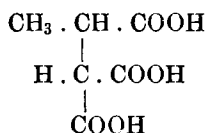


301. C. A. Bischoff: Ueber gebromte Brenzweinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Im Jahre 1881 habe ich in Gemeinschaft mit M. Guthzeit¹⁾ mitgetheilt, dass bei der Bromirung der Propenyltricarbonsäure



eine Monobrombrenzweinsäure vom Schmelzpunkt 202—204° und eine gebromte Crotonsäure entstehen. Die letztere glaubten wir in Folge ihres Schmelzpunktes (107—109°) und ihrer sonstigen Eigenschaften als mit der sogenannten α -Bromcrotonsäure von Michael und Norton identisch ansehen zu müssen.

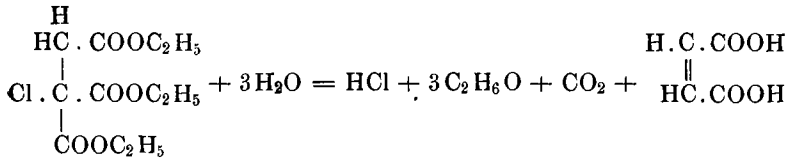
Kurze Zeit²⁾ darauf gelang es mir in Gemeinschaft mit A. Emmert noch eine Dibrombrenzweinsäure vom Schmelzpunkt 127—128° aus dem Reactionsgemisch zu isoliren. Die Versuche, die Constitution dieser Säuren und ihre Beziehungen zu einander aufzuklären, habe ich damals nicht weiter geführt, da das Kapitel der gebromten Brenzweinsäuren noch sehr dunkel war.

Durch die bekannten Erörterungen von Johannes Wislicenus ist es unterdessen möglich geworden, auch in dieser Gruppe der experimentellen Erforschung der Atomgruppierungen näher zu treten. Dies war um so mehr geboten, als gerade der Uebergang der Maleinsäure in Fumarsäure und der Citraconsäure in Mesaconsäure von Wislicenus durch die Annahme einer Anlagerung des Bromwasserstoffes an die ungesättigte Säure erklärt worden war, eine Erklärung, die von verschiedenen Seiten (A. Michael, V. Meyer und K. Auwers) als eine ungenügende bezeichnet wurde. Die Gegner der Wislicenus'schen Hypothese stützen sich auf die Thatsache, dass die als Zwischenproduct angenommene Monobrombernsteinsäure so beständig sei, dass sie unmöglich bei den betreffenden Versuchsbedingungen unter Abgabe von Bromwasserstoff in Fumarsäure übergehen könne. Bei allen theoretischen Erörterungen über diese Frage ist meines Wissens ein wichtiger Umstand nicht be-

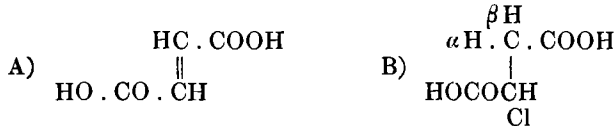
¹⁾ Diese Berichte XV, 616.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1107.

rücksichtigt worden. Ich habe früher¹⁾ berichtet über die Verseifung des Chloräthyltricarbonsäureesters

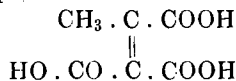


und damals mitgeteilt, dass hierbei nahezu quantitativ Fumarsäure entsteht. In diesem Falle ist die Abspaltung des Halogenwasserstoffes offenbar dadurch erleichtert, dass das Chloratom in Folge der Anwesenheit zweier Carboxäthylgruppen nur lose gebunden ist. Wenn man sagt, es sei hier deswegen Fumarsäure entstanden, weil diese die begünstigtere Configuration



darstellt, so bleibt doch die Frage unbeantwortet, warum gerade die Abspaltung von Chlorwasserstoff dem Eintritt dieser Configuration günstig ist. Das Chlor hat hier die Wahl zwischen zwei Wasserstoffatomen des anderen Kohlenstoffatoms und tritt nahezu quantitativ nur mit demjenigen als Chlorwasserstoff aus, welches die Bildung der Fumarsäure ermöglicht (β in Formel B).

Es war nun interessant zu erfahren, was entstehen würde, wenn α oder β durch ein Alkyl z. B. Methyl ersetzt wäre. Diese Frage habe ich ebenfalls experimentell gelöst, wie aus der folgenden Abhandlung ersichtlich ist. Hierbei wurde namentlich constatirt, dass der Austritt des Halogenwasserstoffes stattfindet vor der Abspaltung der einen Carboxylgruppe, so dass eine Säure



isolirt werden konnte.

Aus den oben citirten Erörterungen und aus meinen zahlreichen Erfahrungen bei den Umlagerungen von gesättigten Säuren, die als geometrisch-isomer bezeichnet werden müssen, geht nun unweifelhaft hervor, dass es zu einer wirklichen Anlagerung von Halogenwasserstoff nicht kommt. Wir haben demnach für diese Prozesse nach einer anderen Erklärung zu suchen. Ich erlaube mir in dieser Hinsicht die Aufmerksamkeit der Herren Fachgenossen auf eine Arbeit von Hrn. Dr. P. Schoop zu lenken, welche im Jahre 1887 im

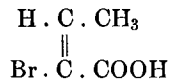
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **214**, 46.

hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde und im XIII. Jahrgang der Riga'schen Industrie-Zeitung S. 73 veröffentlicht ist. Schoop erwähnt anlässlich der Addition der unterchlorigen Säure die ältere Ansicht Bunsen's, nach welcher »jede Molekel in einem Gemisch verschiedener Gase von den von sämtlichen anderen Molekeln ausgehenden Kraftwirkungen beeinflusst werde«. Eine private Mittheilung des Hrn. Prof. M. Grübler spreche diese Theorie in klarerer exacter Weise aus:

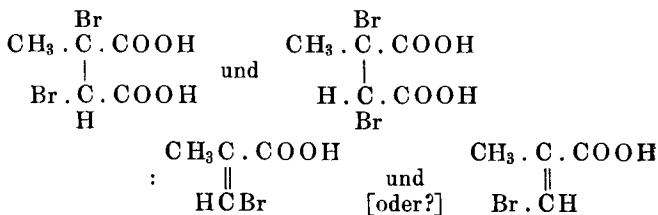
»Das Vermögen zweier Körper gegenseitig eine chemische Verbindung einzugehen hängt unter Anderem auch von der Anordnung der die Molekel zusammensetzenden Atome oder Atomgruppen ab. Ausserhalb einer Molekel befindliche Molekeln, welche selbst nicht vermögen, mit dieser sich zu verbinden, sind doch im Stande, einen Einfluss auf die gegenseitige Lage der Atome in der Molekel auszuüben, ungefähr gerade so, wie ein Stück Eisen schon von grösserer Entfernung aus die Richtung einer Magnetnadel verändern kann. Nur bei unmittelbarer Berührung zieht das Eisen die Nadel fest an sich.«

Dass eine derartige Wirkung bei sogenannten ungesättigten Verbindungen leichter stattfinden kann als bei gesättigten ist einleuchtend, denn in ersteren kann die Annäherung der Bestandtheile des Halogenwasserstoffes eine grössere sein als bei letzteren. Damit im Einklange steht die Thatsache, dass Maleinsäure schon bei niedriger Temperatur, Antidialkylbernsteinsäuren bei höherer Temperatur unter Druck und Mesodialkylglutarsäuren noch schwieriger in die Paraform übergeführt werden können.

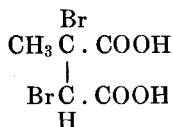
Ich wende mich nun zunächst zur Besprechung der α -Bromcrotonsäure. Letztere wird von Wislicenus folgendermaassen aufgefasst:



Dieselbe ist bis jetzt noch aus keiner Dibrombrenzweinsäure erhalten worden. Aus den letzteren [Citradibrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 204°) und Mesadibrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 170°)] entsteht Brommethakrylsäure:

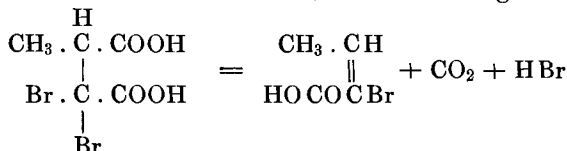


Meine Dibrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 127—128^o) ist von den genannten beiden verschieden. Ihrer Entstehung nach aber kommt ihr, wenn man die sonst beobachtete Gesetzmässigkeit, dass Brom in erster Linie α -Wasserstoffatome ersetzt, hier gelten lässt, dieselbe Constitutionsformel zu:



Diese Säuren enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, müssen also in der Para- und Mesoform existiren. Geometrisch-isomer werden aber nur die beiden sein, welche dasselbe Spaltungsproduct liefern, d. h. Brommethakrylsäure. Beim Uebergang in diese Säure tritt die am methylenfreien Kohlenstoffatom gebundene Carboxylgruppe aus. Als ich meine Säure in überschüssiger alkoholischer Kaliumhydratlösung auflöste und erhitze, trat bald freiwilliges Sieden ein, dabei schieden sich anfangs geringe Mengen eines krystallinischen Salzes (Bromkalium) aus, später trennte sich eine wässrige Schicht ab. Nach dem Verdampfen des Alkohols trat auf Salzsäurezusatz Kohlensäure auf, gleichzeitig schieden sich Krystalle aus, die nach dem Abfiltriren aus Aether umkrystallisirt wurden. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schossen die charakteristischen langen farblosen Nadeln der α -Bromcrotonsäure an, welche glatt bei 108^o schmolzen und bei einer Vergleichung mit dem früher erhaltenen Präparat als identisch erkannt wurden. Aus der Mutterlauge wurden atlasglänzende Prismen, aber in so geringer Menge erhalten, dass dieselben nicht näher untersucht werden konnten.

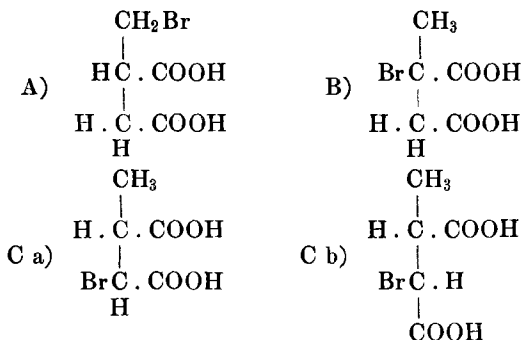
Aus dem Uebergang meiner Dibrombrenzweinsäure in Bromcrotonsäure muss wohl geschlossen werden, dass dieselbe nicht geometrisch, sondern structur-isomer mit den bekannten Citra- und Mesadibrombrenzweinsäuren ist, und dass ihr folglich die Formel



zukommt. Auffallend ist allerdings bei dieser Deutung des Processes, dass an einem Kohlenstoff zwei negative Reste haften bleiben.

Die früher erwähnte Monobrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 202—204^o) ist ebenfalls nicht identisch mit einer der bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung.

Durch Addition von Bromwasserstoff an die Brenzcitronensäure können folgende structure-isomere Säuren entstehen:

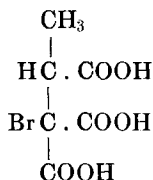


Bekannt ist Itabrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 137°), giebt beim Kochen mit Wasser Parakonsäure, mit Soda Itakonsäure, dürfte also der Formel A entsprechen.

Citrabrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 148°), giebt mit Soda Methakrylsäure, wird also wahrscheinlich die Formel B erhalten müssen.

Der Formel C entsprechen wiederum zwei geometrisch-isomere Modificationen, welche nun nach der oben gemachten Annahme nicht zu einer Crotonsäure sondern zur Mesacon- bzw. Citraconsäure führen müssten. Ich stellte mir nun in der Voraussicht, dass meine Säure sich dementsprechend verhalte, etwas grössere Mengen dar und fand meine Vermuthung bestätigt.

Nachdem ich wie früher beobachtet hatte, dass die Bromirung der Propenyltricarbonsäure in Chloroformlösung auch in Gegenwart von rothem Phosphor nur sehr träge vor sich geht, löste ich 11.5 g der dreibasischen Säure in 100 ccm Wasser und gab unter Umschütteln die berechnete Brommenge zu, welche unter Erwärmung, aber ohne Gasentwicklung entfärbt wurde. Beim Einengen der farblosen Lösung, welche danach die Brompropenyltricarbonsäure



enthalten muss, trat lebhaftere Kohlensäureentwicklung auf. Bald krystallisirten glänzende harte Prismen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser glatt bei 203.5° C. schmolzen. Die erste Ausscheidung betrug 4 g (berechnet 13.7 g). Die Mutterlauge wurde nun im Vacuum verdunstet und lieferte anfangs noch zwei Fractionen,

welche bei 202° schmolzen (0.5 g), später aber niedriger schmelzende bromhaltige Säuren (170—185°). Der letzten Mutterlauge konnten noch kleine Mengen schlecht krystallisirender Säuren durch Aether entzogen werden. Es ist danach anzunehmen, dass sich die zweite geometrisch-isomere Modification gebildet hat. Ein beträchtlicher Theil der Säure aber muss sich (nach dem quantitativen Resultat) beim Eindampfen verflüchtigt haben. Die hochschmelzende Brombrenzweinsäure, welche ich nach der Analogie der Bernsteinsäuren mit 2 asymmetrischen Kohlenstoffatomen als »Parasymmetrische Brommethylbernsteinsäure« bezeichnen will, wies die früher angegebenen Eigenschaften auf; die Krystalle aus heissem Wasser sind sehr gut ausgebildet und stellen harte Prismen von rautenförmiger Gestalt dar. Doch treten auch sechsseitige langgestreckte Tafeln auf.

Beim raschen Erhitzen im Proberöhrchen entwickelte die Säure Bromwasserstoff und gab ein Sublimat, welches den Schmelzpunkt und die Eigenschaften der Mесаconsäure zu haben schien. Als ich jedoch zur Darstellung dieser Säure eine grössere Quantität im Oelbade erhitze, bemerkte ich, dass Bromwasserstoff anhaltend entwich, ohne dass die Säure schmolz (Mesaconsäure hat bekanntlich den Schmelzpunkt 202°), aber beim längeren Erwärmen auf 210° bis zur Beendigung der Bromwasserstoffentwicklung wurde die Säure nicht nur flüssig, sondern spaltete auch Wasser ab und es hinterblieb ein Oel, welches zwischen 210 und 220° destillirte und nichts anderes als Citraconsäureanhydrid (Siedepunkt 213—214°) war. Beim Auflösen des Anhydrides in heissem Wasser wurde eine Lösung erhalten, welche mit Eisenchlorid die charakteristische Reaction (heiss braunroth, erkaltet hellgelb) der Citraconsäure lieferte.

Die Citraconsäure wurde ausser an der Zerfliesslichkeit noch durch ihr Verhalten zu Silbersolution erkannt. Da die wässrige Lösung der Säure noch Bromwasserstoff enthielt, neutralisirte ich mit Ammoniak, fällte mit einer ungenügenden Menge Silbernitrat, filtrirte vom Bromsilber ab und dampfte ein. Aus dem Rückstand wurde nach dem Lösen in Wasser und Neutralisation durch Silbernitrat das charakteristische von Crasso ¹⁾ und Gottlieb ²⁾ beschriebene Silbersalz gefällt und im lufttrockenen Zustand analysirt:

Ber. für $C_5H_4O_4Ag_2 + H_2O$	Gefunden
Ag 59.7	60.1 pCt.

Weitere Versuche sollen nun zeigen, ob durch Kochen in saurer Lösung aus dieser Paramethylbrombernsteinsäure Mесаconsäure zu erhalten ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 34, 77.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 266.