

Glycerinbromal (Tribrompropionsäurealdehyd) und Tribrompropionsäure

von

Oberarzt Ph. et Med. Dr. **L. Niemiłowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comité's
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1890.)

In der Absicht, zu einer Methode der quantitativen Glycerinbestimmung zu gelangen, habe ich die bereits früher von mir¹ publicirte Bromirungsweise der Alkohole auf das Glycerin ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Wenn man Glycerin in der **fünfzigfachen Menge** concentrirter Schwefelsäure auflöst, die Mischung mit Brom (Bromwasserstoffsäure, **spec. Gewicht 1.49**) deutlich roth färbt und erwärmt, so erfolgt die Entfärbung des Gemenges bei 125°, womit die Dehydrattemperatur für Glycerin gegeben ist.

Um nun bei dieser Temperatur grössere Mengen des Glycerins verarbeiten zu können, empfiehlt es sich, dieselben Apparate zu verwenden und diejenigen Bedingungen einzuhalten, wie es in der angeführten Arbeit für Alkohole beschrieben wurde.

Sobald man unter fleissigem Umschwenken die Dehydrattemperatur erreicht und die Flüssigkeit sich grösstentheils entfärbt hat, entfernt man die Flamme und lässt in den Reactionskolben aus dem aufgesetzten Scheidetrichter so viel Bromwasserstoffsäure zufließen, dass der Kolbeninhalt fortwährend eine hellrothe Farbe behält. Nöthigenfalls regulirt man die Reaction durch Erhitzung und durch rascheres oder langsames Zufliessenlassen der Bromwasserstoffsäure.

¹ Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Bd. XCVIII, Abth. II, S. 1.

Man beobachtet dabei durch längere Zeit keine Ausscheidung. Dann erfolgt auf einmal eine Trübung, Tropfenbildung und Ausscheidung eines rothgefärbten Öles, welches den Boden des Gefässes bedeckt. Sobald sich die Trübung und die Öltropfen zeigen, erhitzt man wieder das Gemenge und trachtet die Temperatur bei ungefähr 125° zu erhalten. Dabei lässt man in dem Maasse, als sich die Flüssigkeit entfärbt, Bromwasserstoffsäure in kleinen Portionen zufließen.

Bei Einhaltung dieser Bedingungen vermehrt sich das schwere Öl im Kolben so lange, bis etwas mehr als die Hälfte jener Menge von Bromwasserstoffsäure zugeflossen ist, welche nothwendig war, um die erste beginnende Trübung hervorzurufen. Von da an geht bei weiterem Zusatze von Bromwasserstoffsäure eine allmähliche Entfärbung der Mischung vor sich, ohne dass gleichzeitig eine weitere Vermehrung des Öles zu bemerken wäre, und schliesslich tritt auch bei grossem Überschusse von Bromwasserstoffsäure bei der angegebenen Temperatur keine Veränderung auf.

Nach dem Auskühlen der Mischung entfernt man zuerst den grössten Theil der überstehenden Schwefelsäure durch einfaches Abgiessen und trennt in einem Scheidetrichter, ohne zu waschen, die letzten Reste der anhaftenden Flüssigkeit von dem schweren Öle. Wenn man dieses letztere Product mit Wasser in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche schüttelt, so bilden sich unter starker Erwärmung zahlreiche weisse Krystalle, die aber auf diesem Wege schwer rein darzustellen sind.

Die beste Methode zur Trennung der gebildeten Körper ist die Destillation mit Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck und bei 100° unter Zusatz von wässriger schwefeliger Säure.

In das Destillat gehen zwei Körper über, ein dritter bleibt in der Retorte zurück.

Die verhältnissmässige Menge dieser drei Körper hängt von zwei Momenten ab:

1. Von der Menge der zur Verwendung gelangenden Bromwasserstoffsäure;

2. von der Reactionstemperatur.

Die Erklärung dieser Verhältnisse ergibt sich im Weiteren aus der Analyse der abgeschiedenen Producte.

Die mit Wasserdampf übergelenden Körper lassen sich leicht von einander scheiden.

Der eine von ihnen giebt nämlich mit zwei Molekülen Wasser ein krystallisiertes Hydrat und kann durch Absaugen von dem zweiten Körper, der flüssig ist und sich auch in Wasser nicht löst, abgeschieden werden. Den ersteren nenne ich:

Glycerinbromal ¹ ($\alpha\beta$ -Tribrompropionaldehyd).

Es ist ein Aldehyd, welcher sowohl für sich, als auch in Form des Hydrates eine umgelen ätzende Wirkung besitzt, sich im Exsiccator, und zwar leichter über Schwefelsäure als über Chlorcalcium vollständig verflüchtigt, für sich aber weder wasserfrei (durch conc. Schwefelsäure aus dem Hydrat abgeschieden), noch als Hydrat destillierbar ist.

Er zersetzt sich vielmehr bei Erhitzung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und einer Substanz, deren Analyse der Formel $C_2H_2Br_2$ entspricht. Diese Substanz wurde als identisch mit dem zweiten, im Destillate des ursprünglichen Reactionsproductes befindlichen Körper gefunden und wird weiter unten behandelt werden.

Das Glycerinbromal bildet ausser mit Wasser auch mit Phenylhydrazin eine zuerst ölige, dann krystallinische Verbindung, die sich aber an der Luft sofort schwärzt und zersetzt.

Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte sofort reducirt, aus der Fehling'schen Lösung wird kein Kupferoxydul abgeschieden, eine mit schwefeliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wird nach einiger Zeit violett gefärbt, mit saurem schwefligsauren Natron erhielt ich keine Doppelverbindung.

Der Beweis, dass es sich hier um einen bromirten Aldehyd handelt, wurde durch die Überführung desselben in die entsprechende Säure, und zwar in die Tribrompropionsäure geführt.

Der durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf gereinigte Körper, mit Wasser zu einem Hydrat verbunden, zeigt folgende Zusammensetzung:

¹ Ein Propylbromalpropylalkoholat erhielt Hardy, Comptes rendus, 79, p. 806, durch Einwirkung von Brom auf Propylalkohol. Näheres über diesen Körper wird nicht angegeben.

- I. 0·3105 g Substanz gaben 0·1209 g CO₂ und 0·0582 g H₂O.
 II. 0·3496 g Substanz gaben 0·1339 g CO₂ und 0·0647 g H₂O.
 III. 0·4842 g Substanz gaben 0·8195 g AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_3H_3Br_3O + 2H_2O$
	C	H	Br	
I	10·61	2·08	—	C 10·87%
II	10·44	2·05	—	H 2·11
III	—	—	72·02	Br 72·50.

Glycerinbromalhydrat krystallisirt je nach seiner Reinheit und Schnelligkeit der Krystallisation mit verschiedenem Habitus.

Es sind entweder Tafeln, Würfeln oder Nadeln, die nach der vorläufigen Untersuchung folgende physikalische Eigenschaften besitzen.¹

„Zweierlei Krystallformen: die einen 4—6 mm lange, flache, tafelförmige Krystalle von rhombischem Querschnitt; farblos, durchsichtig, doppelbrechend, zeigen den Austritt einer optischen Axe, die nicht normal zur Fläche steht; die anderen, 2—3 mm lang, mit rechteckigem Umrisse, farblos, durchsichtig, doppelbrechend, zeigen den Austritt einer optischen Axe nahe einer Kante.“

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 61·5°. Sie lösen sich schwer in Wasser und Alkohol, leicht in Äther und in verdünnten Säuren.

Ich habe versucht, diesen Körper sowohl nach der Methode von Niederist zu behandeln, als auch mit Salpetersäure zu oxydiren.

Beim Kochen des Glycerinbromalhydrates mit viel Wasser durch 50 Stunden verändert sich dasselbe wenig; es entsteht in geringer Menge eine amorphe, schwarz gefärbte, humusartige Säure, die ich nicht weiter untersucht habe.

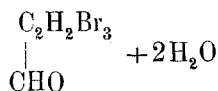
Durch Oxydation mit Salpetersäure in äquivalenten Mengen bildet sich quantitativ eine weisse krystallinische Säure, deren Analyse die Formel C₃H₃Br₃O₂ ergibt und die sich als identisch

¹ Eine genaue Krystallbestimmung wird im mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf von Dr. Hockauf ausgeführt und nächstens veröffentlicht werden.

mit jener Säure erwies, die im Rückstande des ursprünglichen Reactionsproductes nach Behandlung mit Wasserdampf zurückbleibt.

Ich werde sie desshalb weiter unten besprechen.

Auf diese Weise ist es festgestellt worden, dass dem Glycerinbromal die Formel



zukommt. Es war von Interesse, zu erfahren, welche Stellung die drei Bromatome haben, und zwar schon desshalb, um daraus auch auf die viel bestrittene Constitution der bei 92° schmelzenden Tribrompropionsäure schliessen zu können.

Es war naheliegend, die Zersetzung, welche von Chloral und ähnlichen Körpern bekannt ist, auch bei diesem neuen Körper zu versuchen und ich habe desshalb das Glycerinbromalhydrat in wässriger Lösung mit verdünnter Kalilauge behandelt.

Aus Chloralhydrat bilden sich dabei quantitativ Chloroform und Ameisensäure, und es muss sonach aus einem Äquivalente Chloral ein Äquivalent Säure gebildet, beziehungsweise ein Äquivalent Alkali gebunden werden.

Bei der Behandlung des Glycerinbromals mit Kalilauge bilden sich hingegen etwas mehr als zwei Moleküle Säure, von welcher, wie die Analyse ergeben hat, wiederum etwas mehr als die Hälfte auf Bromwasserstoff und der Rest auf Ameisensäure entfällt.

Ausserdem entsteht ein eigenthümlich riechender Körper, der sich unter Einwirkung von Luft und Licht ungemein leicht polymerisirt und nur in einer Wasserstoffathmosphäre, im Dunkeln unverändert destillirt werden kann.

Überdies ersieht man schon aus der Zersetzung des neuen Aldehydes durch Kalilauge, dass sich noch ein Körper bilden muss, der weniger Brom enthält als der Aldehydest $\text{CH}_2 = \text{CBr}_2$.

Diese Substanz, welche nur in ganz geringen Mengen auftritt, ist leicht flüchtig, verhält sich gegen die Kupferlösung wie die Körper der Acetylenreihe und erniedrigt den Siedepunkt des überdestillirenden Dibromäthylens.

Es ist wohl das Acetylenbromid. Von demselben möglichst gereinigt ergab das Destillat den Siedepunkt 86° (uncorrigirt) und zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0·7544 g Substanz gaben 0·3511 g CO_2 und 0·0752 g H_2O .

II. 0·4303 g Substanz gaben 0·8656 g Ag Br.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$
I. . . . 12·82	1·11	—	C 12·90
II. . . . —	—	85·64	H 1·07
			Br 86·02.

Die Analyse des festen Condensationsproductes, das mit Wasser Alkohol und Äther gewaschen und dann längere Zeit bei 60° getrocknet wurde, ergab:

I. 0·0772 g Substanz gaben 0·0354 g CO_2 und 0·0081 g H_2O .

II. 0·1001 g Substanz gaben 0·2007 g Ag Br.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$
I. . . . 12·44	1·11	—	C 12·90
II. . . . —	—	85·32	H 1·07
			Br 86·02.

Es handelt sich hier also um ein Dibromäthylen, und zwar um das unsymmetrische mit der Formel CH_2CBr_2 .

Dieser Körper, der bereits bekannt ist, wurde schon vielfach, und zwar von Sawitsch,¹ Reboul,² Fontaine,³ Tawildarow,⁴ Sobanejew,⁵ Henry,⁶ Demole,⁷ Anschütz⁸ untersucht und

¹ Liebig's Annalen, Bd. 122, S. 183; Bulletin de la société chim., Jahrg. 1860.

² Liebig's Annalen, Bd. 124, S. 270.

³ Ibid., Bd. 156, S. 260.

⁴ Ibid., Bd. 176, S. 22.

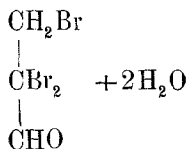
⁵ Ibid., Bd. 216, S. 255.

⁶ Bulletin de la société chim., Bd. 42, p. 262.

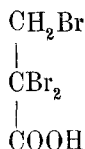
⁷ Ibid., Bd. 29, p. 205; Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XI, S. 316; Ibid., S. 1307.

stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von mir Dargestellten vollkommen überein.

Aus einem Körper, der die Zusammensetzung $C_2H_2Br_2-CHO$ hat, können nur dann ein unsymmetrisches Dibromäthylen, Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure entstehen, wenn er nach der Formel $CH_2Br-CBr_2-CHO$ gebaut ist. Wir müssen also dem Glycerinbromalhydrat die Formel

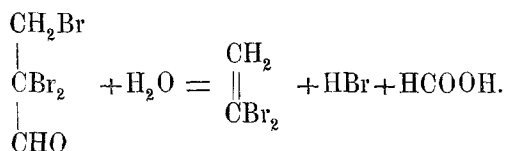


und der daraus entstehenden Säure die Formel



zusprechen.¹

Die Zersetzung des Glycerinbromals durch Kalilauge würde somit folgendermassen vor sich gehen:



Durch dieses Verhalten erklärt sich auch leicht die physiologische Wirkung des Glycerinbromals. Seine leichte Zersetzbarkeit in Dibromäthylen, Bromwasserstoffsäure und Ameisensäure in Gegenwart verdünnter Alkalien bedingt die ätzende Wirkung dieser Substanz bei Berührung mit Blutserum.

¹ Vergl. über diese Frage Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. 2, S. 99; Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, S. 1894; Michel und Norton, Ann. chem. journ., Bd. 2, S. 18; Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, St. 1200; H. B. Hill, ibid., XIV, S. 1682, XVI, 80; Hill und Andrews, XV, S. 2907; Tollens, Annal. Chem. Pharm., 171, S. 341; Erlenmeyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, S. 1867.

Es tritt auch desshalb die Einwirkung nicht sofort in voller Intensität, sondern nur in dem Maasse auf, als das Alkali der serösen Flüssigkeit wieder ersetzt wird, und dieses Verhalten ist die Ursache, dass die zuerst schwache Wirkung nach einiger Zeit zu einer sehr intensiven sich cumuliren kann.

Der in Wasser unlösliche, mit dem Glycerinbromal durch Behandlung mit Wasserdampf übergehende Körper wurde mit Wasser, dann mit concentrirter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen und schliesslich über Kaliumhydroxyd getrocknet.

Er siedet bei gewöhnlichem Druck, nicht ganz unzersetzt bei 220—230° und entspricht wahrscheinlich dem von Demole¹ bereits dargestellten und bestimmten polymeren flüssigen Dibromäthylen ($C_2H_2Br_2$).

Die Analyse dieses Körpers ergab:

I. 0·4501 g Substanz gaben 0·1988 g CO_2 und 0·0590 g H_2O

II. 0·5781 g Substanz gaben 0·1762 g AgBr.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	($C_2H_2Br_2$)
I. . . . 12·04	1·45	—	C 12·90
II. . . . —	—	86·57	H 1·07
			Br 86·02.

Derselbe Körper entsteht auch bei der Destillation des Glycerinbromals unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Bromwasserstoffsäure. Daneben gehen auch aldehydartige Körper über, die durch wiederholte Destillation und Reinigung mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure von dem polymeren Dibromäthylen getrennt werden können.

Der dritte Körper, der aus dem ursprünglichen Reactionsproducte gewonnen wurde, geht mit Wasserdampf nicht über und erweist sich als die

$\alpha\alpha\beta$ -Tribrompropionsäure.

Man kann sie aus dem Destillationsrückstande leicht gewinnen, wenn man denselben in verdünnter Natronlauge löst und dann die Säure mit Schwefelsäure abscheidet.

¹ Bulletin de la société chim., Bd. 34, S. 204.

Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt erscheint dieselbe in wasserhellen Krystallnadeln, welche sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Alkalien lösen, von Wasser nur wenig, von Säuren beinahe gar nicht aufgenommen werden. Die vorläufige physikalische Untersuchung dieser Krystalle ergab Folgendes:

„Tribrompropionsäure (aus dem Rückstande): Theils säulenförmige, theils flache tafelförmige, bis 8 mm lange, farblose durchsichtige Krystalle; doppelbrechend; die flachen haben rechteckigen Umriss und zeigen den Austritt beider Axen; scheinbarer Axenwinkel zwischen 50—60°. Charakter. der Doppelbrechung positiv.

Tribrompropionsäure (aus dem Glycerinbromal): Nadel förmige, 4—6 mm lange, farblose, durchsichtige, ziemlich schlecht entwickelte Krystalle. Äusserer Habitus nicht bestimmbar, doppelbrechend.“¹

Der Schmelzpunkt der Krystalle beider Abstammung liegt bei 93°.

Die Analyse derselben ergab:

I. 0·3908 g Substanz gaben 0·1698 g CO₂ und 0·0363 g H₂O.

II. 0·5100 g Substanz gaben 0·9193 g AgBr.

In 100 Theilen			Berechnet für
C	H	Br	C ₃ H ₃ Br ₃ O ₂
I. . . . 11·82	1·03	—	C 11·57
II. . . . —	—	76·71	H 0·96
			Br 77·17.

Von den Salzen dieser Säure habe ich nur zwei untersucht, und zwar das Natriumsalz, welches in Wasser leicht löslich ist und aus demselben mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

I. 0·3593 g Substanz verloren 0·0353 g H₂O.

Gefunden	Berechnet für
	C ₃ H ₂ Br ₃ O ₂ Na + 2H ₂ O
9·82%	9·75%

¹ Herr Dr. Hockauf wird die Güte haben, auch diese Krystalle zum Zwecke der krystallographischen Identitätsbestimmung einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

Das ganze Krystallwasser wird schon über Schwefelsäure abgegeben. Bei 100° beginnt allmählig die Zersetzung, bei 200° bräunt sich die Substanz.

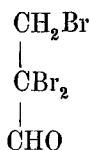
Das Calciumsalz ist ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in seideglänzenden weissen Nadeln. Das Eisenoxydsalz wird aus den neutralen Lösungen der Tribrompropionsäure durch Zusatz von Eisenchlorid in Form eines gelblichen bis ziegelrothen Niederschlages gefällt. Derselbe löst sich wenig in Wasser, gar nicht in Alkohol. Mit Wasser erhitzt zersetzt er sich grösstentheils, der Rest des Eisenoxydsalzes krystallisirt in Form kleiner, rother, hexagonaler Tafeln.

Die Analyse dieses Salzes ergab (über Schwefelsäure getrocknet):

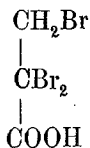
0·1927 g Substanz gaben 0·0764 g CO₂ und 0·0182 g H₂O.

In 100 Theilen		Berechnet für
C	H	3 (CH ₂ Br·CBr ₂ ·CO ₂) Fe
10·71	1·05	C 10·85%
		H 0·61.

Dieselbe Säure mit den angeführten Eigenschaften entsteht quantitativ aus dem Glycerinbromal durch Oxydation mit Salpetersäure, und da für dieses die Formel



bewiesen wurde, so muss der Säure die Formel

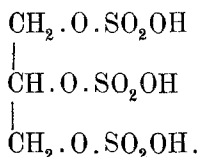


zugesprochen werden.

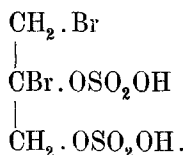
Es ist somit dieselbe Säure, welche von Linnemann und Penl,¹ Michael und Norton,² Mauthner und Suida,³ Hill und Andrews⁴ bereits dargestellt und beschrieben wurde.

Wenn man sich nun an der Hand der gefundenen Körper die Reaction der Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf Glycerin erklären will, so ist die folgende Deutung am wahrscheinlichsten.

Zuerst bildet sich beim Zusammentreffen der Schwefelsäure und des Glycerins der Schwefelsäureester:

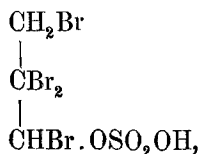


Bei der Dehydrattemperatur und in Anwesenheit von Br entsteht daraus



Diese Annahme steht im Einklang mit der von mir⁵ gefundenen Thatsache, dass der Wasserstoff der secundären Alkoholgruppe viel leichter angreifbar ist, als der des primären Alkohols.

Nachdem der erwähnte Körper in concentrirter Schwefelsäure löslich sein muss, bemerkt man keine Ausscheidung bei Zusatz der Bromwasserstoffsäure. Wird nun aber mehr Brom zugeführt und die Temperatur etwas gesteigert, so bildet sich der Körper



¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. VIII, S. 1098.

² L. c.

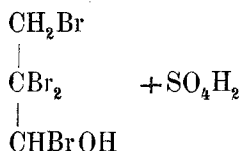
³ L. c.

⁴ L. c.

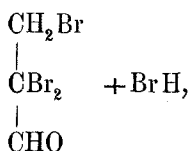
⁵ L. c. S. 16.

welcher sich mit Wasser sofort zersetzt, unter Schwefelsäure aber nur dann, wenn dieselbe mit Wasser verdünnt und erwärmt wird.

Da bei weiterer Zufuhr der Bromwasserstoffsäure die Schwefelsäure stark wasserhältig wird, so zersetzt sich der erwähnte Körper bei 130° auch in seiner Mutterlauge zuerst in



und dann in



wobei der regenerirte Bromwasserstoff wieder zur Einwirkung gelangt.

Daraus erklärt sich, dass man bis zum Anfang der Trübung zweimal so viel Bromwasserstoffsäure braucht als zur maximalen Ölbildung. Dabei darf man aber nicht vergessen, dass nach den bereits von mir gefundenen Regeln¹ die Menge des frei werdenden Broms aus der Bromwasserstoffsäure desto geringer wird, je grösser die Verdünnung der Schwefelsäure und je höher die Reactionstemperatur ist, und dass man desshalb zur Erzeugung des Glycerinbromals etwas mehr Bromwasserstoffsäure braucht, als die Hälfte derjenigen Menge, die zur vollständigen Bildung der hypothetischen Dibrompropiondisulfosäure, also bis zur Entstehung der ersten Trübung nöthig war.

Setzt man jetzt mehr Bromwasserstoffsäure zu, als zur Bildung des Glycerinbromals nöthig ist, so bildet sich die $\alpha\alpha\beta$ -Tribrompropionsäure. Dieselbe stellt also das Endproduct der Reaction bei der angegebenen Temperatur vor.

Die Bildung des polymeren flüssigen Dibromäthylens lässt sich auf die theilweise Zersetzung des Glycerinbromals zurückführen.

¹ L. c. S. 4.

Es ist aber kein Zweifel, dass es gelingen wird, diese Zersetzung hintanzuhalten und auf der angegebenen Grundlage eine Methode der quantitativen Glycerinbestimmung zu schaffen.

Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand weiter zu behandeln.

Auf Grund der gemachten Erfahrungen wäre die beste Methode zur Erzeugung des Glycerinbromals die folgende:

Man behandelt das Glycerin mit Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure, wie es Eingangs beschrieben wurde und merkt sich die Menge der Bromwasserstoffsäure, die bis zur Entstehung der ersten Trübung nöthig war.

Sodann setzt man langsam und in dem Maasse als sich die Mischung entfärbt, noch etwas mehr als die Hälfte dieser Menge hinzu. Darauf lässt man die Mischung auskühlen, sammelt das ausgeschiedene Öl und destillirt das Glycerinbromal mit Wasserdampf ab. In der Vorlage vereinigt sich der Aldehyd mit Wasser zu einem krystallinischen Hydrat, welches mit Hilfe der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt wird. Aus der wässerigen Flüssigkeit fallen dann noch beim Verdunsten an der Luft Krystalle desselben Hydrates heraus.

Zur Herstellung der Tribrompropionsäure wählt man eine etwas höhere Temperatur (135°) und setzt mehr als noch einmal so viel Bromwasserstoffsäure hinzu, als bis zum Erscheinen der ersten Trübung nöthig war, worauf man das Reactionsproduct ebenfalls mit Wasserdampf reinigt, den Rückstand in verdünnter Natronlauge auflöst, die Tribrompropionsäure mit Schwefelsäure abscheidet und das ausgeschiedene, an der Luft bald erstarrende Öl aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Erklärung der Reaction der Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure auf Glycerin.
 2. Darstellung des Glycerinbromals.
 3. Neue Erzeugungsweise der $\alpha\alpha\beta$ -Tribrompropionsäure und der unsymmetrischen Dibromäthylene.
-