

3. Lösung in Aether.

Stärkere Concentration; kein 3 Streifen sichtbar.
 Streifen sichtbar, der ganze blaue 1. Bei 195 } gut erkennlich.
 Theil absorbirt. Die Absorption 2. Bei 201 }
 beginnt bei 190. 3. Bei 209 etwas matter und etwa
 Schwächere Concentration; ein doppelt so breit als die vorigen.
 schwacher dunkler Streifen deut-
 lich sichtbar bei 193.

Dann beginnt wieder ein Strei-
 fen bei 205, und es scheint als
 ob hinter demselben noch ein
 Lichtmaximum kommt, auf wel-
 ches dann wieder Absorption
 folgt.

4. Lösung in Schwefelsäure.

Ganz ausserordentlich matter In schwacher Lösung nur zwei
 Streifen bei 163; in starker Con- Streifen, in concentrirter drei.
 centration. Andeutung eines 1. Bei 183.
 Streifens bei 181. 2. Bei 197.
 Ein sehr matter Streifen in ver- 3. Sehr matt bei 212.
 dünnter Lösung bei 203.

Strassburg, März 1873.

151. Rich Wagner und B. Tollens: Ueber die aus β -Bibrompropionsäure zu erhaltende Monobromacrylsäure.

(Eingegangen am 7. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von G. Münder und dem Einen von uns¹⁾ durch Oxyda-
 tion des Bibrompropylalkohols, (d. h. dem Additionsprodukte von
 Allylalkohol und Brom oder $C^3H^6Br^2O$) erhaltene Säure $C^3H^4Br^2O^2$
 oder die β -Bibrompropionsäure bietet in mehrfacher Hinsicht Gelegen-
 heit zu interessanten Untersuchungen. Einerseits kann sie analog der
 2-fach gebromten Bernsteinsäure durch Verlust von Bromwasserstoff
 eine Säure $C^3H^3BrO^2$ oder Monobromacrylsäure liefern, und ferner
 vielleicht eine $C^3H^2O^2$ zusammengesetzte Säure, welche merkwürdige
 Eigenschaften darbieten muss, die sie den Propargylderivaten nähern
 werden. Andererseits ist die β -Bibrompropionsäure wichtig, weil ihre
 Structur analog der von einzelnen Chemikern immer noch nicht als

¹⁾ Nachrichten von der G. A. 1872. S. 423.

$$\text{CH}^2$$

$$\vdots$$

CH anerkannten Acrylsäure ist, da sie in letztere durch nasciren-

$$\vdots$$

$$\text{COOH}$$

den Wasserstoff übergeht und aus derselben durch Addition von Br^2 sich regenerirt, und deshalb war es von Wichtigkeit, ihre Constitution

$$\text{CH}^2 \text{Br}$$

$$\vdots$$

noch genauer als CH Br oder eine wirklich Carboxyl haltende Säure

$$\text{COOH}$$

festzustellen, da die Existenz von Carboxyl in der Acrylsäure von einem hervorragenden Chemiker bestritten wird¹⁾.

Um uns diesen Zielen zu nähern, haben wir β -Bibrompropionsäure mit Kali behandelt und in der That die Säure $\text{C}^3\text{H}^3\text{BrO}^2$ oder Monobromacrylsäure erhalten. Hierzu haben wir 40 Grm. β -Bibrompropionsäure mit 2 Mol. oder 23 Grm. Kalihydrat in alkoholischer Lösung gekocht, worauf sich bald beträchtliche Mengen Bromkalium abgeschieden und beim Erkalten einer Probe die Flüssigkeit zu schönen Krystallen erstarrte. Ehe dies erfolgt war, haben wir von dem in Alkohol schwer löslichen und deshalb zum grossen Theil abgeschiedenen Bromkalium abgegossen und nach erfolgtem Erkalten die dann entstandenen Krystalle herausgenommen und durch Eindampfen der Mutterlauge noch mehr derselben gewonnen. Das Kaliumsalz liess sich von Resten des in Wasser viel leichter löslichen K Br durch einige Krystallisationen so vollständig befreien, dass Silbersolution keine Trübung mehr in seiner verdünnten Lösung hervorbrachte. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $\text{C}^3\text{H}^2\text{BrO}^2$. K. Es sind prächtige Blätter, welche sich unter dem Mikroskop als aus Nadeln bestehend erwiesen²⁾.

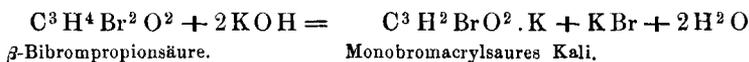
Das erhaltene Salz (27 Grm.) wurde in Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdampfen eine feste krystallinische Masse (12 Grm.), welche nach 2-maligem Schmelzen mit wenig Wasser und Pressen völlig rein und weiss zurückblieb und aus schönen rechtwinkligen mikroskopischen Säulen bestand. Sie riecht propionsäureartig und besitzt die Haut reizende Wirkung. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 69—70°. Den Siedepunkt konnten wir nicht

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 166. S. 3.

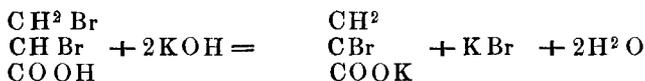
²⁾ Dies Salz scheint nach dem Resultate der Analysen in unreinem Zustande schon von G. Münder und dem Einen von uns erhalten worden zu sein bei dem Versuche, das Kaliumsalz der β -Bibrompropionsäure durch Sättigen der Säure mit Kalihydrat zu gewinnen (G. Münder Inaug-Diss. Göttingen 1872).

bestimmen, weil sie beim Versuch der Destillation sich völlig zersetzte. Unter HBr-Entwicklung verdickte sie sich plötzlich, es hörte die Destillation auf, der Inhalt des Retörtchens verkohlte theilweise, und nach dem Erkalten war der weissgebliebene Antheil in eine in Wasser unlösliche Gallerte verwandelt. Dies Verhalten erinnert sehr an das bei anderen ungesättigten Verbindungen, speciell dem Acrylsäure-Allyläther beobachtete ¹⁾.

Die Reaction, welche von der β -Bibrompropionsäure zur Monobromacrylsäure führt, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



und wir glauben, dass die folgenden Strukturformeln sich durch die weiteren Untersuchungen bestätigen werden:



denn es entsteht aus der α -Bibrompropionsäure, wie in der folgenden Abhandlung näher ausgeführt ist, mit Kali ebenfalls eine bei 69—70° schmelzende Säure, was, wenn die Identität der beiden Säuren sich bestimmt herausstellt, den Parallelismus zwischen

β -Bibrompropionsäure und Propylenbromür
 α -Bibrompropionsäure und Methylbromacetol
Bromacrylsäure und Brompropylen

feststellen wird.

Ferner aber wären alle diese so evidenten Beziehungen unmöglich, wenn nicht die Carboxylgruppe in der β -Bibrompropionsäure und folglich der Acrylsäure existirte, und demnach würde hierdurch die Existenz dieser Gruppe in der Acrylsäure von neuem bewiesen.

Die Monobromacrylsäure verbindet sich mit HBr, beim Erhitzen derselben mit rauchender Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, und die entstehende Säure ist nach Krystallform ²⁾ und Schmelzpunkt (63—64°) identisch mit der Säure, von der wir ausgegangen sind, so dass die umgekehrte Reaction oder



stattgefunden hat.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen.

¹⁾ Caspary (Inaug.-Diss.), Göttingen 1873.

²⁾ Die Winkel der rhombischen Täfelchen erwiesen sich beim Messen unter dem Mikroskop als identisch mit denen, welche wir an einer Probe ursprünglicher β -Bibrompropionsäure beobachteten, nämlich 66—67° und 112—113°.