

annehmen, dass der dazu erforderliche Sauerstoff aus dem Wasser genommen wird und dass der Wasserstoff des Wassers das vorhandene Kupfersalz reducirt¹⁾. Einen Beleg für die Richtigkeit dieser Deutung liefert der Umstand, dass Kupfercyanid dieselbe Reaction veranlasst und sich dabei — unter Entwicklung von Blausäure — zu Cyanür reducirt:



Hat man sich einmal mit der Vorstellung befreundet, dass bei einzelnen chemischen Reactionen die Blausäure so wirke, wie ich es auffasse, d. h. als gleichzeitig oxydirendes und reducirendes Agens, so drängt sich unabweisbar ein weiterer Gedanke auf, den Strecker, welcher die Reaction zwischen Blausäure und Alloxan zuerst eingehend studirte, bereits angedeutet hat, nämlich der, es möchte auch die physiologische Wirkung der Blausäure auf einen ähnlichen Vorgang zurückzuführen sein.

Reductions- und Oxydationsprocesse laufen beständig im Organismus neben einander her und es wäre sehr denkbar, dass schon eine äusserst kleine Menge Blausäure fähig ist, dieselben an den empfindlichen chemischen Verbindungen im lebenden Thierkörper sehr energisch und plötzlich auszulösen und so die Störungen zu veranlassen, welche das Leben zum Stillstand bringen können.

Die Zulässigkeit dieser Annahme, für welche sich schon jetzt Manches anführen liesse, endgültig zu prüfen, muss der Chemiker dem Physiologen überlassen.

544. O. Wallach und J. Reincke: Ueber Tribrommilchsäure. Bromalide und β -Monobromacrylsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Die folgende Untersuchung der Bromalide wurde von uns nicht in Angriff genommen, um die Zahl wohlfeiler Analogearbeiten, mit denen die chemische Literatur beschwert ist, noch unnütz zu vermehren, sondern weil die betreffenden Verbindungen von mehreren Gesichtspunkten aus Beachtung verdienten. Es liess sich nämlich erwarten, dass die Bromalide ähnlich gut krystallisiren würden wie die Chloralide. Dann war aber eine ganze Reihe von Körpern darstellbar, in denen Brom und Chlor sich wechselweise vertreten und eine krystallographische Untersuchung solcher Verbindungen konnte von Interesse werden. Ferner war es voraussichtlich möglich durch Re-

¹⁾ Schon Schür hat an eine solche Interpretation gedacht, sie aber auf Cyan übertragen wollen und dann aus Gründen verworfen, welche mir nicht zureichend zu sein scheinen (cf. l. c. 735).

duction des Bromalids in derselben Weise zu einer noch nicht bekannten Dibromacrylsäure zu gelangen, wie eine Bichloracrylsäure aus Chloralid gewonnen worden war.

Zur Darstellung von Bromaliden war eine grössere Menge Tribrommilchsäure erforderlich.

Wir bereiteten dieselbe nach der von Pinner angegebenen Methode und erhielten sie zunächst, wie dieser, als bräunliche Flüssigkeit. Von vornherein war an der Reinheit dieser Substanz zu zweifeln. Es ist unwahrscheinlich, dass die Tribrommilchsäure eine Flüssigkeit sein sollte, während die entsprechende gechlorte Säure gut krystallisiert. Es ist dann auch alsbald gelungen (unter Einhalten bestimmter Bedingungen, welche mitzuthellen für die demnächst in den Annalen erscheinende ausführliche Abhandlung vorbehalten bleiben mag) die Säure in grossen Mengen rein zu gewinnen. In diesem Zustande bildet die Tribrommilchsäure erst bei 141—143° schmelzende Krystalle, welche sich leicht aus Aether und Chloroform, aber auch aus wenig Wasser, worin sie leicht löslich sind, umkrystallisiren lassen. Die wässrige Lösung der Säure bringt auf der Haut schmerzhaftige Entzündungen hervor, beim Eindampfen wird sie unter Bräunung zum Theil zersetzt.

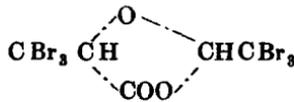
Der Tribrommilchsäureäthyläther



ist fest und krystallisiert in Nadeln.

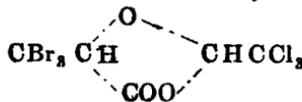
Die Bromalide wurden durch Synthese genau in derselben Weise gewonnen, wie die entsprechenden Chloralide:

Tribrommilchsäure-Tribromäthylidenäther, das Bromalid,



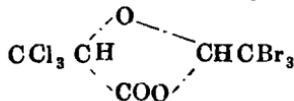
schmilzt bei 158°.

Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenäther



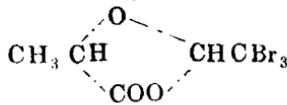
schmilzt bei 132—135°.

Trichlormilchsäure-Tribromäthylidenäther



schmilzt bei 149—150°.

Milchsäure-Tribromäthylidenäther

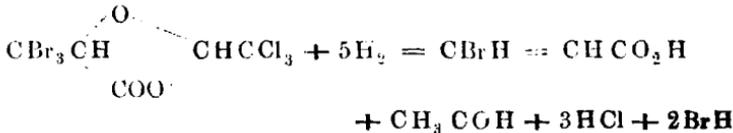


schmilzt bei 95—97°.

Die krystallographische Vergleichung der Formen der Chloralide und Bromalide (die an dieser Stelle auch nicht wiedergegeben werden soll), für welche wir Hrn. Bodewig zu erncutem Dank verpflichtet sind, ergab, dass sämtliche dieser Substanzen, in denen Chlor und Brom sich vertreten, isomerisch sind, was mit den Voraussetzungen, die gemacht werden konnten, vollständig stimmt.

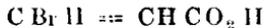
Monobromacrylsäure. Zu den Reductionsversuchen wurde nicht Brommilchsäure-Bromalid, sondern das leichter und billiger erhältliche, bei 132—135° schmelzende Brommilchsäure-Chloralid gewählt, von welchem sich gleiche Resultate erwarten liessen. Die Reduction selbst wurde genau in derselben Weise durchgeführt, wie das beim Chloralid beschrieben worden ist. Die erwartete Dibromacrylsäure ist aber bisher nicht erhalten worden:

Die Reduction schreitet vielmehr, wie es scheint, besonders leicht bis zur einfach gebromten Säure fort, nach der Gleichung:



Die so gewonnene Säure, aus Aether oder Chloroform umkrystallisirt, gab Zahlen für Monobromacrylsäure¹⁾. Sie schmilzt bei 115—116° und giebt ein aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirendes Silbersalz. In Chloroform ist sie verhältnissmässig schwer löslich. Bei der Elementaranalyse der freien Säure und ihres Silbersalzes mit Bleichromat oder Kupferoxyd konnten bisher eigenthümlicher Weise brauchbare Zahlen für Kohlenstoff nicht erhalten werden. Die bisherigen stimmenden Analysen sind nach der Kopper'schen Methode ausgeführt, an deren Zuverlässigkeit zu zweifeln keine Veranlassung vorliegt.

Ihrer Bildung nach kann die beschriebene Säure nur β -Monobromacrylsäure



sein. Diese Thatsache stellt uns aber in Widerspruch mit vorliegenden

¹⁾ Eine weitere Untersuchung der Säure wird vorläufig unterbleiben, weil Hr. Pinner vor nun allerdings mehr als 3 Jahren die Untersuchung einer aus Tribrommilchsäure noch darzustellenden Bromacrylsäure nach bestimmten Richtungen in's Auge gefasst hat (vergl. d. Ber. VII, 1501).

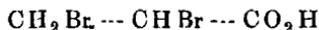
Angaben über die Eigenschaften der beiden durch die Theorie angezeigten Monobromacrylsäuren. Philippi und Tollens¹⁾ haben nämlich durch BrH-Entziehung aus α -Dibrompropionsäure



die α -Monobromacrylsäure



als eine bei 69—70° schmelzende Verbindung dargestellt, während Wagner und Tollens (l. c. 340) aus β -Bibrompropionsäure



ebenfalls durch BrH-Abspaltung die β -Monobromacrylsäure



erhalten haben wollen. Von letzterer Säure wird ausgesagt, dass sie der α -Säure zum Verwechseln ähnlich sieht und denselben Schmelzpunkt hat. Ein Unterschied zwischen beiden Säuren wurde nur im verschiedenen Aussehen ihrer Kalisalze gefunden.

Aus der obigen Untersuchung geht nun hervor, dass Wagner und Tollens die β -Monobromacrylsäure, welche bei 115° erst schmilzt, nicht unter Händen hatten und es bleibt nur die Annahme übrig, dass das verschiedene Aussehen der erwähnten Kalisalze auf einen zufälligen Umstand zurückzuführen ist, oder dass das Kalisalz der α -Monobromacrylsäure in zwei Modificationen existirt, von deren Verschiedenheit wir uns dann vorläufig ebensowenig Rechenschaft geben könnten, wie von der Verschiedenheit der bei 51° und der bei 64° schmelzenden Modification der β -Bibrompropionsäure.

Dass aber die β -Bibrompropionsäure von Wagner und Tollens durch BrH-Abspaltung ebenso gut α - wie β -Bromacrylsäure geben kann, ist einleuchtend, das erstere sogar wahrscheinlicher und damit kann wohl die Annahme als gut begründet gelten, dass die α -Monobromacrylsäure bei 69—70° schmilzt und sowohl aus α - wie β -Bibrompropionsäure gewonnen werden kann, die β -Monobromacrylsäure aber zuerst durch Reduction von Bromalid dargestellt worden ist und bedeutend höher schmilzt.

Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt werden, dass über die Eigenschaften der den Monobromacrylsäuren entsprechenden Monochloracrylsäuren augenblicklich noch keine vollständige Klarheit herrscht.

Als β -Monochloracrylsäure



ist mit Sicherheit die Säure anzusprechen, welche von Pinner durch Reduction des Trichlormilchsäureäthers, von dem Einen von uns durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 171, 333.

Reduction des Chloralids erhalten worden ist, und diese Säure schmilzt bei 84—85°¹⁾).

Zweifelhaft war es, ob diese bei 84—85° schmelzende Säure identisch oder isomer mit der von Werigo aus β -Dichlorpropionsäure erhaltenen Säure sei, für welche der Schmelzpunkt sich zu 64—65° angegeben fand. Seit der letztere Forscher diesen Schmelzpunkt mit Bestimmtheit aufrecht erhalten hat²⁾ und der indirecte Nachweis geführt worden ist, dass aus β -Bibrompropionsäure durch BrH -Abspaltung nicht β -, sondern α -Monobrompropionsäure entsteht, wird die Annahme erlaubt sein, dass die β -Dichlorpropionsäure sich ebenso verhält und Werigo's bei 64—65° schmelzende Säure α -Monochloracrylsäure ist.

Die Sicherheit dieses Schlusses wird beeinträchtigt durch eine ganz neue Angabe von Beckurts und Otto³⁾, nach welcher aus ihrer α -Dichlorpropionsäure



aus der durch HCl -Abspaltung nur eine α -Säure entstehen kann, eine Monochloracrylsäure erhalten wird, welche flüssig ist und bei 176—181° siedet.

Es muss dahingestellt bleiben, ob das Flüssigbleiben dieser Säure nicht nur durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen bewirkt wird, wie das bei der β -Monochloracrylsäure erfahren wurde.

Anderenfalls wären in Bezug auf die Eigenschaften der Monochloracrylsäure Widersprüche zu beseitigen, welche sich wohl leicht werden lösen lassen.

¹⁾ Die Herren Beckurts und Otto scheinen (nach d. Ber. X, 1950, Anmerk. 2) ganz übersehen zu haben, dass eine flüssige Säure von Pinner gar nicht existirt (Ber. X, 570). W.

²⁾ Die Herren Werigo und Melikoff sind zu ihrer dankenswerthen Mittheilung (X, 1095) durch das Uebersehen eines Druckfehlers veranlasst worden, welcher sich in der Abhandlung von Hunäus und mir (Ber. X, 569) befindet, welcher aber gleich im folgenden Heft (Seite 740) verbessert worden ist. Die Identität ihrer Säure mit der aus Chloralid erhaltenen war nie als sicher betrachtet worden. W.

³⁾ Diese Berichte X, 1948.