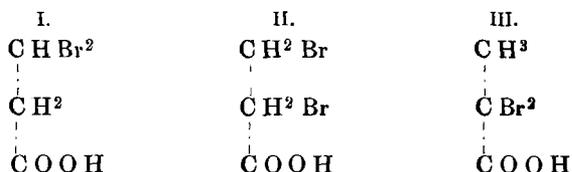


152. O. Philippi und B. Tollens: Ueber die aus Propionsäure zu erhaltende α -Bibrompropionsäure.

(Eingegangen am 7. April; verlesen in der Sitzung von Herrn Wichelhaus.)

Das Studium isomerer Körper, besonders der durch Substitution aus derselben Substanz entstehenden gleichzusammengesetzten Derivate hat ausser Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben den Zweck, die Anordnung der darin enthaltenen kleineren Gruppen, sowie der sie bildenden Atome aufzuklären und zu prüfen, ob die Zahl und die Art der entstandenen Produkte mit den von der Theorie angegebenen übereinstimmt und auf diese Weise letztere zu bestätigen.

Von der Propionsäure leiten sich theoretisch 3 zweifach gebromte Derivate $C^3H^4Br^2O^2$ ab, nämlich



doch war bislang nur eine Bibrompropionsäure aus der Propionsäure erhalten worden, nämlich die von Friedel u. Machuca¹⁾ hergestellte Bibrompropionsäure; zu entscheiden, welche dieser Formeln ihr gehört, war unmöglich, da nähere Angaben über Zersetzungserscheinungen derselben fehlten. Nur ergab sich, dass die Formel I ausgeschlossen werden musste, daraus, dass Bibrompropionsäure aus Monobrompropionsäure durch weitere Substitution entsteht, und in letzterer das Bromatom mit dem der Carboxylgruppe nächsten C-Atom verbunden ist, folglich auch in der Bibrompropionsäure wenigstens 1 Br an diesem C-Atome befindlich sein muss. Andererseits ist von dem Einen von uns, in Gemeinschaft mit G. Münder²⁾ durch Oxydation des Allylkoholbromürs oder des Bibrompropylalkohols eine Säure von der Zusammensetzung der von Fr. und M. erhaltenen hergestellt worden, ohne dass nach den vorhandenen Daten ein sicherer Ausspruch über Identität oder Isomerie möglich war, doch haben Münder und T. die Säure aus Allylkohol als β -Bibrompropionsäure von der α -Säure von Friedel und Machuca unterschieden.

Da die β -Säure, wie näher angegeben, (l. c.) die Formel II besitzt, so ist die α -Säure, falls sie als nicht identisch mit der β -Säure sich erweist, nach der Formel III constituirt, oder die beiden Brom-

¹⁾ Annalen der Chem. und Pharm. Suppl. 2. S. 70.

²⁾ Nachrichten v. d. G. A. 1872, S. 423. G. Münder, Inaug.-Diss., Göttingen 1872.

atome sind mit demselben C-Atome verbunden und zwar mit dem der Carboxylgruppe am nächsten.

Zur Entscheidung der Richtigkeit dieser Schlüsse haben wir grössere Mengen Bibrompropionsäure nach den Angaben von Fr. und M. dargestellt, indem wir Propionsäure mit 2 Atomen Brom erst in Monobrompropionsäure und diese darauf in Bibrompropionsäure verwandelten, welche beim Oeffnen der Röhren erstarrte. Zur Entfernung der HBr wurde die Säure im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten wiederholt abgepresst. Die reine Säure ist wenig hygroskopisch, dagegen die rohe ungemein, so dass wir die Reinigung wohl auch durch ein einige Zeit dauerndes Exponiren der Säure auf einem Trichter in feuchter Luft ausführten, indem dann die Verunreinigungen Wasser anzogen und von der rein und weiss auf dem Trichter zurückbleibenden Säure abflossen. Durch die Analyse wurde die Formel $C^3H^4Br^2O^2$ bestätigt.

Die reine α -Bibrompropionsäure bildet bei langsamem Erstarren sehr schöne, rechtwinklige mikroskopische Tafeln, welche durch Abstumpfung quadratischer Oktaeder entstanden sind, denn man findet zuweilen letztere sowie alle Zwischenstufen.

Diese von M. und T. schon beobachtete Krystallform unterscheidet die α -Säure sehr bestimmt von der β -Säure aus Allylalkohol und noch mehr der Umstand, dass, während in einer geschmolzenen Probe einer der beiden Säuren ein Stäubchen derselben Substanz ein sehr rasches Krystallisiren veranlasst, im Gegentheil auf Zusatz eines Stäubchens der Säure von anderem Ursprunge nicht nur keine Krystallisation eintritt, sondern sich die hinzugebrachte Probe verflüssigt und auch nach erfolgtem Erstarren der übrigen Portion der Säure an ihrer Stelle ein Tröpfchen Flüssigkeit hinterlässt.

Den Schmelzpunkt der α -Säure fanden wir, wie Münder und T. bei 61° , während Friedel und Machuca 65° angeben. Er unterscheidet sich demnach nur wenig von dem der β -Säure (63 — 64°). Ein geschmolzenes Gemenge gleicher Gewichte beider Säuren blieb flüssig und bildete erst nach mehreren Wochen schöne mikroskopische Würfel, welche im Gegensatze zu der reinen Säure so zerfliesslich waren, dass wir ihren Schmelzpunkt nicht haben bestimmen können.

Die α -Bibrompropionsäure siedet etwas niedriger als die β -Säure, denn sie beginnt bei 200° unter geringer Zersetzung überzugehen und bei 220 — 221° bleibt der Siedepunkt bis zu Ende constant, während bei Destillation der β -Säure das Thermometer auf 240° steigt und bedeutendere Zersetzung eintritt. — Aehnliche Siedepunktsdifferenzen zeigen die Aether beider Säuren (s. u.).

Auf's Schärfste unterscheiden sich jedoch die beiden Säuren durch ihr Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff; denn, während die β -Bibrompropionsäure beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure Acryl-

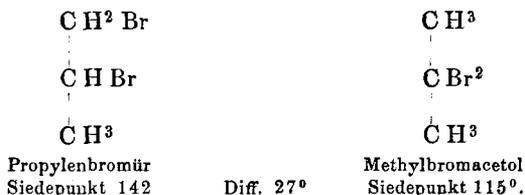
säure¹⁾ liefert, entsteht aus α -Bibrompropionsäure bei 12-stündigem Behandeln mit Zink und Schwefelsäure Propionsäure. Nach beendeter Reaction haben wir diese durch Destillation abgeschieden, und durch Behandeln mit Bleiglätte und nachheriges Durchleiten von Kohlensäure, Abdampfen und Verdunsten über Schwefelsäure in propionsaures Bleioxyd übergeführt, welches genau passende Zahlen ergeben hat. Es bildete Nadeln, welche dem acrylsaurem Bleioxyd ähnlich, jedoch breiter waren. Da dieses Salz als Gummi beschrieben wird (s. z. B. Linnemann²⁾), so haben wir durch Behandeln von reiner Propionsäure mit Bleioxyd dasselbe dargestellt und analysirt, und auch hier gefunden, dass es zwar schwierig aber vollständig krystallisirt.

Neue Unterschiede der beiden Bibrompropionsäuren haben sich bei Vergleichung der Salze ergeben. Während diejenigen der β -Säure zwar gut krystallisiren, aber sich durch die geringste Temperaturerhöhung zersetzen, so dass das Bariumsalz von M. und T. gar nicht, das Strontiumsalz kaum, und nur das Calciumsalz in zur vollständigen Analyse genügender Menge hatte erhalten werden können, so lassen sich die entsprechenden Salze der α -Säure mit grosser Leichtigkeit durch Sättigen einer weingeistigen Säurelösung mit den betreffenden Carbonaten oder Hydraten darstellen. So haben wir das Calcium- und Bariumsalz bereitet, und ferner den Aethyläther, welche alle analysirt sind.

Das Calciumsalz $\alpha(\text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ bildet schön seidenglänzende Nadeln, welche bei 90° alles Wasser verlieren.

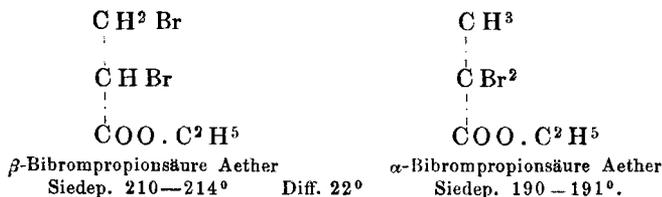
Das Bariumsalz $\alpha(\text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2)^2\text{Ba} + 9\text{H}^2\text{O}$ bildet ähnliche Nadeln, welche an der Luft verwittern und bei 90° alles Wasser verlieren.

Der Aethyläther $\alpha(\text{C}^3\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^5)$ wurde auf gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von 15 Grm. α -Säure in 8 Grm. Alkohol erhalten, und bildet ein campherartig riechendes Liquidum von 190 — 191° Siedepunkt und 1.7536 spec. Gew. bei 12° . Er siedet also 22° niedriger als der entsprechende Aether der β -Säure (210 — 214°). Dies entspricht fast der Differenz, welche zwischen den Siedepunkten des Propylenbromürs und des Methylbromacetols liegt und bestätigt die letzteren Verbindungen analoge Structur der beiden Säuren.



¹⁾ Nachrichten v. d. G. A. 1872. S. 335. Diese Berichte 1871. S. 806.

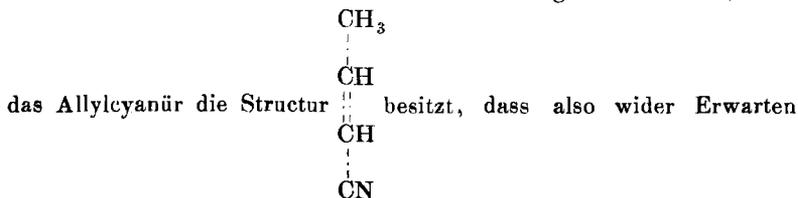
²⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. 160, S. 222.



Der Zusammenhang beider Säuren würde noch evidentere werden, wenn es gelänge, von der β -Säure zur α -Säure zu gelangen, oder umgekehrt, oder nur aus beiden dieselbe einfache Verbindung zu erhalten, wie z. B. aus Propylenbromür und Methylbromacetol durch Verlust von HBr dasselbe Brompropylen oder $\text{C}^3 \text{H}^5 \text{Br}$ entsteht. In der That haben wir durch Kochen der α -Bibrompropionsäure mit Kali in alkoholischer Lösung ein krystallisiertes Kaliumsalz erhalten, aus welchem durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Lösung mit Aether eine bei 69—70° schmelzende Säure gewonnen wurde, welche voraussichtlich identisch mit der aus β -Säure bereiteten sein wird (s. vor. Abh.). Es geht die Reaction bei der α -Säure jedoch viel schwieriger von Statten, als bei der β -Säure, so dass wir bei der Wichtigkeit des Gegenstandes uns ein bestimmtes Urtheil bis zur Gewinnung grösserer Mengen Monobromacrylsäure vorbehalten.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen.

In dem mir soeben zugegangenen Hefte 6 und 7 dieser Berichte lese ich S. 316, dass Kekulé und Rinne nachgewiesen haben, dass



mittelst Cyankalium die Allylgruppe

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{CH} \\ \vdots \\ \text{CH}_2 \end{array}$	in	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{CH} \\ \vdots \\ \text{CH} \end{array}$	umgewan-
--	----	--	----------

delt ist.

Es ist also dieselbe Umsetzung hier eingetreten, welche wir in unserer Abhandlung vermuthungsweise hinstellten, und wird in Folge dessen auch für die Einwirkung von Natrium und Silber auf Allyljodür die gleiche Umsetzung fast zur Gewissheit erhoben, besonders, indem dann die oben besprochenen Siedepunkt-anomalien ebenfalls wegfallen.

Somit sind die letzten Zweifel in Hinsicht der Allylfrage beseitigt,

und während das Allyljodür $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{CH} \\ \vdots \\ \text{CH}_2 \text{ J} \end{array}$ bleibt, wird die Lagerung von

Diallyl durch $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$, diejenige des Methyl-Allyl durch $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{CH} \\ \vdots \\ \text{CH} \\ \vdots \\ \text{CH}_3 \end{array}$

ausgedrückt.

Göttingen, 4. Mai 1873.

B. Tollens.

153. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Vierter Auszug aus meiner Abhandlung in den „*archives neerlandaises*“ B. VI 1871 und B. VIII 1873, nebst neueren Bemerkungen.)

(Eingegangen am 18. April; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1) Bevor ich an dieser Stelle noch einige Mittheilungen mache, welche sich an die von 1872 anschliessen sollen, will ich einen kleinen Irrthum berichtigen, der sich in meine früheren Angaben eingeschlichen hat.

Derselbe liegt darin, dass ich die Dichten der Körper entweder in Dampfform oder im flüssigen Zustande bei den Siedepunkten vergleiche und nicht bei 0°, wie fälschlich durch einen Druckfehler oder irgend ein anderes Versehen angegeben wurde.

2) Während die Siedepunkte dem Druck von 0.^m760 entsprechen, nenne ich entsprechende Temperaturen diejenigen, welche für zwei Körper einem gemeinsamen, von 0.^m760 verschiedenen Druck entsprechen.

3) Das Gesetz der entsprechenden Temperaturen habe ich in diesen Berichten (V, S. 627) nachgewiesen.

4) Als entsprechende Temperaturen lassen sich für zwei Körper von denselben Siedepunkten gleiche Temperaturen betrachten.

5) Die Dichten der flüssigen Körper kann man bei allen entsprechenden Temperaturen vergleichen.

6) Sind die Dichten d und d' zweier flüssigen Körper proportional den Atomzahlen n und n' , so hat man: