

Als wir eine alkoholisch-wässrige Anthranillösung mit Hydroxylamin und Luft bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd behandelten, entstand (neben anderen, noch zu untersuchenden Körpern) zur Hauptsache ein Gemisch von Orthoamido- und Ortho-nitro-Benzaldoxim, deren Identität durch Schmelzpunkte, Reactionen und nachfolgende Analysen festgestellt wurde:

Nitrobenzaldoxim¹⁾: 0.1437 g Sbst.: 0.2673 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₇H₅N₂O₃. Ber. C 50.91, H 3.70.

Gef. » 50.70, » 3.64.

Amidobenzaldoxim: 0.0726 g Sbst.: 13.9 ccm N (22°, 723 mm).

C₇H₅N₂O. Ber. N 20.58. Gef. N 20.57.

Mit der genaueren Festlegung der Bedingungen, unter welchen diese Resultate erhalten wurden, sind wir noch beschäftigt.

Die Untersuchungen über Anthranil werden fortgesetzt.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

605. Arthur Michael:

Zur Kenntniss der Substitutionsvorgänge in der Fettreihe.

(Eingegangen am 19. November 1901; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Nach einer Auffassung von Kekulé²⁾ besteht das erste Stadium jeder chemischen Umsetzung in einer gegenseitigen Anziehung der auf einander wirkenden Moleküle, derart, dass sie sich dabei gewissermaassen zu Doppelmolekülen verschmelzen, worauf, unter Ausgleich der chemischen atomaren Verwandtschaften, ein Zerfall derselben in mindestens zwei Moleküle eintritt. Diese wichtige, aber fast vergessene Vorstellung versinnbildlicht nicht nur in anschaulicher Weise die bei einer Reaction sich abspielenden Vorgänge, sondern ist zum Verständniss des thatsächlich Bekannten wohl geradezu unentbehrlich³⁾. Sie ist aber noch einer weiteren Ausbildung fähig, indem man die Erfahrungen, die man über das Bestreben der Säuren, sich zu neutralisiren, gemacht hat, auf die Vorgänge überträgt, die

¹⁾ Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt nicht, wie in der Litteratur (d. Ber. 18, 3060 [1882]) angegeben, bei 95°, sondern bei 99.5—100.5° (corr.).

²⁾ Lehrb. d. org. Chem. I, 142.

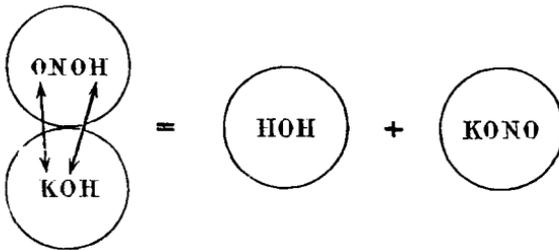
³⁾ Es ist ohne Annahme einer solchen specifischen molecularen Anziehung sonst nicht verständlich, dass Wasserstoff, ganz unabhängig von der Menge des vorhandenen Halogens, in organischen Verbindungen schrittweise durch Halogen ersetzt wird.

sich beim Ausgleich der atomaren, chemischen Affinitäten abspielen. Gerade wie sich die schwächste Säure bei Gegenwart selbst der stärksten Säure mit einem geringen, obwohl fast verschwindend kleinen Antheil der zur Sättigung der gesammten Säuremenge ungenügend vorhandenen Base verbindet, so wird auch das schwächste mit dem stärksten Atom um den Affinitätsausgleich concurriren, vorausgesetzt, dass es sich dabei um die Bildung einer existenzfähigen Verbindung und um einen unter Entropievermehrung vor sich gehenden Zerfall handelt. Es muss aber die relative Anzahl der unter directer Mitwirkung des schwachen Atoms in jeder chemischen Zeiteinheit entstehenden Moleküle verschwindend klein sein im Vergleich zu denen, die von der Thätigkeit des chemisch starken Atoms herkommen. Je näher die relativen Affinitätscoëfficienten der Säuren zusammenliegen, desto weniger wird das Verhältniss der sich bildenden Salzmengen differiren, und ganz dementsprechend, je ähnlicher einander die concurrirenden Atome der Doppelmoleküle in ihren Affinitäten zum dritten Atom sind, desto weniger verschieden wird die relative Anzahl der sich bildenden beiden Moleculararten sein.

Die noch fast allgemein angenommene Hypothese, es handle sich bei den Substitutionsvorgängen lediglich um einen directen Austausch gewisser Atome, stammt aus einer Zeit, zu welcher man nichts Sicheres über chemische Structur wusste. Diese Hypothese ist aber mit unseren heutigen Kenntnissen nicht nur unvereinbar, sondern widerspricht direct den Grundlagen unserer heutigen Anschauungen über die Vertheilung chemischer Kräfte unter einander. Wie verschieden die neue und die alte Hypothese in ihrer Anwendung auf Deutung der Substitutionsvorgänge sein können, soll an einigen Beispielen erläutert werden.

Das Molekül der salpetrigen Säure enthält Sauerstoffatome, die bezüglich ihres Energiegehaltes enorm verschieden sind; denn bei der Vereinigung des einen Sauerstoffatoms mit Wasserstoff wird ein bedeutender Theil seiner Energie als Wärme abgegeben, während es sich bei dem nur an Stickstoff gebundenen Sauerstoffatome höchstens um den Verlust eines geringen Bruchtheiles seiner Energie handeln kann. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Kali handelt es sich darum, erstens, die zur Trennung des Kaliums vom Hydroxyl nöthige, grosse, chemische Kraft aufzuwenden, und zweitens, dem Entropiegesetz entsprechend, möglichst viel von der noch sehr bedeutenden chemischen Energie des Kaliums in Wärme zu verwandeln. Daraus geht hervor, dass der Zerfall des Salpetrigesäure-Kali-Moleküls einerseits so gut wie vollständig durch die gegenseitigen chemischen Anziehungskräfte des Nitrosylsauerstoffs und Kaliums und andererseits der Wasserstoffatome der Säure zum Sauerstoff des Kalis vollzogen wird. Auch die frühere Annahme, es handle sich bei dieser Reaction

um eine Addition des Kalis an das Nitrosyl der Säure nach dem positiv-negativen Princip, mit darauffolgendem Zerfall des Additionsproductes in Wasser und Nitrit, ist nicht aufrecht zu halten; denn dem Wasserstoff der Säure kommt eine weit grössere Anziehungs- sowie Sättigungs-Kraft für Hydroxyl zu als dem Stickstoff, weshalb der Zerfall des Doppelmoleküls sofort nach dieser Richtung hin vor sich gehen muss¹⁾. Man kann den Vorgang der Einwirkung von salpetriger Säure auf Kali in folgender Weise graphisch darstellen:



Bei dem besprochenen Beispiel der Salzbildung entstehen nach den beiden Anschauungsweisen die gleichen Producte, weshalb wir eine Umsetzung betrachten wollen, bei der dies nicht der Fall ist. Gelegentlich der Discussion über die Constitution des Natriumacetessigesters wurde darauf hingewiesen, dass Blausäure durch HCN und Cyankalium durch KCN auszudrücken sei²⁾. Bedenkt man,

¹⁾ Es soll hiermit nur gesagt werden, dass der Zerfall eines jeden Doppelmoleküls durch die Stärke der in Thätigkeit tretenden, chemischen, atomaren Kräfte bedingt wird. Die neue Auffassung kann daher in manchen Fällen mit der früheren zusammenfallen, so z. B. bei der Bildung von Nitrobenzol, bei welcher die Anziehung einerseits von Wasserstoffatomen des Benzols zum Nitroxylsauerstoff und andererseits von Phenyl zum Stickstoff zur Geltung kommen muss und hierdurch das früher angenommene intermediäre Additionsproduct zunächst gebildet wird. (vgl. diese Berichte 29, 1795). ▶

²⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. 37, 522.

Die Constitution der Blausäure im strengsten Sinne des Begriffes ist wohl durch $x\text{HCN} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ auszudrücken, wobei x eine überaus grosse Zahl darstellt. Es geht dies hervor, einerseits aus der Umlagerung von H_3CNC in H_3CCN beim mässigen Erhitzen, da eine solche Umwandlung beim entsprechenden Wasserstoffderivate viel leichter, wenn auch weniger vollständig, vor sich gehen müsste, andererseits aus dem Grad des auf Methonyl wirkenden negativen Einflusses, welcher nach neueren Untersuchungen nothwendig ist, um theilweise Enolisirung zu veranlassen. Die Ansicht von Ostwald (Lehrb. allgem. Chem. II), dass HNC die geringe Acidität der Blausäure besser erklärt als HCN, widerspricht Allem, was man über den relativen negativen Einfluss von Stickstoff und Kohlenstoff auf damit verbundene Wasserstoffatome weiss; wenn die Verhältnisse bei der Säurebildung

dass Stickstoffwasserstoff eine ziemlich starke Säure ist, während sämtliche Verbindungen, die Kalium direct an Kohlenstoff gebunden enthalten, sofort durch Wasser unter Bildung von Kaliumhydrat zersetzt werden, so konnte man aus diesen Verwandtschaftsbeziehungen von Stickstoff und Kohlenstoff zum Kalium mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass der Zerfall des Blausäure-Kaliumhydrat-Moleküls, einerseits durch die Affinität von Kalium zum Stickstoff, andererseits durch die von Wasserstoff zum Hydroxyl bedingt wird, und dass Cyankalium die Constitution KNC besitzen muss.

Es wurde vor Kurzem¹⁾ experimentell nachgewiesen, dass die Bildung von Natriumderivaten aus Verbindungen, die das Radical $.CO.CH$ enthalten, weit weniger von einer Erhöhung der Negativität des Sauerstoffs und Wasserstoffs, als von einer hinreichenden Lockerung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung abhängt. Die Bildung von Natriumacetessigester aus Acetessigester und Natrium ist daher in der Weise aufzufassen, dass die Verwandtschaft des Carbonylsauerstoffs zum Natrium genügend stark ist, um die des Methylenkohlenstoffs zum Wasserstoff zu überwinden, und es ist anzunehmen, dass $H_3C.C(O Na):CH.COOC_2H_5$ das directe Product der Einwirkung darstellt.

Diese Auffassung giebt ein Bild einer jeden Umsetzung zwischen einer Säure oder als solcher reagirenden Verbindung und einem Metall, indem die Verwandtschaft desjenigen negativen Atoms der Säure zum Metall zur Geltung kommt, durch deren Ausgleich der grösste Entropiezustand bedingt wird. Diese Verwandtschaft muss aber in allen Fällen ausreichend sein, um die Anziehung des Wasserstoffs zu dem damit verbundenen, nicht metallischen Atom zu überwinden. Bei der Blausäure handelt es sich daher darum, dass die Affinität des Stickstoffs zu einem Metall genügend stark ist, um die des Wasserstoffs zum Kohlenstoff zu überwinden²⁾. Nur bei einem Metall, dem Quecksilber, scheinen die Affinitätsverhältnisse umgekehrt zu liegen,

so liegen, wie Ostwald sie annimmt, so müsste Chloroform eine starke Säure sein. Nef (Ann. d. Chem. 287, 265) meint, die Formel HNC sei durch die giftigen Eigenschaften von Blausäure und Alkylisonitrilen im Gegensatz zur Nichtigkeit von Alkylnitrilen gestützt. Abgesehen davon, dass bis jetzt keine erkennbaren allgemeinen Beziehungen zwischen Giftigkeit und chemischer Structur ermittelt worden sind, geht schon aus der Giftigkeit des Cyans, welches weder zur Isonitrilgruppe gehört, noch ein zweierthiges Kohlenstoffatom besitzt, hervor, wie wenig eine solche Schlussfolgerung begründet ist.

¹⁾ Michael, diese Berichte 33, 3734 [1900].

²⁾ Die oben besprochene Auffassungsweise des Substitutionsvorganges ist leicht auf andere anorganische und organische Umsetzungen übertragbar und für die weitaus meisten Fälle der früheren Additionshypothese vorzuziehen.

und bei der Salzbildung aus Blausäure und Quecksilber oder seinem Oxyd scheint es nicht auf die Anziehung zwischen Metall und Stickstoff, sondern zwischen Metall und Kohlenstoff anzukommen. In diesem Falle würde Quecksilbercyanid die Constitution $\text{Hg}(\text{CN})_2$ besitzen, wodurch seine von den übrigen Metalleyaniden abweichenden Eigenschaften vielleicht erklärt werden.

Im experimentellen Theil dieser Untersuchungen ist das Verhalten von Brom und Chlor zu Hexan und monobasische Fettsäuren vom Standpunkt des Vertheilungsprincips¹⁾ studirt worden. Um zunächst ein einfaches Beispiel von diesem Gesichtspunkt aus zu betrachten, soll der Zerfall des Brom-Propan-Moleküls besprochen werden. Es kommen hierbei drei Factoren in Betracht; erstens, die relativen Verwandtschaften der Methyl- und Methylen-Wasserstoffe zum Halogen, zweitens, die Fragen nach der Ungleichwerthigkeit der Kohlenstoffatome in denselben Radicalen, und drittens, die relative Lockerung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in denselben. Den Wasserstoff- und den Kohlenstoff-Atomen des Methylen kommt eine grössere Verwandtschaft zum Brom zu als denen des Methyls, da Methyl positiver als Wasserstoff ist und die Atome des Methylen symmetrisch im Molekül vertheilt sind. Da man zum Verständniss des Verlaufes organischer Reactionen annehmen muss, dass der Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffes durch Methyl eine Lockerung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Molekül zur Folge hat²⁾, so kommen sämtliche Factoren, welche die Wasserstoffsubstitution durch Brom begünstigen, für die Methylengruppe des Propans in Frage, und es war daher vorauszusehen, dass die grössere Anzahl der Brom-Propan-Moleküle unter Bildung von Isopropylbromid zerfallen würden. Obwohl es sich beim Methylen und Methyl des Propans um den sehr bedeutenden Unterschied zwischen dem Einfluss von CH_3 weniger H und CH_2 weniger H handelt³⁾, so war die ausschliessliche Bildung von Isopropylbromid doch nicht zu erwarten, da die Verwandtschaftsfactoren vom Methyl zu Brom immerhin ziemlich bedeutend sind. Konnte man bei dieser Reaction die Bedingungen derartig wählen, dass nur Monobrompropane entstehen, und es ermöglichen, dass dieselben sofort nach ihrer Bildung aus dem System ausgeschieden würden, so würde das Entstehungsverhältniss von Isopropylbromid zu Propylbromid die relativen Verwandtschaftswerthe der Methylen- und Me-

¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 343–356.

²⁾ Ebenda 293, Regel VII.

³⁾ Ebenda 344. Der obenstehende Index bedeutet die Stellung des betreffenden Atoms gegenüber dem Kohlenstoffatom des Methyls als 1 angenommen.

thyl-Gruppe des Propans gegen Brom ausdrücken, wodurch ein für weitere Berechnungen werthvoller Coefficient erhalten würde. Eine solche ideale Ausführung der Halogenirung scheint jedoch beim Propan auf grosse experimentelle Schwierigkeiten zu stossen, da die Reactionsproducte bei den bisherigen Versuchen wenigstens zum grössten Theil immer aus mehrfach halogenirten Derivaten bestanden haben.

Indem Schorlemmer¹⁾ Brom in Dampf von Hexan, das in einem Kolben unter Rückfluss erhitzt wurde, einleitete, waren die gestellten Bedingungen fast genau erfüllt, da die gebildeten Monobromhexane in Folge ihrer den Siedepunkt des Hexans bedeutend übersteigenden Siedepunkte zum grössten Theil sofort nach ihrer Bildung ausgeschieden wurden und das Halogen ausserdem stets in chemischer Berührung mit einem grossen Ueberschuss von Hexan war. Obwohl Schorlemmer auf diese Weise eine Polybromirung des Hexans zum grössten Theil vernied, gelang es ihm jedoch, unter den Umsetzungsproducten nur die Bildung von 2-Bromhexan nachzuweisen. Vom Standpunkt des Vertheilungsprincips müssten bei dieser Reaction aber 1-Bromhexan in nachweisbaren Mengen, insbesondere aber 3-Bromhexan neben 2-Bromhexan in nicht unbeträchtlichem Verhältniss gebildet werden, da der Unterschied zwischen den Verwandtschaftscoefficienten der beiden ungleichwerthigen Methylen des Hexans nur durch den Einfluss von in unmittelbarer Beziehung stehenden Radicalen bedingt wird²⁾. Es wurde daher die Untersuchung von Schorlemmer von uns wiederholt und hierbei bestimmt nachgewiesen, dass die Bildung von 1-Bromhexan in geringem Maasse in der That stattfindet. Durch Anwendung der Semicarbazidmethode³⁾ konnte ferner bewiesen werden, dass die Ueberführung des gebildeten secundären Bromidanteils in das Keton zu einem Gemisch von etwa 1 Theil 3-Hexanon mit 4 Theilen 2-Hexanon führte.

Da Chlor sowohl zu den im relativ positiven Zustand sich befindlichen Kohlenstoffatomen des Hexans als auch zu dessen Wasserstoffatomen eine grössere Anziehung besitzt als Brom, so kann mit ersterem Halogen die Differenz in den Verwandtschaftscoefficienten der Methylen- und Methyl-Gruppen keine so grosse Rolle als bei Anwendung von Brom spielen. Dass thatsächlich primäres Chlorhexan in nicht unbedeutend grösserem Verhältniss als primäres Bromhexan gebildet wird, geht aus der vorliegenden und einer Untersuchung

¹⁾ Ann. d. Chem. 188, 280.

²⁾ Dieser Unterschied kommt durch $\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{H}_3$ weniger $\overset{\text{H}}{\text{H}} > \overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_3$ weniger $\overset{\text{H}}{\text{H}}$ zum Ausdruck, indem $\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{H}_3$ weniger $\overset{\text{H}}{\text{H}}$ den relativen Werth für das mittelständige Methylen des Hexans bedeutet. Vgl. Journ. für prakt. Chem. 60, 349.

³⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 347.

von Schorlemmer¹⁾ hervor; es muss aber die von ihm als 2-Chlorhexan angesprochene Flüssigkeit aus einem Gemisch von 2- und 3-Chlorhexan bestanden haben, und zwar müssen die Mengenverhältnisse, nach welchen beide Producte entstehen, entschieden weniger divergiren als dies bei den secundären Bromhexanen der Fall ist.

Der Verlauf der Einwirkung von Brom auf Propionsäure ist durch theoretische Speculationen deshalb im Voraus nicht zu bestimmen, weil der Einfluss des negativen Carboxyls auf die Verwandtschaftsfactoren der Methylene- und Methyl-Gruppe nach zwei entgegengesetzten Richtungen hin wirkt. Indem der Kohlenstoff und die Wasserstoffatome des Methylens mehr als die des Methyls dem negativen Einfluss des Carboxyls ausgesetzt sind, werden sie in einen relativ stärker negativen Zustand versetzt, wodurch ihre Verwandtschaftsgrössen zu Brom in bedeutenderem Maasse herabgedrückt werden. Dagegen wird die Affinität vom Kohlenstoff zum Wasserstoff durch Einführung eines negativen Radicals an die Stelle des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs verringert, und diese Lockerung muss bei der Methylene-Gruppe der Propionsäure offenbar grösser sein als bei ihrer Methyl-Gruppe. Es ist nun eine Erfahrungsthatsache, dass einerseits die Lockerung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung durch den Einfluss des Carboxyls in Fettsäuren auf die Affinitätsgrössen von Methylene- und Methyl-Gruppen zu Brom die entscheidende Rolle spielt; dass aber andererseits dieser Einfluss von negativen Gruppen periodischer Natur ist, indem bei genügender Zunahme des negativen Einflusses der Wasserstoff wieder in einen Zustand der relativ geringeren Empfindlichkeit gegen Substitutionseinflüsse übergeht.

Im Gegensatz zu einer Angabe von Erlenmeyer sen.²⁾ ist es uns nicht gelungen, die Entstehung von β -Brombuttersäure bei der Einwirkung von Brom auf Buttersäure nachzuweisen. Es muss aber schon durch Ersatz des Carboxyls der Buttersäure durch das negativere Radical COCl eine Zustandsänderung zu Gunsten der Empfindlichkeit der β -Methylenwasserstoffatome eingetreten sein; denn durch Einwirkung von Brom auf Butyrylchlorid gelang es uns leicht, die Bildung des β -Bromderivates zu etwa 10—15 pCt. nachzuweisen. Die Einwirkung von Brom auf Butyrylchlorid ist zum Theil auch in der Weise vor sich gegangen, dass neben Substitution von Wasserstoff durch Brom ein directer Ersatz des Chlors durch Brom stattgefunden hat. Der grosse Unterschied in der relativen Positivität der α - und β -Wasserstoffatome der Propionsäure, sowie die im Vergleich zum Brom bedeutend grössere Affinität des Chlors zum Wasserstoff machte es wahrscheinlich, dass Chlor mehr als Brom die

¹⁾ Ann. d. Chem. 161, 276; 199, 143.

²⁾ Diese Berichte 10, 636 [1877].

β -Stellung bei seiner Einwirkung auf Propionsäurechlorid aufsuchen würde, was der Versuch bestätigte; es bildeten sich dabei etwa 60 Theile β - auf 40 Theile α -Chlorpropionylechlorid. Geht man von diesem thatsächlichen Verhältnisse beim Propionylchlorid aus, so sollte der Ersatz eines α -Wasserstoffatoms durch Methyl das Procentverhältniss von α -Chlorderivat erhöhen, da der Einfluss des positiven Methyls mehr auf die α - als auf die β -Stellung sich erstreckt. In der That zeigte das Studium der Einwirkung von Chlor auf Isobutyrylchlorid den richtenden Einfluss des Methyls auf das Deutlichste, denn auf 60–70 pCt. α -Derivat wurden nur 30–40 pCt. β -Derivat gewonnen. Ersetzt man hingegen ein β -Wasserstoffatom des Propionylchlorids durch Methyl, so wäre vom Standpunkt der Theorie aus zu erwarten gewesen, dass der Einfluss desselben eine Herabsetzung des Entstehungsverhältnisses von α -Chlorderivat zeigen würde, da aber die Verwandtschaftscoefficienten der Methyl- und β -Methylen-Gruppe des Butyrylchlorids nicht so sehr weit auseinander liegen, und es sich ausserdem um ein so kräftiges Reagens wie Chlor handelte, so war daneben auch die Bildung von γ -Chlorderivat voranzusehen. Auch in diesem Fall entsprach das Resultat der Voraussetzung, denn es entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Butyrylchlorid α -, β - und γ -Chlorbutyrylchlorid in Verhältnissen von etwa 20 zu 60 zu 20 pCt.¹⁾ Es geht aus diesen Resultaten hervor, dass die Gewohnheit, bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Fettderivate einfach strenge Analogie anzunehmen, nicht mehr aufrecht zu halten ist; in der Litteratur kommen auch mehrfach Angaben vor, die in dieser Richtung sicherlich einer Revision bedürfen.

Nach Erlenmeyer sen. und Marx²⁾ soll α -Brombuttersäureäthylester beim längeren Erhitzen fast völlig in das β -Bromderivat übergehen. Angesichts der verhältnissmässig grossen Schwierigkeit, aus den α -Bromfettsäuren Bromwasserstoff abzuspalten, schien diese Angabe befremdend, und die Wiederholung der betreffenden Versuche ergab

¹⁾ Bei den Benzolsubstitutionen kommen im Allgemeinen dieselben Verhältnisse wie in der Fettreihe in Betracht. Je positiver die Seitengruppe eines monosubstituirten Benzols ist, um so mehr zeigt sich die Tendenz zur Bildung von Orthoderivaten, wobei der am meisten unter dem positiven Einfluss stehende Wasserstoff vorzugsweise ersetzt wird. Mit Abnahme der Positivität der Seitengruppe nimmt die Bildung von Para- auf Kosten der Ortho-Derivate zu, und mit zunehmender Negativität derselben findet nun Vermehrung der Meta- auf Kosten der Para Substitution statt; es geht daher der negative Substituent mit Vorliebe in diejenige Stellung, die am wenigsten von dem stark negativen Radical beeinflusst wird. Auch die Natur des Substituenten spielt eine Rolle, und zwar liegen hier Verhältnisse vor, wie sie in der Fettreihe beim Chlor und Brom gefunden wurden.

²⁾ Erlenmeyer, Lehrb. organ. Chem. 2, 93.

auch, dass, obwohl eine derartige Umlagerung stattfindet, sie doch nur in sehr geringem Maasse erfolgt. Dieselben Chemiker geben ferner an¹⁾, dass aus dem bei niedriger Temperatur dargestellten α -Brombutter-säureäthylester bei der Behandlung mit alkoholischem Kali nur α -Aethoxybuttersäure und keine Crotonsäure gebildet wird. Auch diese Angabe haben wir nicht bestätigen können, obwohl wir die Versuche dieser Autoren auf das Sorgfältigste wiederholten.

Die Leichtigkeit, mit der das Halogen im α -Brompropion-, α -Brombutter- und α -Bromisobutter-Säureäthylester substituirt werden kann, nimmt der Reihe nach stetig ab, während der Additions-Abspaltungs-Regel²⁾ gemäss die relative Leichtigkeit der Bromwasserstoffabgabe unter Bildung von ungesättigten Derivaten aus denselben entsprechend zunehmen müsste. Unsere Versuche zeigten, dass in letzterer Beziehung solche Verhältnisse wirklich existiren. Dementsprechend sollte α -Brompropionsäureester beim Erhitzen schwieriger, α -Bromisobutter- leichter als α -Brombutter-Säureester in β -Bromproduct umgelagert werden: aus den unten angeführten Versuchen geht in der That hervor, dass auch in diesem Falle Theorie und Praxis übereinstimmen.

Experimenteller Theil.

I. Einwirkung von Brom auf Hexan.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. W. W. Garner bearbeitet.)

Zur Darstellung des Hexans erhitzte Schorlemmer³⁾ Propyljodid und Natrium im zugeschmolzenen Rohre auf 150°, während nach Stohmann⁴⁾ die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen soll. Es scheint in der That die Leichtigkeit der Wirkung von der Beschaffenheit des Natriums abzuhängen; denn mit Natriumdraht, der kurze Zeit unter Benzol gelegen hatte und augenscheinlich eine blanke Oberfläche darbot, fand keine Reaction statt, während dagegen Natriumdraht direct aus der Presse in das Propyljodid eingetragen, eine, wenn auch sehr langsame Reaction bewirkte; trotzdem konnten wir mit dem von uns angewandten Metall auf diese Weise kein reines Hexan darstellen. Bei der Würtz'schen Reaction zeigen die Alkylcyanide einen merkwürdigen Einfluss auf die Leichtigkeit des Reactionsverlaufs⁵⁾; wir gingen daher dazu über, das Hexan nach diesem Verfahren darzustellen. Zu 310 g Propyljodid und Natriumdraht in 10-procentigem Ueberschuss wurden fünf Tropfen trockenes Acetonitril gesetzt. Die Mischung erwärmte sich sofort gelinde, die Reaction ging aber nur sehr langsam von statten. Nach 24-stündigem Stehen

¹⁾ Ebenda und diese Berichte 10, 274 [1877].

²⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 291 (Regel IV) und 382.

³⁾ Ann. d. Chem. 161, 419.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 7.

⁵⁾ Michael, Amer. Chem. Journ. 25, 419.

wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct dann abdestillirt. Das auf diese Weise erhaltene Hexan enthielt noch Jod, welches durch 8-stündiges Erhitzen der Flüssigkeit mit 5 pCt. ihres Gewichts an Natrium im zugeschmolzenen Rohr bei 100° entfernt wurde. Ausbeute etwa 85 pCt. der Theorie an Hexan.

Der richtige Kunstgriff zur Vermeidung der Bildung von mehrfach substituirtten, gebromten Hexanen wurde von Schorlemmer¹⁾ ermittelt; er besteht darin, Brom (1 Mol.) im Sonnenlicht langsam in den Dampf von Hexan (2 Mol.) einfließen zu lassen. Da der Unterschied der Siedepunkte von Hexan und Bromhexan etwa 78° beträgt, so tritt auf diese Weise das Halogen fortwährend fast nur mit Hexan in Reaction. Nachdem wir uns noch durch einen Versuch überzeugt hatten, dass durch Erhitzen von Hexan und Brom im zugeschmolzenen Rohr die Bildung von Polybromhexanen in bedeutend grösserem Maasse vor sich geht, kehrten wir zur Schorlemmer'schen Methode zurück. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass wir das Halogen aus einem Welter'schen Scheidetrichter sehr langsam in den oberen Theil des Bauches einer Kühlerretorte²⁾ eintropfen liessen, während der darin befindliche Kohlenwasserstoff in lebhaftem Sieden erhalten wurde. Im Sonnenlichte ging die Einwirkung momentan vor sich. Zur Aufarbeitung kamen 55 g des gebromten Productes, welches durch Destillation aus einem dreikugeligen Würtz'schen Kolben, dessen Kugeln mit Glasröhrchen³⁾ gefüllt waren, vom Hexan befreit wurde; nach zweimaliger weiterer Fractionirung wurden so 44 g vom Sdp. 143—146° und 11 g höher siedendes Oel erhalten. -Erstere Fraction, welche 2- und 3-Bromhexan enthalten musste, wurde mit 30 g wasserfreiem Kaliumacetat und 66 g Eisessig im zugeschmolzenen Rohr zunächst drei Stunden auf 100° und dann allmählich während 15 Stunden bis auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde verdünnt, dann mit fester Soda neutralisirt und mit Aether ausgezogen, wobei 21.5 g zwischen 150—160° siedendes Hexylacetat gewonnen wurden, das zum grössten Theil zwischen 150—156° überging. Nach Verseifung des Acetats durch 24-stündiges Kochen mit concentrirter Kalilauge erhielten wir 13 g zwischen 136—140° siedenden Hexylalkohol, welcher nach Lieben³⁾ mit Kaliumbichromat oxydirt wurde. Das nach dem Trocknen mit frisch geschmolzenem Kaliumcarbonat erhaltene Keton wurde zwei Mal fractionirt, wobei 9.1 g zwischen 124—130° und 0.9 g zwischen 130—135° siedende Producte gewonnen wurden. Beim Destilliren des Hauptantheiles gingen 1.2 g zwischen

¹⁾ Ann. d. Chem. 188, 250.

²⁾ Die Beschreibung des Apparates befindet sich auf Seite 4058 dieses Hefes.

³⁾ Ann. d. Chem. 150, 118.

124—127° und 7.6 g zwischen 127—130° über; das Product besass daher wegen seines unscharfen Siedepunktes nicht den Charakter einer einheitlichen Verbindung. Um ganz sicher zu sein, dass es sich nur um die Gegenwart von Ketonen handelte, verwandelten wir 5 g des zwischen 124—130° siedenden Oeles durch Behandlung mit Semicarbazidchlorhydrat und essigsauerm Natrium in das Semicarbazon und gewannen aus demselben nach dem Auswaschen und Trocknen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure das Keton wieder zurück. Das scharf getrocknete Oel (4.3 g) ging nun beim Fractioniren zwischen 124—128.5° (corr.) über und gab bei der Verbrennung Zahlen, die gut auf Hexanon stimmten. Man konnte jedoch schon aus dem Siedepunkt des Ketons ersehen, dass es sich nicht um reines Hexanon-2 handelte, denn dieser Körper siedet unter den gleichen Bedingungen bei 127°; dagegen zeigt ein Gemisch aus zwei Dritteln Hexanon-2 und einem Drittel Hexanon-3 ungefähr die nämlichen Siedepunktsgrenzen wie das von uns erhaltene Ketongemisch.

Zur Bestimmung der relativen Mengenverhältnisse der Ketone wurde die von dem Einen¹⁾ von uns ausgebildete Semicarbazidmethode angewandt, welche auf die Thatsache gegründet ist, dass Hexanon-2 mit saurem phosphorsaurem Semicarbazid das entsprechende Carbazon liefert, während dies beim Hexanon-3 nicht der Fall ist. Die angewandte Semicarbazidlösung wurde durch Auflösen von 5 g Dinatriumphosphat, Na_2HPO_4 , 12 H_2O , 2.5 g Phosphorsäure von 89 pCt., 3.6 g Semicarbazidchlorhydrat und Verdünnen der Lösung bis zum Gewicht von 30 g hergestellt. Zur Ausführung der Bestimmungen wurden fast genau die gleichen Gewichte der zu untersuchenden Ketone in kurzen, dickwandigen Probirrröhrchen abgewogen, dieselben mit Semicarbazidlösung versetzt und mit guten Kautschukpfropfen verschlossen. Die Röhrchen wurden in Papier eingewickelt und 2 Tage lang unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Die Niederschläge wurden dann auf im Vacuum getrockneten, tarirten, aschenfreien, kleinen Filtern gesammelt, in der Weise ausgewaschen, dass man etwa 5 Tropfen Wasser auf einmal aus einem Capillarrohr auf den Niederschlag fallen liess und vor jedesmaligem neuem Wasserzusatz gut absaugte²⁾. Die Fällungen wurden bis zum constanten Gewichte im Vacuum getrocknet. Wir fassen die gewonnenen Resultate tabellarisch zusammen.

¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 60, 349.

²⁾ Es ist selbstverständlich, dass es sich um sorgfältiges, quantitatives Arbeiten handelt. Bei Versuchen mit Mischungen von bekanntem Gehalt wurden Resultate erhalten, die meistens innerhalb 3 pCt. des wirklichen Gehaltes an Hexanon-2 schwankten.

- I. Reines Hexanon-2.
 II. Gemisch von 0.0605 g reinem Hexanon-3 und 0.140 g reinem Hexanon-2; enthaltend 69.8 pCt. an letzterer Verbindung.
 III. Bei 124—129° (765 mm) siedendes Ketongemisch.
 IV. Bei 124—128.5° (765 mm) siedendes Ketongemisch, welches der Semicarbazidbehandlung unterworfen worden war.
 V. Das gleiche Gemisch wie IV.

In jedem der Versuche wurden 2 ccm Carbazidlösung angewandt, die Niederschläge wurden mit 2.5 ccm Wasser gewaschen. Die Gewichtsverhältnisse der Niederschläge aus II, III, IV und V zu dem aus I geben den Procentgehalt an Hexanon-2 an.

Versuch	Menge Substanz	Gewicht an Carbazon	Procent an Hexanon-2	Schmelzpunkt der Niederschläge
I	0.2007 g	0.2332 g	100	119—120 ¹⁾
II	0.2005 »	0.1670 »	71.4	111—112 ¹⁾
III	0.2008 »	0.1950 »	83.9	111—112°
IV	0.2005 »	0.1941 »	83.6	111—112°
V	0.2006 »	0.1879 »	80.6	111—112°

Die niedriger als Hexylacetat siedenden Antheile bestanden grösstentheils aus Hexylen; um dessen Menge annähernd zu bestimmen, wurden dieselben in ätherischer Lösung mit Brom behandelt. Aus dem Additionsproducte konnten 9 g Hexylenbromid gewonnen werden, was einem Gehalt von 3.1 g Hexylen entspricht. Der Umstand, dass ein nicht unbedeutender Theil des in Arbeit genommenen Gemisches der Hexylbromide in Hexylen verwandelt wurde, zeigt, dass das ermittelte Verhältniss von 1 Th. Hexanon-3 zu 4 Th. Hexanon-2 nothwendigerweise nicht die richtigen Entstehungsverhältnisse für 3- zu 2-Bromhexan darstellt.

Bei der Fractionirung der gebromten Producte, die höher als 146° siedeten, wurden 3.2 g bei 148—155° übergehendes und noch 2—3 g eines anderen Oeles gewonnen, welches unter 21 mm Druck bei 90° siedete. Der bei 148—155° siedende Theil konnte 1-Bromhexan enthalten und wurde, nach der schon angeführten Methode, in das zugehörige Carbinol übergeführt, welches dann mit Bichromatmischung oxydirt wurde. Das erhaltene Oel stellte eine zu geringe Menge dar, als dass man es zu mehr als qualitativen Proben hätte benutzen können. Mit Sicherheit wurde bewiesen, dass es Capronaldehyd enthielt, denn es gab mit Phenylhydrazinchlorhydrat²⁾ sogleich die Aldehydprobe und bei Behandlung mit Semicarbazidchlorhydrat³⁾ sofort eine Fällung,

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Hexanon-3-semicarbazons liegt bei 109°.

²⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 588.

³⁾ Thiele und Stange, diese Berichte 27, 31 [1894].

während Ketone diese Reactionen nicht zeigen. Es hat sich daher bei der Einwirkung von Brom auf Hexan in geringer Menge auch 1-Bromhexan gebildet. Die bei 90° (20 mm Druck) siedende Fraction bestand aus einem Dibromhexan.

0.3958 g Subst.: 0.6134 g AgBr.

C₆H₁₂Br₂. Ber. Br 65.6. Gef. Br 65.9.

II. Verhalten der Monobromsäuren der dritten und vierten Fettreihe und ihrer Äthylester gegen Wärme.

(Mitgearbeitet von Hrn. W. H. Graves.)

Ueber den Siedepunkt von α -Brombuttersäureäthylester existiren in der Literatur verschiedene Angaben; so geben Gorup-Besanez und Klinskirek an, dass er bei 175—185° siedet, während Cahour¹⁾ 175—178°, Hell²⁾ 171—172° und Tupolew³⁾ 178° als Siedepunkt anführen. Diese so auffallenden Differenzen fanden eine scheinbar gute Erklärung in den Befunden von Erlenmeyer sen. und Marx⁴⁾, dass undestillirter α -Brombuttersäureäthylester bei der Behandlung mit alkoholischem Natron keine Crotonsäure liefert, wenn die dazu benutzte α -Bromsäure durch Erhitzen von Brom und Buttersäure auf nur 100° gewonnen wurde. Beim Erhitzen des zunächst bei 170—172° siedenden Esters fand eine allmähliche Steigerung des Siedepunktes statt, und nach mehrmaliger Fractionirung ging der weitaus grösste Theil zwischen 183—185° über; dieser Antheil gab nun bei der Natronbehandlung fast nur Crotonsäure. Daraus schlossen Erlenmeyer und Marx, dass der α -Brombuttersäureester bei längerem Erhitzen zum grössten Theil in den höher siedenden β -Bromester verwandelt wird. Sie gaben ferner an, dass ein kleiner Theil des α -Bromesters schon beim Destilliren unter vermindertem Drucke (135—140° bei 200 mm) eine solche Umlagerung erleidet, und dass, wenn man α -Bromsäure bei 130—140° anstatt bei 100° darstellt, das Product immer etwas β -Brombuttersäure enthält. Später haben Auwers und Bernhardt⁵⁾ Buttersäure nach der Hell-Volhard'schen Methode bromirt und nach dem Esterificiren des Einwirkungsproductes eine Flüssigkeit erhalten, die wie β -Brombuttersäureäthylester bei 184° siedete. Nach dieser Angabe schien es, als ob das Einwirkungsproduct von Brom auf Butyrylbromid aus dem β -Bromderivat bestünde; es stimmte aber diese Annahme nicht mit dem

¹⁾ Ann. d. Chem. 2, 77. ²⁾ Diese Berichte 6, 29 [1873].

³⁾ Ann. d. Chem. 171, 250.

⁴⁾ Erlenmeyer, Lehrb. der organ. Chemie II. 93. Die hier angeführten Angaben entnehmen wir aus der Dissertation von Marx, deren Einsicht wir der Freundlichkeit des Hrn. Erlenmeyer verdanken.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 2220 [1881].

Befund überein, dass Brom und Butyrylchlorid jedenfalls zum grössten Theil α -Brombutyrylchlorid liefern¹⁾.

α -Brombuttersäure und ihr Aethylester.

Zu unseren Versuchen benutzten wir von Kahlbaum bezogene, durch den Ester gereinigte Buttersäure, welche wir nochmals unter Anwendung einer langen Hempel'schen Säule fractionirten. Da das Präparat fast constant innerhalb eines Grades übergang, wurde von einer weiteren Behandlung abgesehen. Wir stellten²⁾ zunächst die α -Brombuttersäure nach Hell-Volhard dar, wobei beim Einführen des Broms durch äussere Kühlung Erwärmung der Producte möglichst vermieden wurde. Der α -Brombuttersäureäthylester wurde entweder durch Behandlung des Rohproductes mit Alkohol, oder durch Zersetzen desselben mit Wasser, darauf folgendes Ausäthern und nach Entfernung des Lösungsmittels durch Erwärmung des Rückstandes mit Alkohol und wenig Schwefelsäure gewonnen. Zur Reinigung wurden die beiden Producte im Vacuum fractionirt, wobei der weitaus grösste Theil derselben unter 16 mm Druck bei 72° übergang. Nach dieser Darstellungsmethode des Esters sind die Reactionsproducte niemals höher als 100° erhitzt worden, und wir heben hervor, dass die auf verschiedene Weise gewonnenen Proben des Esters sich absolut gleich verhielten.

Verschiedene Proben des Esters wurden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Wir führen hier eine der angestellten Beobachtungsreihen an:

Siedepunkt	Barometer	Metallbad	Zeitdauer des Erhitzens
175°	764.6	216°	10 Minuten.
176°	764.6	229°	15 »
177°	764.6	233°	30 »
177.5°	764.6	250°	60 »
177.5°	764.6	219°	90 »
177.5°	764.6	222°	120 »
177.5°	764.6	220°	120 »

Man ersieht aus diesen Resultaten, dass der Dampf des α -Bromesters die Temperatur von 177,5° ziemlich rasch erreicht, die sich beim weiteren Erhitzen nicht mehr erhöht. Wir haben alsdann eine

¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2], 35, 92.

²⁾ Der für diesen Zweck etwas complicirte und zerbrechliche Apparat von Auwers (diese Berichte 24, 2220) findet einen vollkommenen Ersatz in der Kühlerretorte. Zu diesen Arbeiten ist es nicht nothwendig, den Tropftrichter in den Hals der Retorte einschleifen zu lassen, da ein harter Gummipfropfen, der nur wenig von kaltem Brom angegriffen wird, ebensogut benutzt werden und vor dem Erhitzen nach Wegnahme des Trichters durch einen Glasstöpsel ersetzt werden kann.

Probe des Esters dreimal fractionirt, indem das Destillat jedesmal in drei Antheilen aufgefangen wurde. Diese Fractionen wurden dann der Reihe nach jede für sich noch einmal fractionirt.

Fraction	Siedepunkt	Bad
1	175 — 176°	220°
2	176 — 177°	223°
3	177 — 177.5°	220°
Zweite Destillation.		
1	175 — 176°	210°
2	176 — 177°	215°
3	177 — 177.5°	215°
Dritte Destillation.		
1	175 — 176°	225°
2	176 — 177°	234°
3	177 — 178°	220°

Es hatte demnach nur bei der letzten Destillation eine Siedepunkterhöhung von 0.5° stattgefunden; dabei ist aber zu berücksichtigen, dass der Ester sich jedesmal in geringem Grade zersetzte, und dass eine Ueberhitzung nicht anzuschliessen ist. Nach unseren, den Angaben von Erlenmeyer und Marx widersprechenden Resultaten wiederholten wir die Versuche dieser Autoren mit möglichster Exactheit.

Reine Buttersäure und reines Brom wurden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt und das erhaltene Product ohne vorherige Destillation durch Behandlung mit Salzsäure in der Kälte in alkoholischer Lösung esterificirt. Ob man den so erhaltenen Ester entweder direct unter gewöhnlichem Drucke, oder erst im starken Vacuum fractionirte und dann erst destillirte, hatte auf das Resultat keinen differenzirenden Einfluss, denn wir erhielten in jedem Fall ein Product, das bei 175° zu sieden begann und nach mehrmaligem Destilliren bei 176 — 178° überging.

Es wurden dann je 3.4 g von unerhitztem und mehrmals destillirtem α -Bromester anderthalb Stunden unter Rückfluss mit 10 g wasserhaltigem Baryumhydrat und 100 ccm Wasser erhitzt und das Gemisch dann mit einem sehr geringen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt. In den mit langem Hals versehenen Kolben wurden zum Vermeiden des mechanischen Ueberspritzens grosse, an beiden Enden offene Glaskugeln gebracht und das Gemisch dann so lange mit Wasserdampf behandelt, bis 1 L Destillat erhalten war. Durch einen quantitativen Versuch mit Crotonsäure hatten wir uns vorher überzeugt, dass sich dieselbe bei ähnlicher Behandlung nahezu vollständig im Destillate von einem Liter vorfand. Die obigen beiden Destillate wurden bis zur Neutralisation mit reinem Calciumcarbonat

erhitzt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zum constanten Gewicht erhitzt.

I. 3.4 g destillirter Ester: 0.2752 g Calciumcarbonat. — II. 3.4 g undestillirter Ester: 0.2468 g Calciumcarbonat.

Crotonsäure. Ber. 100. Gef. I 13.5, II 12.1.

Nach diesen Resultaten hatten sich weniger als anderthalb Procent des α -Esters in β -Derivat durch mehrfache Destillation umgelagert.

α -Brombuttersäure, die nach Hell-Volhard dargestellt worden war und bei 105—107° unter 12 mm Druck siedete, wurde im zugeschmolzenen Rohr 26 Stunden auf 120° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Barytwasser erhitzt und dann, wie oben beschrieben, weiter verarbeitet. Es wurden bei diesem Versuche 7 pCt. der Theorie an Crotonsäure erhalten.

Die Verschiedenheiten in den älteren Angaben über den Siedepunkt des α -Brombuttersäureesters dürften dadurch erklärt werden, dass die zur Darstellung der Bromsäure benutzte Buttersäure ein unreines Präparat war; dagegen sind die Angaben von Erlenmayer und Marx über die Umlagerung von α - in β -Derivat sicherlich auf unrichtige Beobachtung zurückzuführen. Auch die Angabe von Hell und Lauber¹⁾ dass α -Brombuttersäureester, mit alkoholischem Natron behandelt, grösstentheils in Crotonsäure übergeht, ist nicht aufrecht zu halten, was übrigens die Versuche von Duvillier²⁾ und Michael³⁾ früher bewiesen haben. Was endlich die Angabe von Auwers und Bernhardt über den Siedepunkt des nach Hell-Volhard dargestellten Brombuttersäureäthylesters betrifft, so liegt hier entweder ein Schreib- oder Beobachtungs-Fehler vor.

α -Bromisobuttersäure.

Isobuttersäure wurde nach Hell-Volhard bromirt, die Hälfte des Productes durch Behandlung mit Alkohol in den Aethylester übergeführt, welcher bei 82° unter 47 mm Druck ganz unzersetzt siedet, der übrige Theil des Rohproductes durch Behandlung mit Wasser in die Säure verwandelt. Nach dem Ausäthern des Gemisches und Einengen des Auszuges wurde eine bei 43—46° schmelzende α -Bromsäure gewonnen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 48—49° schmolz. Eine Probe der Säure wurde 10 Stunden auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, der Rohrinhalt dann mit Barytwasser erhitzt und die Menge der mit Wasserdampf flüchtigen Methacrylsäure als Calciumsalz bestimmt; zu gleicher Zeit wurde ein analoger Versuch mit einer Probe unerhitzter Säure ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 7, 750 [1874]. ²⁾ Ann. chim. phys. [5] 17, 532.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 12, Fussnote.

4 g erhitzte Sbst.: 0.5096 g Calciumsalz. — 3.54 g unerhitzte Sbst.: 0.4528 g Calciumsalz.

$C_4H_6O_2$. Ber. 100. Gef. I 20.9, II 21.1.

Während nach Fittig und Engelhorn¹⁾ auf diese Weise 40.8 pCt. der Theorie an Methacrylsäure aus α -Bromisobuttersäure entstehen, erhielten wir das erheblich niedrigere Resultat von etwa 20.9 pCt. Durch das lange Erhitzen der Säure auf 100° fand keine Umlagerung statt.

α -Bromisobuttersäureäthylester wurde zwei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei die Temperatur rasch auf 161.5° (753 mm Druck) stieg, und beim weiteren Erhitzen sich nicht mehr änderte. Der erhitzte Ester wurde mit Barytwasser behandelt; der gleichen Behandlung wurden zwei Proben des nur im Vacuum destillirten Esters unterworfen.

I. 3.37 g erhitzte Sbst.: 0.4675 g Calciummethacrylat. — II. 3.68 g unerhitzte Sbst.: 0.433 g Calciummethacrylat. — III. 4.00 g unerhitzte Sbst. verbrauchten 18.5 ccm Zehntelnormal-Kali.

$C_4H_6O_2$. Ber. 100. Gef. I. 21.2, II. 18.4, III. 18.0.

Es hat sich daher beim längeren Erhitzen des α -Esters ein sehr geringer Theil desselben in β -Derivat verwandelt.

α -Brompropionsäure.

42 g reine Propionsäure wurden nach Hell-Volhard bromirt; die nach Zersetzen des Bromids mit Wasser und Ausäthern gewonnene α -Brompropionsäure wurde zunächst unter gewöhnlichem Drucke fractionirt:

I.	125—200°	5.5 g
II.	200—205.5°	43.5 g
III.	205.5—212°	25.0 g.

Zur weiteren Reinigung wurde das Product unter Anwendung einer zwei Zoll langen Hempel'schen Säule im Vacuum destillirt, wobei der weitaus grösste Theil von II. und III. bei 97—100° unter 11—12 mm Druck überging. Bei Wiederholung der Operation wurde eine constant bei 95—96° unter 10 mm Druck siedende Flüssigkeit gewonnen. Da bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke die Möglichkeit einer geringen Umlagerung in β -Säure gegeben ist, wurde bei einer zweiten Darstellung die α -Bromsäure sofort im Vacuum fractionirt.

Die reine α -Brompropionsäure wurde im zugeschmolzenen Rohr zunächst 2 Stunden auf 230° und dann 12 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war die Anwesenheit geringer Mengen Bromwasserstoff zu bemerken, weshalb ein zweiter Versuch angesetzt wurde, bei welchem man 24 Stunden auf nur 120—130° erhitzte, wodurch die Bromwasserstoffbildung verhindert wurde. Die Röhren-

¹⁾ Ann. d. Chem. 200, 68.

inhalte, sowie auch Proben der unter gewöhnlichem Drucke und nur im Vacuum fractionirten α -Brompropionsäuren wurden hierauf der Barytbehandlung unterworfen.

- I. Die nur im Vacuum erhitzte Bromsäure gab 1.2 pCt. der Theorie an Acrylsäure.
- II. Die unter gewöhnlichem Drucke destillirte Bromsäure gab 1.5 pCt. der Theorie an Acrylsäure.
- III. Die auf 120—130° im Rohre erhitzte Bromsäure gab 8.4 pCt. der Theorie an Acrylsäure.
- IV. Die auf 200—230° im Rohre erhitzte Bromsäure gab 5.0 pCt. der Theorie an Acrylsäure.

Es ergibt sich aus diesen Resultaten, dass bei einmaliger Destillation von α -Brompropionsäure unter gewöhnlichem Drucke keine Umlagerung stattfindet; bei sehr langem Erhitzen derselben auf 120—130° dagegen bildet sich β -Bromsäure in geringer Menge. Die auffallende Thatsache, dass beim Erhitzen auf 120—130° procentual eine grössere Menge Acrylsäure erhalten wurde als bei 200—230°, ist wohl dahin zu deuten, dass β -Brompropionsäure bei höherer Temperatur in Bromwasserstoff und Acrylsäure zerfällt, die sich unter diesen Bedingungen zu einer Polyacrylsäure polymerisirt, welche kein Bromwasserstoffadditionsproduct mehr liefert. Mit dieser Auffassung in Uebereinstimmung steht auch das Auftreten von freiem Bromwasserstoff.

α -Bromvaleriansäureäthylester.

Es war immerhin möglich, dass bei Anwendung eines höher als α -Brombuttersäureäthylester siedenden homologen α -Bromesters eine Siedepunkterhöhung beim längeren Erhitzen desselben deutlicher zum Vorschein kommen würde, weshalb wir eine Versuchsreihe mit dem normalen α -Bromvaleriansäureäthylester anstellten. Normale Valeriansäure wurde durch Erhitzen von Propylmalonsäure dargestellt und nach Hell-Volhard bromirt. Durch Esterificirung der gewonnenen Bromsäure erhielten wir ein Product, dass bei 92—94° unter 23 mm Druck siedete.

Siedepunkt	Metallbad	Zeitdauer des Kochens
193°	242	5 Minuten
194°	265	10 »
194.5°	265	15 »
194.5°	265	20 »
194.5°	265	30 »

Beim Destilliren des erhitzten Esters siedete das Product fast vollständig zwischen 193—196°; zuletzt gingen allerdings einige Tropfen von 196—198° über. Da wir diesen Versuch aber nur im Kleinen anstellten, so war eine Ueberhitzung des zuletzt übergelassenen An-

theils der Flüssigkeit unvermeidlich, und man darf wohl annehmen, dass eine Umlagerung in β -Bromester nur in geringem Maasse vor sich gegangen ist.

III. Einwirkung von Chlor und Brom auf die Chloride monobasischer Fettsäuren.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. W. W. Garner bearbeitet.)

Trotz der geschichtlichen Rolle, welche die Reaction zwischen Chlor und Essigsäure in der Chemie gespielt hat, ist das Verhalten des Halogens selbst gegen die nächsten homologen Säuren ein wenig erforschtes Gebiet geblieben. Nach Otto soll ein Dichlorderivat aus Propionsäure entstehen und nach Markownikoff¹⁾ bildet sich aus Buttersäure bei Gegenwart von Jod in der Siedehitze in minimaler Ausbeute eine bei 98° schmelzende Verbindung, die als β -Chlorsäure angesehen wurde. Derselbe Chemiker²⁾ untersuchte auch das Verhalten von Butyrylchlorid unter den nämlichen Bedingungen und erhielt α -Chlorbutyrylchlorid, während Albiano³⁾ durch Behandlung von auf 90° erhitzter Buttersäure im Sonnenlicht nur β -Chlorbuttersäure und von Isobuttersäure nur α -Chlorsäure, neben höher chlorirten Säuren, erhalten haben will.

Die Einwirkung von gasförmigem Chlor auf erhitzte Fettsäuren als Methode zur Ermittlung des ersten Stadiums der Reaction ist zu verwerfen, da unter diesen Bedingungen daneben stets mehrfach substituirte Chlorsäuren in bedeutenden Mengen entstehen, selbst wenn man mit äquimolekularen Mengen der Reagentien arbeitet. Diese Nachtheile lassen sich jedoch zum grössten Theile vermeiden, wenn man eine titrirte 6–10-procentige Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid⁴⁾ im Sonnenlicht auf die Säure einwirken lässt. Zur Ausführung des Versuches wurde die Säure mit etwa dem doppelten Volumen an Tetrachlorid verdünnt und das Gemisch in eine zum Volumen der Lösung grosse Stöpselflasche aus weissem Glas gebracht. Dieselbe wurde in einen geräumigen, weissen, zur Hälfte mit Eisstücken gefüllten Becher ein-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 621.

²⁾ Ann. d. Chem. 153, 240.

³⁾ Gaz. Chim. 8, 90, 737 und 371.

⁴⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 225. Es ist mir durchaus unverständlich, warum es van der Riet (Ann. d. Chem. 280, 218) nicht gelang, die von Tissot und mir (Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 392) beschriebene Addition von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung an Maleinsäureanhydrid auszuführen. Nimmt man die Addition im guten Sonnenlicht vor, so geht dieselbe innerhalb kurzer Zeit vor sich und giebt eine nahezu quantitative Ausbeute. Selbstverständlich muss man eine Stöpselflasche von ganz weissem Glas anwenden; wenn das Licht nicht sehr stark ist, thut man gut, einen kleinen Spiegel unter die Flasche zu legen.

getaucht, welchen man der directen Sonnenbestrahlung aussetzte. Man lässt hierauf eine etwas geringere als der Theorie entsprechende Menge abgekühlter Chlorlösung langsam einfließen, wobei man vor neuem Zusatz jedes Mal das Verschwinden der Farbe des Halogens abwartet. Bei gutem Sonnenlicht ist bis gegen Ende der Operation die Einwirkung fast momentan; die Reaction hängt aber so sehr von der Lichtintensität ab, dass sie vollkommen aufhört, oder sich wenigstens sehr verlangsamt, sobald man das Gemisch der starken, directen Lichtwirkung entzieht. Bei nicht sehr intensiver Sonnenbeleuchtung und ausserdem auch in jedem anderen Falle gegen Ende der Chlorirung kann man die Einwirkung beschleunigen, wenn man den Becher auf einen Spiegel stellt. Die entfärbten Chlorkohlenstofflösungen werden in dreikugelige, mit Glasröhrchen gefüllte Würtz'sche Fractionirkolben gebracht und nun so lange im Wasserbade erhitzt, als noch Tetrachlorkohlenstoff übergeht. Die rückständigen Lösungen werden im partiellen Vacuum fractionirt. Schon bei den Versuchen mit Propionsäure zeigte es sich, dass selbst eine annähernde Trennung der gebildeten α - und β -Monochloride unausführbar ist, obwohl nach mehrfacher Destillation die höhere Fraction aus reiner β -Säure und die niedrigere wahrscheinlich aus ziemlich reiner α -Säure bestand. Da jedoch die Siedepunkte dieser Säuren sehr nahe zusammen liegen, stellen die intermediären, aus Gemischen bestehenden Theile mehr als die Hälfte des gesammten Productes dar.

Die Schwierigkeit, die gebildeten Isomeren durch fractionirte Destillation von einander zu trennen, verschwindet, wenn man anstatt der Säure das entsprechende Säurechlorid in Anwendung bringt, wobei man bei der Chlorirung ganz wie oben bei der Säure verfahren kann. Die Einwirkung des Halogens erfolgt beim Chlorid leichter als bei der entsprechenden Säure, und die gebildeten Producte können wiederholt im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden, was bei den höher siedenden Antheilen der gechlorten Säuren nicht möglich ist. Insbesondere zeigte es sich bei den Säurechloriden der dritten und vierten Kohlenstoffreihe, dass ein sehr beträchtlicher Theil der α -Chloride mit dem Lösungsmittel beim Abdestilliren desselben aus dem Wasserbade sich verflüchtigt; aus den Destillaten können durch Ausschütteln mit Wasser die reinen α -Chlorsäuren gewonnen werden.

Einwirkung von Chlor auf Propionylchlorid und Propionsäure.

Zur Darstellung von Propionylchlorid wurden 100 g Propionsäure und 78 g Phosphortrichlorid in einer Kühlerretorte bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Da das nach der Fractionirung erhaltene Product die Gegenwart von Phosphor erkennen liess, wurde

es mehrere Stunden mit $\frac{1}{2}$ g wasserfreiem Natriumpropionat erhitzt und dann abdestillirt. Das Destillat wurde nochmals in gleicher Weise behandelt. Nach der Fractionirung wurden 118 g reines Chlorid gewonnen.

Das Chlorid wurde, wie oben, mit Chlorklösung — 10 pCt. weniger als theoretisch erforderlich — behandelt und ein Theil der Flüssigkeit aus einem dreikugelligen, mit Glasröhrchen gefüllten Würtz'schen Kolben fractionirt.

I.	60—80°	unter	98—100 mm	Druck	8.5 g.
II.	80—87°	»	100—106 »	»	40.0 »
III.	80—85°	»	80—85 »	»	2.5 »

Die unter II aufgeführte Fraction stellte schon die fast reine Verbindung dar, da der weitaus grösste Theil derselben bei 86—87° unter 104 mm Druck übergang. Nach nochmaliger Destillation wurde das reine, bei 82—82.5° (corr.) unter 102 mm Druck unzersetzt siedende Chlorid erhalten.

0.1955 g Sbst.: 0.4425 g AgCl.

$C_3H_4OCl_2$. Ber. Cl 55.7. Gef. Cl 55.9.

Nach dem Zersetzen des Chlorids mit Wasser und Verdampfen der Lösung im Vacuum blieb ein zu grossen, weissen Blättern erstarrendes Oel zurück. Diese Krystalle schmolzen bei 41° und entsprachen der β -Chlorpropionsäure auch in ihren übrigen Eigenschaften¹⁾. Zur Darstellung des entsprechenden Aethylesters braucht man das Chlorid nur in absolutem Alkohol einzutragen, das Gemisch mit Wasser zu versetzen und den sich ausscheidenden Ester nach dem Trocknen zu fractioniren, um sofort ein reines Präparat zu gewinnen. Fraction I bestand aus einem Gemisch von α - und β -Chlorpropionylchlorid; es hatte aber die Trennung dieser Verbindungen zum grössten Theil schon beim Abdestilliren des Kohlenstofftetrachlorids stattgefunden, und durch mehrmaliges, längeres Ausschütteln des Destillats mit Wasser, Ausäthern der Auszüge und Fractioniren der ätherischen Lösung wurde eine beträchtliche Quantität an α -Chlorpropionsäure gewonnen. Der gleichen Behandlung wurde der zurückgebliebene Antheil des Rohproducts unterworfen und das gewonnene Gemisch der Säuren unter Anwendung einer Hempel'schen Säure im Vacuum mehrmals fractionirt. Wir erhielten als Hauptproduct ein zwischen 85—103° unter 14—16 mm Druck siedendes Oel; da dasselbe, einer Chlorbestimmung nach zu urtheilen, noch etwas unveränderte Propion-

¹⁾ Die angegebene Methode bietet die weitaus leichteste Möglichkeit zur Darstellung einer β -Halogenpropionsäure. Zu diesem Zwecke dürfte es vortheilhafter sein, die von der Theorie verlangte Chlormenge anzuwenden, und es ist auch nochmals hervorzuheben, dass eine Trennung der Isomeren nur durch Anwendung einer langen Hempel'schen Säule zu erreichen ist.

säure enthielt, wurde es im Fractionirkolben unter vermindertem Druck längere Zeit auf einige Grade unter seinen Siedepunkt erhitzt, indem gleichzeitig langsam ein trockner Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Die Analyse des so behandelten Products zeigte, dass es aus nahezu 'reiner' Monochlorpropionsäure bestand, und es wurde, wie weiter unten beschrieben wird, bei der Ermittlung des Entstehungsverhältnisses von α - zu β -Derivat benutzt.

0.2382 g Sbst.: 0.3185 g AgCl.

$C_3H_5O_2Cl$. Ber. Cl 32.75. Gef. Cl 33.01.

Propionsäure, die sich in jedem Verhältniss in Koblenstofftetrachlorid löst, wurde in bekannter Weise mit einer 10-procentigen Chlorlösung behandelt. Um die Umsetzung herbeizuführen, muss man im starken Sonnenlicht arbeiten, denn Chlor wirkt weniger energisch auf die Säure als auf das entsprechende Chlorid. Nach Entfernung des Tetrachlorids wurde der Rückstand im Vacuum fractionirt; da es sich aber, wie bereits gesagt, zeigte, dass selbst eine annähernde Trennung der gebildeten isomeren Säuren unausführbar ist, wurde das zwischen 88—106° siedende Gemisch der beiden Säuren zur Bestimmung ihrer Bildungsverhältnisse auf indirecte Weise angewandt.

Bekanntlich geht β -Brompropionsäure durch Behandlung mit Alkalien fast vollständig in Acrylsäure über, während, wie oben nachgewiesen wurde, α -Brompropionsäure nur in ganz geringem Maasse diese Umwandlung erleidet. Da man bei den entsprechenden Chlorderivaten ein ähnliches Verhalten voraussetzen durfte, so suchten wir darauf ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes unseres Gemisches an β -Chlorsäure zu gründen.

α -Chlorpropionsäure lässt sich nach der Methode von Würtz¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf milchsaures Calcium nur unter Aufgebot von sehr viel Material darstellen, und als wir nach Brühl²⁾ die Säure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf wasserfreie Milchsäure darzustellen suchten, erhielten wir aus 30 g Milchsäure nur 10 g nicht ganz constant siedende α -Chlorsäure. Eine vortheilhaftere Darstellungsweise ist die von Servais³⁾ bei den homologen Säuren angewandte.

35 g unter 9—10 mm Druck bei 79—80° siedendes Acetaldehydcyanhydrin wurden tropfenweise zu 100 g Phosphorpentachlorid, welche sich in einer schräg aufwärts gerichteten Kühlerretorte befanden, gegeben, während gleichzeitig die heftige Reaction durch Abkühlung gemässigt wurde. Das Reactionsgemisch wurde auf kleine Eisstücke gegossen und, nachdem durch Schütteln mit Wasser das Phosphoroxychlorid zersetzt war, durch Zusatz von festem Natrium-

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 49, 58.

²⁾ Diese Berichte 9, 35 [1876].

³⁾ Rec. trav. chim. 20, 42.

carbonat zum Theil neutralisirt und dann mit Aethe ausgezogen. Nach dem Trocknen und Entfernen des Aethers wurde der Rückstand im Vacuum fractionirt, wobei 23 g bei 73° unter 144 mm Druck siedendes α -Chlorpropionitril gewonnen wurden. Um das Nitril in die Säure überzuführen, wurde es drei Stunden mit concentrirter Salzsäure in einer Kühlerretorte erhitzt, die kalte Lösung theilweise mit festem Carbonat neutralisirt und dann mit alkoholfreiem Aether ausgezogen. Erhalten wurden 18 g bei $83.5-84.5^{\circ}$ (corr.) unter 12 mm Druck siedende α -Chlorpropionsäure.

Bei den folgenden Versuchen wurden gewogene Gewichtsmengen der oben gewonnenen Gemische von α - und β -Chlorpropionsäure, sowie Gemische derselben von bekanntem Gehalte entweder eine Stunde mit wässrigem Barythydrat in einem Kolben unter Rückfluss zum Kochen erhitzt, oder einen Tag mit einem grossen Ueberschuss von Kali bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Lösungen wurden dann mit Schwefelsäure schwach übersättigt und unter Anwendung der schon oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln zur Vermeidung des mechanischen Mitreissens von Säure so lange mit Dampf behandelt, bis ein Liter Destillat erhalten war. Bei den Versuchen mit β -Chlorpropionsäure und Barythydrat zeigte es sich, dass der in Acrylsäure verwandelte Antheil nur wenig variiert, ob das Barythydrat in 10-procentigem oder in einem sehr grossen Ueberschuss angewandt wurde — und zwar ergaben unsere Versuche, dass 72—77 pCt. der β -Chlorpropionsäure in Acrylsäure übergeführt wurden; dagegen wird die Ausbeute an letzterer Säure auf 45 pCt. herabgedrückt, wenn man das Barythydrat in einer der Säure äquivalenten Menge anwendet. Bedeutend glatter ging die Salzsäureabspaltung bei Anwendung von Kali von statten; denn in diesem Fall erhielten wir die von der Theorie geforderte Menge an Acrylsäure. Als wir nun Gemische von α - und β -Chlorpropionsäure mit wechselndem Gehalt an β -Chlorsäure mit Barythydrat behandelten, erhielten wir Zahlen, welche die Ueberführung von 87—95 pCt. dieser Säure in Acrylsäure anzeigten, und zwar bekamen wir ungefähr die gleichen Resultate, als wir 20 pCt. oder einen sehr grossen Ueberschuss an Barythydrat anwandten. Die Verarbeitung der durch Einwirkung von Chlor auf Propionylchlorid und Propionsäure gewonnenen Gemische von α - und β -Chlorpropionsäure mit Barythydrat ergab, dass 60—64 pCt. der angewandten Mengen in Acrylsäure verwandelt worden waren; da aber diese Methode bei Mischungen von bekanntem Gehalte stets etwas zu niedrige Zahlen für die β -Säure lieferte, so kann man annehmen, dass die gebildeten Monochlorsäuren mindestens 65 pCt. β -Chlorpropionsäure enthielten. Als wir ein Gemisch der Chlorsäuren von bekanntem Gehalte mit concentritem Kali behandelten, erhielten wir Acrylsäure in einer

Menge, die auf die Gegenwart von etwa 15 pCt. mehr β -Chlorsäure als im Gemisch vorhanden war, hindeutete. Ein solches Resultat kann aber nur dadurch erklärt werden, dass die überschüssigen 15 pCt. von theilweiser Ueberführung der im Gemisch vorhandenen α -Chlorsäure in Acrylsäure herrühren. Wir haben daher 5 g α -Chlorsäure der Kalibehandlung unterworfen und das dabei erhaltene wässrige Destillat mit Calciumcarbonat abgesättigt. Die gewonnene Gewichtsmenge an acrylsaurem Calcium zeigte, dass 13.3 pCt. der α -Chlorsäure in Acrylsäure übergingen. Auch bei Anwendung von Barythydrat müssen etwa 15 pCt. der angewandten α -Chlorsäure der gleichen Salzsäureabspaltung unterliegen; denn es übersteigen die aus einem Gemische von α - und β -Chlorpropionsäure erhaltenen procentualen Mengen an in Acrylsäure umgewandelte Säure die aus einer β -Chlorsäure erhaltenen um ungefähr die gleiche Zahl. Man begegnet in diesem Umstand einem auffallenden Unterschied im Verhalten von α -Brom- und α -Chlor-Propionsäure, da sich, wie oben nachgewiesen wurde, aus der Bromsäure bei gleicher Behandlung nur Spuren Acrylsäure bilden.

Einwirkung von Chlor auf Butyrylchlorid.

Bei der Darstellung des Butyrylchlorids aus reiner Buttersäure (»Kahlbaum«) verfahren wir zunächst nach den Angaben von Linnemann¹⁾ in der Weise, dass nach zweistündigem Erhitzen des Gemisches die oben stehende Flüssigkeit von der syrupartigen Masse abgegossen und die Erstere dann noch 6 Stdn. erhitzt wurde. Wenn man das Rohproduct aber wie Linnemann unter gewöhnlichem Druck fractionirt, so geht dabei ein Theil des Chlorids durch Zersetzung verloren, was durch Vornahme der Destillation im Vacuum verhindert wird. Bei Anwendung eines dreikugeligen, mit Glasöhrchen gefüllten Fractionirkolbens erhielten wir aus 100 g Buttersäure 101 g bei 64—68° unter 154—158 mm Druck siedendes Chlorid.

Das mit Kohlenstofftetrachlorid verdünnte Butyrylchlorid wurde mit Chlidlösung im Sonnenlicht behandelt, wobei sich zeigte, dass die Einwirkung etwas leichter vor sich geht als beim Propionylchlorid, da man die Operation bei weniger intensiver Belichtung ebenso gut vollziehen konnte. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieben 83 g Rückstand, der in folgender Weise fractionirt wurde²⁾:

¹⁾ Ann. d. Chem. 161, 179.

²⁾ Im Folgenden wird immer angenommen, dass die Fractionirung in einem Wurtz'schen, dreikugeligen Fractionirkolben mit Hempel'scher Säule ausgeführt wurde.

I.	65—81°	unter	170 mm	Druck	6 g
II.	81—95°	»	166 »	»	8 »
III.	95—110°	»	» »	»	32 »
IV.	110—120°	»	» »	»	20 »
V.	82—90°	»	» »	»	15 »

und daraus nach mehrmaliger Destillation:

I.	Unter	67°	unter	41 mm	Druck	10 g
II.		67—69°	»	»	»	23 »
III.		69—91°	»	»	»	13 »
IV.		91—95°	»	»	»	15 »
V.		95—105°	»	»	»	5 »

Die mit I bezeichnete Fraction siedete unter gewöhnlichem Druck grösstentheils zwischen 128—130° und stellt das schon von Markownikoff¹⁾ erhaltene α -Chlorbutyrylchlorid dar. Beim Mischen mit absolutem Alkohol geht dasselbe in den Aethylester über, welcher entsprechend den vorhandenen Angaben²⁾ bei 163—164° siedete. Eine weitere Menge der α -Chlorsäure konnte durch Destillation der Säure gewonnen werden, die durch Ausschütteln des auf dem Wasserbade abdestillirten Tetrachlorids mit Wasser erhalten wurde. Im Vergleich zu der Menge α -Chlorpropionsäure, die sich mit dem Tetrachlorid verflüchtigt, ist die der α -Chlorbuttersäure bedeutend geringer.

Markownikoff¹⁾ giebt an, dass α -Chlorbuttersäure, mit Barytwasser erhitzt, neben α -Hydroxybuttersäure zum geringeren Theil eine flüssige Säure liefert. Beim Wiederholen dieses Versuches gelang es uns, neben der in bedeutend grösserer Menge entstehenden α -Hydroxysäure die bei 72° schmelzende Crotonsäure zu isoliren. Zu ihrer Identificirung wurde das Zinksalz analysirt.

0.1848 g Salz: 0.0644 g ZnO.

(C₄H₅O₂)₂Zn. Ber. Zn 27.78. Gef. Zn 27.97.

Die bei 67—69° unter 41 mm Druck siedende (II.) Fraction bestand aus β -Chlorbutyrylchlorid. Durch Zersetzen desselben mit Wasser wurde die β -Chlorsäure als ein in kaltem Wasser nur wenig, in heissem leicht lösliches Oel erhalten³⁾. Um einen weiteren Beweis für die Identität dieses Körpers mit β -Chlorbuttersäure zu erbringen, wurde er in das Kaliumsalz verwandelt und nach den Angaben von Lederer⁴⁾ mit essigsauerm Natrium und Phenylhydrazin behandelt. Wir erhielten auf diese Weise die gleiche, bei 111° schmelzende Phenylhydrazinbuttersäure, die jener Chemiker aus β -Brombuttersäure

¹⁾ Ann. d. Chem. 153, 241. ²⁾ Henry, Central-Blatt 1898, II, 273.

³⁾ Es liegt auf der Hand, dass die bei 98° schmelzende Verbindung, welche Markownikoff (Ann. d. Chem. 153, 241) durch Einwirkung von Chlor auf Butyrylchlorid in geringer Ausbeute erhalten hat, nicht β -Chlorbuttersäure gewesen sein kann.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 87.

dargestellt hat, und bei Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure das ebenfalls schon beschriebene, bei 127° schmelzende Phenylmethylhydroisopyrazolon.

Am leichtesten lassen sich die Halogenfettsäuren durch Ueberführen in die entsprechenden Säureanilide charakterisiren. Aus β -Chlorbutyrylchlorid und Anilin erhält man das bei 89–90° schmelzende Anilid, welches in dünnen Blättchen krystallisirt, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich ist.

0.2058 g Subst.: 12.9 ccm N (18.5° 765 mm).

$C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. N 7.0. Gef. N 7.1.

Fraction IV wurde unter gewöhnlichem Druck fractionirt und bestand zum grössten Theil aus einem Chlorid, das unter geringer Zersetzung constant bei 173–174° siedete. Mit Alkohol zersetzt, entstand der entsprechende Aethylester, welcher den gleichen Siedepunkt (184–186°) wie der γ -Chlorbuttersäureäthylester zeigte¹⁾. Dass es sich wirklich um γ -Chlorbutyrylchlorid handelte, wurde durch Verwandlung des Körpers in die entsprechende Säure und trockne Destillation derselben bewiesen. Bei etwa 200° bilden sich reichliche Mengen von Salzsäure und wenige Grade höher ging ein Oel über, das, nach der Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung mehrmals destillirt, den Siedepunkt (206°) und die übrigen Eigenschaften des Butyrolactons zeigte²⁾. Die intermediäre Fraction III bestand aus einem Gemisch von β - und γ -Chlorbutyrylchlorid. Bei der Ausführung der Chlorirung im grösserem Maassstabe dürften sich dieselben durch Fractioniren wohl zum grossen Theile in diese Bestandtheile trennen lassen. Durch Verwandlung derselben in die zugehörigen Säuren, darauf folgende Destillation und Behandlung des Destillats mit Carbonatlösung könnte aus ihnen Butyrolacton gewonnen werden. Die eben beschriebene Methode bietet wohl die vortheilhafteste Darstellungsweise dieses Lactons.

Fraction V siedete fast vollständig bei 98–100° unter 42 mm. Druck und stellte ein Dichlorbutyrylchlorid dar.

0.2409 g Subst.: 0.5909 g AgCl.

$C_4H_5OCl_2$. Ber. Cl 60.6. Gef. Cl 60.6.

Durch Zersetzen des Chlorids mit Wasser und trockne Destillation der entstandenen Säure wurde ein chlorhaltiges Lacton erhalten, woraus folgt, dass die Säure ein Chloratom in der γ -Stellung enthält. Da die β -Halogenfettsäuren bei der Destillation in Halogenwasserstoff und ungesättigte Säuren zerfallen, so weist die Bildung eines destillir-

¹⁾ Henry, Chem. Centralblatt 1898 II, 273.

²⁾ Henry, Bull. soc. chim. 45, 341.

baren Chlorbutyrolactons darauf hin, dass sich das zweite Chloratom der Säure in der α -Stellung befindet.

Obwohl diese Versuche nur eine annähernde Schätzung der Mengenverhältnisse gestatten, nach welchen sich die drei Monochlorsäuren bilden, so lässt sich doch mit Gewissheit sagen, dass im Vergleich zum Propionylchlorid beim Butyrylchlorid die Bildung eines γ -Products auf Kosten des α -Derivats erfolgt. Es scheint uns, als ob 60 pCt. an β - und je 20 pCt. an α - und γ -Derivat den wahren Bildungsverhältnissen ziemlich entsprechen dürften.

Einwirkung von Chlor auf Isobutyrylchlorid.

Zur Darstellung des Chlorids wurde das Verfahren von Markownikoff¹⁾ etwas modificirt. 114 g Phosphoroxychlorid wurden in eine schräg aufwärts gerichtete Kühlerretorte gebracht, dazu nach und nach 160 g bei 130° getrocknetes, isobuttersaures Natrium gesetzt, 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann abdestillirt. Das Product wurde dann mit 10 g Natriumsalz einige Stunden erhitzt und lieferte nach der Fractionirung 125 g bei 92° siedendes, phosphorfrees Chlorid.

Chlor in Tetrachloridlösung wirkt sehr leicht auf Isobutyrylchlorid ein; nach mehrmaliger Fractionirung des erhaltenen Reactionproductes im Vacuum wurden 3 Fractionen aufgefangen.

I.	77—78°	unter	215 mm	Druck
II.	100—101°	»	152 »	»
III.	110—114°	»	154 »	»

I stellt α -Chlorisobutyrylchlorid dar, welches bei 126—127° unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung siedet. Eine sehr beträchtliche Menge desselben ging beim Abdestilliren des Tetrachlorids auf dem Wasserbade mit über und konnte durch wiederholtes Ausschütteln des Destillats mit Wasser als α -Chlorisobuttersäure gewonnen werden. Durch Versetzen des Chlorids mit Alkohol entsteht der bei 148—150° siedende α -Chloräthylester, mit Anilin das α -Chlorisobuttersäureanilid, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wird und dünne, farblose Blättchen bildet, die bei 69—70° schmelzen. Das Anilid ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser.

0,2054 g Sbst.: 13,2 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. N 7,1. Gef. N 7,2.

Fraction II siedet unter 765 mm Druck bei 171—172° unter sehr geringer Zersetzung und stellt das β -Chlorisobutyrylchlorid dar. Erhitzt man dasselbe mit Wasser mehrere Tage unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf durch die Lösung, so erhält man ein

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1866, 501.

Destillat, dass die von Fittig und Engelhorn¹⁾ aus β -Bromisobuttersäure dargestellte, polymerirte Methacrylsäure enthält. Aus dem wässrigen Rückstand wurde eine Hydroxysäure isolirt, die mit der von Würtz²⁾ dargestellten α -Hydroxyisobuttersäure nicht identisch ist, da das Zinksalz unserer Säure in Wasser leicht löslich ist, während das Salz der Würtz'schen Säure sich erst in 160 Th. Wasser auflöst. Mit Anilin giebt das Chlorid ein in dünnen Blättern krystallisirendes, bei 104–105° schmelzendes Anilid, das in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser nur wenig löslich ist.

0.2650 g Subst.: 17.2 ccm N (23.5°, 765 mm).

$C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.3.

Die verhältnissmässig geringe Fraction III enthält der Analyse nach das Chlorid einer Trichlorisobuttersäure.

0.1135 g Subst.; 0.3115 g AgCl.

$C_4H_4OCl_4$. Ber. Cl 67.6. Gef. Cl 67.8.

Die Mengen, nach welchen sich α - und β -Chlorisobutyrylchlorid bilden, verhalten sich nahezu umgekehrt zu denen der Propionsäurereihe; es entstehen etwa 30–40 pCt. β -Derivat und 60–70 pCt. α -Derivat.

Einwirkung von Chlor auf Isovalerylchlorid.

Das Verhalten von Isovaleriansäure gegen Chlor wurde von Montemartini³⁾ untersucht, dem es gelang, das β -Chlorderivat aus den gebildeten Producten zu isoliren. Um den Unterschied zwischen der früheren und der bei dieser Arbeit benutzten Chlorirungsmethode hervorzuheben, sollen einige Details aus der genannten Abhandlung von Montemartini angeführt werden. Durch 700 g auf 90° erhitzte Säure wurde im Sonnenlicht so lange Chlor durchgeleitet, bis die Gewichtszunahme (236 g) mit der für den Eintritt eines Chloratoms berechneten übereinstimmte. Durch Fractioniren im Vacuum wurde als Hauptantheil eine zwischen 95–105° bei 20 mm Druck siedende Flüssigkeit (305 g) gewonnen, deren Chlorgehalt für eine Monochlorsäure etwa 1 pCt. zu hoch war. Zur weiteren Reinigung wurde dieser Theil in den Aethylester übergeführt, aus dem durch mehrmalige Rectification schliesslich eine bei 101–103° (30 mm Druck) siedende Flüssigkeit gewonnen wurde, die, obwohl dem angeführten Analysenbefunde nach keineswegs rein, doch durch ihr chemisches Verhalten als grösstentheils aus β -Chlorisovalerianäthylester bestehend angesehen wurde. Das durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Isovaleriansäure dargestellte Chlorid enthält stets Phosphor, und man gewinnt

¹⁾ Ann. d. Chem. 200, 78.

²⁾ Ann. d. Chem. 107, 197.

³⁾ Gazz. Chim. 27, II, 368; 28, II, 305.

ein reines Präparat erst durch dreistündiges Erhitzen desselben mit einem Zehntel seines Gewichts an Isovaleriansäure und darauffolgende Fractionirung.

Die Einwirkung der Chlorklösung auf das Chlorid geht im Sonnenlicht leicht von statten; es wurden äquimolekulare Gewichtsmengen angewandt. Es kamen 109 g Rohproduct zur Fractionirung, die unter Anwendung eines dreikugeligen Fractionirkolbens mit Hempel'scher Säule ausgeführt wurde.

I.	Unter	75°	bei	110 mm Druck	8 g
II.		75—92°	»	114 »	» 2 »
III.		92—105°	»	114 »	» 25 »
IV.		90—102°	»	66 »	» 12 »
V.		102—108°	»	61 »	» 28 »
VI.		98—105°	»	46—48 »	» 8 »
VII.		105—113°	»	34—38 »	» 12 »

Es ist aber hierbei hervorzuheben, dass Fraction III zum grössten Theile bei 98—103° und Fraction V ebenso bei 102—105° siedete. Die Untersuchung von Fraction I zeigte, dass sie aus Isovalerylchlorid bestand; die Antheile III, V, VI und VII gaben nach mehrmaliger Fractionirung folgende Destillate:

III.	85—87°	unter	70 mm Druck
V.	104—104.5°	»	70 »
VII.	110—111°	»	68 »
IX	118—120°	»	72 »

Antheil III siedete bei 152—153° (corr., 758 mm Druck) unter geringer Zersetzung, während das von Servais¹⁾ aus α -Chlorvaleriansäure dargestellte Chlorid bei 148—149° unter 759° siedet. Durch Behandlung mit Alkohol entstand aus unserem Chlorid der Aethyl-ester, welcher in Uebereinstimmung mit der Angabe von Servais bei 177—178° siedete. Damit aber ein directer Beweis für die α -Stellung des Chloratoms erbracht würde, wurde das Chlorid in die entsprechende Säure übergeführt und dieselbe dann nach den Angaben von Schmidt und Sachtleben²⁾ in Hydroxyisovaleriansäure verwandelt. Durch Erhitzen der erhaltenen Oxysäure im zugeschmolzenen Rohre auf 200° und Destillation des Rohrinhaltes, gewannen wir schliesslich das bei 136° schmelzende, charakteristische α -Lactid derselben.

Der bei 104—104.5° unter 70 mm Druck siedende Antheil bestand aus dem Chlorid der β -Chlorisovaleriansäure und ging durch Alkohol in den Aethyl-ester über, welcher bei 102° unter 30 mm Druck siedete, während Montemartini 101—103° unter dem gleichen Druck als Siedepunkt für sein Präparat angiebt. Die zwei höheren Fractionen wurden nicht weiter untersucht, sie werden aber wohl, so-

¹⁾ Rec. trav. chim. 20, 53.

²⁾ Ann. d. Chem. 193, 108.

weit Analogieschlüsse zulässig sind, aus dem Chlorid einer γ -Chlorsäure (VII) und dem eines Dichlorderivats (IX) bestanden haben.

Obwohl auch in diesem Falle keine quantitativen Versuche über die relativen Bildungsverhältnisse der entstandenen Producte angestellt wurden, so geht doch aus unseren Versuchen unverkennbar hervor, dass beim Isovalerylchlorid die β -Stellung auf Kosten der α - und γ -Stellung bei der Substitution am meisten begünstigt ist.

Einwirkung von Brom auf Butyrylchlorid.

Es wurde oben nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Buttersäure kein β -Derivat in nachweisbaren Mengen auftritt, vom Standpunkt der besprochenen Hypothese musste aber die Bildung desselben auf Kosten des α -Derivats begünstigt werden, wenn man statt der Säure das entsprechende Säurechlorid der substituierenden Wirkung des Broms unterwirft. Diese Annahme wurde einer experimentellen Prüfung unterzogen.

Trocknes Brom und Butyrylchlorid in molekularen Mengenverhältnissen wurden in einer Würtz'schen Birne eingeschmolzen und in derselben wochenlang der directen Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Schon nach einigen Tagen begann die Bildung Chromsäureanhydrid ähnlicher Krystalle, die mehrere Zoll lang wurden, und deren Menge allmählich bis zur Hälfte des Gewichts an angewandtem Chlorid anwuchs. Obwohl die gebildete Bromwasserstoffsäure während der Operation von Zeit zu Zeit abgelassen wurde, stellte sich doch nach Verlauf von mehreren Wochen eine Art chemischen Gleichgewichts ein, sodass trotz der Gegenwart von freiem Brom und Butyrylchlorid keine weitere Bromwasserstoffbildung mehr eintrat. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und unter Anwendung einer Hempel'schen Säule dreimal im Vacuum fractionirt, wobei neben unangegriffenen Butyrylchlorid zwei Fractionen gewonnen wurden:

I. 80–83° unter 66 mm Druck

II. 93–94° » » » »

Antheil I siedete bei 154° unter 770 mm Druck und stellte α -Brombutyrylchlorid dar¹⁾. Mit Alkohol behandelt, entstand der bei 175–176° unter 756 mm Druck siedende α -Brombuttersäureäthylester. Die Menge des Antheils II betrug etwa 15 pCt. von derjenigen der Fraction I. Derselbe konnte bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillirt werden und bildete mit Alkohol den entsprechenden Aethylester, welcher wie β -Brombuttersäureäthylester bei 184–186° siedete.

Die prächtigen, hellrothen, bei 40–42° schmelzenden Krystalle stellten einen sehr veränderlichen Körper dar. An der Luft zersetzte er sich rasch unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff; über

¹⁾ Collet, Bull. soc. chim. [3] 15, 1102.

Phosphorsäureanhydrid und festem Kali im Exsiccator aufbewahrt, geht er zunächst in eine fast weisse Verbindung über, die sich aber ziemlich rasch verflüchtigt. Mit Wasser zersetzt er sich unter Wärmenentwicklung zu einem Oel, das sich dann langsam in demselben auflöst. Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht genügend fortgeschritten, als dass irgend etwas Bestimmtes über dessen Constitution angegeben werden könnte; indessen geht aus den analytischen Daten die interessante Thatsache hervor, dass das Chloratom des Chlorids bei der Einwirkung von Brom beinahe vollständig von dem Letzteren verdrängt wird. Zu den folgenden Bestimmungen wurden verschiedene Proben des rothen Körpers der Birne entnommen; nachdem sie einige Minuten neben Phosphorsäureanhydrid auf einer porösen Platte im Exsiccator standen, wurden sie mit Wasser zersetzt und die Lösungen nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt.

I. 0.2100 g Sbst.: 0.454 g Silberhaloid. — II. 1.047 g Sbst.: 2.251 g Silberhaloid. — 0.3468 g Sbst.: 0.7515 g Silberhaloid.

Procentuales Verhältniss von Sbst. zum Niederschlag: I. 46.2, II. 46.5, III. 46.1.

a) 1.518 g von II. im Chlorstrom erhitzt verlor 0.357 g

b) 0.2945 » » III. • » » » » 0.0685 »

Gehalt von II und III an AgBr a) 99.3 b) 98.2.

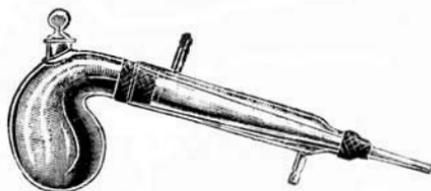
Eine Silberhaloidbestimmung wurde mit einer Probe des Körpers ausgeführt, die durch längeres Stehen fast weiss geworden war¹⁾.

0.866 g Sbst.: 0.701 g Silberfällung.

Angewandte Sbst. zum Niederschlag 52.3.

Anhang: Ueber einige Laboratoriumsapparate.

Bei chemischen Arbeiten kommt es häufig vor, dass ätzende Chemikalien längere Zeit erhitzt werden, wobei jede Berührung mit angreifbarem Material vermieden werden muss. Zu diesem Zwecke ist allerdings schon eine ziemliche Anzahl von Apparaten vorge-



geschlagen worden; da sie aber meistens complicirt und leicht zerbrechlich, sowie nur für ganz specielle Operationen bestimmt sind, so haben sie die Anforderungen, die man an einfache, zum allgemeinen Gebrauch bestimmte Apparate

¹⁾ Diese Untersuchung der Einwirkung von Chlor und Brom auf Säurechloride wird fortgesetzt. Auch wird die von Otto untersuchte Chlorirung des Propionitrils von Neuem studirt.

stellt, nicht erfüllt. Diese Vorzüge kommen der Kühlerretorte zu, deren Constitution aus der beigefügten Zeichnung hervorgeht. Obwohl es sich bei diesem Apparat nur um ein kurzes Kühlrohr handelt, so bietet dasselbe doch eine so grosse Kühloberfläche dar, dass man darin selbst niedrig siedende Flüssigkeiten unter völliger Condensation erhitzen kann. Bei Operationen, wie z. B. die Bromirung nach Hell-Volhard, welche bei gewöhnlicher Temperatur den Zusatz einer Flüssigkeit vermittelt eines Tropftrichters gestatten und dann erst Erhitzen erfordern, wird der Tropftrichter durch einen harten Gummipfropfen, den man vor dem Beginn des Erhitzens durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel ersetzt, mit dem Hals der Retorte verbunden. Ist aber schon während des Eintropfens der ätzenden Flüssigkeit Erhitzen nöthig, so muss man eine mit einem eingeschliffenen Tropftrichter versehene Kühlerretorte zur Anwendung bringen.

In Fällen, bei denen das Reactionsproduct nach dem Erhitzen nicht abdestillirt werden soll, kann man auch einen Kolben, dessen ziemlich weiter, aber gerader Hals mit einem kurzen Kühler versehen ist, vortheilhaft benutzen.

Bekanntlich ist schon eine nur einige Zoll lange Hempel'sche Säule von grosser Wirksamkeit bei der Trennung von Gemischen, und es wurde früher ¹⁾ von mir ein etwas modificirter Fractionirkolben zu diesem Zwecke empfohlen. Spätere Erfahrungen zeigten, dass man als Träger der Hempel'schen Säule ein an beiden Seiten offenes, unten schräg abgeschnittenes Glasrohr verwenden kann, welches bis auf den Boden des Kolbens eingesenkt wird, und so lang sein soll, dass sein oberes Ende noch etwas in den Raum der ersten kugelförmigen Erweiterung des Kolbenhalses hineinragt. Dieses Glasrohr wird vor dem Einsenken in der Weise präparirt, dass man an einzelnen heiss gemachten Stellen seines oberen Theiles die Glaswand mit Hülfe eines Metalldrahts nach innen drückt um ein Herunterfallen von Glasperlen zu verhüten. Beim Fractioniren im Vacuum wird das Capillarluftrohr zunächst durch das Glasrohr eingeführt, dann der Hals des Kolbens bis zur gewünschten Höhe mit den kurzen Glasröhrchen gefüllt. Um das Luftrohr durch die Bohrung des Kautschuckpfropfens ohne Gefahr des Zerbrechens hindurch-



¹⁾ Amer. Chem. Journ. 9, 122.

führen zu können, muss eine gewisse freie Beweglichkeit im Pfropfen vorhanden sein, die dadurch erreicht wird, dass ein kurzes Glasrohr vorher in die Bohrung gebracht wird und die beiden Röhren vermittelst eines Stückchens Gummischlauch verbunden werden. Zum Fractioniren mit der Hempel'schen Säule eignen sich besonders die Würtz'schen Fractionirkolben; aber auch beim Arbeiten im Vacuum ohne Säule sind dieselben sehr vortheilhaft, da sie nicht nur eine grosse Kühlungsfläche darbieten, sondern das lästige Ueberhitzen grösstentheils vermeiden helfen.

Tufts College, Mass., U. S. A.

Berichtigungen.

- Jahrgang 34, Heft 11, S. 2406, Z. 5 v. u. lies: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$
 statt $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2)\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$.
- » 34, » 12, » 3208, » 6 v. o. lies: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$
 statt $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2) \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$.
- » 34, » 13, » 3226, » 24/25 v. o. lies: »Indol und Skatolcarbon-
 säure« statt »Indol- und Skatol-Carbonsäure«.
- » 34, » 14, » 3542, Anm. 1, Z. 8 und 5 v. u. lies: $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$
 statt $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}$.