

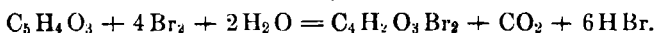
321. H. Simonis: Neue Darstellungsweise der Mucobrom- und Mucochlor-Säure.

(Eingegangen am 13. Juli: vorgetragen i. d. Sitzg. von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem haben Bistrzycki und ich¹⁾ einige Versuche beschrieben, die das Verhalten der Mucobromsäure, $\begin{array}{c} \text{CBr}-\text{CHO} \\ \text{CBr}-\text{COOH} \end{array}$ gegen Phenylhydrazin, Hydrazin und Hydroxylamin zum Gegenstand hatten, und welche die Untersuchungen von Liebermann und Bistrzycki über die Condensation aromatischer *o*-Aldehydsäuren mit Diaminen ergänzen sollten.

Die Mucobromsäure erwies sich bei diesen Versuchen als eine, obigen Säuren in ihrem Verhalten ähnliche, und auch sonst sehr reactionsfähige Verbindung. Wenn sie bis jetzt noch wenig auf ihre Condensationsfähigkeit und ihren Werth als Ausgangsmaterial für Synthesen untersucht worden ist, so dürfte dies an ihrer Darstellung liegen, die bis jetzt umständlich und schwierig war.

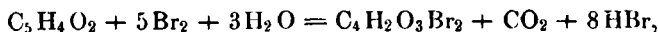
Das Verfahren von Schmelz und Beilstein²⁾ bezw. Jackson und Hill³⁾ beruht auf der Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Brenzschleimsäure, welche hierbei zu Kohlensäure, Bromwasserstoff und Mucobromsäure oxydirt wird:



Die Brenzschleimsäure selbst wird entweder durch Destillation der Schleimsäure oder besser nach Volhard⁴⁾ aus ihrem Aldehyd, dem Furfurol, durch Oxydation mittels Permanganat in alkalischer Lösung gewonnen. Das Verfahren ist zeitraubend und lässt sich im Laboratorium wegen der grossen Mengen Lösungsmittel nur in kleinem Maassstabe anwenden. Auch sind die Ausbeuten an wirklich reiner Substanz, wie sie zur Weiterverarbeitung auf Mucobromsäure verwendet werden kann, nur mässig (ca. 40 pCt. d. Th.). Bei nicht ganz reiner Säure vermindert sich die Ausbeute an Mucobromsäure bedeutend.

Es lag nahe, zu versuchen, ob nicht die Darstellung der Brenzschleimsäure umgangen und die Mucobromsäure direct durch Oxydation des Furfurols mit Brom erhalten werden könnte. In der That erwiesen sich diese Versuche als erfolgreich.

Statt 4 Mol.Gew. Brom sind natürlich mindestens 5 zu nehmen,



auch sind die Oxydationsbedingungen etwas zu verschärfen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 534.

²⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 3, 276.

³⁾ American chem. Journ. 3, 41.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 261, 379.

Vollständige Verharzung ist auch hier wie bei dem Brenzschleimsäureverfahren unter Umständen nicht ausgeschlossen, jedoch verläuft die Reaction glatt beim Innehalten folgender Bedingungen:

5 g Furfurol werden in einem langhalsigen Kölbchen mit 50 ccm Wasser übergossen und hierzu aus einem Tropftrichter 50 g Brom unter Vorsichtsmaassregeln ziemlich schnell zufließen gelassen. Die Flüssigkeit geräth hierbei in's Sieden und unter äusserst heftiger Reaction entweichen Brom- und Bromwasserstoff-Dämpfe aus dem Kolbenhals. Nun kocht man die rothe, klare Lösung mindestens 15 Minuten über freier Flamme und sorgt durch stetiges, vorsichtiges Eintropfen von Brom dafür, dass letzteres immer im Ueberschuss vorhanden ist. Ist die — noch immer klare — Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingekocht, so erstarrt sie beim Abkühlen zu einem weissen Krystallbrei von Mucobromsäure. Wenn das Furfurol frisch und hellgelb war, so ist das Rohproduct nach dem Trocknen auf Thon schon rein, anderenfalls ist es schwach gefärbt und wird zweckmässig aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Säure schmilzt dann bei $122-123^{\circ}$ ¹⁾. Durch Lösen in absolutem Aether und Versetzen mit über 70° siedendem Ligroin scheidet sie sich beim freiwilligen Verdunsten des Aethers in schönen, grossen, wasserklaren Krystallen ab, die nunmehr bei 125° schmelzen.

$C_4H_2O_3Br_2$. Ber. C 18.61, H 0.78, Br 62.00.

Gef. » 18.72, » 1.18, » 61.68.

Bei der krystallographischen Untersuchung fand ich Folgendes:

System: monoklin.

Habitus: rhombische Tafeln durch Vorherrschen von ∞P .

Beobachtete Flächen: ∞P und $0P$. Der Prismenwinkel $\infty P: \infty P = 112^{\circ} 11'$, die Neigung der Basis $0P: \infty P = 102^{\circ} 40'$.

$< \beta = 74^{\circ} 41'$. ($a: b = 0.697: 1$).

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus 5 g Furfurol wurden erhalten 12 g Mucobromsäure.

Diese Methode ermöglicht es, mit grösster Leichtigkeit schnell grössere Mengen von Mucobromsäure darzustellen, und da das Furfurol ein ziemlich billiger Handelsartikel ist, ist die Säure hierdurch den Untersuchungen im weitesten Maassstabe erschlossen. Ueber einige Condensationen derselben gedenke ich in Kurzem berichten zu können.

Auch die Mucochlorsäure, $\begin{array}{c} \text{CCl} - \text{COOH} \\ | \\ \text{CCl} - \text{CHO} \end{array}$, lässt sich vermittelt dieses vereinfachten Verfahrens aus Furfurol, roher Salzsäure und Braunstein ²⁾ darstellen, indem man statt 4 Mol.-Gew. Braunstein

¹⁾ Nach Beilstein 120° , nach Pinner (diese Berichte 28, 1886) 122° .

²⁾ Vergl. Hill, American chem. Journ. 9, 160.

5 nimmt und zweckmässig auch während des Kochens noch kleine Portionen Superoxyd einträgt. Durch Ausäthern des Oxydationsgemisches erhält man die Säure in ziemlich reiner Form und guter Ausbeute. Durch Umkrystallisiren aus Aether und Ligroïn, in der oben angegebenen Weise, kann sie in wasserklaren, grossen Prismen erhalten werden. Letztere schmelzen bei $127^{\circ} 1$).

$C_4H_2Cl_2O_3$. Ber. Cl 41.97. Gef. Cl 41.93.

Die Krystalle sind denen der Mucobromsäure äusserlich ähnlich und auch isomorph. Bei der Messung fand ich:

System: monoklin.

Beobachtete Flächen: ∞P und OP . Der Prismenwinkel $\infty P : \infty P = 107^{\circ} 32'$. Die Neigung der Basis $OP : \infty P = 104^{\circ} 40'$.

$\angle \beta = 71^{\circ} 41'$. $a : b = 0.771 : 1$.

Die entsprechende, noch unbekannte Mucojodsäure suche ich jetzt zu erhalten. Auch gedenke ich die Reactionen auf Derivate des Furfurols anzuwenden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

322. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gährung ohne Hefezellen.

[9. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Im Folgenden finden einige Detailfragen, die mit der zellenfreien Gährung zusammenhängen, Beantwortung²⁾.

Wird bei fractionirtem Auspressen zerriebener Hefe anfangs oder später der wirksamere Saft ausgequetscht?

Nach den Versuchsergebnissen besitzen die zuerst erhaltenen Portionen viel geringere Gährkraft, wahrscheinlich da sie durch aussen an den Zellen haftendes Wasser verdünnt sind. 1200 g Münchner untergährige Bierhefe, bei 50 Atmosphären Druck entwässert, wurden mit dem gleichen Gewicht Quarzsand und $\frac{1}{5}$ des Gewichtes Kieselguhr in einer grossen Reibschale mit der Hand zerrieben und hierauf unter einem Druck von 60 kg auf 1 qcm 440 ccm Presssaft ausgepresst; die Gährkraftbestimmung erfolgte bei je einer Probe aus den ersten 50 ccm, dann aus den ccm 200—250, endlich aus den ccm 390—440. Hier-

¹⁾ Bisherige Angabe 125° .

²⁾ Bemerkt sei, dass I. Reynolds Green-Cambridge, welcher früher aus englischen Bierhefen keinen gährkräftigen Presssaft zu erhalten vermochte (s. diese Berichte 31, 1084), nunmehr auch zu positiven Ergebnissen gelangt ist (Annals of Botany 12 (1898), 491).