Trocknen beim Erhitzen lebhaft verbrennt, beim Daraufschlagen nicht explodirt; Bleizucker bringt in ihr einen im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor.

Mit dieser Säure isomer ist die von Kekulé *) beschriebene Dibrommaleinsäure, welche aber mit Silberlösung und Bleilösung krystallinische Niederschläge giebt, die beide beim Erhitzen, das Silbersalz auch beim Schlag verpuffen. Zum Unterschiede von derselben ist die hier vorliegende Säure Dibromfumarsäure genannt.

Tetrabrombuttersäure (?), $C_4H_4Br_4O_2$. — Aus der heifs bereiteten wässrigen Lösung setzt sie sich nach einigen Tagen in wasserhellen, gut ausgebildeten, wie es scheint monoklinen Tafeln ab, die bei 115^0 schmelzen, in kaltem Wasser schwer löslich sind, in kochendem Wasser erst schmelzen und dann langsam sich auflösen; sie reagirt stark sauer.

0,164 Grm. lieferten 0,3035 Bromsilber.

0,1695 Grm. lieferten 0,0705 Kohlensäure und 0,0165 Wasser.

	Berechnet $C_4H_4Br_4O_2$		Gefunden
C	48	11,9	11,3
H	4	1,0	1,0
Br	320	79,2	78,7
O	32	7,9	—
	404	100,0.	

Nach Zusatz von Ammoniak bringt Silbersalz in ihrer Lösung sogleich einen Niederschlag von Bromsilber hervor.

Diese Säure könnte aus der vorigen durch Einwirkung von Bromwasserstoff entstanden sein :



*) Desson Lehrbuch 2, 317.

Bemerkenswerth ist noch, dafs sie nur, und immer nur in geringer Menge, bei der Behandlung der Mucobromsäure mit nicht weniger als 3 Mol. Brom beobachtet wurde.

Tribromäthylenbromid, C_2HBr_5 *). — Das Oel, welches sich beim Erhitzen der Mucobromsäure mit 1 Mol. Brom gebildet hatte, erstarrte nach Entfernung der darüber befindlichen Flüssigkeit bald langsam, bald schnell. Es wurde in Alkohol gelöst und daraus entweder durch Verdunstung oder auf Zusatz von Wasser bis zur entstehenden Trübung wieder in Krystallen gewonnen. Einigemal konnte das Oel nur dadurch zur Krystallisation gebracht werden, dafs es mit Soda und Wasser gewaschen, dann mit nur so viel Alkohol, bis die über dem ungelösten Oel stehende Flüssigkeit vollkommen klar erschien, vermischt und endlich in eine Kältemischung gestellt wurde. Die sofort sich abscheidenden und abgeprefsten Krystalle liefsen sich nun ohne Schwierigkeit umkrystallisiren. — Es sind farblose, zerbrechliche lange Nadeln, häufig concentrisch gruppirt, die bei 50 bis 52° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter Bräunung sich zersetzen.

0,160 Grm. lieferten 0,365 Bromsilber.

0,701 Grm. lieferten 0,1455 Kohlensäure und 0,019 Wasser.

	Berechnet		
	C_2HBr_5		Gefunden
C	24	5,65	5,6
H	1	0,23	0,3
Br	400	94,12	94,6
	425	100,00.	

Durch Erwärmen mit weingeistigem Kali wurde aus dieser Verbindung der Bromkohlenstoff C_2Br_4 in bei 50° schmelzenden dünnen Tafeln erhalten.

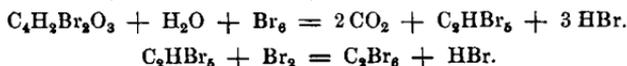
*) Vgl. Lennox, diese Annalen **122**, 122; Reboul, diese Annalen **124**, 267.

Perbromäthylenbromid, C_2Br_6 . — Aus dem Oel, welches bei Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Mucobromsäure entstand, krystallisirten sogleich nach dem Erkalten dicke farblose Prismen, die sich auch beim Kochen mit Weingeist nicht lösten; das in Weingeist Lösliche war die vorige Verbindung C_2HBr_5 . Die Krystalle kochten bei 170° plötzlich auf unter Ausstofsung von Bromdämpfen.

0,118 Grm. lieferten 0,267 Bromsilber = 96,27 pC. Br; die Formel C_2Br_6 verlangt 95,2 pC. Br.

Der zu hoch gefundene Bromgehalt deutet auf eine Verunreinigung (CBr_4 ?), auch fand Reboul, dafs der Bromkohlenstoff C_2Br_6 bei 200 bis 210° ohne vorher zu schmelzen sich zersetzt. Dieser Chemiker hatte seine Verbindung aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, und als die vorliegenden Krystalle auf gleiche Weise gereinigt wurden, besafsen sie in der That den Zersetzungspunkt 200 bis 210° .

Die Bildung der beiden Verbindungen C_2HBr_5 und C_2Br_6 zeigen die folgenden Gleichungen :



Isopyroschleimsäure. — Auf Seite 257 ist bemerkt, dafs bei Darstellung der Pyroschleimsäure aus Schleimsäure noch eine andere isomerische Säure entsteht, die der rohen Pyroschleimsäure mit wenig kaltem Wasser, oder nach der Digestion mit kohlensaurem Baryum durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Diese Säure hat Rohde untersucht.

Beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung bleibt ein gelbes, zur Krystallmasse erstarrendes Oel, das durch Auflösen in wenig kaltem Wasser von einem darin unlöslichen Oel befreit und beim Verdampfen der wässerigen Lösung über Schwefelsäure wieder in Krystallen erhalten wird. Es ist jedoch kaum möglich, durch Umkrystallisiren diese Verbindung

vollkommen zu reinigen, am Besten, wenn auch sehr langsam, erreicht man dieses durch Sublimation bei 100° im Kohlensäurestrom.

Die *Isopyroschleimsäure*, $C_5H_4O_3$, sublimirt in zarten weissen Krystallblättchen, die beim Stehen an der Luft sich gelb färben, bei 70° erweichen, bei 82° vollkommen geschmolzen sind und schon unter 100° sich verflüchtigen. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie äußerst leicht löslich, die wässrige Lösung reagirt sauer und zersetzt langsam kohlensaure Salze.

0,2385 Grm. lieferten 0,467 Kohlensäure und 0,083 Wasser.

	Berechnet		
	$C_5H_4O_3$		Gefunden
C	60	53,6	53,4
H	4	3,6	3,8
O	48	42,8	—
	-----	-----	
	112	100,0.	

Alkalien bräunen die Lösung der Isopyroschleimsäure; überschüssiges Barytwasser bringt einen voluminösen Niederschlag hervor und beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth. — Zur Ermittlung der Sättigungscapacität wurde eine gewogene Menge der Isopyroschleimsäure mit Barytwasser in geringem Ueberschufs versetzt, dieser Ueberschufs mit Kohlensäure entfernt und der in Lösung gebliebene Baryt mit Schwefelsäure gefällt.

0,310 Grm. Säure lieferten 0,2095 schwefelsaures Baryum = 39,7 pC. Ba; die Formel $(C_5H_3O_2)_2Ba$ verlangt 38,2 pC. Ba.

Wenn auch Versuch und Rechnung nicht besonders stimmen, so lassen die Zahlen doch keinen Zweifel, dafs die Isopyroschleimsäure einbasisch ist.

In der mit einigen Tropfen Ammoniak vermischten Lösung bringt Bleizucker einen schwer löslichen krystallinischen Niederschlag hervor.

0,253 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,175 schwefelsaures Blei = 47,2 pC. Pb; die Formel $(C_5H_3O_2)_2Pb$, H_2O verlangt 47,2 pC. Pb.

Beim Versuch, das Krystallwasser bei 150° auszutreiben, trat Schwärzung ein.

Silbersalz bringt in der mit wenig Ammoniak versetzten Lösung der Säure einen weissen, unmittelbar darauf schwarz werdenden Niederschlag hervor. Eisenchlorid erzeugt auch in verdünnten Lösungen der Säure eine tiefgrüne Färbung, welche beim Kochen in Rothbraun übergeht; in Pyroschleimsäure bringt Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag hervor.

Brom wird von der wässerigen Lösung der Säure schnell unter geringer Erwärmung aufgenommen und sehr bald scheidet sich ein Oel ab; fährt man mit Zusatz des Broms unter geringer Erwärmung fort, so bilden sich gelbliche Krystallblättchen in geringer Menge. Diese sind unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in warmem Alkohol und Aether und mit dunkelrother Farbe in Alkalien, schmelzen noch nicht bei 220° und lieferten bei der Analyse C = 17,8 pC.; H = 0,4 pC.; Br = 74,6 pC. Aus der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit setzt sich beim Eindampfen Mucobromsäure ab, also dieselbe Verbindung, die bei gleicher Behandlung aus der Pyroschleimsäure entsteht.

Furfuralkohol. — Mit dieser Verbindung, welche bei Zersetzung des Furfurols mit weingeistigem Kali zugleich mit Pyroschleimsäure sich bildet, hat Rohde einige Versuche angestellt. — S. 280 ist beschrieben, wie der rohe Furfuralkohol gewonnen wird. Zur Reinigung entfernte man auf dem Wasserbade so viel wie möglich das Wasser und destillirte dann aus dem Oelbade. Hierbei verharzte zwar das Meiste, aber zwischen 120 und 140° wurde doch ein aus Wasser und Furfuralkohol bestehendes Destillat erhalten, aus welchem der Furfuralkohol mit Aether ausgezogen oder durch Zusatz von Chlorcalcium als gelbes Oel abgeschieden werden konnte.

Eine weitere Reinigung des Oels wurde versucht durch Destillation sowohl bei Luftzutritt, als auch im Wasserstoffstrom und im luftverdünnten Raume. Dabei stellte sich heraus, dafs der Furfuralkohol zum gröfsten Theil bei der Destillation in der Art zersetzt wird (verharzt), dafs mehrere Mol. sich aneinander lagern unter Austritt von Wasser und mit diesem neugebildeten Wasser eine geringe Menge des unveränderten Alkohols übergeht. Diese Art der Zersetzung giebt auch die Erklärung für die Thatsache, dafs mit gröfster Sorgfalt entwässertem Furfuralkohol bei der Destillation immer wieder ein wasserhaltiges Product lieferte. Da sehr grofse Quantitäten Furfuralkohol zur Verfügung standen, konnten einige Präparate gewonnen werden, die dem Anscheine nach rein waren.

Es wurde einmal bei der Destillation bei Luftzutritt eine zwischen 170 und 180° übergehende wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die sich beim Stehen erst grün, dann immer dunkler färbte und zuletzt in eine schmierige Masse verwandelte. Die Analyse wurde sogleich mit der noch wasserhellen Flüssigkeit ausgeführt.

0,2355 Grm. lieferten 0,522 Kohlensäure und 0,1445 Wasser.

	Berechnet		
	C ₅ H ₆ O ₂		Gefunden
C	60	61,2	60,5
H	6	6,1	6,8
O	32	32,7	—
	98	100,0.	

Dieser Furfuralkohol enthielt nur wenig Wasser. Er war in Alkohol und Aether leicht und in etwa 20 Thl. Wasser löslich. Säuren zersetzten ihn augenblicklich unter Abscheidung rother harziger Substanzen (Pyrrolroth), concentrirte Salzsäure wirkte explosionsartig darauf ein.

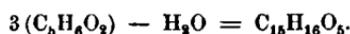
Der bei Gewinnung dieses Furfuralkohols in der Retorte bleibende Rückstand, ein dickes bräunliches Oel, wurde analysirt.

302 *Limpricht, Schleimsäure und Pyroschleimsäure.*

0,167 Grm. lieferten 0,3985 Kohlensäure und 0,088 Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	C ₁₅ H ₁₆ O ₅		
C	180	65,2	65,0
H	16	5,8	5,9
O	80	29,0	—
	276	100,0	

Diese Verbindung ist also durch Wasseraustritt aus dem Furfuralkohol entstanden :



Ein im Wasserstoffstrome bei einer zwischen 180 und 205° liegenden Temperatur des Oelbades überdestillirter Furfuralkohol, der übrigens die oben angeführten Eigenschaften besaß, lieferte :

C	55,0
H	6,4.

Die Formel 3(C₅H₆O₂), 2H₂O verlangt

C	54,5
H	6,7.

Noch genauer stimmte zu dieser Formel ein im luftverdünnten Raum bei 150° übergegangener Furfuralkohol, der C = 54,5 pC. und H = 6,7 pC. lieferte.

Der wasserhaltige Furfuralkohol mit gepulvertem Kalihydrat erwärmt, zersetzte sich unter heftiger Reaction, und als dieser Versuch in einer Retorte ausgeführt wurde, ging mit den Wasserdämpfen etwas unveränderter Alkohol über. Der in Wasser gelöste Rückstand entwickelte beim Ansäuern mit Schwefelsäure große Mengen Kohlensäure und lieferte dann bei der Destillation Ameisensäure und Essigsäure; aus dem Retortenrückstand konnte endlich noch nach Entfernung des meisten schwefelsauren Kaliums durch Krystallisation Bernsteinsäure in ziemlich beträchtlicher Menge abgeschieden werden.

Greifswald, den 14. October 1872.