

292. H. B. Hill: Ueber Dibromacrylsäuren.  
(Eine Berichtigung.)

(Eingegangen am 20. Mai.)

Im 5. Hefte Dieser Berichte XIX, 536, beschreibt Herr J. Stolz einige substituirte Acrylsäuren und sucht die Structur einer derselben zu bestimmen, indem er sie in »die bekannte bei 86° schmelzende Dibromacrylsäure« überführt. Obwohl Herr Stolz meine früheren Arbeiten über denselben Gegenstand citirt, so hat er doch einige meiner Angaben, welche in dieser Beziehung nicht ohne Werth waren, offenbar ganz übersehen. Ich sehe mich um so mehr verpflichtet, auf diesen Irrthum aufmerksam zu machen, da die in Betracht kommenden Thatsachen in Beilstein's Handbuch (2. Aufl., S. 471 u. 472) ebenfalls unrichtig gegeben werden.

Es sind zwei verschiedene Dibromacrylsäuren bis jetzt bekannt. Die eine wurde zuerst von O. R. Jackson und mir<sup>1)</sup> aus der Mucobromsäure erhalten, später von Michael und Norton<sup>2)</sup>, sowie von Mauthner und Suida<sup>3)</sup> aus der  $\alpha_2$ - $\beta$ -Tribrompropionsäure dargestellt, und endlich von Andrews und mir<sup>4)</sup> aus derselben Säure, sowie aus der isomeren  $\alpha$ - $\beta_2$ -Tribrompropionsäure gewonnen. Die Identität der Säuren verschiedenen Ursprungs ist von Andrews und mir auf das Bestimmteste bewiesen. Die zweite Säure wurde zuerst von Fittig und Petri<sup>5)</sup> aus Tribrombernsteinsäure gewonnen, später von mir<sup>6)</sup> aus Brompropionsäure und Bromwasserstoffsäure dargestellt und von Mabery und mir<sup>7)</sup> genauer studirt. In der von Herrn Stolz citirten Mittheilung<sup>8)</sup> werden die beiden Säuren erwähnt und die Structur derselben besprochen. Es heisst nämlich (S. 659):

»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  $\text{CHX}::\text{CX}::\text{COOH}$  beilegen, während der aus Chloralid und Tribrombernsteinsäure dargestellten die Formel  $\text{CX}_2::\text{CH}::\text{COOH}$  zukommt.«

Die Annahme, dass überhaupt nur zwei Dibromacrylsäuren denkbar seien, schien mir damals wie auch heute eine ganz willkürliche.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1673. Proc. Amer. Academy XVI, 192; XVII, 125.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. II, 18.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. k. k. Akademie Wien LXXXIII, 273—.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 1676. Proc. Amer. Academy XVII, 133—.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 195, 70.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XII, 660.

<sup>7)</sup> Proc. Amer. Academy XVI, 211.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XII, 658.

Erst nachdem Andrews und ich<sup>1)</sup> gezeigt hatten, dass die eine Dibromacrylsäure keine freien Valenzen enthielt, und Erlenmeyer<sup>2)</sup> die Identität der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromacrylsäuren von Tollens bewiesen hatte, konnte ich an der Richtigkeit der oben gegebenen Structurformeln nicht mehr zweifeln.<sup>3)</sup>

Der Schmelzpunkt der beiden Säuren liegt zufällig bei derselben Temperatur<sup>4)</sup>, 85—86°, die sonstigen Eigenschaften derselben lassen jedoch keinen Zweifel an ihrer Verschiedenheit zu. Es sei mir nur noch erlaubt, einige früher gegebenen Zahlen an dieser Stelle zusammenzustellen.

	$\alpha$ - $\beta$ -Dibromacrylsäure	$\beta$ -Dibromacrylsäure	
	H.	H. u. M.	J. u. P.
Schmelzpunkt . . . . .	85—86°	85—86°	85—86°
100 Theile der wässrigen Lösung enthalten . . .	4.92 (18°)	2.98 (20°)	3.56 (20°)
Das Barytsalz enthält . .	H <sub>2</sub> O	2 H <sub>2</sub> O	2½ H <sub>2</sub> O
100 Theile der wässrigen Lösung enthalten . . .	5.91	11.22	—
Das Calciumsalz enthält . .	3 H <sub>2</sub> O	3½ H <sub>2</sub> O	3½ H <sub>2</sub> O.

Harvard College, Cambridge, U. S. A., den 3. Mai 1886.

1) Diese Berichte XII, 658.

2) Diese Berichte XIV, 1867.

3) Proc. Amer. Academy XVII, 150.

4) Auf eine solche zufällige Uebereinstimmung legt man zuweilen ein grosses Gewicht. In Beilstein's Handbuch (2. Aufl., S. 472) wird die Identität der von Andrews und mir beschriebenen bei 118° schmelzenden  $\alpha$ - $\beta$ -Tribrompropionsäure mit der bei derselben Temperatur schmelzenden Tribromacrylsäure vermuthet. Da diese Tribrompropionsäure aus der  $\alpha$ - $\beta$ -Dibromacrylsäure durch die Anlagerung von Bromwasserstoffsäure gebildet wurde und ausserordentlich leicht in ihre Generatoren wieder zerfiel, ist diese Vermuthung wenigstens eine ziemlich gewagte zu nennen. Uebrigens wird die Tribromacrylsäure von kochender alkoholischer Kalilauge nur äusserst langsam angegriffen.