

einem Pulver zerdrücken und wurde nun abgesaugt, gewaschen und über Kalk und Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet.

Aus Benzol-Ligroin (1 : 1) umkrystallisiert entstanden weiße Kryställchen von Schmp. 155° Analyse, Acetylbestimmung und Molekulargewichtsbestimmung stimmten auf ein Pentaacetylderivat.

0.188 g Sbst.: 0.4227 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O. — 0.1274 g Sbst.: 0.2854 g CO<sub>2</sub>, 0.0602 g H<sub>2</sub>O. — 0.268 g Sbst.: 0.1711 g CH<sub>3</sub>COOH. — 0.2698 g Sbst.: 0.1723 g CH<sub>3</sub>.COOH.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 61.01, H 5.1, COCH<sub>3</sub> 45.55.  
Gef. » 61.32, 61.1, » 5.43, 5.3, » 45.75, 45.77.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit Chloroform (K = 35.9) als Lösungsmittel ausgeführt. Angewendet wurden 33 g Chloroform:

0.3179 g Sbst. erniedr. deren Gefrierp. um 0.071°.	Daraus: Gef. M 497	} Ber. M 472.
0.4291 g » » » » » 0.096°.	» » » 486	
0.5711 g » » » » » 0.132°.	» » » 471	

Das Pentaacetyloxy-ditolyl ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigsäureanhydrid, schwieriger in Äthylalkohol, schwer in Äther und Ligroin. Von Alkalien wird es erst in der Wärme angegriffen.

## 62. B. Tollens: Über die Molekulargewichte der doppelte Schmelzpunkte zeigenden Monochlor-essigsäure und $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-propionsäure.

(Eingegangen am 20. März 1915.)

Bei den von mir vor langer Zeit ausgeführten Arbeiten über die  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-propionsäure<sup>1)</sup>, CH<sub>2</sub>Br.CH Br.COOH, und die Monochlor-essigsäure<sup>2)</sup> hat sich gezeigt, daß diese Säuren, ähnlich wie z. B. das Benzophenon<sup>3)</sup>, das Arbutin<sup>4)</sup> und das Methyl-arbutin, doppelte Schmelzpunkte besitzen, indem sie Krystalle bilden, von denen die niedriger schmelzenden (labilen) leicht in die höher schmelzenden (stabilen) sich umwandeln, welche dann bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben.

<sup>1)</sup> B. 8, 1452 [1875]; A. 167, 222, 240 [1873].

<sup>2)</sup> Ebenso, B. 17, 664 [1884].

<sup>3)</sup> Zincke, A. 159, 379 [1871]; B. 4, 298, 509, 576 [1871]. — R. Moyer, B. 22, 550 [1889]; 26, Ref. 380 [1893]. — s. a. Tanatar, Bl. [3] 12, 358 [1894].

<sup>4)</sup> Mannich, Ar. 250, 547; C. 1912, II, 1924.

Andererseits entstehen wieder die niedriger schmelzenden Krystalle, sobald die höher schmelzenden über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden und dann erkalten; aber nach einiger Zeit und besonders schnell, wenn eine Spur der hochschmelzenden eingimpft wird, wandeln sich die zuerst entstandenen labilen Krystalle in die vor dem Schmelzen vorhanden gewesen um.

Die bei gewöhnlicher Temperatur haltbaren stabilen Säuren und die nach dem Schmelzen zuerst entstandenen labilen Modifikationen besitzen die folgenden Schmelzpunkte:

	labil	stabil
Dibrom-propionsäure . . . . .	51°	64°
Monochlor-essigsäure . . . . .	54°	63°

Die Umwandlung der labilen Säuren in die stabilen geht nach Tanatar<sup>1)</sup> unter erheblicher, von ihm gemessener Wärmeentwicklung vor sich, und es scheint, daß auch Ausdehnungsverhältnisse hierbei stattfinden, denn mehrfach sind mir Glasflaschen, in welchen geschmolzene Monochlor-essigsäure erstarrt war, selbst beim vorsichtigsten Erwärmen im Wasserbade zersprungen.

Nahe lag der Gedanke, daß die stabilen Modifikationen höhere Molekulargewichte (etwa die doppelten) als die labilen besitzen.

Um dies zu ermitteln, sind schon vor längerer Zeit kryoskopische Versuche von Tanatar (s. o.) mit beiden Säuren und von Paternò<sup>2)</sup> mit Monochlor-essigsäure ausgeführt; diese haben jedoch nicht zu entscheidenden Resultaten geführt; so ist von Paternò mit Benzol als Lösungsmittel kryoskopisch ungefähr das doppelte Molekulargewicht gefunden, aber dasselbe ist bei anderen Chlor oder Bromhaltenden Säuren der Fall gewesen, und schon Raoult<sup>3)</sup> hielt einige solche Zahlen nicht für normal.

Die Frage, ob die doppelten Schmelzpunkte und die Krystallformen in Beziehung zu einander stehen, ist bisher nicht bestimmt entschieden worden, doch spricht Tanatar die Ansicht aus, daß die Säuren, sobald sie in Lösung sind, nur in einer Modifikation existieren.

Dies scheint mir, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, auch sehr wahrscheinlich, denn die labilen Modifikationen sind bei der Leichtigkeit der Umwandlung in die stabilen Säuren und bei der

<sup>1)</sup> Tanatar, Auszüge aus seinen russischen Abhandlungen, s. B. 26, Ref. 380, 381 [1893]; C. 1892, I, 509; 1893, I, 975; Bl. [3] 10, 105 [1893]; 12, 322, 603 [1894].

<sup>2)</sup> Paternò, G. 19, 640, 658 [1889]; Ph. Ch. 5, 94 [1890].

<sup>3)</sup> Raoult, A. ch. [6] 2, 80 [1884].

Schwierigkeit, das Eindringen von Spuren der stabilen Säure, welche impfend wirken, zu vermeiden, voraussichtlich schon vor den Molekulargewichts-Operationen oder während derselben in die stabilen Modifikationen umgewandelt.

Ich habe neue Molekulargewichts-Versuche mittels der Gefrier-Methode und mittels der Siede-Methode ausgeführt, und zwar mit Wasser, Äther, Aceton, Benzol, Äthylenbromür.

Da die Siedepunkte von Äther und auch von Aceton unterhalb der Schmelzpunkte der beiden stabilen Säuren liegen, brauchen die stabilen Modifikationen (wenn sie überhaupt in Lösung existieren) beim Sieden dieser Flüssigkeiten nicht in die labilen überzugehen.

Die Monochlor-essigsäure von Kahlbaum habe ich noch einmal destilliert, dann die (stabilen) Krystalle durch Ablaufenlassen an der Luft und auf Ton noch gereinigt und sie dann über Chlorcalcium bewahrt.

Die Dibrom-propionsäure rührt von meinen früheren Versuchen her; sie ist zerrieben über Chlorcalcium auf Ton bewahrt worden.

Zu den Gefrierpunkts- und Siedepunkts-Bestimmungen habe ich die von Beckmann<sup>1)</sup> in seinen Abhandlungen und die von Luther und Drucker in Ostwald-Luthers Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen gegebenen Anweisungen möglichst befolgt, und bei den Siedebestimmungen habe ich den Apparat Fig. 193 auf S. 283 a. a. O. benutzt.

Zur Erreichung des regelmäßigen Siedens habe ich bis 14 g Granaten, Platin und zuweilen noch ein Capillarrohr benutzt.

Zur Berechnung der Resultate beider Methoden diene die Formel  $M = \frac{k.s.1000}{\Delta L}$ . s sind die abgewogenen Substanzen, welche sukzessiv eingebracht sind,  $\Delta$  die beobachteten Gefrierpunkts-Erniedrigungen oder Siedepunkts-Erhöhungen und L die Gewichte der betreffenden Lösungsmittel; k sind die auf 1000 g Lösungsmittel berechneten Konstanten, also  $\frac{1}{10}$  der ursprünglich von Raoult<sup>2)</sup> und auch von Beckmann<sup>3)</sup> benutzten, welche auf 100 g Lösungsmittel bezogen sind<sup>4)</sup>.

Bei einigen Beispielen sind die ausführlichen Einzeldaten, bei den übrigen Bestimmungen nur die erhaltenen Molekulargewichte angeführt.

<sup>1)</sup> z. B. Ph. Ch. 18, 510 [1895].

<sup>2)</sup> s. o. und s. a. B. Tollens und F. Mayer, B. 21, 1566 [1888].

<sup>3)</sup> B. 47, 2875 [1914].

<sup>4)</sup> Für Überlassung des Beckmannschen Thermometers spreche ich Hrn. Prof. Dr. Süchting in Münden meinen besten Dank aus

## A. Gefrierpunkts-Methode.

I. Monochlor-essigsäure,  $C_2H_3ClO_2$ , 94.5 (94.484).a) Lösungsmittel Wasser ( $k = 1.86$ ).

L	s	$\Delta$	M	Bemerkungen
27.24 g	0.3038 g	0.229°	90.6	Die Monochlor-essigsäure war durch freiwillige Verdunstung einer Benzol-lösung wiedergewonnen.
	+ 0.4105 »	0.542°	90.0	
	+ 0.3102 »	0.775°	90.3	

Zwei andere Versuche mit Anwendung eines nur in  $1/10$  Grade geteilten Thermometers gaben als M 83.6 und 61.8—62.5.

b) Lösungsmittel Benzol (puriss. von Kahlbaum) ( $k = 5$ ).

20.79 g	0.3297 g	0.460°	172.4
	+ 0.3312 »	0.887°	179.2

c) Lösungsmittel Äthylenbromür ( $k = 12$ ).

46.175 g	0.5020 g	0.659°	198.3	Nach dem Erhitzen des Apparates samt Thermometer in Wasserdampf auf ca. 75° und neuem Bringen in Eiswasser war der Thermometerstand nahezu derselbe wie vorher.
	+ 0.4756 »	1.226°	207.2	
	+ 0.4551 »	1.669°	223.1	

II. Dibrom-propionsäure,  $C_3H_4Br_2O_2$ , 232 (231.872).a) Lösungsmittel Wasser ( $k = 1.86$ ).

L	s	$\Delta$	M	Bemerkungen
23.875 g	0.3076 g	0.094°	254.9	
	+ 0.3908 »	0.246°	221.2	
	+ 0.3249 »	0.425°	187.6	

b) Lösungsmittel Benzol ( $k = 5$ ).

22.41 g	0.2966 g	0.18°	367.6
	+ 0.3006 »	0.356°	373.0

Zwei weitere Versuche gaben als M 364.1 und 404.7, sowie 432.4—436.3.

c) Lösungsmittel Äthylenbromür ( $k = 12$ ).

45.335 g	0.4031 g	0.309°	345.2	Nach dem Erhitzen des Apparates ohne das Thermometer im Wasserbade auf ca. 91° war in Eiswasser der Thermometerstand nahezu derselbe wie vorher.
	+ 0.3997 »	0.566°	375.4	
	+ 0.4026 »	0.791°	403.4	

## B. Siedepunkts-Methode.

Die Anwendung von siedendem Wasser schien bei den Chlor oder Brom enthaltenden Säuren bedenklich zu sein, weil von der Monochlor-essigsäure bekannt ist (s. u.), daß sie sich, wenn auch langsam, mit Wasser zu Glykolsäure und  $HCl$  umsetzt, und weil man von der  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-propionsäure Umsetzungen zu Brom-milch-

säure, Brom-acrylsäure<sup>1)</sup> oder zu Glycerinsäure unter Abscheidung von HBr oder 2 HBr vermuten kann.

Die so entstehenden Substanzen müssen die Siedepunktserhöhungen vergrößern und folglich bei Anwendung der gewöhnlichen Konstanten und Berechnungen die Molekulargewichts-Zahlen verringern.

Ich habe dies bei einigen Siedeversuchen bestätigt gefunden, und zwar in geringerem Maße bei der Monochlor-essigsäure und in größerem Maße bei der Dibrom-propionsäure, denn in der Tat sind, wie die Chlor- und Brombestimmungen in den nach den Siedeversuchen gebliebenen Flüssigkeiten gezeigt haben, bei der Monochlor-essigsäure in recht geringem Grade und bei der Dibrom-propionsäure in höherem Grade die genannten Zersetzungen eingetreten.

### I. Monochlor-essigsäure, $C_2H_3ClO_2$ , 94.5.

a) Lösungsmittel Wasser ( $k = 0.519$ ).

L	s	$\Delta$	M
1. 16.48 g	0.3553 g	0.165°	68.6
(zur Ber. 16.28 g)	+ 0.2844 »	0.275°	74.2
	+ 0.3260 »	0.375°	82.1

Nach Beendigung dieser Bestimmungen wurde noch 25 Minuten weiter gekocht, worauf  $\Delta = 0.425^\circ$  war. Die mit Wasser herausgespülte Flüssigkeit gab mit Silbernitrat 0.0312 g AgCl oder 1.87% des in 0.9657 g  $C_2H_3ClO_2$  enthaltenen Chlors<sup>2)</sup>.

2. Eine andere Bestimmung gab  $M = 150.1$  und 108.7; nach Beendigung derselben und ohne weiteres Kochen wurden 0.0088 g AgCl oder 0.59% des in 0.8505 g  $C_2H_3ClO_2$  enthaltenen Chlors erhalten.

b) Lösungsmittel Äther (mit Natrium gereinigt) ( $k = 2.1$ ).

L	s	$\Delta$	M
1. 13.25 g	0.1658 g	0.300°	89.3
(zur Berechnung 13 g)	+ 0.1725 »	0.660°	87.7
	+ 0.1979 »	1.011°	90.9
	+ 0.1907 »	1.350°	89.4

2.  $M = 83.1-91.3$ .

<sup>1)</sup> Münder und Tollens (A. 167, 229 [1873]) fanden, daß ein Teil des Broms »merkwürdig lose« gebunden ist.

<sup>2)</sup> Fittig und Thomson (A. 200, 76 [1879]) fanden nach 1-stündigem Kochen 2.9% des vorhandenen Chlors als abgespalten.

c) Lösungsmittel Aceton (puriss. von Kahlbaum) ( $k = 1.7$ ).

L	s	$\Delta$	M
1. 12.07 g (zur Ber. 11.87 g)	0.1562 g + 0.1703 » + 0.1830 » + 0.1904 »	0.20° 0.45° 0.735° 1.020°	111.9 103.9 99.3 98.3

2.  $M = 85.4-89.0$ .3.  $M = 92.2-93.8$ .4.  $M = 90.0-126$  }5.  $M = 78.6-98.2$  } Nicht mit Beckmanns Thermometer ausgeführt.d) Lösungsmittel Benzol ( $k = 2.7$ ).

1. 15.92 g (zur Ber. 15.7 g)	0.1743 g + 0.2057 » + 0.2041 » + 0.2158 »	0.185° 0.380° 0.575° 0.746°	162.3 172.0 163.9 184.4
---------------------------------	--	--------------------------------------	----------------------------------

2.  $M = 177.8$ 3.  $M = 163.3-172.9$  }4.  $M = 137.6-174.3$  } Nicht mit Beckmanns Thermometer ausgeführt.II. Dibrom-propionsäure,  $C_2H_4Br_2O_2$ , 232.a) Lösungsmittel Wasser ( $k = 0.519$ ).

L	s	$\Delta$	M
1. 17.13 g (zur Ber. 16.93 g)	0.2992 g + 0.3039 » + 0.3058 »	0.11° 0.225° 0.290°	83.4 82.1 96.1

Nach weiterem 25 Minuten langem Kochen war  $\Delta = 0.39^\circ$ , und es wurden 0.6067 g AgBr = 0.2582 g Br oder 41.28% des in der Dibrom-propionsäure vorhanden gewesenen Broms erhalten.

Die starke Zersetzung der Dibrom-propionsäure beim Kochen mit Wasser und das Vorhandensein der entstandenen Säuren und von HBr in den Flüssigkeiten erklärten die starken Siedepunkterhöhungen, und die mit der gewöhnlichen Konstante 0.519 gefundenen niedrigen Molekulargewichtszahlen. Weitere Berechnungen sind wohl nutzlos.

2. Eine andere Bestimmung gab  $M = 52.7, 75.5, 113.9$  und (ohne Verlängerung des Kochens) als AgBr 23.10% des in der Dibrom-propionsäure vorhanden gewesenen Broms.

b) Lösungsmittel Äther ( $k = 2.1$ ).

L	s	$\Delta$	M
1. 13.66 g	0.2075 g	0.166°	195.9
(zur Ber. 13.4 g)	+ 0.2455 »	0.366°	194.0
	+ 0.2301 »	0.538°	199.0
	+ 0.2217 »	0.711°	199.4
c) Lösungsmittel Aceton ( $k = 1.7$ ).			
15.41 g	0.2139 g	0.150°	199.1
(zur Ber. 15.21 g)	+ 0.1921 »	0.278°	201.6
	+ 0.2071 »	0.375°	225.7
	+ 0.1964 »	0.461°	242.4
d) Lösungsmittel Benzol ( $k = 2.7$ ).			
1. 15.62 g	0.1946 g	0.170°	200.7
(zur Ber. 15.4 g)	+ 0.2056 »	0.260°	269.9
	+ 0.2069 »	0.375°	282.1
	+ 0.2119 »	0.460°	312.2

2.  $M = 265.5 - 334.9$ .

Als Mittel der für M angegebenen Zahlen kann man Folgendes annehmen:

A. Gefriermethode.  
Lösungsmittel.

	Wasser	Benzol	Äthylenbromür
I. Monochlor-essigsäure (ber. 94.5) . . .	90	175	209
II. Dibrom-propionsäure (ber. 232) . . .	221	400	375

B. Siedemethode<sup>1)</sup>.

	Äther	Aceton	Benzol
I. Monochlor-essigsäure (ber. 94.5) . . .	89	96	167
II. Dibrom-propionsäure (ber. 232) . . .	197	215	278

Es haben sich also, in Übereinstimmung mit Tanatar bei den kryoskopischen Bestimmungen in Wasser, die einfachen Molekulargewichte 94.4 und 232, zwar nicht so genau wie wünschenswert, aber doch so weit ergeben, daß kein Zweifel an der einfachen Formel möglich ist.

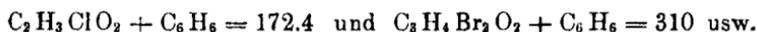
Dasselbe ist bei den ebullioskopischen Versuchen mit Äther und mit Aceton der Fall, sowie bei den Versuchen mit Monochlor-essigsäure, welche nur geringe Zersetzung gezeigt hat, auch mit Wasser.

<sup>1)</sup> Die Zahlen der Bestimmungen mit Wasser sind nicht zu berücksichtigen.

Aus den kryoskopischen und ebullioskopischen Versuchen mit Benzol und mit Äthylenbromid ergeben sich dagegen (in Übereinstimmung mit Paternò) größere Zahlen, welche man bei der Monochlor-essigsäure allenfalls mit dem doppelten Molekulargewicht in Verbindung bringen kann, welche aber kleiner als das letztere sind. Bei der Dibrom-propionsäure erreicht die mit Benzol und mit Äthylenbromür gefundene Mittelzahl ebenfalls nicht das doppelte Molekulargewicht (464).

Die mit Benzol und mit Äthylenbromür erhaltenen Zahlen und Molekulargewichte gehören also zu den schon von Raoult<sup>1)</sup> und dann von Paternò<sup>2)</sup> als besonders bezeichneten; in diesen Lösungsmitteln sind (speziell bei vielen Säuren) die molekularen Erniedrigungen oder Erhöhungen der Temperatur nahezu die Hälfte der normalen.

Man kann sich hiermit begnügen, man kann aber auch vermuten, daß sich zwischen den beiden Säuren und Benzol (vielleicht auch mit Äthylenbromür) lose Doppelverbindungen bilden, welche bei der Gefriermethode und bei der Siedemethode ihren Einfluß äußern. In der Tat sind die Mol.-Gewichte von:



Beim freiwilligen Verdunsten der betreffenden Benzollösungen ist übrigens die Monochlor-essigsäure als solche zurückgeblieben.

Als allgemeine Schlußfolgerung ergibt sich aus meinen wie aus Tanatars Untersuchungen, daß den stabilen und den labilen Modifikationen der Monochlor-essigsäure und der  $\alpha, \beta$ -Dibrom-propionsäure in ihren Lösungen in Wasser, Äther, Aceton die einfachen Molekularformeln zukommen, und daß hierbei keine durch Wärme bewirkte Umwandlung nötig ist, denn nicht nur die kryoskopischen Versuche mit Wasser, sondern auch die ebullioskopischen Versuche mit Äther (Sdp. 34°) und Aceton (Sdp. 56°) sind bei Temperaturen unterhalb 63°, d. h. unterhalb der Umwandlungstemperatur der stabilen Modifikationen der Säuren in die labilen Modifikationen ausgeführt.

Die Krystallisationseigentümlichkeiten scheinen mit den Molekulargrößen nicht zusammenzuhängen.

Agrikulturchemisches Institut der Universität Göttingen.

1) A. ch. [6] 2, 80, 86 [1884].    2) G. 19, 658, 673 [1889].