

Um einen weiteren Beitrag zu dieser Frage zu liefern, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. C. Schöller Bromamidobenzolsulfosäure aus Parabromanilin (Fp. 63—64⁰) dargestellt¹⁾. Dieselbe hat die SO³H-Gruppe in 2 und nicht in 3, denn sie geht mit Brom glatt in Tribromanilin über, während aus Amidosäuren mit SO₃H in 3 die Sulfogruppe nicht eliminirt wird; sie hat demnach die Stellung 1, 2, 4 (NH² in 1, Br in 4), Bromnitrilanilin Fp. 112⁰, durch Einführen von NO₂ in Parabromanilin erhalten, hat NO₂ ebenfalls in 2.

Einen merklichen Unterschied zeigen aber die Nitro- und Sulfoderivate in ihrem Verhalten. Während erstere, einmal gebildet, sehr beständig, sind und Wanderungen der Nitrogruppe im Molekül bis jetzt nicht beobachtet wurden, gehen fertig gebildete Sulfoderivate leicht molekulare Umlagerungen ein; Phenolmetasulfosäure geht beim Erhitzen allein und selbst in wässriger Lösung in Parasäure über, α -Naphtalinsulfosäure in β ; Metabenzoldisulfosäure in Para. Wahrscheinlich spaltet sich zunächst eine SO₃H-Gruppe unter H₂SO₄-Bildung ab, und die H₂SO₄ wirkt von Neuem substituierend ein, liefert aber bei höherer Temperatur und unter veränderten Umständen ein Derivat einer anderen Reihe und zwar die beständigere Para-Verbindung, die sich auch direct bei hohen Temperaturen bildet.

Zürich.

Prof. E. Kopp's Laboratorium.

327. Ed. Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure.

(Vorläufige Mittheilungen.)

(Eingegangen am 12. August.)

I. Umwandlung der Acrylsäure in Milchsäure.

Die Acrylsäure verbindet sich selbst bei anhaltendem Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht mit Wasser, wohl aber vermag das acrylsäure Natron schon bei 100⁰ C. in wässriger Lösung die Elemente des Natronhydrates aufzunehmen, indem hierbei zweifelsohne zuerst

¹⁾ Die Säure wurde nach Limpricht's schöner Methode durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Bromanilin dargestellt. Das Molekulargewicht wurde durch Titration bestimmt. 0.5206 Gr. Substanz verlangten zur Neutralisation 21.8 CC. $\frac{1}{10}$ Normal NH₃ = 0.03706 Gr. NH₃.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₆ H ₃ BrNH ₂ SO ₃ H	93.68	—
NH ₃	6.32	6.65

Das Tribromanilin wurde durch seinen Fp. 119—120⁰, Fp. des Acetylderivates 234—235⁰ und des mit Aethylnitrit daraus entstehenden Tribrombenzols 115—116⁰ (statt 118.5 Stüber) identificirt. Diese Säure wird weiter untersucht werden.

Dinatriumlactat entsteht, welches dann weiter in Natriumlactat übergeht.

Die Umwandlung des Natriumacrylats in Natriumlactat ist eine fast quantitative, jedoch stellt das erhaltene Natriumlactat kein einheitliches Produkt dar, sondern ist ein Gemenge von „hydracrylsaurem und äthylenmilchsäurem Natron“. Es entstehen hier also aus einer einheitlichen Muttersubstanz zwei Modificationen der Milchsäure, und zwar schätzungsweise in gleicher Menge.

Die Trennung beider Salze gelang überraschend schnell und vollständig unter Anwendung von Alkohol. Die zuerst in möglichst wenig kochendem 98proc. Alkohol bereitete Lösung beider Salze liess beim Abkühlen und längeren Stehen das hydracrylsaure Natron fast vollständig auskrystallisiren. Mit absolutem Alkohol gewaschen und einmal aus kochendem 95proc. Alkohol umkrystallisirt, erwies sich das Salz als völlig rein und ist mit dem, durch die Mittheilungen von Wislicenus¹⁾ so scharf charakterisirten hydracrylsauren Natron, identisch. Die Mutterlauge des rohen Natriumhydracrylats hinterliess beim Verdunsten ein Salz, welches in wenig kochendem absoluten Alkohol gelöst, beim Erkalten in compacten Massen krystallisirt erhalten wurde: das äthylenmilchsäure Natron.

Das äthylenmilchsäure Natron ist in kochendem absoluten Alkohol so löslich, dass die Lösung beim Erkalten gänzlich erstarren kann. Bestimmte Krystallformen liessen sich nicht erkennen. Das Salz ist ausserordentlich leicht zerfliesslich und trocknet im Vacuum zu einer opalisirenden, spröden Masse ein, welche den Natriumgehalt des wasserfreien Natriumlactats besass.

Beim Abscheiden der freien Aethylenmilchsäure durch Ausschüteln der mit Schwefelsäure versetzten Salzlösung mit Aether wurde nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung der gewonnenen Aethylenmilchsäure die Bildung eines in Aether und Wasser wenig löslichen, unter 100° schmelzenden Körpers beobachtet, welcher beim Kochen mit Zinkoxyd, Zinkcarbonat und Wasser langsam aethylenmilchsäures Zink lieferte, und demnach als ein Anhydrit der Aethylenmilchsäure angesprochen werden darf.

Das äthylenmilchsäure Zink trocknet zu einem farblosen, spröden, durchscheinenden Gummi, oder zu einer krystallinisch erstarrten, festen Masse ein, welche ungemein zerfliesslich ist, sich selbst in kaltem, absoluten Alkohol mit Leichtigkeit völlig auflöst, beim Trocknen in erhöhter Temperatur ein in Wasser unlösliches, basisches Salz liefert und nicht natronfrei erhalten werden konnte.

Die Bildung der Aethylenmilchsäure und der Hydracrylsäure aus Acrylsäure ist ein experimenteller Beweis für das Nichtvorhandensein

¹⁾ Ann. Ch. et Ph. Bd. CLXVI, 1.

der Methylgruppe in der Acrylsäure. Ohne zur Zeit auf weitere Betrachtungen einzugehen, will ich nur constatiren, dass nicht nur die Bildung der Hydracrylsäure und das Nichtauftreten methylhaltender Milchsäuremodifikationen, sondern auch allein schon für sich, die Existenz dreier Monochlorpropionsäuren zur Annahme einer der Wislicenus'schen Formel für Acrylsäure identischen oder ähnlichen Lagerung der Acrylsäureelemente zwingt.

Diese drei Monochlorpropionsäuren sind: 1) die aus Lactylchlorid erhaltene; 2) die durch von Richter¹⁾ aus β -Jodpropionsäure und Chlor dargestellte und 3) die aus Acrylsäure und Salzsäure entstehende²⁾.

Die von Tollens gebrauchte Formel der Acrylsäure lässt aber nur zwei Monochlorpropionsäuren zu, und ist diese Formel deshalb zu verwerfen.

II. Die Oxydationsprodukte des Acroleïn bromids durch Salpetersäure.

Von Ed. Linnemann und C. Penl.

Das durch Vereinigen von Acroleïn und Brom entstehende Acroleïn bromid stellt zunächst eine dicke Flüssigkeit dar. Hr. L. Henry³⁾ hat es als einen festen Körper beschrieben, in welchen das Flüssige in Berührung mit Salpetersäure, ohne oxydirt zu werden, übergehe. Allein diese Umwandlung des flüssigen in das feste Acroleïn bromid durch Salpetersäure findet durchaus nicht immer statt; und eben so wenig wird das Festwerden ausschliesslich durch Salpetersäure bewirkt, denn es tritt auch ein beim Stehen des Acroleïn bromids unter Wasser, oder beim Fürsichverbleiben des flüssigen, wobei es nach längerer Zeit entweder theilweise oder gänzlich fest wurde.

Das unter Salpetersäure fest gewordene Acroleïn bromid kann, entgegen den Angaben des Hrn. Henry aus Wasser nicht umkrystallirt werden, dagegen aus kochendem Benzol. Es stellt mikroskopische Säulen dar, welche bei $+66^{\circ}$ C. schmelzen. In geschmolzenem Zustande hat es höchst merkwürdige Eigenschaften und zersetzt sich schon bei mässiger Temperaturerhöhung ungemein leicht. Das unter Wasser fest gewordene Acroleïn bromid war in Benzol etwas leichter

¹⁾ Z. f. Ch. 1868, 450.

²⁾ Ann. Ch. et Ph. 163, 95.

³⁾ Diese Ber. VII, 1112. — Bei diesem Anlasse will ich mir angesichts der Mittheilung des Hrn. Henry über die Existenz des „Allylamin bromids“, diese Ber. VIII, 399, welche Mittheilung übrigens mehrfach Falsches enthält, erlauben darauf hinzuweisen, dass ich bereits vor Jahren die Existenz dieser Verbindung angezeigt habe (Ann. Ch. et Ph. 163, 95), aber auch heute mich noch nicht veranlasst sehe, da meine Priorität gewahrt bleibt, die längst vollendete, genaue Untersuchung vor Abschluss meiner Versuche über das Verhalten des salpetersauren Allylamins bekannt zu geben.

löslich, krystallisirte übrigens in genau denselben mikroskopischen Formen und schmolz bei $+ 60^{\circ}$ C. Beim Aufbewahren ging dieses feste Acroleinbromid von selbst, unter gelinder Bromwasserstoffentwicklung wieder in das flüssige über, welchem die Eigenschaft unter Wasser fest zu werden, durchaus noch nicht verloren gegangen.

Das frisch bereitete flüssige oder theilweise feste Acroleinbromid oxydirt sich mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1.42 schon in der Kälte stürmisch. Auch verdünnte Salpetersäure oxydirt es leicht, in der Kälte langsam, in der Wärme schneller. Das feste Acroleinbromid macht hier keine Ausnahme; es löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Oxydation langsam selbst in einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42, welche zuvor mit zwei Volumina Wasser verdünnt wurde.

Die Angabe des Hrn. Henry, das Acroleinbromid sei durch Salpetersäure nicht oxydirbar, ist demnach falsch.

Die Oxydationsprodukte des Acroleinbromids sind bromhaltige organische Säuren. Ihre Natur ist jedoch verschieden, je nachdem man mit conc. Salpetersäure oder mit verdünnter in der Kälte arbeitet.

Mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 verläuft die Reaction beim Vermischen so stürmisch, dass man anfangs kühlen muss; zuletzt wird erhitzt. Hat man die theoretische Menge Salpetersäure verwendet, so verläuft die Reaction sehr glatt und man erhält eine Säure von der Zusammensetzung der „Bibrompropionsäure“. Nimmt man einen Ueberschuss an Salpetersäure, so bildet sich viel Oxalsäure und es tritt eine aus kochendem Benzol umkrystallisirbare, bei $+ 93^{\circ}$ C. schmelzende „Tribrompropionsäure“ auf.

Die im vorerwähnten Falle aus Acroleinbibromid entstehende „Bibrompropionsäure, von der wir etwas über 1000 Gramm dargestellt haben, hatte folgende Eigenschaften.

Sie war in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, nicht destillirbar, zersetzte sich schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° C. etwas unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Sie ist an feuchter Luft zerfließlich und löst sich, wenn ganz rein, in reinem Wasser nach allen Verhältnissen auf. Sind jedoch nur Spuren von Salzen oder Säuren, namentlich Salpetersäure vorhanden, so löst sie sich nicht nach allen Verhältnissen in Wasser, sondern scheidet sich als ein schweres Oel ab, welches ein bei mittlerer Temperatur 7 Mol. H_2O enthaltendes, bei $- 5^{\circ}$ C. erstarrendes Hydrat vorstellt. Dieses Hydrat scheidet sich aus einer klaren Auflösung der reinen Säure in reinem Wasser auf Zusatz einer Spur von Salpetersäure sofort als Oel ab. Die nicht aufs vollständigste gereinigte Säure wird demnach beim Behandeln mit Wasser zunächst stets als Oel erhalten.

Aus Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff, am schönsten aus letzterem bei langsamem Verdunsten krystallisirt die Säure in unter

einander identischen Formen. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an und bestehen aus einer Combination der basischen Endfläche, einer dem stumpfen Winkel der Hauptaxe gegenüberliegenden Hemipyramide, und zwei dem spitzen Winkel der Hauptaxe zugekehrten orthodiagonalen Domen.

Durch Vorwalten der Endflächen erscheinen die Krystalle tafelförmig, die Hemipyramide bildet die weniger ausgebildeten Seitenflächen, und die beiden lebhaft glänzenden abstumpfenden Domenflächen drücken den Krystallen einen charakteristischen Habitus auf.

Messungen wurden bis jetzt nicht vorgenommen.

Auch beim Erkalten grösserer Mengen zuvor geschmolzener Säure krystallisiren dieselben Formen, nur fehlen die abstumpfenden Domenflächen und entwickeln sich die Hemipyramidenflächen und basischen Endflächen so weit gleichmässig, dass ein rhomboëdrischer Habitus auftritt und die Krystalle schief verzerrten Prismen gleichen.

Was den Schmelzpunkt dieser Bibrompropionsäure betrifft, so haben wir die nachfolgenden interessanten Beobachtungen gemacht.

Saugt man die geschmolzene Säure in feinen Röhrchen auf, lässt erkalten und bestimmt den Schmelzpunkt, so findet man denselben fast ausnahmslos bei $+ 51^{\circ}$ C. Zerreibt man dagegen einen Krystall, füllt das Pulver (ohne also vorher zu schmelzen) in ein dünnes Röhrchen und bestimmt den Schmelzpunkt, so findet man denselben bei $+ 63^{\circ}$ C. bis $+ 64^{\circ}$ C. Wiederholt man hierauf mit der so bei 64° C. geschmolzenen Substanz nach ihrem Erstarren im Röhrchen die Schmelzpunktbestimmung, so findet man fast ausnahmslos den Schmelzpunkt nun bei $+ 51^{\circ}$ C. Auch haben wir umgekehrt in einzelnen Fällen die bei $+ 51^{\circ}$ C. geschmolzene Säure, bei langem Verweilen bei Temperaturen zwischen 53 und 55° C., fest werden sehen, worauf die Probe erst wieder bei $+ 64^{\circ}$ schmolz.

Kurz, man hat es hier mit dem höchst interessanten und auch seltenen Falle der Doppelschmelzigkeit einer und derselben Substanz zu thun, welche auf einer Dimorphie beruht. Es ist uns denn auch gelungen, die Bibrompropionsäure unter bestimmten Bedingungen in ihrer zweiten, bei $+ 51^{\circ}$ C. schmelzenden Form krystallisirt zu erhalten. In dieser Form erstarbt sie fast immer, wenn die bei $+ 64^{\circ}$ C. geschmolzene Säure sich stark abkühlt, ohne zu krystallisiren, dann aber plötzlich bei niederer Temperatur fest wird; Bedingungen, die eben vorhanden zu sein scheinen, wenn man mit Capillarröhrchen operirt.

In Bezug auf die Eigenschaften der Salze dieser Säuren wollen wir nur hervorheben, dass das Natronsalz unverändert verdunstet und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Vergleicht man nun die hier aufgezählten Eigenschaften unserer Bibrompropionsäure aus Acroleinbibromid mit den Eigenschaften, wie

diese Tollens von seiner β -Brompropionsäure aus Allylalkoholbromid angeht, so wird man zugeben, dass wir Grund hatten, unsere Bibrompropionsäure für verschieden von der β -Brompropionsäure zu halten. Es war undenkbar, dass Tollens, der viele Schmelzpunktbestimmungen ausführte, diese stets nur mit zerriebener, zuvor nicht geschmolzener Substanz vorgenommen haben sollte; man konnte es nicht für wahrscheinlich halten, dass nicht wenigstens in einzelnen Fällen mit denselben Röhrchen nach dem Erkalten (also mit zuvor geschmolzener Substanz) eine Controllschmelzung vorgenommen worden sei. Tollens beschreibt die Krystalle der β -Brompropionsäure ferner als „rhombische Tafeln“ und nach den, mit Hilfe des Anlegegoniometers bewirkten, mitgetheilten Winkelmessungen können darunter nur Tafeln des rhombischen Systems verstanden sein. Wir mussten uns sagen, dass solche Messungen an Krystallen unserer Bibrompropionsäure gar nicht möglich seien, da je zwei benachbarten Seitenflächen derselben gegen die Lothrichtung im entgegengesetzten Sinne abweichen, die Kante an der stumpferen Ecke zudem sehr schief steht. Endlich erwähnt Tollens der charakteristischen, glänzenden Abstumpfungflächen an den spitzeren Seitenecken nicht; seine Säure war nicht nach allen Verhältnissen in Wasser löslich und eines ölförmigen Hydrates erwähnte er gleichfalls nicht. Nur bedenklich auffallend schien uns das Zusammenfallen des einen von uns beobachteten Schmelzpunktes mit dem von Tollens angegebenen Schmelzpunkte der β -Brompropionsäure. Endlich entschlossen wir uns, um klar zu sehen, genau nach der Tollens'schen Vorschrift β -Brompropionsäure darzustellen. Wir arbeiteten mit 13 Grm. Allylalkohol und krystallisirten die erhaltene β -Brompropionsäure zuletzt aus Schwefelkohlenstoff um.

Zu unserem wahrhaften Erstaunen war die erhaltene β -Brompropionsäure mit der von uns aus Acroleinbibromid erhaltenen Bibrompropionsäure „in jeder Beziehung“ identisch; sie zeigte ebenso leicht den doppelten Schmelzpunkt, die Hydratbildung, und was die Krystallform anbetraf, so durften wir nunmehr die krystallographischen Beobachtungen des Hrn. Tollens mit Beruhigung bei Seite lassen.

Bei diesem Controlversuche hatten wir, wie erwähnt, nur mit 13 Grm. Allylalkohol gearbeitet und dennoch erkannten wir ohne Schwierigkeit, dass bei Oxydation des Allylalkoholbromids mittelst Salpetersäure in nicht unbeträchtlicher Menge noch eine zweite, flüssige, bromhaltige, organische Säure entsteht. Sie ist in Wasser schwer löslich, kann in Form ihres Natronsalzes unverändert eingedunstet werden und wird das Studium derselben von uns weiter fortgesetzt werden.

Wir haben oben erwähnt, dass die Oxydationsprodukte des Acro-

leinbromids andere seien, wenn die Oxydation in der Kälte durch verdünnte Salpetersäure stattfindet. Hier treten eine flüssige und eine feste, krystallisirbare, bromhaltige Säure auf.

Die flüssige Säure ist in Wasser schwer löslich, dagegen leichter in Schwefelkohlenstoff. Sie kann aus ihrem eingedunsteten Natronsalze unverändert abgeschieden werden. Das Natronsalz selbst krystallisirt aus Alkohol als seidenglänzende, aus feinen Nadeln bestehende Masse, welche näherungsweise den Bromgehalt eines bibrompropionsauren Natrons besass.

Die feste Säure ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, leicht in Wasser und kann aus kochend bereiteten Chloroformlösungen beim Erkalten krystallisirt erhalten werden. Im Vacuum getrocknet, schmilzt sie bei $+98^{\circ}$ C. und besass den Bromgehalt einer „Bibrommilchsäure“.

Wir werden das Studium der Oxydationsprodukte des Acroleinbromids weiter verfolgen.

Brünn, den 9. August 1875.

328. Carl Wachendorff: Notiz über nitrirte Benzylchloride.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. August.)

Ueber nitrirte Benzylverbindungen liegen bis jetzt nur wenige Untersuchungen vor. Beilstein und Geitner¹⁾ haben über diesen Gegenstand die ersten Angaben veröffentlicht, späterhin auch Grimaux²⁾, der die Mittheilungen Beilsteins und Geitners über Nitrobenzylchlorid bestätigte und erweiterte. Eingehender haben Beilstein und Kuhlberg³⁾ in ihrer schönen Abhandlung „Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde“ die Derivate nitrirter Benzyl- und Benzylalverbindungen beschrieben. Indess berühren alle diese Untersuchungen nur die Parareihe der betreffenden Verbindungen, während die isomeren Ortho- und Metaderivate, als deren Repräsentanten die entsprechenden Nitroalkohole und Nitrobittermandelöle gelten können, noch nicht dargestellt sind. Dass diese Körper, denen doch ein gewisses Interesse nicht abgesprochen werden kann, nicht bekannt sind, ist wohl nur darin begründet, dass bisher der geeignete Weg zu ihrer Darstellung nicht eingeschlagen worden ist. Einerseits konnte nämlich beim Nitriren des Benzylchlorids nur das Paranitrobenzylchlorid in grösserer Menge und Reinheit gewonnen werden,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 331.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 46.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 339.