

Dibromchinolin vom Schmelzpunkt 108° C. (uncorr.), welches in kleinen farblosen Nadeln krystallisiert.

Berechnet	Gefunden
Br 55.75	55.75 pCt.

Auch die eingehendere Untersuchung dieser aus den beiden *m*-Bromchinolinen sich ableitenden neuen Dibromchinoline habe ich soeben wieder aufnehmen lassen.

Freiburg i. B., im November 1887.

593. **Ad. Claus und Th. Steinkauler:** Ueber Bibromsebacinsäure und einige Derivate derselben.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. October.)

Brom wirkt auf Sebacinsäure beim Erhitzen im offenen Gefäss nicht ein. Wird Sebacinsäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Gefäss erhitzt, so muss die Temperatur über 180° C. gesteigert werden, um eine Einwirkung zu erzielen; nach längerem Erhitzen auf 190° C. ist ein Theil Sebacinsäure verkohlt, der grösste Theil ist unverändert geblieben, und nur sehr wenig neues Oel ist gebildet, aus dem sich geringe Mengen von Bibromsebacinsäure gewinnen lassen. Um Bibromsebacinsäure darzustellen, muss man die Sebacinsäure mit Brom ohne Wasser erhitzten, und zwar fanden wir es auf Grund vielfacher Versuche am besten, 1 Molekül Säure mit 2½ Molekülen Brom im geschlossenen Rohr etwa 3 Stunden lang auf 160—170° C. zu erhitzen. Die erkaltenen Röhren entwickeln beim Oeffnen einen sehr beträchtlichen Druck, so dass meist ein Theil des aus einem zähen, rothen Oel bestehenden Inhaltes herausgetrieben wird. Wie es scheint, bildet sich stets etwas Bromoform bei der Reaction, und deshalb ist wohl auch der Ueberschuss von ½ Molekül Brom zur Gewinnung einer guten Ausbeute nöthig. Wendet man weniger als die angegebene Menge Brom an, so bleibt ein Theil Sebacinsäure unverändert. Eine Monobromsebacinsäure haben wir nie erhalten, und ebenso wenig entsteht ein höher bromirtes Derivat, wenn man mehr, etwa 4 bis 4½ Moleküle Brom, zur Anwendung bringt. Es bleibt dann das mehr zugesetzte Brom unverändert, oder wenn man längere Zeit erhitzt, so wird eine grössere Menge Bromoform gebildet.

Ist die Operation richtig geleitet, so erstarrt nach einigen Stunden der grösste Theil des ölichen Productes zu einer krystallinischen Masse, die von einem zähen Syrup durchdrungen ist. Von dem letzteren befreit man die Krystalle am besten durch Absaugen auf porösen Thonplatten. Das Oel enthält immer noch von der krystallisirenden Säure aufgelöst, lässt dieselbe sich aber nur sehr allmählig in fester Form ausscheiden, und daher kommt es, dass, je länger man das Rohproduct an der Luft vor dem weiteren Verarbeiten liegen lässt, eine um so bessere Ausbeute an Krystallen erhalten wird. Bei unseren Versuchen betrug dieselbe meist 100 pCt. von der angewandten Sebacinsäure, einmal aber, als das Rohproduct drei Monate lang an der Luft gestanden hatte, betrug sie 130 pCt., während theoretisch 180 pCt. Bibromsebacinsäure zu erwarten sind.

Die Bibromsebacinsäure, $C_{10}H_{16}Br_2O_4$, ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich, wird aber aus diesen Lösungen nicht in schönen Krystallen erhalten. Beim Kochen mit Wasser schmilzt, sie und geringe Mengen lösen sich auf, die beim Erkalten in langen, farblosen, federartigen Nadeln auskrystallisiren. Am schönsten erhält man diese Krystalle, wenn man eine verdünnte Lösung eines bibromsebacinsauren Salzes mit so verdünnter Salzsäure zersetzt, dass keine Fällung, sondern nur eine milchartige Trübung entsteht; dann ist nach 6—10 stündigem Stehen diese Trübung verschwunden und die klare Flüssigkeit von glänzenden, oft bis zu 10 cm langen Krystallnadeln durchsetzt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 115° C. (uncorr.), und die geschmolzene Substanz erstarrt erst wieder bei circa 95° C. Die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
C	33.33	33.47	33.70	pCt.
H	4.44	4.63	4.76	>
Br	44.44	44.71	—	>

Beim anhaltenden Kochen mit Wasser erleidet die Bibromsebacinsäure, wie ihre Salze, Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff; beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr tritt dagegen erst bei einer Temperatur von etwa 200° C. Zersetzung ein. In concentrirter Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich und fällt beim Eingießen dieser Lösung in Wasser unverändert wieder aus. Sie ist nicht sublimirbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt.

Das bibromsebacinsaure Natron, $Na_2 \cdot C_{10}H_{14}Br_2O_4$, wird dargestellt durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung. Es scheidet sich als sandig-krystallinischer,

schwerer, weisser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen hygrokopisch ist. So dargestellt hat das Salz die Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
Na	11.38	11.12	11.2 pCt.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim langsamem Eindunsten dieser Lösung im Exsiccator als undeutlich krystallinische Masse von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
H ₂ O	13.4	13.27 pCt.	
Na	9.85	9.9	»

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad zersetzt sich das Salz unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und eine quantitative Bestimmung der letzteren Säure ergab: 38.2 pCt. Br¹), während der ganze Bromgehalt sich berechnet zu: 39.3 pCt. Br, danach ist wohl anzunehmen, dass alles Brom abgespalten wird, das dabei entstehende neue Derivat der Sebacinsäure siehe unten.

Ein saures Natronsalz der Bibromsebacinsäure darzustellen gelingt nicht, bei allen darauf bezüglichen Versuchen, die natürlich nur in der Kälte ausgeführt werden konnten, wurde die freie Säure und daneben das neutrale Salz wieder erhalten. Analog verhält sich übrigens auch die Bibrombersteinsäure²).

Saures bibromsebacinsaures Kali entsteht dagegen, wenn man ein Molekül Kaliumcarbonat und zwei Moleküle Säure in 50 prozentigem Alkohol löst und die Lösung im Exsiccator eindunsten lässt; es hinterbleibt eine undeutlich krystallinische Masse, die an Aether nichts abgiebt, in kaltem Wasser kaum löslich ist und nach dem Trocknen der Formel: KH · C₁₀H₁₄Br₂O₄ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
K	9.8	9.65 pCt.

Bibromsebacinsaurer Baryt wird erhalten, wenn man verdünnte wässrige Lösungen von Chlorbaryum und von neutralem Natronsalz im Vacuum stehen lässt. Nach einiger Zeit scheidet sich das in kaltem Wasser fast unlösliche Salz in kugligen Krystallwarzen aus, welche die folgende Zusammensetzung haben:



¹⁾ Die Differenz mag wohl davon herrühren, dass das, wie oben gesagt, hygrokopische Salz vor dem Abwägen zu dem Versuch nicht weiter getrocknet war.

²⁾ Kekulé, Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 357.

³⁾ Das Krystallwasser entweicht erst bei 160° C. vollständig.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6.78	6.8 pCt.
Ba	25.80	25.41 »

Bibromsebacinsaurer Kalk wird auf dieselbe Weise, wie das Barytsalz, in Form von harten, glänzenden Krystallkörnern erhalten, die in kaltem Wasser sich langsam lösen. Sie enthalten ebenfalls 2 Moleküle Wasser, die sie schon bei 100° C. abgeben.

Für die Formel: Ca . C₁₀H₁₄Br₂O₄ + 2H₂O:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	8.29	8.24 pCt.
Ca	9.21	9.12 »

Bibromseacinsaures Blei, durch Fällen des Natronsalzes mit Bleiacetat dargestellt, ist ein blendend weisser, ziemlich voluminöser Niederschlag, der in Wasser völlig unlöslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: Pb . C₁₀H₁₄Br₂O₄.

	Berechnet	Gefunden
Pb	36.64	36.79 pCt.

Bibromseacinsaures Silber entsteht durch doppelte Umsetzung als in Wasser unlöslicher, schwachgelber Niederschlag, in Ammoniak löslich und beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder amorph ausfallend. Das Salz zersetzt sich am Licht und in der Wärme sehr rasch und zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Bromsilber und unter Bildung einer neuen, weiter unten gleichfalls beschriebenen Säure, die von der aus der Zersetzung des Natriumsalzes hervorgehenden Säure verschieden ist. — Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: Ag₂ . C₁₀H₁₄Br₂O₄.

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.63	38.02 pCt.

Das Kupfersalz bildet einen hell-blaugrünen Niederschlag. Mit Eisenchlorid geben die neutralen Salzlösungen eine fleischfarbige Fällung.

Das Ammoniaksalz erhält man in weissen, kugeligen Warzen, wenn man eine Lösung der Säure in überschüssigem alkoholischem Ammoniak einige Zeit in einem geschlossenen Gefäß stehen lässt.

Die Bibromseacinsäure bildet mit den Alkoholen bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff leicht Ester, so dass man, wenn die viel Bromwasserstoff enthaltende rohe Säure, wie sie bei der Darstellung erhalten wird, mit Alkohol aufgenommen wird, einen guten Theil derselben vereinigt erhält.

Der Methylester krystallisiert in kleinen, glänzenden, farblosen, rhombischen Täfelchen, die bei 50° C. (uncorr.) schmelzen.

Der Aethylester ist ein dünnflüssiges, nicht krystallisirendes Oel, das nicht unzersetzt destillirbar zu sein scheint.

Beim Kochen der bibromsebacinsauren Salze mit alkalischen und erdalkalischen Basen mit Wasser tritt, wie schon erwähnt, alles Brom aus. Eine Bromoxysebacinsäure, analog der Bildung von Bromäpfelsäure aus der Bibrombersteinsäure bei der gleichen Reaction, entsteht nicht. Ganz glatt, so dass nur ein neues Product aus der Bibromsebacinsäure gebildet wird, verläuft die Reaction jedoch nicht, es entstehen vielmehr wenigstens zwei Säuren, von denen wir bis jetzt nur eine isolirt und definit haben. Und diese leitet sich von der Bibromsebacinsäure in der Weise ab, dass ein Bromatom mit einem Wasserstoffatom als Bromwasserstoff abgespalten ist, während das zweite Bromatom durch Hydroxyl ersetzt ist, die neue Säure ist also das hydroxylirte Derivat der ungesättigten, zwei Wasserstoffatome weniger als die Sebacinsäure enthaltenden Säure; sie gehört der Reihe der Oxymaleinsäure an, und darum bezeichnen wir sie als: Oxysebacinsäure, $C_{10}H_{15}(OH)O_4$. Zu ihrer Darstellung wird bibromsebacinsaures Natron so lange mit Wasser gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure keine Ausscheidung von Bibromsebacinsäure mehr giebt. Die Lösung wird darauf auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der zerriebene Rückstand über Schwefelsäure vollkommen getrocknet und dann mit absolutem Alkohol extrahirt; die vom Bronnatrium, das mit geringen Spuren eines organischen Natronsalzes seiner grössten Menge nach ungelöst bleibt, abfiltrirte Lösung wird mit einer Lösung von reinem Natronhydrat in absolutem Alkohol bis zur Neutralisation versetzt. Hierbei fallen die Natronsalze der organischen Säuren als blendend weisse, krystallinisch flockige Niederschläge aus; diese löst man nach dem Ausziehen mit absolutem Alkohol in Wasser auf, fällt aus dieser wässrigen Lösung mit Bleiacetat die unlöslichen Bleisalze aus und zerlegt diese endlich mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, wässrige Lösung enthält die neuen organischen Säuren, von denen nach dem Eindampfen dieser Lösung bis zu einer bestimmten Concentration die Oxysebacinsäure in Form von kleinen, weissen, krystallinischen Körnern auskrystallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man nach weiterem Concentriren unter Umständen in kleiner Menge eine zweite Ausscheidung derselben Säure, der Hauptsache nach aber enthält die Mutterlauge nur noch unkristallinische, syrupförmig zurückbleibende Producte, die nicht eine einheitliche Säure zu repräsentiren scheinen, da die Analysen der aus ihnen dargestellten Salze recht differirende Resultate ergaben. — Die weitere Untersuchung dieser Producte muss vorbehalten bleiben.

Die Oxysebacinsäure ist in heissem Wasser, wie in kaltem Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; aus diesen Lösungen erhält man sie, wie gesagt, meist in Form kleiner Krystallkörner, die zuweilen zu Aggregaten kleiner Krystallwärzchen zusammengelagert sind, an denen jedoch auch unter dem Mikroskop eine deutliche Krystallform nicht zu erkennen ist. Von Aether wird die Säure nur bei anhaltendem Kochen in geringer Menge aufgenommen, sie scheidet sich aber aus dieser Lösung erst bei vollständigem Eindunsten als strahligkristallinische Masse wieder aus. — In Benzol und Chloroform ist die Säure vollkommen unlöslich. Sie schmilzt bei 143° C. (uncorr.) und erstarrt aus dem geschmolzenen Zustand bei $90-87^{\circ}$ C. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet die Säure Zersetzung, ist also nicht sublimirbar.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$		Gefunden	
		I.	II.
C	55.55	55.27	55.31 pCt.
H	7.4	8.26	7.9 »

Oxysebacinsaures Natron¹⁾, $Na_2 \cdot C_{10}H_{14}O_5$. Das Salz ist ausserordentlich leicht löslich und kann aus dieser Lösung nicht kry stallisiert erhalten werden; man erhält es am besten durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung, es scheidet sich dabei als farbloser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein sandigkristallinisches Pulver darstellt. Das bei 200° C. getrocknete Salz liess bei der Analyse finden:

Berechnet		Gefunden	
Na	17.6	17.3	pCt.

Wir haben auch versucht, die Bibromsebacinsäure durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu zersetzen, in der Erwartung, dabei, analog der Entstehung der Acetylendicarbonsäure, die zweifach ungesättigte Säure, $C_{10}H_{14}O_4$ zu erhalten; allein diese Reaction verläuft so complicirt, dass man, um die einzelnen Producte in zur näheren Untersuchung genügenden Mengen isoliren zu können, grössere Quantitäten von Bibromsebacinsäure, als uns im Augenblick zu Gebote standen, verarbeiten muss. Bis jetzt konnten wir drei verschiedene bromfreie Säuren als Producte der Reaction constatiren. Zwei von ihnen sind syrupförmig, die dritte ist fest. Die letztere ist in Wasser unlöslich, wird aus ihren Salzlösungen durch Säuren in Form eines weissen, flockigen Niederschlages gefällt, löst sich leicht in Aether und kry stallisiert aus dieser Lösung in kleinen, weissen

¹⁾ Die Oxysebacinsäure sowohl, wie ihr Natronsalz erwiesen sich als optisch inaktiv.

Wärzchen; sie schmilzt erst bei 230° C. unter theilweiser Zersetzung. Die Untersuchungen über diese Reaction werden in meinem Laboratorium fortgesetzt, und ebenso lasse ich die Zersetzung, welche das Kalk- und das Barytsalz der Bibromsebacinsäure erleiden, studiren.

Dioxysebacinsäure, $C_{10}H_{16}(OH)_2O_4$, entsteht beim Kochen von bibromsebacinsaurem Silber, oder besser, wenn man die wässrige Lösung der freien Säure mit frischgefälltem Silberoxyd zum lebhaften Sieden erhitzt. Auch diese Zersetzung ist keine glatte, was schon an der beim Erhitzen sofort eintretenden Entwicklung von Kohlensäure zu erkennen ist. — Die nach beendigter Reaction von dem Bromsilber abfiltrirte Lösung wird zunächst durch Schwefelwasserstoff von dem gelösten Silber befreit und nach Entfernen des Schwefelsilbers¹⁾ bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Beim Stehen über Schwefelsäure erstarrt dieser Syrup zu einer weissen Krystallmasse, die sich nach dem Abpressen eines dicken, klebrigen Oeles als reine Dioxysebacinsäure ergab. Es sei gleich erwähnt, dass dieses klebrige Oel nach langem Stehen theilweise nochmals dieselben Krystalle ausscheidet, und dass es, nach neueren Untersuchungen des Hrn. Klie, durchaus die Zusammensetzung der Dioxysebacinsäure hat und von den Salzen der krystallisirten Säure in nichts wesentlichem verschiedene Salze bildet. Die Frage, ob in demselben eine besondere Modification der Dioxysebacinsäure vorliegt, muss noch unentschieden bleiben. — Die Ausbeute an reiner krystallisirter Säure ist keine besonders günstige: statt der theoretisch sich berechnenden 64 pCt. wurden höchstens 25 pCt. erhalten.

Die Dioxysebacinsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich, ebenso in Alkohol und Eisessig; nur wenig löslich ist sie in Aether und ganz unlöslich in Benzol und Chloroform. Wir konnten sie aus allen Lösungsmitteln nur in undeutlich krystallisirten Formen, in Körnern oder kleinen Wärzchen, erhalten. Eine eigenthümliche Erscheinung zeigt die wässrige Lösung, wenn sie mässig concentrirt ist. Auf Zusatz von Wasser entsteht dann nämlich eine milchige Trübung, die auf Zugabe von mehr Wasser und ebenso beim Erwärmen wieder verschwindet, ohne dass sie jedoch im letzteren Fall beim Erkalten wieder eintrate. — Die Säure schmilzt bei 130° C. (uncorr.) und die geschmolzene Masse erstarrt wieder bei circa 85° C. — Ueber den Schmelzpunkt erhitzt verliert sie an Gewicht, offenbar in Folge von Zersetzung, denn auch bei längerem Erhitzen auf dieselbe Temperatur wird nicht constantes Gewicht erhalten. Die dabei braun gefärbte, geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten nicht wieder

¹⁾ Dem Schwefelsilber wird nach dem erschöpfenden Auswaschen mit Wasser ein in diesem unlösliches Oel durch Aether entzogen, das wir noch nicht näher untersucht haben.

und ist auch nicht direct in Wasser löslich. Erst nach lange fortgesetztem Kochen mit Wasser geht ein Theil in Lösung, und aus dieser resultirt nach dem Eindampfen wieder die ursprüngliche Säure. Während ein Theil der Säure durch das Erhitzen also tiefer zersetzt ist, ist ein anderer Theil nur in ein Anhydrid verwandelt.

Auch die Dioxysebacinsäure ist optisch inaktiv: weder die Lösungen der freien Säure noch die des Natronsalzes bewirken eine Drehung des polarisirten Lichtes. — Beim Erhitzen und Eindampfen der alkoholischen Lösung der Säure resultirt ein dünnflüssiges, in Wasser unlösliches Oel, das offenbar der Aethylester ist. —

Die Analyse der reinen, bei 130° C. schmelzenden Säure liess finden:

	Berechnet	Gefunden
C	51.3	51.5 pCt.
H	7.7	8.06 »

Die wässrige Lösung der freien Säure gibt weder mit Kalksalzen noch mit Kaliumacetat eine Fällung.

Das dioxysebacinsaure Natron, $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, ist in Wasser äusserst leicht löslich und wird erst beim vollständigen Eindunsten der Lösung als undeutlich krystallinischer Rückstand erhalten. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Säure und der ihr entsprechenden Menge Natron erhält man das Salz als einen weissen voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen hygroskopisch ist. Das bei 120° getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Na	16.34	16.4 pCt.

Die eingehendere Untersuchung der beiden beschriebenen Oxyderivate der Sebacinsäure hat Hr. Klie übernommen; ich hoffe in nächster Zeit das Nähere darüber zu berichten.

Freiburg i/Br., October 1887.