

Wie nach Kekulé und Schrötter das Brompropyl sich in Isopropylbromid verwandelt, so dürfte das normale Brombutyl während des Bromirungsprocesses zunächst in secundäres verwandelt werden; dies aber liefert, wie gezeigt, bei der Substitution Pseudobutylbromid (2.3-Dibrombutan).

Die Zahl der Versuche, welche durch die neuen Beobachtungen angeregt werden, ist gross. Es lässt sich z. B. mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass das Bromid



sich durch Brom und Eisen nicht weiter bromiren lassen, überhaupt einer glatten Substitution nicht zugänglich sein wird, im Gegensatz zu den isomeren Bromamyleu, welche mit grösster Leichtigkeit substituiert werden müssen. Bezügliche Versuche werden angestellt.

Auch die Bromirung gebromter Säuren und anderweit substituierter Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Eisen bedarf einer Untersuchung, welche den Gang des Processes kennen lehren und zumal ermitteln soll, ob der dirigirende Einfluss des Carboxyls oder des Halogens der überwiegende ist.

Ueber diese und andere Fragen werden hoffentlich bald Mittheilungen erfolgen können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

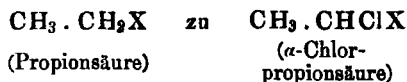
491. Victor Meyer: Bemerkung über die Substitution aliphatischer Säuren.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

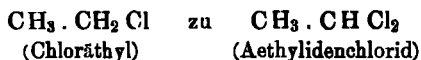
An die vorstehende Mittheilung von Petrenko-Kritschenko und mir möchte ich die folgende kurze Betrachtung knüpfen:

Zu der bisher gültig gewesenen Annahme, dass bei der Substitution gechlorter und gebromter Kohlenwasserstoffe der Aethanreihe das neu eintretende Halogenatom stets an das bereits mit Halogen beladene Kohlenstoffatom trete, hatten sich die Chemiker auf Grund der älteren Arbeiten über die Chlorirung des Chloräthyls u. s. w. leichter entschlossen, als man bei der inneren Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme hätte erwarten können, da man in jener Regelmässigkeit eine Analogie zu der zweifellos erwiesenen Thatsache erblickte, dass die aliphatischen Säuren bei der Halogenirung nur α -Derivate erzeugen.

Wenn Propionsäure — das Carboxyl derselben sei im Folgenden mit x bezeichnet — durch directe Substituierung nur α -Halogenpropionsäure liefert, so schien es nicht überraschend, dass auch das Chloräthyl beim Chloriren Aethylidenchlorid erzeuge. Die Beziehung von



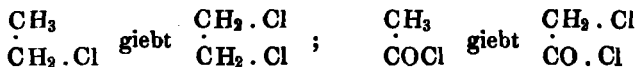
erschien durchaus analog derjenigen von



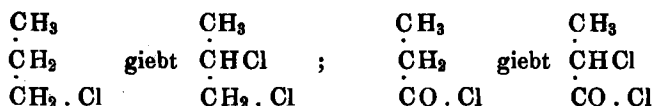
Nun ist aber neuerdings von mir in Gemeinschaft mit Kronstein und Franz Müller gezeigt worden, dass jene Annahme über die Substitution der aliphatischen Halogenide irrtümlich ist, da vielmehr bei Halogenirung derselben unter Bedingungen, welche der Substituierung der Fettsäuren ähnlich sind, das neu eintretende Halogen stets an das dem halogenführenden Kohlenstoffatome benachbarte Atom — weder an dasselbe, noch an ein weiter entferntes — tritt.

Dieser Umstand veranlasste mich, den bei der Substitution der Fettsäuren stattfindenden Vorgang von etwas anderem Gesichtspunkte aus zu betrachten, als es bisher zu geschehen pflegte. Die Ueberlegung, welche ich mir im Folgenden mitzuthellen erlaube, lässt sogleich erkennen, dass unsere neuen Befunde keineswegs eine bestehende Analogie aufheben, sondern eine solche sogar viel deutlicher hervortreten lassen, als es bei der früheren, irrtümlichen Annahme über den Substitutionsvorgang der gechlorten Kohlenwasserstoffe der Fall war.

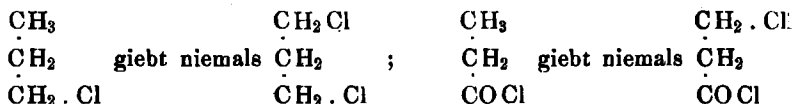
Die Fettsäuren werden in besonders leichter und glatter Weise substituirt — ähnlich wie die gechlorten Kohlenwasserstoffe bei dem von Franz Müller und mir angewandten Verfahren — wenn man sie in Gestalt ihrer Chloride und Bromide anwendet, bezw. durch Behandlung mit Halogenen und Phosphor solche vorübergehend erzeugt. Geht Chloracetyl in sein Monochlorsubstitutionsproduct über, so entspricht dieser Vorgang völlig dem der Umwandlung von Chloräthyl in Aethylenchlorid:



Für den Fall der Halogenirung der Essigsäure hat diese Betrachtung kein theoretisches Interesse, da hierbei ein verschiedenartiger Verlauf der Reaction überhaupt nicht möglich ist. Anders bei den höheren Homologen. Der Halogenirungsprocess der Propionsäure erscheint jetzt als ein vollkommenes Analogon der Chlorirung des Chlorpropyls, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Ebenso wenig, wie es möglich ist, das Chlor- oder Brompropyl durch directe Halogenirung in Trimethylenchlorid oder -bromid überzuführen, ist man im Stande, die Propionsäure durch Halogenirung in β -Halogenderivate überzuführen:



Wenn es hiernach nicht mehr auffällig erscheint, dass die Chloride oder Bromide der Fettsäuren bei der Halogenirung immer nur α -Derivate geben, so wird man ein gleiches auch für die Säuren selbst erwarten dürfen, wengleich dieselben wie bekannt, weit schwieriger angegriffen werden als die Säurehalogenide. Dieselbe Rolle wie das Halogen in den Halogeniden spielt das Hydroxyl in den Säuren.

Man muss also bei derartigen Ueberlegungen nicht das Carboxyl, sondern vielmehr das Hydroxyl als negativen, dem Halogen vergleichbaren Atomcomplex betrachten. Wie mir scheinen will, steht dies Ergebniss in einem gewissen Einklang mit den Erwägungen, welche bezüglich der Benennung der organischen Säuren auf dem Genfer Nomenclatur-Congresse maassgebend gewesen sind.

Bei diesem Anlasse darf wohl die Frage aufgeworfen werden, wie die von dem Congresse für die Bezeichnung der Säuren gewählte Endsilbe »oïque« im Deutschen wiedergegeben werden soll. Der officielle Name der Propionsäure: »Acide propanoïque« liesse sich gut durch »Propansäure« übersetzen. Wie aber ist die officielle Bezeichnung der Bernsteinsäure »acide butane-di-oïque« im Deutschen wiederzugeben? Etwa durch »Butan-di-Säure«? ¹⁾

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Nachdem obiger Schlusssatz geschrieben, erhalte ich soeben die 7. Lieferung der 3. Auflage von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, in welchem die offizielle Bezeichnung der Fettsäuren als »Methansäure, Aethansäure, Butan-1,4-di-Säure« u. s. w. in der That durchgeführt ist. — Uebrigens erscheint die Bezeichnungweise der einbasischen Säuren, wie sie von Beilstein angewandt wird, nicht völlig consequent, da z. B. die Diäthyl-essigsäure »Pentan-3-Carbonsäure« genannt wird, während, wie mir scheinen will, nach dem in Genf adoptirten Principe die Bezeichnung »Carbonsäure« als officieller Name für aliphatische Säuren überhaupt in Wegfall zu kommen hätte.