

Silbersalz aus, das sorgfältig gewaschen wurde und beim Glühen 51.76 pCt. Silber hinterliess. Die Formel



verlangt 51.9 pCt. Ag. In dem Waschwasser befand sich ein schon in kaltem Wasser ziemlich lösliches Silbersalz, das sich am Lichte schnell zersetzte. Demselben würde hiernach die in Gleichung 2) aufgestellte Formel zukommen und seine Löslichkeit durch die Anwesenheit der Alkoholgruppe bedingt sein. Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde dies Zwischenglied nicht weiter untersucht, sondern direct zur völligen Reduction der Butyrofuronsäure zur Azelainsäure geschritten.

Azelainsäure.

Zur Darstellung derselben werden 1 g Furonsäure mit 7 bis 8 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° C. und $\frac{1}{2}$ g rothen Phosphors 6 Stunden lang auf 195—200° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich starker Druck, der Inhalt der Röhren wurde mit Schwefligsäure entfärbt und mit wenig kochendem Wasser aufgenommen. Nach einigem Stehen krystallisirte die Azelainsäure in weissen Flocken aus, die aus Chloroform in feinen Nadeln anschossen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	57.2	57.4
H	8.6	8.5.

Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei mehreren Bestimmungen bei 117—118° C. Die bisher bekannten Azelainsäuren schmelzen bei 106° und sind verschieden von der meinigen, welche die normale Säure zu sein scheint, da Baeyer aus der Furfuracrylsäure die normale Pimelinsäure erhalten hat.

295. Paul Toennies: Ueber die Beziehungen der Dibrombrenzschleimsäure zur Mukobromsäure.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Brenzschleimsäure giebt nach Limpricht's Angaben, mit Bromwasser behandelt, den sogenannten Fumarsäurealdehyd:



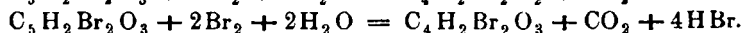
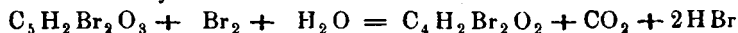
Da nun die Mukobromsäure, $\text{C}_4 \text{H}_2 \text{Br}_2 \text{O}_3$, die Zusammensetzung eines solchen zweifach gebromten Fumarsäurealdehydes besitzt, so musste es vom theoretischen Standpunkte aus wahrscheinlich sein, dass die Dibrombrenzschleimsäure bei der gleichen Behandlung mit Brom Mukobromsäure liefern würde. Obgleich nun die Dibrombrenzschleimsäure durch Bromwasser in ähnlicher Weise wie die Brenz-

schleimsäure angegriffen wird, verläuft die Reaction doch in einem andern Sinne.

Uebergiesst man die von mir in diesen Berichten¹⁾ beschriebene Dibrombrenzschleimsäure mit Bromwasser, so löst sie sich langsam unter Kohlensäureentwicklung auf. Aus der Lösung extrahirt Aether einen farblosen Syrup, der nach längerem Stehen im Exsiccator krystallisirt.

Durch die Analyse wurde die Zusammensetzung $C_4H_2Br_2O_2$ gefunden, wonach die Substanz also die Formel eines Aldehydes der Mukobromsäure besitzt. Dieselbe schmilzt bei 88^0 und löst sich leicht in Wasser, Aether und Chloroform. Aus der ätherischen Lösung wird die Substanz in sternförmig gruppirten Nadeln ausgeschieden, die sich unter einem Winkel von 60^0 kreuzen.

Beim gelinden Erwärmen mit einer Chromsäurelösung geht der Körper in Mukobromsäure über, die identisch mit der durch directe Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure gewonnenen ist. Diese Oxydation kann übrigens auch durch Brom bewerkstelligt werden, wenn man Bromwasser in die siedende, wässrige Lösung der Dibrombrenzschleimsäure giesst, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Während also in der Kälte nur ein Molekül Brom unter Bildung des Aldehydes verwendet wird, so wird in der Wärme noch ein zweites Molekül zur Oxydation desselben verbraucht:



Letztere Gleichung entspricht ganz dem Vorgange, welcher bei der Einwirkung von Bromwasser in der Kälte auf Brenzschleimsäure stattfindet, und macht es wahrscheinlich, dass die Verschiedenheit des Verhaltens der Dibrombrenzschleimsäure und der Brenzschleimsäure gegen Bromwasser nur darauf beruht, dass bei ersterer der Process bei einem Zwischenstadium stehen bleibt, der bei der ungebromten Säure sofort übersprungen wird. Ist diese Ansicht richtig, so müsste die Mukobromsäure nichts anderes sein, als das Substitutionsprodukt des sogenannten Fumarsäurealdehydes.

Die Stellung der Bromatome in der Dibrombrenzschleimsäure wird vermuthlich auch durch die Aufklärung der Natur des Oxydationsproduktes derselben, der Mukobromsäure, bestimmt werden können. Vorläufig kann man über diesen Punkt nur sagen, dass die Bromatome aller Wahrscheinlichkeit in der Dibrombrenzschleimsäure und somit auch in der Mukobromsäure an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen. Da ich mich übrigens auf diesem Punkte dem Gebiete genähert habe, welches Hr. Hill bearbeitet, so schliesse ich hiermit meine Untersuchungen über die gebromten Brenzschleimsäuren ab und

¹⁾ Diese Berichte XI, 1088.

verbinde damit den Wunsch, Hr. Hill möge die in der vorliegenden Notiz angedeuteten Beziehungen zwischen der Dibrombrenzschleimsäure, der Mukobromsäure und dem sogenannten Fumarsäurealdehyd weiter verfolgen.

Correspondenzen.

296. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für practische Chemie (Bd. 19, Heft 5—7) beschreibt Hr. H. v. Perger Versuche „über das α -Diamidoanthrachinon“, welches durch Reduction des aus Anthracen mittelst Salpeterschwefelsäure direct zu erhaltenden Dinitroanthrachinons entsteht. Um einigen Aufschluss über die Constitution dieses Diamids zu erhalten, aus welchem durch Schmelzen mit Kali Alizarin entsteht, während andererseits das durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin erhältliche Diamidoanthrachinon ganz andere Eigenschaften besitzt, wurde es in die Monosulfosäure übergeführt. Dieselbe wird am besten durch Einwirkung von 2 Th. stark rauchender Schwefelsäure (mit 27 bis 30 pCt. SO_3) auf 1 Th. Diamid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, die in heftiger Reaction sich bildende Säure nach wenigen Minuten in kaltes Wasser gegossen und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. Aus der Diamidoanthrachinonsulfosäure wurden die beiden Amidogruppen eliminirt und es zeigte sich die Anthrachinonsulfosäure identisch mit der direct aus Anthrachinon zu erhaltenden, die in der Kalischmelze bei 150—160° das α -Oxyanthrachinon, in höherer Temperatur Alizarin lieferte.

Hr. F. B. Power hat das Wasser der Mineralquelle zu Rosheim im Elsass analysirt.

Hr. P. Claesson hat „die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols“ einer erneuten Untersuchung unterzogen und zwar hat er die Einwirkung der Chlorsulfonsäure $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ auf diese Alkohole studirt. Vor mehreren Jahren wurde in den Berichten (VIII, 332) von Orlowsky eine kurze Mittheilung über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf verschiedene Alkohole gemacht und angegeben, dass bei Anwendung überschüssigen Alkohols die neutralen Sulfate gebildet würden, die unlöslich in Aether seien und dadurch gereinigt werden könnten. Diese Aether würden durch die geringsten Mengen Wasser sofort zersetzt zu den Aetherschwefelsäuren. Das von Dumas dargestellte Methylsulfat und das von Wetherill beschriebene Aethylsulfat wurden als die Aether der Isäthionsäure etc. angegeben.