

176. H. B. Hill: Zur Geschichte der disubstituirten Acrylsäuren.
(Eingegangen am 12. April.)

In unserer ersten Mittheilung ¹⁾ über die Mucobromsäure haben O. R. Jackson und ich die Bildung der Malonsäure beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit überschüssigem Barytwasser beschrieben und zugleich erwähnt, dass wir eben beschäftigt waren, die Bildungsweise des von Schmelz und Beilstein beobachteten ²⁾ Bromacetylen genauer zu verfolgen. Dieses Studium hat uns auch bald gelehrt, dass unter dem Einfluss von Alkalien zunächst eine Dibromacrylsäure gebildet wurde, welche je nach den Bedingungen in Malonsäure, Brompropionsäure oder Kohlensäure und Bromacetylen übergeführt werden könne. Während wir mit dieser Untersuchung noch beschäftigt waren, haben Wallach und Bischof ³⁾ die Spaltung der von Wallach vor längerer Zeit entdeckten ⁴⁾, von Wallach und Hunäus näher untersuchten ⁵⁾ Dichloracrylsäure beim Kochen ihres Barytsalzes mit einer wässerigen Lösung von Aetzbaryt in Chloracetylen, Chlorwasserstoff- und Kohlensäure beschrieben, ohne andere bei dieser Reaction sich bildende Körper zu erwähnen.

Am Schluss ihrer Mittheilung haben die Verfasser von der β -Dibromacrylsäure auf solche Weise gesprochen, dass wir kaum zweifeln konnten, dass sie diese Säure schon aus Bromalid dargestellt hätten, und dass wir eine nähere Beschreibung derselben in kurzer Zeit erwarten dürften. Da die leichte Bildung der Malonsäure aus unserer Säure sich am einfachsten durch die Formel $CBr_2 \text{---} CH \text{---} COOH$ erklären liess, haben wir bei der Beschreibung jener Säure in unserer zweiten Mittheilung ⁶⁾ diese Ansicht über ihre Constitution ausgesprochen und einstweilen auf ihre weitere Untersuchung verzichtet.

Im ersten Hefte dieses Jahrgangs der Berichte, das, durch Zufall mehrere Wochen verspätet, mir erst vor einigen Tagen in die Hände kam, erscheint nun eine Mittheilung von Wallach und Bischof ⁷⁾, in welcher sie die Constitution unserer Säure für „ziemlich sicher gestellt“ betrachten, und deshalb hat es für sie an Interesse verloren, „die ziemlich mühsame Darstellung derselben aus Bromalid in den Vordergrund der Untersuchung zu stellen, zumal nunmehr die von dem Einen von uns vermuthete Beziehung jener Bibromacrylsäure zur Mucobromsäure erwiesen war“. Sie haben aber die Zersetzung

¹⁾ Diese Berichte XI, 289.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. III Suppl., 280.

³⁾ Diese Berichte XI, 751.

⁴⁾ Ebendasselbst VIII, 1580.

⁵⁾ Ebend. X, 567; Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 1.

⁶⁾ Diese Berichte XI, 1671.

⁷⁾ Diese Berichte XII, 57.

der β -Dichloracrylsäure in alkalischer Lösung weiter verfolgt und können die Angaben von Jackson und mir über die Brompropionsäure durch ihre Versuche mit der entsprechenden Chlorverbindung bestätigen.

Eine genauere Betrachtung der Entstehungsweise der Malonsäure aus der Dibromacrylsäure hat mich später zu dem Schluss geführt, dass diese Reaction als keineswegs für ihre Constitution entscheidend zu betrachten sei; die leichte Bildung der Brompropionsäure machte es sogar wahrscheinlicher, dass die Bromwasserstoffabspaltung der Bildung der Malonsäure vorgehe. In der That erhielt ich beim Kochen des brompropionsauren Baryts mit Barytwasser neben Kohlensäure und Bromacetylen noch reichliche Mengen der charakteristischen, feinverfilzten Nadeln des malonsauren Baryts. Die Untersuchung der aus Monochlorsäure entstehende Dichloracrylsäure hat nun erwiesen, wie aus der vorgehenden Mittheilung ersichtlich ist, dass sie von der β -Dichloracrylsäure von Wallach durchaus verschieden ist, und folglich wird auch die früher ausgesprochene Vermuthung, dass die von Jackson und mir beschriebene Dibromacrylsäure sich mit der aus Bromalid zu erhaltenden Säure als identisch erweisen werde, jedenfalls unrichtig sein.

Etwa zu derselben Zeit, als Jackson und ich die Dibromacrylsäure aus Mucobromsäure erhielten, haben Fittig und Petri eine Dibromacrylsäure als Zersetzungsprodukt der Tribrombernsteinsäure aufgefunden¹⁾, die von der unserigen wesentlich verschieden ist, obwohl ihre Schmelzpunkte genau übereinstimmen²⁾. Wenn man also die Ansicht hegt, dass nur zwei disubstituirte Acrylsäuren überhaupt denkbar seien, so darf man den aus Mucochlor- resp. Mucobromsäure stammenden Säuren die Constitution $\text{CHX} \equiv \text{CX} \text{---} \text{COOH}$ beilegen, während den aus Chloralid und Tribrombernsteinsäure dargestellten die Formel $\text{CX}_2 \equiv \text{CH} \text{---} \text{COOH}$ zukommt. Nach den schönen Untersuchungen von Fittig über die ungesättigten Säuren wird man jedoch eine von dieser Annahme abhängige Beweisführung schwerlich befriedigend finden. Ich werde also suchen, die Constitution jener beiden Säuren, mit denen die Structur der Mucochlor- resp. Mucobromsäure so eng verbunden ist, im Wege des Versuchs festzustellen.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXCIV, 70.

²⁾ Den Schmelzpunkt unserer aus reinem Barytsalz dargestellten Säure haben Jackson und ich früher zu $83\text{--}84^\circ$ angegeben. Da unsere Analysen einen etwas zu hohen Bromgehalt zeigten, wir jedoch weder Schmelzpunkt noch Zusammensetzung durch Umkrystallisiren zu ändern vermochten, so war es uns einleuchtend, dass, um darüber ins Reine zu kommen, eine eingehendere Untersuchung der schon genügend charakterisirten Säure nöthig war, auf welche wir damals verzichten zu müssen glaubten. Der Schmelzpunkt der reinen Säure (Br gef. 69.65, ber. 69.57) liegt bei $85\text{--}86^\circ$.

Schliesslich sei es mir noch erlaubt einige Versuche zu erwähnen, die ich mit der Brompropionsäure angestellt habe, um wieder zu Verbindungen der Acrylsäurereihe zu gelangen. Obschon es mir noch nicht gelungen ist, die Brompropionsäure in vollkommen reinem Zustande darzustellen, indem die bis jetzt ausgeführten Analysen einen etwas zu hohen Bromgehalt zeigen, so bietet doch die Reindarstellung der substituirten Acrylsäuren aus derselben durch Anlagerung von Haloidsäuren keine Schwierigkeit. Wird die Brompropionsäure mit Bromwasserstoffsäure übergossen, so löst sie sich leicht auf, und nach einiger Zeit scheidet sich eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende, bei 85—86° schmelzende Dibromacrylsäure in reichlicher Menge aus, (Br gef. 69.72, ber. 69.57) die in ihren Eigenschaften mit der von Fittig und Petri beschriebenen Säure übereinstimmt. Das Barytsalz krystallisirt in rechtwinkligen Blättchen, die, an der Luft getrocknet, 2 Mol. Wasser enthalten.

Berechnet für		Gefunden	
$Ba(C_3HBr_2O_2)_2 + 2H_2O$			
H ₂ O	5.71	5.62	5.62.
In dem wasserfreien Salze			
Berechnet		Gefunden	
Ba	23.03	23.11	23.23.

Die Löslichkeit der Säure habe ich nach der Methode von V. Meyer bestimmt und gefunden, dass 100 Th. der bei 20° gesättigten Lösung 3.157 Th. der Säure enthalten. Fittig und Petri haben im Barytsalze der von ihnen beschriebenen Dibromacrylsäure $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, und in 100 Th. der bei 20° gesättigten Lösung 3.355 Th. Säure gefunden. Wenn auch meine Zahlen etwas von denen von Fittig und Petri abweichen, so kann man doch an der Identität der beiden Säuren kaum zweifeln, zumal sie sich in ihren äusseren Eigenschaften sowie in dem Habitus ihrer Salze nicht von einander unterscheiden lassen.

Eine Lösung der Brompropionsäure in Jodwasserstoffsäure erfüllt sich schon nach einigen Minuten mit glänzenden Schuppen einer bei 110° schmelzenden Jodbromacrylsäure (I + Br gef. 74.47, ber. 74.73). Mit Chlorwasserstoff erfolgt die Vereinigung ziemlich langsam, und erst nach einigen Stunden scheidet sich die entsprechende, bei 70° schmelzende Chlorbromverbindung aus. Von einer wässrigen Lösung der Brompropionsäure wird Brom ebenfalls leicht aufgenommen, indem eine schwerlösliche, bei etwa 120° schmelzende Säure entsteht, die sich jedenfalls bei näherer Untersuchung als Tribromacrylsäure herausstellen wird.

Cambridge, Harvard College, 24. März 1879.