

26. G. Münder und B. Tollens: Ueber die Bibrompropionsäure.
(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In Verfolgung der vorläufig angekündigten*) Oxydation des Allylalkoholbromürs und Bildung von Acrylsäure aus der entstehenden Säure sind wir zu einigen Resultaten gelangt, welche wir, obgleich unvollständig, veröffentlichen möchten, da der Eine von uns während einiger Zeit an Fortsetzung derselben verhindert sein wird.

Allylalkoholbromür, entweder völlig rein von 210—214° Siedepunkt, oder nur durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, giebt beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure von 1,4—1,48 spec. Gew. neben rothen Dämpfen und einem braunen aus zwei Schichten bestehenden Destillate, entweder bei schwächerer Säure Krystalle von Bibrompropionsäure oder bei stärkerer ein Oel, welches mit kaltem Wasser gewaschen und dann im Wasserbade getrocknet, erstarrt**).

Die so erhaltene Säure lässt sich durch Krystallisation aus Salpetersäure oder durch wiederholtes Schmelzen und Pressen reinigen, und zeigt die Zusammensetzung $C^8H^4Br^2O^2$, also einer zweifach gebromten Propionsäure. Sie bildet Krystalle, welche den schiefwinkligen Systemen angehören, und zwei ganz verschiedene, willkürlich durch Berührung mit zurückgehaltenen Portionen wieder zu erhaltende Formen zeigen, deren eine in durchsichtigen Rhomben, die andere in mehr säulenförmigen Krystallen anschiebt. Der Schmelzpunkt liegt bei 64—64,5°. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220 bis 240°. In Wasser und Aether ist sie sehr leicht löslich. Ein Theil Aether löst bei 10° 3,04 Theile Säure.

Nach dem Schmelzpunkt halten wir die Säure für identisch mit der von Friedel aus Propionsäure erhaltenen Bibrompropionsäure***), welche nach ihm bei 65—70° schmilzt. Sie muss also wie jene die Gruppe CO^2H enthalten, folglich muss im Allylalkoholbromür dies sich in Carboxyl umwandelnde Glied CH^2OH existiren, und nach früher veröffentlichten Versuchen halten wir das Allylalkoholbromür für $CH^2Br \dots CHBr \dots CH^2OH$ und die Bibrompropionsäure für $CH^2Br \dots CHBr \dots COOH$.

Zu näherer Vergleichung mit den entsprechenden, aus der Friedel'schen Säure darzustellenden Derivaten haben wir Salze und Aether unsrer Säure bereitet. Beim Zusammenbringen mit Basen begegnet man Schwierigkeiten, indem grosse Neigung zur Entstehung

*) Diese Berichte 1871, S. 806.

**) Das Allylalkoholbromür löst sich zuerst in der starken Säure, um sich gleich darauf als Oel abzuscheiden, wohl ein Dibromnitrin darstellend (Henry, diese Berichte 1870, S. 847.

***) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, S. 72.

von Brommetall vorhanden ist, was bei Bildung der Aether weniger stattfindet.

Das Silbersalz $C^3H^2Br^2AgO^2$, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist ein unter dem Mikroskop krystallisirter, fast weisser Niederschlag.

Das Bleisalz, auf ähnliche Weise mit Bleiessig erhalten, ist ein basisches Salz.

Das Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryumsalz suchten wir durch Sättigen der Säure mit den entsprechenden Basen und Verdunsten über Schwefelsäure zu erhalten, doch lieferte nur das Kaliumsalz Tafeln, deren Analyse die Formel $C^3H^3Br^2KO^2$ bestätigt. Es bildet sich in den meisten Fällen sogleich Brommetall, und allmählig scheiden sich sogar flockige Massen ab, deren Analyse noch zu keinem Resultat geführt hat.

Ammoniumsalz. Beim Leiten von Ammoniak durch eine concentrirte wässrige Lösung der Säure scheiden sich Blättchen ab, welche nach der Analyse amidobrompropionsaures Ammoniak



zu sein, jedoch leicht Ammoniak zu verlieren scheinen.

Besser als die Darstellung der Salze gelingt diejenige der Aether mittelst Einleitens von Salzsäure in die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol.

Der Methyläther $C^3H^3Br^2(CH^3)O^2$ ist ein schwach fruchtartig riechendes Liquidum von 203° Siedepunkt und der obigen Zusammensetzung.

Der Aethyläther $C^3H^3Br^2(C^2H^5)O^2$ riecht schwach nach Aepfeln, siedet bei $211-214^\circ$ und besitzt das spec. Gew. 1,79 bei 0° .

Der Allyläther $C^3H^3Br^2(C^3H^5)O^2$ ist den vorigen ähnlich, riecht wenig stechend, Siedepunkt $215-220^\circ$. Spec. Gew. bei 0° 1,843.

Als Nebenprodukt bei der Oxydation haben wir Oxalsäure nachgewiesen, ferner destillirt während derselben ein Oel, welches salpetrige Dämpfe absorbirt enthielt, nach wiederholtem Destilliren jedoch bei $215-220^\circ$ siedete, in der Kälte erstarrte und bei 16° schmolz. Hierdurch und durch die Analyse erwies es sich als Allyltribromür, welches wohl nicht nur durch Vereinigung von, dem Allylalkoholbromür beigemengtem Allylbromür, mit durch die Oxydation in Freiheit gesetztem Brom entstanden war.

Vorausgesetzt, dass unsere Säure sich auch bei fernerer Untersuchung als identisch mit der Friedel'schen erweist, ist hierdurch bewiesen, dass auch jene die Constitution $CH^2Br \dots CHBr \dots COOH$ besitzt und dass bei Bromirung der Monobrompropionsäure das zweite Bromatom sich nicht neben das erste lagert, sondern an das von ihm entferntere Kohlenstoffatom.