

388. A. Pinner: Ueber die Addition von Brom zu Tetrolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli.)

Vor mehr als vierzehn Jahren ¹⁾ habe ich beiläufig aus der von Geuther ²⁾ entdeckten Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$, durch Addition von Brom Dibromcrotonsäure, $C_4H_4Br_2O_2$, dargestellt. Ich hatte nämlich gefunden, dass das aus Butylchloral durch Basen entstehende Allylenchlorid, $CH_3 \cdot CCl : CHCl$, im Stande ist, sich mit 2 Atomen Natrium zu einer festen Verbindung zu vereinigen, welche durch Wasser sofort Chlornatrium abspaltet und Allylen liefert, durch Kohlensäure dagegen unter Abspaltung von Chlornatrium in Tetrolsäure, $CH_3 \cdot C : C \cdot CO_2H$, übergeführt wird. Da mir damals eine hinreichende Menge dieser Säure zur Verfügung stand, habe ich sie mit Brom sich vereinigen lassen und dabei entgegen den Angaben von Lagermark ³⁾, welcher nur ein flüssiges, unter Bromwasserstoffentwicklung fest werdendes Product erhalten hatte, eine schön krystallisirende Dibromcrotonsäure gewonnen, deren Schmelzpunkt ich zu $95-97^\circ$ nach meinem damaligen Thermometer gefunden habe. Später haben Michael und Pendleton ⁴⁾ dieselbe Säure in gleicher Weise dargestellt und ihren Schmelzpunkt zu 94° gefunden. Dagegen berichtete vor einigen Jahren Fittig über von Clutterbuck in seinem Laboratorium ausgeführte Versuche, bei denen durch Einwirkung von Brom auf Tetrolsäure eine bei 120° schmelzende Dibromcrotonsäure erhalten wurde. Wie Fittig ausdrücklich angiebt, war es unmöglich, eine andere als die bei 120° schmelzende Dibromcrotonsäure durch Addition von Brom zu Tetrolsäure zu erhalten.

Es schien mir deshalb geboten, diese Reaction etwas sorgfältiger zu studiren. Zunächst habe ich nochmals die vor 14 Jahren dargestellte Säure analysirt, weil ich damals nur eine Brombestimmung ausgeführt hatte. Die Analyse ergab scharfe Zahlen für Dibromcrotonsäure.

Analyse: Ber. für $C_4H_4Br_2O_2$.

Procente: C 19.67, H 1.64.

Gef. » » 19.85, » 1.76.

Den Schmelzpunkt der aus Ligroïn umkrystallisirten Säure fand ich zu 94° , genau wie Michael und Pendleton. Durch die Güte des Hrn. Fock ist auch eine Krystallmessung meiner Säure ausgeführt worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass sie völlig verschieden krystallisirt von der von Fittig beschriebenen. Die Verschiedenheit der beiden Säuren bei gleicher Zusammensetzung war demnach sicher-

¹⁾ Diese Berichte 14, 1081.²⁾ Jahresber. 1871, 578.³⁾ Diese Berichte 12, 855.⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 2.

gestellt. Jetzt handelte es sich darum, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen die eine oder die andere entsteht. Durch einen eigenthümlichen Zufall habe ich erst nach einer grösseren Reihe von Versuchen diese Bedingungen zu ermitteln vermocht, obwohl ich den richtigen Weg sofort eingeschlagen habe. Denn um es vorauszuschicken, hat sich auch hier, wie bei so vielen anderen ähnlichen Fällen ¹⁾ gezeigt, dass das Sonnenlicht von grossem Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist, dass im Dunkeln die bei 94° schmelzende Säure entsteht, im Sonnenlicht dagegen die bei 120° schmelzende. Ausserdem aber hat sich gezeigt, dass auch die Lösungs- bezw. Verdünnungsmittel von Einfluss sind. Fittig, der sehr genau und klar die Art und Weise, wie die Versuche ausgeführt worden sind, beschreibt, hat die Tetrolsäure in Chloroform gelöst und mit Chloroform verdünntes Brom bei 0° hinzugefügt. Da aber Brom, wenn auch langsam, auf Chloroform einwirkt, habe ich geglaubt, das Chloroform besser durch Kohlenstofftetrachlorid ersetzen zu können, habe aber gefunden, dass die Reaction alsdann weiter geht. Wendet man als Lösungsmittel Wasser an, wie ich es, so weit ich mich erinnere, vor 14 Jahren gethan habe, oder Chloroform, so erhält man ausschliesslich Dibromcrotonsäure, wendet man dagegen Tetrachlorkohlenstoff an, so erhält man im Licht als Hauptproduct stets Tribromcrotonsäure, und wenn nicht die Einwirkung bei niederer Temperatur (ca. 0°) erfolgt, sogar etwas Tetrabromcrotonsäure.

Die Versuche wurden, so weit es möglich ist, unter genau gleichen Bedingungen angestellt.

Versuche mit wässrigen Lösungen.

1. Tetrolsäure (gewöhnlich 1 g) wurde in 5, zuweilen in 10 g Wasser gelöst, die Lösung in Eiswasser abgekühlt und im directen Sonnenlicht die doppelte Menge (2 Atome) Brom hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein durch Brom gefärbtes dickes Oel ab, welches je nach der Intensität der Sonnenstrahlen innerhalb weniger Minuten oder auch einiger Stunden sich entfärbt.

Nach kurzer Zeit beginnen aus dem Oel sich Krystalle abzuscheiden, der weitaus grösste Theil zuweilen auch die gesammte Masse desselben ist innerhalb 24 Stunden in die charakteristischen, von Fittig beschriebenen Krystalle umgewandelt. Der noch flüssig gebliebene Theil besitzt stets einen stark stechenden, die Augen heftig reizenden Geruch. Dieser Geruch kommt jedenfalls nicht von einer etwa isomeren Säure her, denn setzt man zu dem Oel Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction und schüttelt mit Aether aus, so geht aus der klaren Lösung die stechend riechende Substanz in den Aether.

¹⁾ Vergl. Wislicenus, Ann. d. Chem. 272, 55 u. f.

Dieselbe ist nur in sehr kleiner Menge vorhanden, besitzt stark reducirende Eigenschaften und ist nach meinem Dafürhalten nichts anderes als Acrolein, entstanden nach der Gleichung $C_4H_4Br_2O_2 + H_2O = C_3H_4O + CO_2 + 2HBr$. Das Oel, welches fast stets in mehr oder minder grossem Antheile auch beim Abkühlen nicht krystallisirt, ist lediglich nicht reine Dibromcrotonsäure. Eine Brombestimmung desselben lieferte 62.94 statt 65.58 pCt. Brom. Es besitzt nach Entfernung der Spuren stechend riechender Substanz den schwachen unbestimmten Fettsäuregeruch der Dibromcrotonsäure.

2. Wird genau in derselben Weise aber an einem wenig beleuchteten oder besser ganz dunklen Ort Brom (2 Atome) zu Tetrolsäure bei 0° gesetzt, so scheidet sich ebenfalls sofort das tiefgefärbte dicke Oel aus. Aber es findet nur sehr langsam, und wenn man einen Ueberschuss von Brom genommen hat, etwa $2\frac{1}{2}$ Atome auf jedes Molekül der Säure, auch nach achttägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine völlige Entfärbung des Oels statt. Nach ungefähr 24 Std. beginnen Krystalle aus dem Oel sich abzuscheiden und innerhalb 3—4 Tagen ist der weitaus grösste Theil des Oels krystallisirt. Die von dem Oel getrennten Krystalle können schon ohne Weiteres als verschieden von den im directen Licht entstandenen erkannt werden. Sie schmelzen bei 94° .

3. Arbeitet man im zerstreuten Tageslicht, so hängt es selbstverständlich von der Intensität des Lichtes ab, ob das eine oder das andere der beiden Isomeren vorwiegend entsteht. An einem sonnenhellen Tage habe ich die bei 120° schmelzende Säure erhalten, dagegen an einem trüben Wintertage die niedriger schmelzende Säure.

Versuche mit Chloroformlösungen.

1. Tetrolsäure (1 g) wurde in 10 Th. Chloroform gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 2 Th. Brom in 10procentiger Chloroformlösung im directen intensiven Sonnenlicht versetzt. Nach kurzer Zeit trat Entfärbung ein, Bromwasserstoffentwicklung war nicht zu beobachten. Nach dem Verdunsten des Chloroform hinterblieb eine Krystallmasse neben wenig Oel. Die Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 119° , waren also nicht völlig reine hochschmelzende Dibromcrotonsäure.

Als verschiedene Male mehr als 2 Th. Brom auf 1 Th. Tetrolsäure genommen wurde ($2\frac{1}{5}$ bis 3 Th.), trat bis zum nächsten Tage keine völlige Entfärbung ein. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms aus Ligroin umkrystallisirte Masse schmolz bei 120° und zeigte die charakteristische Krystallform der hochschmelzenden Säure.

Dagegen wurde einmal bei nicht scharfem Licht und beim Abkühlen der Lösungen durch eine Kältemischung die niedriger schmelzende Säure erhalten.

2. Im Dunkeln dagegen wurde stets sowohl bei Anwendung der berechneten Menge als auch eines Ueberschusses von Brom die niedriger schmelzende Dibromcrotonsäure erhalten.

Versuche mit Tetrachlorkohlenstofflösungen.

Tetrolsäure ist in Kohlenstofftetrachlorid in der Kälte sehr wenig, leicht in der Wärme löslich. Es wurde deshalb die Säure in 20 bis 25 Th. warmem Chlorkohlenstoff gelöst und dann die Lösung durch Eiswasser abgekühlt. Dabei schied sich in den meisten Fällen die Säure in langen Krystallen aus, was beim Arbeiten im Licht von wenig Einfluss war, weil durch den Zusatz der Bromlösung schnell klare Lösung eintrat. Beim Arbeiten im Dunkeln wurde die klare Lösung abgossen.

1. Im Licht tritt auch bei Anwendung von 2 Atomen Brom (welches stets in 5—10 Th. Chlorkohlenstoff gelöst war) sehr bald Bromwasserstoffentwicklung auf, aber selbst bei Anwendung von 3 bis $3\frac{1}{2}$ Atomen Brom tritt nach kurzer Zeit völlige Entfärbung ein, nur wenn 4 Atome Brom zur Verwendung kommen, ist selbst nach 2 Tagen die Lösung nicht völlig entfärbt. Nach dem Absaugen des Chlorkohlenstoffs hinterbleibt eine langsam krystallisierende Masse, welche aus mit etwas Benzol versetztem Ligoïn umkrystallisirt bei 131° schmilzt und dieselbe Tribromcrotonsäure ist, welche bereits Fittig sehr schwierig und in kleiner Menge aus Dibromcrotonsäure erhalten hat ¹⁾. Auf dem eben beschriebenen Wege ist die Säure mit Leichtigkeit zu erhalten, wenn man die Einwirkung im Sonnenlicht und bei niederer Temperatur ($0-10^{\circ}$) vor sich gehen lässt.

2. Beim Arbeiten im Dunkeln ist keine Bromwasserstoffsäure zu beobachten, wenn die Einwirkungstemperatur niedrig gehalten wird; auch tritt bei Anwendung von mehr als 2 Theilen Brom keine vollständige Entfärbung ein. Es entsteht also keine Tribromcrotonsäure, dagegen kann man beim Umkrystallisiren der nach dem Verdunsten des Chlorkohlenstoffs hinterbleibenden Krystallmasse deutlich die Krystalle der hochschmelzenden Form neben denen der niedriger schmelzenden erkennen. Eine gute Trennung beider ist bei der geringen Substanzmenge nicht durchzuführen, obwohl die bei 94° schmelzende Dibromcrotonsäure leichter in Ligoïn löslich ist als die bei 120° schmelzende.

Bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel entsteht also im Sonnenlicht Tribromcrotonsäure, im Dunkeln ein Gemisch beider Dibromcrotonsäuren.

¹ Ann. d. Chem. 268, 107.

Die beiden Dibromcrotonsäuren sind structuridentisch und nur stereoisomer und zwar besitzt die bei 94° schmelzende die unbeständige cis-Form, die bei 120° schmelzende die trans-Form:



Die bei 94° schmelzende Säure ist die unbeständige. Im Gegensatz zu der von Fittig entdeckten Säure zersetzen sich ihre Salze beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und derselben furchtbar stechend riechenden und die Augen reizenden Substanz, welche bereits oben erwähnt ist. Diese Zersetzung ist beobachtet worden beim Erwärmen des Silber-salzes mit Wasser, namentlich aber beim Erhitzen der Säure mit Bariumcarbonat. Schon (vor 14 Jahren) in meiner ersten Mittheilung über Dibromcrotonsäure habe ich angeben können, dass das Calciumsalz beim Kochen mit Silberoxyd eine starke Reduction des Silbers bewirkt und habe damals ausser Bromsilber gebromtes Allylen $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$, oder $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{Br}$ erhalten. Es ist leicht einzusehen, dass ich damals wegen der Gegenwart des Silberoxyds den stechenden Geruch des Acroleins nicht beobachten konnte, und dass bei weiterer Einwirkung das Bromallylen zunächst in $\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{OH}$ und dann sofort in Acrolein übergehen muss, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

- 1) $\text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}(\text{OH})$,
- 2) $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH}(\text{OH}) - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}(\text{OH})$,
- 3) $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$,
- 4) $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO}$.

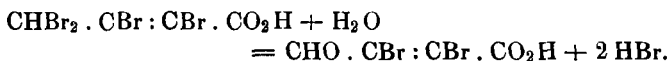
Ferner kann man die bei 94° schmelzende Säure in die höher schmelzende leicht überführen. Leitet man in die concentrirte Benzollösung derselben etwas Bromwasserstoffgas und lässt die Flüssigkeit im Sonnenlicht stehen, so scheiden sich langsam die charakteristischen Krystalle der hochschmelzenden Säure aus, deren Schmelzpunkt auch zu 120° gefunden wurde. In mit Jod versetzter Benzollösung habe ich diese Umwandlung nicht beobachten können.

Beide Dibromcrotonsäuren lassen sich in Tetrachlorkohlenstoff gelöst im Sonnenlichte leicht höher bromiren. Versetzt man die hochschmelzende Säure mit 4 Atomen Brom in 20procentiger Chlorkohlenstofflösung und stellt die schon bei schwachem Erwärmen sich bildende klare Lösung in die Sonne (die Versuche wurden zum Theil in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt), so scheiden sich bei intensiver Lichtwirkung (im Juni) bald in reichlicher Menge dicke radial gestellte farblose Prismen aus, welche bei 146° schmelzen und

Tetrabromcrotonsäure sind. Die niedrig schmelzende Dibromcrotonsäure zeigt merkwürdiger Weise dieses Auskrystallisirenlassen nicht. Zwar öffnen sich auch hier die Röhren unter starkem Druck und Bromwasserstoffentwicklung, und die überwiegende Menge des Reactionsproducts ist ebenfalls dieselbe Tetrabromcrotonsäure, aber daneben entstehen andere leichter lösliche Stoffe, welche die Reinigung des Hauptproducts erschweren, und einmal wurde in kleiner Menge eine bei 213° schmelzende Säure erhalten, deren Bromgehalt ebenfalls auf eine gleich zusammengesetzte Säure deutete. Dass hierbei dieselbe Tetrabromcrotonsäure entsteht, wie bei der Einwirkung von Brom auf die hochschmelzende Dibromcrotonsäure ist leicht verständlich, weil doch im Sonnenlicht durch Bromwasserstoff die niedriger schmelzende Säure in die isomere Säure übergeführt wird. Ich habe deshalb, um zu erfahren, ob es vielleicht möglich sei, die stereoisomere Tri- oder Tetrabromcrotonsäure zu erhalten, bei 94° schmelzende Dibromcrotonsäure mit Brom in Chlorkohlenstofflösung im Wasserbad, also im Dunkeln, erhitzt. Die Wirkung erfolgte sehr langsam und nicht vollständig, sodass diese Dibromcrotonsäure sich ebenso verhält wie die hochschmelzende Säure. Nach achttägigem Erhitzen wurde die Reaction unterbrochen, die noch stark bromgefärbte Lösung verdunstet und der Rückstand mit Benzol gewaschen. So wurde lediglich die bei 131° schmelzende Tribromcrotonsäure gewonnen, welche Fittig durch achttägiges Erhitzen der bei 120° schmelzenden Dibromcrotonsäure in kleiner Menge erhalten hat.

Also auch im Dunkeln findet, wenn man der Tribromcrotonsäure die sehr wahrscheinliche Formel $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{Br} \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ giebt, durch die entstehende Bromwasserstoffsäure bei höherer Temperatur zunächst die Umwandlung der bei 94° schmelzenden Säure in die höher schmelzende statt. Letztere wird alsdann in die Tribromcrotonsäure verwandelt.

Interessant ist, dass man von der Tribromcrotonsäure noch leicht ein Silbersalz erhalten kann, während die Tetrabromcrotonsäure fast augenblicklich, wenn ihre durch verdünntes Ammoniak neutralisirte Lösung mit Silbernitrat versetzt wird, Bromsilber abscheidet. Hierbei entsteht fast in berechneter Menge die Mucobromsäure, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$. Der chemische Vorgang ist leicht verständlich:



Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass hierbei umgekehrt der Uebergang der fumaroiden Form in die maleinoide stattfindet.

Experimenteller Theil.

Dibromcrotonsäure, $\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$
 $\text{Br} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bei 94° schmelzende
 Krystalle, deren Messung Hr. Dr. Fock auszuführen die Güte hatte.

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.9389 : 1 : 0.8773.$$

$$A = 104^\circ 24' \quad \alpha = 106^\circ 33'$$

$$B = 94^\circ 26' \quad \beta = 99^\circ 21'$$

$$C = 72^\circ 55' \quad \gamma = 71^\circ 5'.$$

Beobachtete Formen: $a = \left\{ 100 \right\} \infty \bar{P} \infty$, $b = \left\{ 010 \right\} \infty \bar{P} \infty$,
 $c = \left\{ 001 \right\} 0 P$ und $0 = \left\{ \bar{1}\bar{1}\bar{1} \right\} P_1$.

Die farblosen Krystalle sind theils kurz prismatisch, theils dick tafelförmig. Die grösseren Individuen zeigen Dimensionen bis zu 3 mm. Ohne Messung kann man sich in den einzelnen Krystallen schwer orientiren, da bald die eine bald die andre Form vorherrscht. Die Flächen geben im Allgemeinen schlechte Bilder, sodass die Messungsergebnisse mit einem möglichen Fehler etwa bis zu $\frac{1}{2}$ Grad behaftet sind.

Beobachtet	Berechnet
$a : b = (100) : (0\bar{1}0) = 72^\circ 55'$	—
$a : c = (100) : (001) = 85^\circ 34'$	—
$b : c = (010) : (001) = 75^\circ 36'$	—
$0 : c = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (001) = 56^\circ 43'$	—
$0 : a = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}00) = 61^\circ 52'$	—
$0 : b = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (0\bar{1}0) = \text{ca. } 72^\circ$	$72^\circ 16'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die Säure ist leichter in Benzol, Chloroform, Ligroin löslich als die stereoisomere Säure. Beim Kochen mit Wasser, worin sie schwer löslich ist, wird sie nur in sehr geringem Maasse zersetzt.

Das Bariumsalz, $(\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$, ist wasserfrei, sehr leicht in Wasser löslich und wird am besten durch Zusatz von Bariumcarbonat zu in kaltem Wasser vertheilter Säure, Filtriren und Verdunstenlassen der Lösung erhalten. Es zersetzt sich beim Erwärmen auf $90-100^\circ$.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$.

Procennte: Ba 21.99.

Gef. » » 21.65.

Das Bariumsalz der stereoisomeren Säure enthält 2 H_2O .

Das Silbersalz, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2\text{O}_2\text{Ag}$, wird als weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten, wenn zu mit verdünntem

Ammoniak (2 pCt.) neutralisirter Dibromcrotonsäure Silbernitrat hinzugefügt wird. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich vollständig unter Abscheidung von Bromsilber, Entwicklung von Kohlensäure und Bildung eines heftig riechenden Körpers (Acrolein).

Analyse: Ber. für $C_4H_3Br_2O_2Ag$.

Procente: Ag 30.77.

Gef. » » 30.93.

Durch Natriumamalgam wird die Dibromcrotonsäure sehr leicht und quantitativ in Tetrolsäure zurückverwandelt. Es entsteht hierbei keine Spur einer wasserstoffreicheren Säure. Dieser Befund steht in Einklang mit der Annahme von Fittig, dass durch Natriumamalgam zunächst nur die Bromatome eliminirt werden und erst dann Anlagerung von Wasserstoff stattfindet, wenn die so entstandene entbromte Verbindung unter den gewählten Bedingungen überhaupt Wasserstoff aufzunehmen fähig ist. Auch die bei 120° schmelzende Dibromcrotonsäure wird durch Natriumamalgam in Tetrolsäure übergeführt.

Zu 2 g unter Wasser befindlicher Dibromcrotonsäure wurde unter Abkühlung 3procentiges Natriumamalgam in einzelnen Antheilen gesetzt und durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Flüssigkeit möglichst neutral erhalten. Es wurde etwa doppelt so viel Amalgam verwendet, als zur Bildung von Crotonsäure erforderlich gewesen wäre. Dann wurde die klare Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und der Rückstand der getrockneten ätherischen Lösung, welcher sofort erstarrte, aus Ligroin umkrystallisirt. Er zeigte die Krystallform und den Schmelzpunkt (76°) der Tetrolsäure und wurde zum Ueberfluss noch analysirt.

Analyse: Ber. für $C_4H_4O_2$.

Procente: C 57.14, H 4.76 pCt.

Gef. » » 56.90, » 4.95 »

Tribromcrotonsäure, $\begin{matrix} CH_2Br & \cdot & C & \cdot & Br \\ & & \cdot & & \\ & & Br & \cdot & C & \cdot & CO_2H \end{matrix}$, entsteht leicht, wenn auf in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Tetrolsäure Brom bei intensivem Sonnenlicht und bei niederer Temperatur (0°) einwirkt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Säure in grossen glasglänzenden Prismen. Sie schmilzt bei 131° , ist sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in warmem Ligroin, sehr leicht in Benzol löslich. In Wasser löst sie sich schwer. Bei $90-100^{\circ}$ verdampft sie langsam. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder besser mit Natriumalkoholat spaltet sie zunächst 2 Brom ab (gefunden wurden bei einem Versuch 46.42 pCt. statt der berechneten 49.53 pCt. Brom), jedoch wurde diese Zersetzung nicht weiter verfolgt.

Analyse: Ber. für $C_4H_3Br_3O_2$.

Procente: C 14.86, H 0.93, Br 74.30.

Gef. » » 14.93, » 0.97, » 74.94.

(Die durch achttägiges Erhitzen der leicht schmelzenden Dibromcrotonsäure mit Brom im Wasserbad gewonnene Tribromcrotonsäure (0.09 g) lieferte etwas zu viel Brom, 75.77 statt 74.30 pCt., obwohl sie den richtigen Schmelzpunkt zeigte.)

Das Silbersalz, $C_4H_2Br_3O_2Ag$, in gleicher Weise wie das dibromcrotonsäure Silber dargestellt, ist ein weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_4H_2Br_3O_2Ag$.

Procente: Ag 25.12.

Gef. » » 24.93.

Tetrabromcrotonsäure, $CHBr_2 \cdot C \cdot Br$
 $Br \cdot C \cdot CO_2H$ Lässt man bei

120° schmelzende Dibromcrotonsäure mit etwa der doppelten Menge in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Brom im directen Sonnenlichte zusammenstehen, so entwickelt sich alsbald Bromwasserstoffsäure. Die Entwicklung lässt nach oder hört auf, sobald das Licht schwächer wird oder aufhört. Bei intensivem Licht scheidet sich nach 2 bis 3 Tagen in grossen, glänzenden, radial gestellten Prismendrusen die Tetrabromcrotonsäure aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 146° schmilzt. Sie ist schwer in Kohlenstofftetrachlorid, noch schwerer in Ligroïn, ziemlich leicht in Benzol, sehr wenig in Wasser löslich.

Analyse: Ber. für $C_4H_2Br_4O_2$.

Procente: C 11.94, H 0.50, Br 79.60.

Gef. » » 12.04, » 0.56, » 79.86.

Salze aus dieser Säure in reinem Zustande darzustellen gelingt kaum. Schon beim Verdunsten seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Bariumsalz theilweise. Das als Niederschlag zunächst entstehende Silbersalz zersetzt sich fast momentan. Letztere Zersetzung ist eingehender studirt worden.

Durch Natriumamalgam wird die Tetrabromcrotonsäure ebenso wie die beiden Dibromcrotonsäuren in Tetrolsäure übergeführt. Man kann sehr scharf das Ende der Reaction beobachten. Fügt man nämlich 3procentiges Natriumamalgam zu unter Wasser befindlicher Tetrabromcrotonsäure, so zerfliesst das Amalgam unter starker Erwärmung fast augenblicklich, ohne dass die geringste Spur Wasserstoff entsteht. Hat man so viel Amalgam hinzugefügt, als der Gleichung $C_4H_2Br_4O_2 + 6Na + 2H_2O = C_4H_4O_2 + 4NaBr + 2NaHO$ entspricht, so bringt ein weiterer Zusatz von Amalgam keine Erwärmung mehr hervor und es beginnt Wasserstoff sich zu entwickeln. Aethert man

nach dem Ansäuern die Flüssigkeit aus, so hinterlässt die getrocknete ätherische Lösung beim Verdampfen einen krystallisirenden Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus Lignoïn bei 76° schmilzt und leicht als reine Tetrolsäure zu erkennen ist.

Setzt man zu in wenig Wasser vertheilter Tetrabromcrotonsäure verdünntes (2procentiges) Ammoniak, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt und klare Lösung erfolgt ist, und fügt nun Silbernitratlösung hinzu, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der fast augenblicklich gelblich wird und aus Bromsilber besteht, welches mehr oder weniger eine organische Substanz eingeschlossen enthält.

(Bei einem der verschiedenen Versuche ergab dieser Niederschlag 40.37 pCt. Silber, während Bromsilber 57.45 pCt. enthält, tetrabromcrotonsäures Silber nur 21.22 pCt.)

Es wurde deshalb sowohl die vom Bromsilber abfiltrirte stark sauer reagirende Lösung, als auch das Bromsilber nach dem Auswaschen, und nachdem es der Sicherheit wegen mit etwas Salzsäure versetzt worden war (was überflüssig ist), mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug der wässrigen Lösung hinterliess eine schön in Blättern krystallisirende, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 122° schmelzende, sauer reagirende und kohlen-säure Salze zersetzende Substanz von der Zusammensetzung $C_4H_2Br_2O_3$, sodass sie nach der Gleichung: $C_4H_2Br_4O_2 + H_2O = C_4H_2Br_2O_3 + 2HBr$ entstanden ist.

Die Verbindung $C_4H_2Br_2O_3$ ist Mucobromsäure, $\begin{matrix} CHO \cdot C \cdot Br \\ CO_2 H \cdot C \cdot Br \end{matrix}$ deren Schmelzpunkt freilich zu 120° angegeben ist. Aber alle übrigen in der Literatur angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen der von mir erhaltenen Säure überein. Namentlich wurde das Vorhandensein einer Aldehydgruppe noch besonders mittels Fuchsin-schwefeliger Säure constatirt.

Analyse: Ber. für $C_4H_2Br_2O_3$.

Procente: C 18.60, H 0.77, Br 62.02.

Gef. » » 18.71, » 0.99, » 61.65.

Aus dem Bromniederschlage wurde durch Ausziehen mit Aether in geringer Menge eine zähe gelbliche Masse gewonnen, die zum Theil in Ammoniak löslich sich erwies. Der in Ammoniak unlösliche Theil wurde in Benzol gelöst und mit Lignoïn gefällt. So wurde er in langen unter Zersetzung bei 160° schmelzenden Nadeln erhalten, und scheint der einzigen Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_3H_3Br_3$ zu besitzen. Leider konnte ich die Substanz bei Wiederholung der Versuche nicht wiedergewinnen.

Analyse: Ber. für $C_3H_3Br_3$

Procente: C 12.91, H 1.08.

Gef. » » 13.26, » 1.31.

Diese Verbindung verdankt ihre Entstehung jedenfalls einer geringen Verunreinigung der Tetrabromcrotonsäure mit Tribromcrotonsäure. Die Tetrabromcrotonsäure, aus welcher dieses polymere Tribrompropylen erhalten worden war, war nicht absolut rein und hatte den Schmelzpunkt 143° .

Der in Ammoniak lösliche Theil besteht theils aus ein wenig unveränderter Tetrabromcrotonsäure, welche beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung niederfällt, theils aus etwas Mucobromsäure.

Bei Ausführung dieser Versuche bin ich mit dankenswerthem Eifer von Hrn. Salomon unterstützt worden.

389. Eug. Bamberger und Fr. Meimberg: Einige weitere Beobachtungen über Azofarbstoffe.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Das Resultat einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾, welche die vergleichende Untersuchung der aus normalen und aus Isodiazoverbindungen entstehenden Reactionsproducte zum Gegenstand hatte, gipfelte in dem Satz: »die Isomerie der beiden Diazohydrate verschwindet bei den bisher untersuchten Umsetzungen, d. h. aus normalen und Isoverbindungen entstehen identische Reactionsproducte«. An der Richtigkeit dieses Ausspruchs ist jetzt nicht mehr zu zweifeln, nachdem die Identitätsfrage auch in jenen zwei Fällen, in welchen sie damals noch unentschieden war, in dem erwarteten Sinne beantwortet werden konnte. Wir haben uns nämlich inzwischen überzeugt, dass die aus normalem und aus Iso-*p*-nitrodiazobenzol sowohl mittels Methyl- wie Aethylanilin entstehenden Farbstoffe in jeder Beziehung identisch sind²⁾.

Es bedarf keines besonderen Hinweises, dass das Ergebniss jener vergleichenden Untersuchung nicht eben zu Gunsten der sterischen Diazo-Hypothese spricht, denn man sieht nicht ein, warum der Uebergang der normalen Diazokörper in Amido- und Diazoamidoverbin-

¹⁾ Diese Berichte 28, 837.

²⁾ Wenn man die aus normalem Diazosalz entstehenden oft (4—5 Mal) aus kochendem Ligroin umkrystallisirt und jedesmal längere Zeit der Behandlung mit Thierkohle unterwirft, so verlieren sie ihren orangen Farbenton und werden rein gelb (diese Berichte 28, 844). — Ebenso hat sich die früher geäußerte (p. 847) Vermuthung als richtig erwiesen, dass das aus Toluol erhaltene *p*-Nitrophenylazo-*m*-kresol identisch ist mit dem aus Alkohol krystallisirenden.