

12. E. Erlenmeyer und C. L. Müller: Ueber halogenirte und hydroxylirte organische Säuren.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Bei weiterer Verfolgung des Stadiums der in Rede stehenden Säuren hat sich zunächst ergeben, dass die durch Addition von Brom zu Crotonsäure entstehende α - β -Dibrombuttersäure sich gegen weingeistiges Kali anders verhält als die α - β -Dibrompropionsäure. Nicht der grösste, sondern nur etwa der zehnte Theil der Moleküle der α - β -Dibrombuttersäure verliert β -Brom und α -Wasserstoff, $\frac{9}{10}$ geben α -Brom und β -Wasserstoff ab, so dass also bei der β -methylirten α - β -Dibrompropionsäure hauptsächlich¹⁾ β -bromirte, ungesättigte Säure und nur in geringerem Betrag die α -Verbindung entsteht.

Da das Kaliumsalz der letzteren in kaltem, absolutem Alkohol sehr schwer und das der ersteren leicht löslich ist, so lassen sich beide leicht von einander trennen.

Die α -Bromcrotonsäure bildet sich auch, wenn die durch Einwirkung von Brom auf α -Monobrombuttersäure entstandene α -Dibrombuttersäure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 110 — 120° erhitzt wird, oder wenn sie mit Barytwasser gekocht oder mit Wasser und kohlensaurem Silber im Wasserbade digerirt wird. Nebenbei entsteht hier noch eine syrupförmige Säure, die der Pyrotraubensäure ähnlich riecht, aber noch nicht näher untersucht ist.

Beim Erwärmen der α - β -Dibrombuttersäure mit einer wässrigen Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden und Crotonsäure gebildet.

Wenn man α - β -Dibrombuttersäure mit 10 Theilen Wasser und $\frac{1}{2}$ Molekulargewicht Natriumcarbonat der Destillation unterwirft, so erhält man im Destillat Propylaldehyd und in grösserer Menge α -Brompropylen ($\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \text{=} \text{CHBr}$), das sich mit Brom zu dem von Reboul²⁾ beschriebenen Bromür, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CHBr} \text{---} \text{CHBr}_2$, verbindet. In der Retorte bleibt eine Lösung von Bromhydroxybuttersäure; durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Auszuges wurde die Säure bis jetzt nur als Syrup erhalten. Sättigt man diesen mit Calciumcarbonat und versetzt mit Alkohol, so wird ein Salz von der Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_6\text{BrO}_3)_2\text{Ca}$ allmählich in feinen Nadeln ausgeschieden.

Durch Addition von Unterchlorigsäure zu Crotonsäure wurde zunächst auch eine syrupförmige Säure erhalten, von welcher in ähnlicher Weise wie von der bromhaltigen Säure ein krystallinisches

¹⁾ Michael und Norton geben diese Berichte XIV, 1202 an, dass nur β -Bromcrotonsäure entstehe.

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 14, 481.

Kalksalz von der Zusammensetzung $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$ dargestellt wurde. Die Mutterlauge dieses Salzes lieferte noch ein syrupförmiges, in absolutem Alkohol leicht lösliches Salz, das noch nicht näher untersucht ist. Zersetzt man das krystallinische Salz mit Schwefelsäure und zieht die Säure mit Aether aus, so bekommt man nach Verdunsten des Aethers bei längerem Stehen wavelitähnliche Krystalle, die bei 53 bis 56° schmelzen und leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin löslich sind.

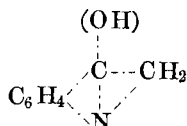
13. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.

[Zweite Abhandlung.]¹⁾

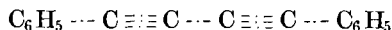
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 12. Januar.)

In der ersten Abhandlung ist der Nachweis geführt worden, dass die Bildung des Indigblaus aus der Orthonitrophenylpropionsäure auf der Entstehung eines Zwischenproduktes — des Indoxyls — beruhen kann, welches durch Oxydation in den Farbstoff übergeht.

Das Indigblau ist seinem ganzen Verhalten nach complicirter zusammengesetzt als das Indoxyl und liefert auch bei der Reduktion Produkte, welche den Charakter complicirterer Kohlenstoffverbindungen zeigen. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Indigos aus dem Indoxyl eine Kohlenstoffcondensation zwischen zwei Molekülen des letzteren stattfindet. Wenn nun die früher aufgestellte Formel des Indoxyls:



richtig ist, so kann eine solche Condensation nur mittelst des zweiten Kohlenstoffatoms, vom Benzol aus gerechnet, stattfinden, da am ersten Kohlenstoffatom nur ein Hydroxyl sitzt. Der Kohlenwasserstoff, von welchem sich der Indigo nach dieser Auffassung ableiten würde, müsste daher die Formel:



haben, d. h. mit dem Diacetylphenyl Glaser's²⁾ identisch sein.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, war es nothwendig zuerst die Orthodinitroverbindung des Glaser'schen Kohlenwasserstoffs, welche ich Orthodinitrodiphenyldiacetylen nennen will, darzu-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1741. (Erste Abhandlung.)

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 159.