

### 117. Friedrich Stolz: Ueber die Jodpropargylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. März.)

Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen über die Jodpropargylsäure habe ich noch einige halogensubstituirte Acrylsäuren dargestellt, deren Beschreibung ich hiermit unserer ersten Mittheilung (diese Berichte XVIII, 2282) nachtrage.

#### Bromjodacrylsäure, $C_3JBrH_2O_2$ .

Wie wir (l. c.) gezeigt haben, erhält man durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Jodpropargylsäure eine Bromjodacrylsäure, welche mit der von Hill<sup>1)</sup> aus Brompropargylsäure mittelst Jodwasserstoff dargestellten Bromjodacrylsäure nicht identisch ist. Ich habe nun eine dritte von diesen beiden verschiedene Bromjodacrylsäure dargestellt durch Anlagern von Bromjod an Propargylsäure. Zu ihrer Darstellung kocht man Propargylsäure mit einer ätherischen Lösung von Bromjod in geringem Ueberschuss über die berechnete Menge etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler. Der nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand wird durch schweflige Säure von dem nicht gebundenen Halogen befreit und aus Aether krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle werden zwischen Filtrirpapier gepresst und in heissem Wasser aufgelöst; diese Lösung wird durch Thierkohle entfärbt und im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die Säure ist leicht löslich; sie scheidet sich aus heissem Wasser als Oel ab und krystallisirt nach dem Verdunsten des Wassers. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist diese Bromjodacrylsäure leicht löslich, weniger leicht in Ligroin. Aus Wasser krystallisirt, zeigte sie den Schmelzpunkt  $71^\circ$ . Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_3JBrH_2O_2$
AgJ + AgBr	152.16	152.70 pCt.
J + Br	74.68	74.72 »

Es sind also drei verschiedene Bromjodacrylsäuren bekannt:

1. Säure aus  $CBr\equiv C\text{---}CO_2H + JH$ , Schmp.  $110^\circ$  (Hill)
2. » »  $CJ\equiv C\text{---}CO_2H + BrH$ , »  $96^\circ$
3. » »  $CH\equiv C\text{---}CO_2H + JBr$ , »  $71^\circ$

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 3, 175, und diese Berichte XII, 660.

Was nun die Constitution dieser Bromjodacrylsäuren betrifft, so sind folgende drei Fälle möglich:

- I.  $CJBr \equiv CH \cdots CO_2H$ .
- II.  $CJH \equiv CBr \cdots CO_2H$ .
- III.  $CBrH \equiv CJ \cdots CO_2H$ .

Bei der Addition von Bromwasserstoff zu Jodpropargylsäure kann sich sowohl die Säure I als auch II bilden, bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Brompropargylsäure Säure I oder III. Bei der Anlagerung von Bromjod zu Propargylsäure endlich ist sowohl die Bildung der Säure II als der Säure III möglich. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die aus Jodpropargylsäure mittelst Bromwasserstoff dargestellte Säure in alkoholischer Lösung mit Bromsilber einige Stunden gekocht, um das Jod durch Brom zu ersetzen und die Säure in Dibromacrylsäure überzuführen. Diese Lösung wurde dann abfiltrirt, zur Trockene verdampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure zeigte auch den der bekannten  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromacrylsäure,  $CBrH \equiv CBr \cdots CO_2H$ , zukommenden Schmelzpunkt von  $85^\circ$ . (Leider reichte die Substanz nicht zu einer Analyse.) Es muss also der aus Jodpropargylsäure und Bromwasserstoff erhaltenen Säure die Constitution II,  $CJH \equiv CBr \cdots CO_2H$ , zukommen, und die von Hill dargestellte muss, da sie nicht identisch ist mit der aus Propargylsäure und Bromjod dargestellten Bromjodacrylsäure, die Constitution I besitzen. Somit ist anzunehmen, dass beim Anlagern von Jodwasserstoff an Brompropargylsäure das Jod in die  $\beta$ -Stellung, und beim Anlagern von Bromwasserstoff an Jodpropargylsäure das Brom in die  $\alpha$ -Stellung tritt. Die Thatsache, dass bei der Addition von Jodwasserstoff an Jodpropargylsäure das Jod in die  $\beta$ -Stellung geht und dass sie so entstehende  $\beta$ -Dijodacrylsäure höher schmilzt (Schmp.  $133^\circ$ ) als die  $\alpha$ - $\beta$ -Dijodacrylsäure (Schmp.  $106^\circ$ ),<sup>1)</sup> spricht ebenfalls dafür, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Brompropargylsäure sich die Säure I bildet, welche einen höheren Schmelzpunkt ( $110^\circ$ ) hat als die aus Jodpropargylsäure mittelst Bromwasserstoff erhaltene Bromjodacrylsäure vom Schmelzpunkt  $96^\circ$ . Da bei der Addition von Bromwasserstoff zu Brompropargylsäure die  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromacrylsäure,  $CHBr \equiv CBr \cdots CO_2H$ ,<sup>2)</sup> entsteht, so ist dies ein weiterer Beweis für die Annahme, dass sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Jodpropargylsäure die Säure II,  $CHJ \equiv CBr \cdots CO_2H$ , bildet, dass also hier das Brom ebenfalls in die  $\alpha$ -Stellung eintritt.

Es bleibt dann für die dritte Säure aus Propargylsäure und Bromjod nur die Formel III,  $CHBr \equiv CJ \cdots CO_2H$ , übrig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2284.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 660.

So glatt und leicht sich Bromwasserstoff und Jodwasserstoff zu Jodpropargylsäure addiren, so wenig findet eine Einwirkung von Chlorwasserstoff weder auf die freie Säure noch auf den Aethyläther statt. Es gelang nicht, durch Auflösen von Jodpropargylsäure in gesättigter Salzsäure, noch durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Jodpropargylsäure mit Chlorwasserstoff eine Chlorjodacrylsäure zu erhalten; ebenso wenig trat eine Reaction ein, als eine alkoholische Lösung von Jodpropargylsäureäther mit Salzsäuregas gesättigt wurde. Und als in eine alkoholische Lösung von Jodpropargylsäure Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde, bildete sich nur Jodpropargylsäureäther, aber kein Chlorjodacrylsäureester. Die nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltenen Krystalle schmolzen bei 78°, und eine Halogenbestimmung ergab für Jodpropargylsäureester stimmende Zahlen.

Da sich auf diese Weise keine Chlorjodacrylsäure erhalten liess, so wurde versucht, eine solche Säure durch Addition von Chlorjod zu Propargylsäure darzustellen.

#### Chlorjodacrylsäure, $C_3JClH_2O_2$ .

Eine ätherische Lösung von Propargylsäure wurde mit einem geringen Ueberschuss einer Lösung von Chlorjod in Aether einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das dazu nöthige Chlorjod wurde nach der von Bunsen<sup>1)</sup> angegebenen Methode dargestellt durch Auflösen einer berechneten Menge Jod in Königswasser und Ausschütteln dieser Flüssigkeit mit Aether. Die ätherische Lösung von Chlorjod wurde einige Male durch Schütteln mit Wasser gewaschen und dann mit der Propargylsäurelösung versetzt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Product wurde mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so die Chlorjodacrylsäure in strahlenartig gruppirten Krystallen von schönem Perlmutterglanze, welche in allen Lösungsmitteln leicht löslich sind, etwas weniger leicht in Ligroin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 72°. Eine Halogenbestimmung gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_3JClO_2H_2$
AgJ + AgCl	162.68	162.82 pCt.
J + Cl	69.79	69.78 »

Welche Constitution dieser Säure zukommt, ob  $CHJ \equiv CCl \cdots CO_2H$  oder  $CHCl \equiv CJ \cdots CO_2H$ , lässt sich vor der Hand nicht entscheiden.

#### Dijodchloracrylsäure, $C_3J_2ClO_2H$ .

Eine Lösung von Chlorjod in Aether, dessen Bereitungsweise oben angegeben wurde, wird mit ebenfalls in Aether gelöster Jodpro-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 84, 8.

pargylsäure etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, dann mit schwefliger Säure geschüttelt, bis das überschüssige Chlorjod zersetzt ist, und die ätherische Lösung verdunstet. Die so erhaltene Säure wird aus heissem Wasser, aus dem sie sich zuerst als Oel abscheidet, umkrystallisirt. Aus Wasser krystallisirt sie in glänzenden Blättchen, die sich am Lichte rosa färben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143°. In Ligroïn und in kaltem Wasser ist die Dijodchloracrylsäure ziemlich schwer löslich, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. Bei einer Halogenbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_3J_2ClO_2H$
AgCl + AgJ	170.98	171.14 pCt.
Cl + J	80.66	80.74 »

Ueber die Constitution dieser Dijodchloracrylsäure lässt sich nichts Bestimmtes sagen, aber es ist wahrscheinlich, dass das Jod des Chlorjods auch hier in die  $\beta$ -Stellung tritt, wie bei der Addition von Jodwasserstoff zu Jodpropargylsäure  $\beta$ -Dijodacrylsäure<sup>1)</sup> entsteht und bei der Einwirkung von Bromjod auf Jodpropargylsäure sich die  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -dijodacrylsäure,  $CJ_2::CBr---CO_2H$ ,<sup>2)</sup> bildet — es ist also wahrscheinlich, dass der aus Jodpropargylsäure mittelst Chlorjod dargestellten Dijodchloracrylsäure die Formel  $CJ_2::C Cl---CO_2H$  zukommt.

#### Chlorbromjodacrylsäure, $C_3ClBrJO_2H$ .

Man erhält diese Säure durch Eintragen einer Lösung von Jodpropargylsäure in Chloroform in eine Lösung von Chlorbrom in Chloroform. Der Zusatz der Säure zu der Chlorbromlösung geschieht allmählich und unter Abkühlung. Das Chlorbrom wird dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Brom in Chloroform mit Chlorgas. Man hat dabei darauf zu achten, dass das Chlorbrom stets im Ueberschuss bleibt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur zurückbleibende Chlorbromjodacrylsäure wird zuerst zwischen Filtrirpapier gepresst und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie bildet glänzende, dem chlorsauren Kalium ähnliche Blättchen vom Schmelzpunkt 128—129°, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, weniger in Ligroïn. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_3ClBrJO_2H$
AgJ + AgBr + AgCl	182.16	181.88 pCt.
J + Br + Cl	77.89	77.84 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2284.

<sup>2)</sup> ibid. 2286.

Diese Chlorbromjodacrylsäure ist nicht identisch mit der von Mabery und Lloyd<sup>1)</sup> aus Brompropargylsäure mittelst Chlorjod dargestellten Säure, die bei 115—116° schmilzt; welche Constitution ihr aber zukommt, kann ich nicht entscheiden.

Ueber die Jodpropargylsäure ist noch Folgendes zu bemerken. Auffallend fest sitzt das tertiär an Kohlenstoff gebundene Jodatome im Jodpropargylsäureester. Beim Kochen mit Bromsilber in Alkohol wird das Jod nicht durch Brom ersetzt. Nach sechswöchentlichem Stehen mit englischer Schwefelsäure und wenig Wasser hatte der Jodpropargylsäureester sich noch nicht verändert, noch Wasser addirt. Ebenso wenig trat eine Umsetzung ein beim Kochen der alkoholischen Lösung mit essigsäurem Silber, auch nicht beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. Als eine alkoholische Lösung des Jodpropargylsäureesters mit Salzsäuregas gesättigt wurde, erfolgte auch keine Addition von Chlorwasserstoff, sondern es krystallisirte daraus wieder der unveränderte Ester. Auch beim Kochen des Esters mit Jod in ätherischer, Chloroform- oder alkoholischer Lösung ging keine Reaction vor sich, während die freie Jodpropargylsäure leicht mit Jod die Trijodacrylsäure bildet. Bemerkenswerth ist dagegen, wie leicht die Carboxylgruppe von der Jodpropargylsäure abgespalten wird; ich erinnere hier nur an die Bildung von Tetrajodäthylen bei der Einwirkung von Jod auf die Kupferverbindung des propargylsauren Kaliums und an die Bildung von Dibromjodäthylen bei der Behandlung von Jodpropargylsäure mit Brom in wässriger Lösung.<sup>2)</sup>

$\beta$ -Bromacrylsäure,  $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ .

Bei der Addition von Bromwasserstoff zu Propargylsäure erhielt Bandrowsky<sup>3)</sup> eine Bromacrylsäure vom Schmp. 53°, welche er für identisch hält mit der von Wallach<sup>4)</sup> aus Tribrommilchsäuretrichloräthylidenäther durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure dargestellten  $\beta$ -Bromacrylsäure vom Schmp. 115—116°, weil sie sich am Lichte nicht zersetzt, wie dies bei den von Wagner und Tollens<sup>5)</sup> und Philippi und Tollens<sup>6)</sup> dargestellten Bromacrylsäuren der Fall ist. Wagner und Tollens stellten durch Einwirkung von alkoholischem

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 4, 96.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2283 und 2285.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2702.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 193, 55.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 340.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 171, 333.

Kali auf  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure eine Bromacrylsäure dar, welche bei  $69-70^{\circ}$  schmilzt, sich am Lichte zersetzt und in eine braunschwarze, syrupförmige Flüssigkeit übergeht. Ebenso erhielten Philippi und Tollens aus  $\alpha$ -Dibrompropionsäure eine  $\alpha$ -Bromacrylsäure von demselben Schmp.  $69-70^{\circ}$  und denselben Eigenschaften, welche aber ein Kaliumsalz von anderer Krystallform liefern soll, als die von Wagner und Tollens aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure erhaltene Bromacrylsäure<sup>1)</sup>. Wallach hält diese beiden aus  $\alpha$ - und  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure dargestellten Bromacrylsäuren für identisch und beide für  $\alpha$ -Bromacrylsäure. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs schien es angezeigt, den Versuch von Bandrowsky zu wiederholen. Es wurde zu diesem Zweck Propargylsäure in schwach rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst und etwa 20 Stunden stehen gelassen. Die nach Verlauf dieser Zeit ausgeschiedenen farblosen Krystallblättchen wurden abfiltrirt, auf einer Thonplatte abgesaugt und über Aetznatron getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag bei  $115^{\circ}$  und eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_3H_3BrO_2$
Br	53.07	53.03	52.98 pCt.

Es ist nun nicht zu bezweifeln, dass diese Säure identisch ist mit der von Wallach dargestellten  $\beta$ -Bromacrylsäure. Somit geht bei der Addition von Bromwasserstoff zu Propargylsäure das Halogen in die  $\beta$ -Stellung, also ganz analog wie bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff zu Propargylsäure  $\beta$ -Chloracrylsäure entsteht<sup>2)</sup>.

Aus der Mutterlauge von der Darstellung dieser  $\beta$ -Bromacrylsäure schied sich nach einigen Tagen eine zweite Krystallisation von schönen, farblosen Nadeln aus, welche aber auffallender Weise nicht bei  $115^{\circ}$  schmolzen, sondern bei  $53^{\circ}$  zu schmelzen anfangen und bei  $70^{\circ}$  vollständig geschmolzen waren. Offenbar war diese Fraction ein Gemenge von verschiedenen Säuren und erhielt wahrscheinlich Dibrompropionsäure, entstanden durch längere Einwirkung von Bromwasserstoff auf die zuerst gebildete Bromacrylsäure. Eine Brombestimmung zeigte darin auch einen höheren Gehalt an Brom an.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_3H_3BrO_2$
Br	54.19	54.32	52.98 pCt.
Mittel	54.25		Plus 1.27 »

Es scheint, als ob Bandrowsky, der den Schmp.  $53^{\circ}$  angiebt, eine solche Säure in den Händen hatte. Durch einmaliges Um-

<sup>1)</sup> Vergleiche auch Robert Otto und Heinrich Beckurts: Zur Kenntniss der Monohalogensubstitute der Acrylsäure, diese Berichte XVIII, 245.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2702.

krystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln konnte diese Säure nicht vom richtigen Schmelzpunkt erhalten werden.

### Jodacrylsäure, $C_3H_3JO_2$ .

Zur Ermittlung der Constitution der bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Propargylsäure entstehenden Jodacrylsäure<sup>1)</sup> wurde versucht, sie durch Kochen mit Brom- oder Chlorsilber in alkoholischer Lösung in eine der bekannten Brom- oder Chloracrylsäuren überzuführen. Zur Darstellung dieser Jodacrylsäure wurde Propargylsäure mit farbloser und concentrirter Jodwasserstoffsäure gemischt, wobei eine bedeutende Wärmeentwicklung eintrat. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich eine ziemliche Menge Krystalle gebildet, welche zuerst aus Wasser und dann aus Ligroïn, in welchem sie etwas schwerer löslich waren, umkrystallisirt wurden. So wurden ziemlich grosse, farblose, vierseitige Prismen mit deutlich ausgebildeter Endfläche erhalten, welche aber den Schmp.  $65^{\circ}$  zeigten, während Bandrowsky's Säure bei  $139-140^{\circ}$  schmilzt. Bei einer Jodbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

J	Gefunden		Berechnet für $C_3H_3JO_2$ 64.14 pCt.
	I.	II.	
J	63.37	63.81	

Da der Schmelzpunkt dieser aus concentrirten Flüssigkeiten dargestellten Säure nicht mit dem von Bandrowsky angegebenen übereinstimmte, so wurde versucht, ob es nicht möglich wäre, zu der bei  $140^{\circ}$  schmelzenden Säure zu gelangen, wenn verdünntere Lösungen angewendet wurden. Die mit der zehnfachen Menge Wassers verdünnte Propargylsäure wurde mit ebenfalls verdünnter Jodwasserstoffsäure versetzt und 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit war nichts auskrystallisirt; es wurde deshalb die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mittelst Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. Zurück blieb ein Oel, aus dem sich erst nach einigem Stehen über Schwefelsäure Krystalle abschieden. Diese wurden auf porösem Thon abgesaugt, zuerst aus Wasser, dann aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. In Ligroïn ist diese Säure bedeutend schwieriger löslich als die oben erwähnte Jodacrylsäure vom Schmp.  $65^{\circ}$ ; etwas leichter löst sie sich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether; auch in heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Sie bildet Blättchen, welche bei  $140^{\circ}$  schmelzen, und ist jedenfalls identisch mit der von Bandrowsky dargestellten Jodacrylsäure. Eine Jodbestimmung ergab:

J	Gefunden	Ber. für $C_3H_3JO_2$
	J	63.95

<sup>1)</sup> Bandrowsky, diese Berichte XV, 2702.

Die zuerst erhaltene bei 65° schmelzende Jodacrylsäure scheint physikalisch isomer zu sein mit der bei 140° schmelzenden Säure, da eine aus Ligroin umkrystallisirte Probe der ersteren ebenfalls bei 140° schmolz, doch konnten die Bedingungen nicht ermittelt werden, unter denen die eine Form in die andere übergeht.

Es gelang nicht, durch Kochen mit Bromsilber oder Chlorsilber in Alkohol eine dieser Jodacrylsäuren in eine der bekannten Brom- oder Chloracrylsäuren überzuführen; ebensowenig trat eine Umsetzung ein, als die Bromacrylsäure mit Jodkalium in alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht wurde.

### Ueberblick über die Anlagerung von Halogenwasserstoff, freien und gemischten Halogenen an die Propargylsäure, Brompropargylsäure und Jodpropargylsäure.

Stellt man die Resultate dieser Arbeit zusammen und vergleicht sie mit den aus den früher bekannten halogensubstituirten Acrylsäuren gewonnenen Erfahrungen, so ergibt sich Folgendes:

1. Lagert man an Propargylsäure Chlorwasserstoff an, so erhält man  $\beta$ -Chloracrylsäure,  $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}^1$ ); es geht also in diesem Fall das Chlor in die  $\beta$ -Stellung (Bandrowsky).

2. Addirt man Bromwasserstoff zu Propargylsäure, so entsteht  $\beta$ -Bromacrylsäure,  $\text{CHBr}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ , wie ich oben gezeigt habe.

3. Wahrscheinlich entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Propargylsäure  $\beta$ -Jodacrylsäure, doch ist dies noch nicht bewiesen (Bandrowsky).

4. Wie sich bei der Addition von Chlorjod zu Propargylsäure das Chlor und das Jod anlagern, darüber ist nichts bekannt.

5. Mabery und Lloyd<sup>2)</sup> haben aus Brompropargylsäure mittelst Chlorwasserstoff eine Chlorbromacrylsäure dargestellt, sagen aber nichts über die Constitution dieser Säure. Es ist also unbekannt, ob das Chlor in die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung tritt.

6. Durch Addition von Bromwasserstoff zu Brompropargylsäure erhielt Hill<sup>3)</sup> die  $\alpha\beta$ -Dibromacrylsäure. Hier geht also das Brom des Bromwasserstoffs in die  $\alpha$ -Stellung.

7. Jodwasserstoff lagert sich an Jodpropargylsäure in der Art an, dass  $\beta$ -Dijodacrylsäure entsteht. Das Jod des Jodwasserstoffs geht hier in die  $\beta$ -Stellung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2702.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 3, 127.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 660.

8. Aus Brompropargylsäure und Jodwasserstoff erhielt Hill<sup>1)</sup> eine Jodbromacrylsäure, über deren Constitution er nichts angiebt. Es ergibt sich aber aus meiner Arbeit, dass sich die Säure  $CJBr \equiv CH \cdots CO_2H$  bildet, dass also hier das Jod des Jodwasserstoffs neben das Brom in die  $\beta$ -Stellung tritt.

9. Bei der Anlagerung von Bromwasserstoff zu Jodpropargylsäure tritt, wie ich oben gezeigt habe, das Brom in die  $\alpha$ -Stellung also ähnlich wie bei der Anlagerung von Bromwasserstoff zu Brompropargylsäure.

10. Addirt man Bromjod zu Propargylsäure, so geht merkwürdiger Weise das Jod in die  $\alpha$ -, das Brom in die  $\beta$ -Stellung.

11. Mabery und Lloyd<sup>2)</sup> haben durch Addition von Chlorbrom zu Brompropargylsäure die  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -dibromacrylsäure  $CBBr_2 \equiv CCl \cdots CO_2H$  dargestellt. In diesem Fall geht das Brom neben das Chlor in die  $\beta$ -Stellung, das Chlor in die  $\alpha$ -Stellung.

12. Durch Einwirkung von Bromjod auf Brompropargylsäure erhielten Mabery und Lloyd<sup>3)</sup> eine Dibromjodacrylsäure, von der sie keine Constitution angeben. Wahrscheinlich ist diese Säure vom Schmelzpunkt 139—140° identisch mit der von mir dargestellten Säure  $CJBr \equiv CBr \cdots CO_2H$  (Schmelzpunkt 147°); dann geht das Jod hier in  $\beta$ -, das Brom in die  $\alpha$ -Stellung.

13. Durch Addition von Bromjod zu Jodpropargylsäure erhielt ich die  $\beta$ -Dijodbromacrylsäure, wo das Jod wieder in die  $\beta$ -Stellung neben das Jod tritt, während das Brom in die  $\alpha$ -Stellung geht.

14. Ueber die Constitution der Dijodchloracrylsäure aus Jodpropargylsäure und Chlorjod ist nichts bekannt; wahrscheinlich geht das Jod des Chlorjods in die  $\beta$ -, das Chlor in die  $\alpha$ -Stellung. Dieser Fall liesse sich entscheiden durch Addition von Jod zu Chlorpropargylsäure.

15. und 16. Wie sich endlich bei der durch Einwirkung von Chlorjod auf Brompropargylsäure von Mabery und Lloyd dargestellten Chlorbromjodacrylsäure die Halogene anlagern, lässt sich ebensowenig sagen, als bei der von mir aus Jodpropargylsäure mittelst Chlorbrom erhaltenen Chlorbromjodacrylsäure.

Fasst man diese Thatsachen zusammen, so geht daraus nur soviel hervor, dass beim Anlagern von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff an Propargylsäure das Halogen in die  $\beta$ -Stellung tritt, bei Jodwasserstoff wird dies wahrscheinlich. In den übrigen Fällen scheint das

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 3, 175.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 6, 158.

<sup>3)</sup> Amer. chem. Journ. 4, 92.

Jod mit Vorliebe die  $\beta$ -Stellung aufzusuchen, namentlich wenn sich schon ein Jodatome in der  $\beta$ -Stellung befindet. Das Brom dagegen geht meistens in die  $\alpha$ -Stellung, wenn in der  $\beta$ -Stellung schon ein Halogenatom enthalten ist. Wahrscheinlich verhält sich das Chlor ähnlich.

**118. E. Nölting: Ueber die Nitrirung von Dimethylanilin.**

(Eingegangen am 10. März.)

Hr. Groll beschreibt in Heft II dieser Berichte S. 198 ein Meta-nitrodimethylanilin, welches er beim Nitriren von Dimethylanilin in der zwanzigfachen Menge Schwefelsäure erhalten hat, während Collin und ich unter diesen Bedingungen nur Paranitrodimethylanilin beobachtet hatten. Wie ich aus meinen Notizen ersehe, haben wir bei unseren damaligen nur mit kleinen Mengen und ohne Berücksichtigung der Ausbeute angestellten Versuchen, nur das aus der sauren Lösung durch Wasserzusatz ausgeschiedene Product untersucht, welches in der That reines Paranitrodimethylanilin ist. Die Mutterlaugen zu neutralisiren hatten wir unterlassen, da wir von der irrigen, auf früheren Publicationen (vergl. Beilstein, Handbuch der Org. Chemie S. 886) basirenden Annahme ausgingen, dass nitrirte Dimethylaniline sich mit Säuren nicht verbänden. Ich habe die Versuche jetzt wiederholt und in der That durch Neutralisiren der Mutterlaugen in reichlicher Menge das schöne von Hrn. Groll entdeckte Metaderivat erhalten.

Dass sich beim Nitriren äthylirter Aniline und Toluidine auch Metaverbindungen, und zwar unter Umständen fast ausschliesslich bilden, und dass dieselben in Säuren löslich sind, habe ich übrigens auch schon vor einiger Zeit beobachtet (vergl. die folgende Abhandlung), jedoch hatte ich es bis jetzt unterlassen, die früheren Versuche mit Dimethylanilin zu wiederholen.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie, Februar 1886.