

453. Benno Homolka und Friedrich Stolz: Ueber die Jodpropargylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München:]
(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Professor v. Baeyer haben wir die von demselben entdeckte und in der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ kurz beschriebene Jodpropargylsäure einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

I. Jodpropargylsäure.

Dieselbe wurde nach der von Baeyer angegebenen Methode, durch Verseifen des Aethers mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd, dargestellt. Eine andere Darstellung der Jodpropargylsäure besteht darin, dass man eine Lösung von Jod in Jodkalium auf die Kupferverbindung des propargylsauren Calciums oder Baryums einwirken lässt; doch ist dieselbe der obigen nicht vorzuziehen, da viel Propargylsäure unverändert bleibt.

Die Jodpropargylsäure krystallisirt aus Aether in kleinen Prismen, aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Die Alkali- und Erdalkalisalze geben, mit Wasser erwärmt, Monojodacetylen, $J-C\equiv C-H$.

Salze der Jodpropargylsäure.

1. Jodpropargylsaures Kalium, $J-C\equiv C-CO_2K$.

Man erhält dasselbe, wenn man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali neutralisirt und hierauf das zwanzigfache Volumen trockenen Aethers hinzufügt. Das Salz scheidet sich sofort in Gestalt kleiner, glänzender Nadeln ab, welche auf einem mit trockenem Aether befeuchteten Filter gesammelt, mit trockenem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden. Dasselbe ist ausserordentlich hygroskopisch.

	Gefunden	Berechnet
K	17.2	16.6 pCt.

2. Jodpropargylsaures Baryum, $(J-C\equiv C-CO_2)_2Ba$.

Jodpropargylsäure wird in Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Lösung im Vacuum

¹⁾ Adolf Baeyer: Ueber Polyacetylenverbindungen; zweite Mittheilung.

eingedampft. Man erhält so das Salz als amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse.

	Gefunden	Berechnet
Ba	25.99	25.91 pCt.

3. Jodpropargylsaurer Kupfer, $(\text{J}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2)_2\text{Cu}$.

Wird erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Kupferhydroxyd in einer wässrigen Lösung von Jodpropargylsäure und Eindampfen im Vacuum.

	Gefunden	Berechnet
Cu	13.82	13.96 pCt.

4. Jodpropargylsaurer Silber, $\text{J}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Ag}$.

Salpetersaurer Silber fällt aus einer wässrigen Lösung von jodpropargylsaurer Kalium einen schweren, weissen Niederschlag von jodpropargylsaurer Silber. Mit Wasser gelinde erwärmt, zersetzt sich dieses Salz unter Abscheidung von Jodsilber. Zum Zwecke der Analyse wurde es im Vacuum getrocknet, mit Salpetersäure im Rohr auf 200° erhitzt und das gebildete Jodsilber gewogen.

	Gefunden	Berechnet
AgJ	76.9	77.5 pCt.

Versuche, die Jodpropargylsäure aus der Kupferverbindung des propargylsaurer Kaliums darzustellen, ergaben das bemerkenswerthe Resultat, dass bei der Einwirkung von Jod in Jodkalium auf diese Verbindung nicht Jodpropargylsäure, sondern ein indifferenten Körper entsteht, der sich durch die Analyse als Tetrajodäthylen, $\text{J}_2\text{C}=\text{CJ}_2$, zu erkennen gab.

	Gefunden	Berechnet
J	95.3	95.4 pCt.

Der Körper krystallisirt aus Aether in Prismen, die unscharf gegen 165° unter Zersetzung schmelzen.

Dieselbe Verbindung erhält man, neben kleinen Mengen von Di-jodacetylen $\text{J}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$, durch Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium auf Acetylenkupfer.

	Gefunden	Berechnet für C_2J_4
J	95.28	95.4 pCt.

II. Substituirte Acrylsäuren.

Durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren und der freien Halogene an Jodpropargylsäure gelangt man zu einer Reihe substituirter Acrylsäuren, die im Nachfolgenden beschrieben werden.

Bromjodacrylsäure, $C_3JBrH_2O_2$.

Jodpropargylsäure löst sich leicht in kalter, rauchender Bromwasserstoffsäure, worauf sich in kurzer Zeit die Flüssigkeit mit schönen, farblosen Nadeln der Bromjodacrylsäure erfüllt. Dieselben werden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Säure in Gestalt schön ausgebildeter, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 96° , schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Eine Halogenbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3JBrH_2O_2$
J + Br	74.79	74.72 pCt.
AgJ + AgBr	152.86	152.70 »

Die Säure ist nicht identisch mit der von Hill ¹⁾ aus Brompropargylsäure und Jodwasserstoff dargestellten, bei 110° schmelzenden Bromjodacrylsäure.

 β -Dijodacrylsäure, $C_3J_2H_2O_2$, = $J_2C::=CH---CO_2H$.

Die Anlagerung von Jodwasserstoff an die Jodpropargylsäure erfolgt in derselben Weise wie die von Bromwasserstoff, wenn man die Säure in rauchender, wässriger Jodwasserstoffsäure auflöst. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Product wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt und stellt so schwach gelblich gefärbte, schön ausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 133° dar, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Eine Jodbestimmung ergab:

	Ber. für $C_3H_2J_2O_2$	Gefunden
J	78.39	77.80 pCt.

 α - β -Dijodacrylsäure, $HCJ::=CJ---CO_2H$.

Dieselbe entsteht durch Anlagerung von Jod an Propargylsäure. Zur Darstellung kocht man eine ätherische Lösung von Propargylsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod, verdunstet hierauf den Aether, entfärbt das erhaltene Product mit schwefliger Säure und krystallisirt aus heissem Wasser um. Beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure zuerst als Oel ab, welches bald zu prachtvollen Prismen erstarrt; aus der Mutterlauge krystallisirt dann der Rest der Säure in centimeterlangen Nadeln.

Die α - β -Dijodacrylsäure schmilzt bei 106° , ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether;

¹⁾ Amer. chem. Journ. 3, 175 und diese Berichte XII, 660.

mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig (Unterschied von der β -Dijodacrylsäure).

Eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
J	78.30	78.39 pCt.

Dibromjodacrylsäure, $\text{JBrC}=\text{CBr}-\text{CO}_2\text{H}$.

Eine Lösung von Jodpropargylsäure in Chloroform wird unter Abkühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so lange noch die Farbe des Broms verschwindet. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Substanz wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, und stellt dann prachtvolle, seidenglänzende, mehr als centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 147° dar, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_3\text{JBr}_2\text{HO}_2$
$\text{AgJ} + \text{AgBr}$	171.5	171.6 pCt.

Mabery und Lloyd¹⁾ erhielten durch Einwirkung von Bromjod auf Brompropargylsäure eine Dibromjodacrylsäure, für welche sie den Schmelzpunkt $139-140^\circ$ angeben. Ob diese nun identisch ist mit der soeben von uns beschriebenen, und ob die geringe Verschiedenheit der Schmelzpunkte nur durch Verunreinigungen der einen oder anderen bedingt ist, lässt sich vorderhand nicht entscheiden.

Ein Versuch, die Dibromjodacrylsäure durch Addition von Brom an Jodpropargylsäure in wässriger Lösung zu erhalten, führte zu dem bemerkenswerthen Ergebniss, dass hierbei unter Kohlensäureabspaltung Dibromjodäthylen, $\text{JBrC}::\text{CBrH}$, gebildet wird.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Jodpropargylsäure mit Bromwasser (oder besser mit einer Lösung von Brom in wässriger Bromkaliumlösung), so verschwindet die Farbe des Broms sofort, während lebhafte Kohlensäureentwicklung stattfindet und sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Der letztere wird nach beendeter Reaction mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zuerst, behufs Entfernung des überschüssigen Broms, mit schwefliger Säure, dann mit Sodalösung und endlich mit Wasser geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Dibromjodäthylen in Form kleiner, gelblicher Prismen vom Schmelzpunkt 66° . Eine Halogenbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{J}$
$\text{AgBr} + \text{AgJ}$	180.9	180.0 pCt.

¹⁾ American chemical Journal 4, 92.

Trijodacrylsäure, $J_2C \equiv CJ \text{---} CO_2H$.

Jodpropargylsäure wird in ätherischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt, die Lösung hierauf mit schwefliger Säure vom überschüssigen Jod befreit und verdunstet. Die ausgeschiedene Trijodacrylsäure wird darauf aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sie stellt so grosse, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 207° dar, die sich am Licht schwach roth färben. Die Säure ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether und Alkohol. Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3J_3O_2H$
J	84.22	84.66 pCt.

Dijodbromacrylsäure, $C_3J_2BrHO_2$, $CJ_2 \equiv CBr \text{---} CO_2H$.

Eine ätherische Lösung von Jodpropargylsäure wird mit der berechneten Menge Bromjod einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Das nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Product wird mittelst schwefliger Säure vom überschüssigen Bromjod befreit und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Dijodbromacrylsäure in Form farbloser, glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 182° . Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
AgBr + AgJ	163.8	163.2 pCt.
Br + J	83.1	82.8 »

Mabery und Llod¹⁾ erhielten durch Anlagerung von Jod an Brompropargylsäure eine Dijodbrompropargylsäure vom Schmelzpunkt 160° , also verschieden von der soeben beschriebenen, aus Jodpropargylsäure und Bromjod erhaltenen Dijodbrompropionsäure. Da nun der ersteren, nach ihrer Entstehungsweise, die Formel



zukommen muss, so ergiebt sich für die letztere die schon oben angeführte Constitution



¹⁾ American chemical Journal 3, 124.