

243. E. Erlenmeyer: Ueber halogenirte und hydroxylierte organische Säuren.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das in dem Heft 9 dieser Berichte, S. 1202 enthaltene Referat über eine Arbeit von A. Michael und M. Norton „über α und β -Monobromcrotonsäure“ veranlasst mich zu einigen Bemerkungen.

Schon seit längerer Zeit bin ich damit beschäftigt die Halogen- und Hydroxylsubstitutionsprodukte der Säuren $R^1)---CH_2---CH_2---COOH$ und die Halogenwasserstoff- und Halogenhydroxyladditionsprodukte der sogenannten ungesättigten Säuren $R^1)---CH=CH---COOH$ bezüglich Constitution und chemischen Verhaltens mit einander zu vergleichen.

Unter anderen habe ich auch wie Michael und Norton die durch Substitution von 2 Atomen Wasserstoff in der Normalbuttersäure durch 2 Atome Brom entstehende Dibrombuttersäure neben derjenigen dargestellt, welche durch Addition von 2 Atomen Brom an 1 Molekül Crotonsäure gebildet wird. Während die erstere flüssig ist, lässt sich die letztere in grossen Krystallen erhalten, welche nach der krystallographischen Untersuchung, die Hr. Prof. K. Haushofer vorzunehmen die Güte hatte, dem klinorhombischen System angehören.

Die durch Substitution erhaltene Säure besteht hauptsächlich aus $CH_3---CH_2---CBr_2---COOH$, es scheint ihr aber eine geringe Menge der Säure $CH_3---CHBr---CHBr---COOH$, welche bei der Addition von Brom zu Crotonsäure ausschliesslich entsteht, beigemischt zu sein, wenigstens spricht dafür das Verhalten derselben zu siedendem Wasser. Ohne jetzt näher auf diese Verhältnisse einzugehen, will ich zunächst nur einige allgemeine Erfahrungen mittheilen, welche sich aus meinen eigenen und den Beobachtungen anderer Chemiker ergeben haben und daran einige, die Arbeit von Mauthner und Suida²⁾ „über gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren“ betreffende Bemerkungen anknüpfen.

Wird in einer Säure $R---CH_2---CH_2---COOH$ 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Brom substituirt, so tritt das Brom vorzugsweise in die α -Stellung, wenn die Temperatur bei der Einwirkung 100^0 nicht übersteigt; bei höheren Temperaturen findet schon in höherem Betrag der Eintritt in die β -Stellung statt.

Wird eine monohalogenirte Säure durch Addition von Halogenwasserstoff zu $R---CH=CH---COOH$ dargestellt, so tritt der Haupt-

¹⁾ R ist entweder Wasserstoff oder ein zusammengesetztes kohlenstoffhaltiges Radical der Fettreihe oder der aromatischen Reihe.

²⁾ Wiener Monatshefte 2, 98.

sache nach das Halogen in die β -Stellung, in manchen Fällen zum kleineren Theil in die α -Stellung.

Wird eine α -Halogensäure mit Wasser oder mit Basen und Wasser erhitzt, so bildet sich nur α -Hydroxysäure; mit weingeistiger Basenlösung aber findet ausser der Bildung von α -Aethoxysäure meistens in geringem Betrag die Bildung von sogenannter ungesättigter Säure statt.

Erhitzt man dagegen β -Halogensäuren mit Wasser oder wässrigen Basen, so entstehen meistens neben Kohlensäure und sogenanntem ungesättigten Kohlenwasserstoff hauptsächlich ungesättigte Säuren und weniger β -Hydroxysäuren; mit weingeistigen Basenlösungen wird fast nur ungesättigte Säure gebildet.

α -Hydroxysäuren zerfallen beim Erhitzen mit gesättigten Halogenwasserstofflösungen zum grössten Theil in Aldehyd und Ameisensäure und bilden nur wenig α -Hydroxysäure.

β -Hydroxysäuren spalten bei gleicher Behandlung zunächst Wasser ab unter Bildung ungesättigter Säuren, die dann Halogenwasserstoff in der oben angedeuteten Weise addiren.

Stellt man Dihalogensäuren durch Substitution von 2 Atomen Wasserstoff durch 2 Atome Brom dar, so gehen die beiden Bromatome, wenigstens bei Propionsäure und Buttersäure hauptsächlich in die α -Stellung.

Bei der Addition von Brom zu $R-CH=CH-COOH$ tritt 1 Bromatom in die α -, das andere in die β -Stellung, wenn man das Brom bei niederer Temperatur unter Ausschluss von Wasser einwirken lässt.

Die α -Dibromsäuren werden durch siedendes Wasser schwer angegriffen; nach den Beobachtungen, welche bis jetzt an α -Dibrompropion- und Buttersäure gemacht wurden, scheint eine geringe Zersetzung derart einzutreten, dass die beiden Bromatome durch 2 Hydroxylgruppen resp. 1 Atom Sauerstoff substituirt werden.

Die α - β -Dibromsäuren werden durch siedendes Wasser in analoger Weise zersetzt, wie es schon an der Phenylidibrompropionsäure bekannt ist. Es findet neben der von Kohlensäure und gebromtem Kohlenwasserstoff die Bildung von Halogenhydroxysäuren statt. Solche Halogenhydroxysäuren werden auch und zwar gewöhnlich 2 Isomere durch Addition von Unterbromig- resp. Unterchlorigsäure zu den ungesättigten Säuren gebildet. Beide Isomere geben beim Behandeln mit Alkalien Glycidsäuren, die dann wieder Halogenwasserstoff so aufnehmen, dass das Halogen in die β -Stellung tritt.

Die α -Dibromsäuren werden auch durch weingeistiges Kali schwerer angegriffen, als die α - β -Säuren; die ersteren liefern α -bromirte ungesättigte Säuren und bei Ueberschuss von Kali auch bromfreie Säuren (Propionsäure).

Die α - β -Dibromsäuren geben an weingeistiges Kali Bromwasserstoff nach zwei Richtungen ab, und zwar hauptsächlich β -Brom und α -Wasserstoff, in geringer Menge umgekehrt, sodass also auch hier hauptsächlich α -bromirte ungesättigte Säure entsteht. Die Untersuchung ist zwar noch nicht ganz abgeschlossen, aber es hat bis jetzt allen Anschein, dass auch die Hauptmenge der aus α - β -Dibrompropionsäure entstehenden Monobromacrylsäure, wie schon Wallach meinte, mit der aus α -Dibrompropionsäure identisch ist.

Und wenn das der Fall, so würden dem entsprechend die Constitutionsformeln, welche Mauthner und Suida für ihre gebromten Propionsäuren und Acrylsäuren aufgestellt haben, umzuändern sein.

Ausgehend von der α -Bromacrylsäure würde die Tribrompropionsäure nicht, wie die Verfasser meinen, $\text{CHBr}_2 \text{--- CHBr--- COOH}$, sondern $\text{CH}_2\text{Br--- CBr}_2 \text{--- COOH}$ constituirte sein. Die Bildung des unsymmetrischen Dibromäthylens aus dem Baryumsalz der Tribrompropionsäure erkläre ich mir so, dass erst Brombaryum und das

unbeständige Lacton $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{--- CBr}_2 \\ | \qquad \quad | \\ \text{O} \text{---} \text{---} \text{CO} \end{array}$ entsteht, welches dann in CO_2 und $\text{CH}_2 \text{::: CBr}_2$ zerfällt.

Die Dibromacrylsäure, welche durch weingeistiges Kali aus der Tribrompropionsäure hervorgeht, würde nicht als $\text{CBr}_2 \text{::: CH---COOH}$, sondern als $\text{CHBr} \text{::: CBr---COOH}$ anzunehmen sein.

Mauthner und Suida fassen die leichte Umsetzung der Dibromacrylsäure in Malonsäure als ein Argument auf, dass dieser Säure die Constitution $\text{CBr}_2 \text{::: CH---COOH}$ zuzuschreiben sei und führen als Bestätigung dieser Anschauung noch an, dass die Dibromacrylsäure auch in Kohlensäure und Dibromäthylen, dem zweifellos die Formel $\text{CH}_2 \text{::: CBr}_2$ zukomme, zersetzt wird.

Was zunächst die Bildung der Malonsäure betrifft, so meinen sie, dass sich dieselbe aus der Dibromacrylsäure von der zweiten möglichen Constitution, nämlich $\text{CHBr} \text{::: CBr---COOH}$ nur sehr gezwungen erklären lasse. Dieser Vorgang erscheint sehr einfach, wenn man sich erinnert, dass Jackson und Hill aus ihrer Dibromacrylsäure, welche Mauthner und Suida mit der aus Tribrompropionsäure für identisch erklären, neben Malonsäure auch Brompropionsäure erhalten haben. Wenn sich zu dieser, welche nur $\text{CBr} \text{::: C---COOH}$ sein kann, Wasserbestandtheile addiren, so entsteht $\text{COBr---CH}_2 \text{---COOH}$, das einseitige Bromür der Malonsäure, aus welchem die Bildung der Malonsäure leicht erklärlich ist.

Das Dibromäthylen haben die Verfasser vergeblich aus dem Baryumsalz der Dibromacrylsäure zu gewinnen versucht, es entstand immer Bromacetylen. Durch Erhitzen der freien Säure mit Wasser erhielten sie aber eine geringe Menge von Dibromäthylen, dessen

Bildung in diesem Fall wohl auf Addition von Bromwasserstoff zu Bromacetylen zurückzuführen ist.

Es will mir scheinen, als sei die leichte Bildung der Malonsäure neben der schwierigen von Dibromäthylen keine hinreichend sichere Basis der Argumentation für die von Mauthner und Suida aufgestellten Constitutionsformeln der verschiedenen gebromten Acrylsäuren und Propionsäuren.

München, den 4. Juni 1881.

244. Georg Baumert: Zur Kenntniss der Lupinenalkaloide.

(Eingegangen am 8. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem, wie in der früheren Mittheilung¹⁾ dargethan, die Frage nach der empirischen Formel des Lupinin's eine von den Angaben früherer Forscher abweichende Beantwortung gefunden, waren auch die Consequenzen erschüttert, welche aus den bisher vorliegenden Arbeiten gezogen worden waren.

Zunächst musste entschieden werden, ob das Lupinin eine primäre, secundäre oder tertiäre Aminbase sei.

Die Einwirkung von Jodaethyl auf Lupinin wurde in einer Lintner'schen Druckflasche bei 110° C. vorgenommen; es resultirte dabei ein Produkt, aus welchem Kalilauge keine Base abschied, und welches ich seiner Entstehung und Zusammensetzung entsprechend als

Aethyl-Lupininammoniumjodid

bezeichne. Die Verbindung stellt weisse, dem hexagonalen System angehörende, in Masse sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen dar von folgender Zusammensetzung:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{21}H_{40}IV_2O_2 \cdot 2C_2H_5J$
C	44.90	45.18 pCt.
H	7.68	7.53 -
J	38.19	38.25 -

Dieser Körper ist also ein Additionsprodukt von 1 Molekül Lupinin mit 2 Molekülen Aethyljodid, das Lupinin demnach eine tertiäre Aminbase.

Bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd erhält man aus dem beschriebenen Jodid das Hydrat, welches alle an den Ammoniumbasen bekannten Eigenschaften zeigt. Das
salzsaure Salz

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1150.