

des Silbers auf die α -Brompropionsäure entstehenden Producte nochmals einer näheren Untersuchung unterworfen werden, denn in diesem Falle würden, wenn die Einwirkung des Silbers in der durch obige Gleichungen ausgedrückten Weise von Statten geht, die beiden isomeren Dicarbonsäuren aus der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure und der wohlbekanntem und genügend charakterisirten, normalen Adipinsäure bestehen.

Ich habe daher Herrn Rothberg veranlasst, die schon öfters ausgeführte, aber noch nie in dieser Hinsicht genauer verfolgte Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf den Monobrompropionsäureester nochmals genau zu untersuchen.

Stuttgart, December 1888.

Organ. Laborat. der technischen Hochschule.

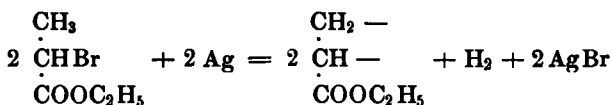
14. Carl Hell und M. Rothberg: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf α -Brompropionsäureester.

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

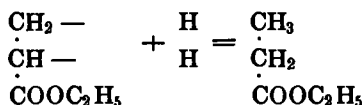
In der vorstehenden Mittheilung über die Einwirkung des Silbers auf Bromvaleriansäureester, wurde die Ansicht ausgesprochen, dass der Vorgang bei dieser Reaction nicht in einer einfachen Wegnahme des Broms, sondern im wesentlichen in einer Bromwasserstoffabspaltung bestehe, und dass auf diese Weise eine ungezwungene Erklärung der bei dieser Reaction auftretenden Producte: Bromäthyl, des Esters der regenerirten Fettsäure, des Esters der um zwei Wasserstoffatome ärmeren ungesättigten Säure bezw. deren Polymerisationsproducten und endlich des Esters zweier Dicarbonsäuren, welche nach heutiger Auffassung als die beiden Modificationen der zwei geometrisch isomeren symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren zu betrachten sind, gegeben werde.

Da aber diese Annahme auch die Möglichkeit in sich schliesst, dass die beiden isomeren Dicarbonsäuren nicht nur alkylirte Bernsteinsäuren, sondern auch alkylirte Adipinsäuren sein können, so haben wir es für nöthig gehalten, die schon mehrmals ausgeführte Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf den α -Brompropionsäureester nochmals zu wiederholen und die bei dieser Reaction entstandenen Producte aufs genaueste zu studiren, weil hier am ehesten eine Entscheidung über die Isomerie der entstandenen Dicarbonsäuren zu treffen war.

Denn findet in der ersten Phase der Reaction eine Abspaltung von Bromwasserstoff und Zersetzung des letzteren durch das Silber unter Bildung von Wasserstoff statt, entsprechend der Gleichung:

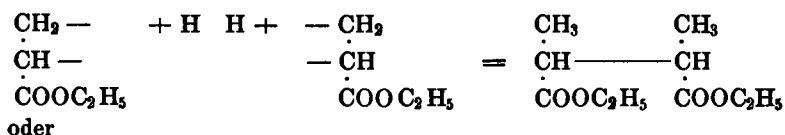


so konnte der freie Wasserstoff, entweder indem er sich ganz an das durch die Bromwasserstoffabspaltung ungesättigt gewordene Molekül anlagert, entsprechend dem Schema:

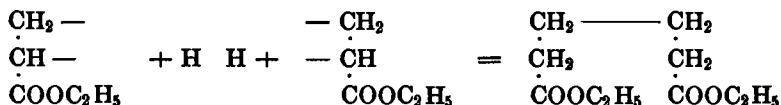


den Propionsäureester regeneriren, oder, indem er sich ähnlich wie bei der Bildung der Pinakone gleichzeitig mit zwei Molekülen des ungesättigten Esters verband, zur Bildung von zwei verschiedenen Dicarbonsäureestern Veranlassung geben, wie dies aus beiden, schematischen Gleichungen zu ersehen ist:

I.



II.



Im Fall I musste symmetrische Dimethylbernsteinsäure, in dem Fall II dagegen gewöhnliche Adipinsäure entstehen. Da die letztere durch die Untersuchungen des einen von uns genügend charakterisirt ist¹⁾, so war zu erwarten, dass wenn sich bei dieser Reaction auch nur eine geringe Menge Adipinsäure bilden würde, dies in entscheidender Weise nachgewiesen werden konnte.

Die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf den α -Brompropionsäureester gab somit ein Mittel an die Hand, um über den Verlauf dieser Einwirkung bei anderen gebromten Fettsäuren einen sichereren Aufschluss zu erhalten, als dies bisher der Fall gewesen ist.

¹⁾ Zur Kenntniss der Adipinsäure: W. Dieterle und C. Hell, diese Berichte XVII, 2221.

Die Darstellung der α -Brompropionsäure geschah nach der von dem einen von uns zuerst angeregten¹⁾ und von Volhard²⁾ weiter ausgearbeiteten Methode, durch Zusatz von amorphem Phosphor zu der Propionsäure und Erhitzen des Gemisches mit der nöthigen Menge Brom im Wasserbade am aufsteigenden Kühler.

Nach Vollendung der Reaction wurde durch Zusatz von starkem Weingeist der Ester abgeschieden und dieser durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Der so erhaltene Ester, eine vollkommen farblose Flüssigkeit siedete constant bei 156—160° und bestand somit aus reinem α -Brompropionsäureester.

Je 40 g dieses Esters wurden mit ebensoviel feinvertheiltem Silber am Rückflusskühler in einem Kölbchen bei einer Oelbadtemperatur von 150—160° einige Stunden lang erhitzt. Das Ende der Reaction merkt man an dem zunehmenden Abtropfen in dem Kühler vorstoss verursacht durch die Bildung von unter 150° siedender Nebenproducte. Während der Einwirkung musste das Reaktionsgemisch öfters geschüttelt und der zusammengeballte Silberschlamm im Kölbchen mit dem Glasstab durcheinander gerieben werden. Nach dem Erkalten liess sich von dem auf dem Boden des Kölbchens fest abgelagerten Bromsilber das Reaktionsgemisch als eine braun gefärbte Flüssigkeit klar abgiessen. Zur vollständigen Gewinnung desselben wurde das Bromsilber in einem Extractionsapparat mit Aether portionsweise so lange extrahirt, bis der abtropfende Aether, auf einem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterliess. Auf diese Weise wurden von uns 600 g α -Brompropionsäureester verarbeitet. Nach mehrmaligem Fractioniren liessen sich aus dem Reaktionsgemisch folgende Fractionen isoliren.

- | | | |
|----|-------------|----------------------|
| 1. | bei 95—110° | erheblich. |
| 2. | » 110—140° | wenig. |
| 3. | » 140—160° | erheblich. |
| 4. | » 160—225° | wenig. |
| 5. | » 225—235° | } erhebliche Mengen. |
| 6. | » 235—250° | |
| 7. | » 280—290° | |
| 8. | » 290—300° | |

Fraction 6 bis 8 liessen sich erst erhalten, nachdem der über 250° siedende Theil des Reaktionsgemisches mittelst Destillation im Vacuum von nicht flüchtigem Harz befreit war. Der zwischen 95—110° siedende

¹⁾ Diese Berichte XIV, 891; XXI, 1726. Hr. Zelinsky (siehe diese Berichte XXI, 3401) wird wohl gestatten, die Anwendung des Phosphors bei der Bromirung organischer Säuren als von mir herrührend zu betrachten.

C. Hell.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 141.

Theil bestand im wesentlichen aus Propionsäureester, dem ein bromabsorbirender Körper, zweifellos Acrylsäureester, beigemischt war.

Aus dem zwischen 110 und 200° übergehenden Product konnte durch wiederholtes Fractioniren noch eine erhebliche Menge (160 g, also mehr als $\frac{1}{4}$) unveränderten α -Brompropionsäureesters abgeschieden werden, der aufs neue der Einwirkung des Silbers unterworfen wurde.

Die ziemlich erhebliche, 80 g betragende Fraction 225—235° wurde mit alkoholischem Kali verseift, was 4—5 Stunden in Anspruch nahm.

Nach dem Verdunsten des Alkohols und der Zersetzung des Kalisalzes, das als zerfließliche braungefärbte Masse zurückblieb, mittelst verdünnter Schwefelsäure, wurde das Zersetzungsproduct mit Aether ausgezogen. Der Aether liess nach dem Verdunsten eine krystallinische Masse zurück. Ein Theil derselben ist in Wasser leicht, der andere schwerer löslich, welcher Umstand als Mittel zur Trennung der beiden Säuren dient. Die ganze Masse ist durch ein Oel durchtränkt, das, wie sich später herausstellte, aus einer flüchtigen Säure bestand.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Masse wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei geringe Mengen einer flüchtigen Säure übergingen, welche, wie sich später zeigte, aus der höher siedenden Fraction in etwas grösserer Menge gewonnen werden konnte.

Nach Beseitigung dieser flüchtigen Säure, krystallisirte beim Erkalten der Lösung eine schwer lösliche und hochschmelzende Säure heraus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde, während in der Mutterlauge bei weiterem Eindampfen eine viel leichter lösliche und niedriger schmelzende Säure zurückblieb.

Die schwer lösliche Säure schmolz bei 188°; nach Ueberführung in verschiedene Salze konnte der Schmelzpunkt auf 192—193° erhöht werden.

Die leicht lösliche Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und zuletzt aus Aether bei 115°, die aus dem Baryumsalz wieder abgeschiedene Säure schmolz bei 119—120°.

Es ist somit kein Zweifel, dass hier die beiden schon länger bekannten isomeren Modificationen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren vorliegen, welche so eingehend von Otto und Beckurts¹⁾, Otto und Rössing²⁾, Bischoff und Rach³⁾ untersucht worden sind.

Besonderes Interesse bot die Untersuchung der Fraction 240—250°, weil in ihr der Adipinsäureester vermuthet werden konnte. Dieselbe wurde wie die anderen Fractionen mit alkoholischem Kali verseift, das Kalisalz, das als braune dickflüssige Masse zurück blieb, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Zersetzungsproduct mit

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 836.

²⁾ Diese Berichte XX, 2736.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1202; Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbes dickes Oel, das nach einigem Stehen wenige Krystalle ausschied.

Beim Destilliren mit Wasserdampf ging eine flüchtige Säure über, nach dem Geruch und der Art des Ueberdestillirens zu schliessen, dieselbe flüchtige Säure, die in der Fraction I (227—235) in geringerer Quantität vorhanden war. Das Destilliren mit Wasserdampf wurde so lange fortgesetzt, bis das übergelassene Wasser noch sauer reagirte. Das Destillat wurde mit Ammoniak gesättigt und auf dem Wasserbade, unter öfterem Zusatz von Ammoniak eingeengt, das Ammoniumsalz zersetzt und mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren eine krystallinische Säure, die mit Oel durchtränkt ist. Durch Abpressen zwischen Papier vom Oel befreit und mehrmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, erhielten wir schöne weisse perlmutterglänzende Krystalle, die genau den Schmelzpunkt 96° besaßen, und auch nach ihren sonstigen Eigenschaften sowie nach der Analyse ihres Silbersalzes mit dem Pyrocinchonsäureanhydrid, $C_6H_6O_3$, identisch sind.

0.476 g Silbersalz hinterliess 0.286 g Silber = 60.08 pCt.

$C_6H_8O_4Ag_2$ verlangt 60.0 pCt. Silber.

Der von der flüchtigen Säure befreite Rückstand liess sich leicht in eine schwerlösliche und eine leichtlösliche Säure trennen. Wir vermutheten in der letzteren die Adipinsäure vorzufinden, da der Schmelzpunkt der beim Abdunsten der Mutterlauge erhaltenen Säure dem der Adipinsäure sich sehr näherte ($145—147^{\circ}$), aber bei wiederholtem Umkrystallisiren zeigte es sich, dass nur die oben beschriebene, leichtlösliche Säure vom Schmelzpunkt $119—120^{\circ}C.$ vorlag, welche durch eine kleine Beimengung der schwerer löslichen Säure vom Schmelzpunkt $193^{\circ}C.$ verunreinigt war.

Gewöhnliche Adipinsäure liess sich trotz eingehendster und sorgfältigster Untersuchung nicht nachweisen. Bei der Verseifung der über 250° siedenden Fractionen mit alkoholischem Kali und der Zersetzung des Kalisalzes mit Schwefelsäure, hinterliess der Aether, mit welchem das Zersetzungsproduct ausgezogen wurde, eine syrupförmige Säure von brauner Farbe. Durch Umwandlung in das Baryumsalz und Wiederabscheidung mit Salzsäure wird sie reiner und von hellerer Farbe erhalten. Eine Neigung zum Krystallisiren lässt sich jedoch auch beim längeren Stehen über Schwefelsäure nicht bemerken.

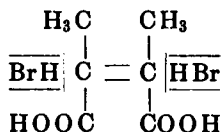
Sie besteht allem Anschein nach aus einer polymeren Acrylsäure, wenn auch, wie es bei der Unreinheit nicht anders zu erwarten war, die Analyse zweier Silbersalze noch keine besonders stimmenden Resultate ergaben.

I. 0.647 g Silbersalz hinterliessen 0.351 g Silber = 57.34 pCt. Silber.

II. 0.432 g Silbersalz hinterliessen 0.254 g Silber = 58.8 pCt. Silber.

Die Formel ${}^n C_3H_3O_2Ag$ verlangt — 60.0 pCt. Silber.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, verläuft die Einwirkung des metallischen Silbers auf den α -Brompropionsäureester im Allgemeinen ganz analog wie bei den anderen halogenirten Fettsäuren. Ausser einer reichlichen Rückbildung von Propionsäure entstehen Acrylsäure und dessen Polymeren, sowie zwei Dicarbonsäuren neben einander, welche mit den beiden isomeren Modificationen der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure identisch sind. Adipinsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Die in der vorstehenden Abhandlung von Hell und Mayer zum Ausdruck gebrachte Ansicht, welche man sich von der Bildung zweier isomeren Dicarbonsäuren machen konnte, kann hiermit nicht die richtige sein, sondern es muss auch in dem Fall, wenn auch, wie wir nach wie vor überzeugt sind, das erste Stadium der Reaction in einer Abspaltung von Bromwasserstoff besteht, die Anlagerung des Wasserstoffs an die ungesättigten Reste in einer ausschliesslich der Bildung der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren entsprechenden Weise erfolgen. In dieser Beziehung bietet das Auftreten der Pyrocinchonsäure einziges Interesse. Es ist zwar von Otto und Beckurts nachgewiesen worden, dass bei genügend langer Einwirkung des Silbers auf die α -Dibrom- resp. Dichlorpropionsäure die Bildung von Pyrocinchonsäure erfolgt, und es könnte möglicherweise das von uns beobachtete Vorkommen auf eine Verunreinigung des α -Brompropionsäureesters mit $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäureester zurückzuführen sein. Andererseits spricht jedoch der constante Siedepunkt des angewandten Monobrompropionsäureesters gegen eine Verunreinigung mit Dibrompropionsäureester, wie man denn auch bei der Bromirung von Fettsäuren unter Anwendung von viel Phosphor nur das Monobromsubstitutionsproduct rein zu erhalten pflegt. Es ist daher mindestens ebenso zulässig, das von uns beobachtete Auftreten der Pyrocinchonsäure auf die Abspaltung von Brom und Wasserstoff zurückzuführen, welche nicht an zwei benachbarten, sondern an einem und demselben Kohlenstoffatom vorhanden waren, wie es folgendes Schema erläutern soll:



Um diese Frage genauer zu entscheiden, sind jedoch noch weitere Untersuchungen namentlich bei solchen halogenirten Säuren nöthig, bei denen die Abspaltung von Bromwasserstoff nur in der oben ange-deuteten Weise erfolgen kann. Wir haben daher das Studium der Einwirkung des Silbers auf die Monobromessigsäure, sowie auf die Phenylbromessigsäure wieder aufgenommen und bitten die in ähnlicher

Richtung arbeitenden Fachgenossen uns noch für einige Zeit die ungestörte Bearbeitung dieser Probleme zu überlassen.

Wir hatten ferner beabsichtigt, das chemische Verhalten der beiden isomeren Dimethylbernsteinsäuren noch eingehender zu untersuchen und haben schon eine Reihe von Salzen dargestellt, sowie das Verhalten des Broms gegen die beiden isomeren Säuren genauer untersucht. Wir sind jedoch von diesem Vorhaben wieder abgekommen, da in der Zwischenzeit Hr. Zelinsky in Odessa eine genauere Untersuchung der beiden isomeren Säuren in Aussicht gestellt hat.

Nur über das Verhalten des Broms gegen diese Säuren sei uns eine kurze Mittheilung der bis jetzt erhaltenen Resultate gestattet. Wie auf die Bernsteinsäure wirkt Brom auf die beiden Dimethylbernsteinsäuren ohne Gegenwart von Phosphor nicht ein; mischt man jedoch den Säuren die nach der Volhard'schen Gleichung berechneten Mengen Phosphor bei, so lässt sich schon im Wasserbade aus beiden Säuren ein Monosubstitutionsproduct erhalten, das in beiden Fällen das gleiche ist. Es bildet aus Wasser krystallisirt blendend weisse strahlenförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 91° (uncorr.), ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Wird die aus der bei 120° , oder aus der bei 193° schmelzenden Dimethylbernsteinsäure gebildete Monobromdimethylbernsteinsäure wieder mit Zink und Salzsäure reducirt, so wird die gleiche bei 120° schmelzende Dimethylbernsteinsäure erhalten. Es ist diese Umwandlung der hoch schmelzenden Modification in die nieder schmelzende durch Einführung eines Bromatoms an die Stelle von Wasserstoff und Reduction um so bemerkenswerther, als bei allen Operationen die Temperatur des siedenden Wassers nicht überschritten wurde. Ob diese Umwandlung der einen Modification in die Andere erst dem Eintritt des Bromatoms an die Stelle des Wasserstoffs oder schon der Anhydrid- bzw. Säurebromid bildenden Wirkung des Phosphorbromids zuzuschreiben ist, müssen noch besondere in dieser Richtung unternommene Versuche ergeben.

Stuttgart, Januar 1889.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule.