

Über gebromte Propionsäuren und Acrylsäuren.

Von **Dr. Julius Mauthner** und **Dr. Wilhelm Suida**.

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1881.)

Zum Studium der bromirten Propionsäuren und Acrylsäuren führte uns das Bestreben, in den Besitz einer vierfach gebromten Propionsäure zu gelangen, die den Ausgangspunkt für synthetische Versuche bilden sollte. Die Eigenschaften und Zersetzungen der bei dieser Gelegenheit von uns studirten Verbindungen boten so viel Neues dar, dass wir es für geeignet halten, die gewonnenen Erfahrungen mitzutheilen.

Es war von vorneherein wahrscheinlich, dass man zu einer Tetrabrompropionsäure gelangen würde, wenn man von einer Monobromacrylsäure ausgehend, durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff eine Bibromacrylsäure darstellen und an diese neuerlich Brom anlagern würde. War die Tetrabrompropionsäure einmal gewonnen, so lag der Versuch nahe, auch sie durch Bromwasserstoff-Entziehung in eine Acrylsäure überzuführen.

Tribrompropionsäure.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente uns, wie Münder und Tollens¹ bei der Darstellung ihrer β -Bibrompropionsäure der durch die Einwirkung von Brom auf Allylalkohol entstehende Bibrompropylalkohol. Wir stellten uns diesen dar, indem wir den Allylalkohol mit ungefähr dem doppelten Volumen Eisessig verdünnten und zu der Flüssigkeit Brom zutropfen liessen, so lange dieses aufgenommen wurde; durch

¹ Ann. 167. 222.

Eingiessen in Wasser wurde der gebromte Propylalkohol abgetrennt, mit etwas verdünnter Kalilauge oder schwefeliger Säure von überschüssigem Brom befreit, und von der wässrigen Flüssigkeit durch den Scheidetrichter getrennt. Wir erzielten auf diesem Wege eine wesentlich reichere Ausbeute, als sie Münder und Tollens bei ihrem Verfahren erhalten haben; unsere Ausbeute war fast quantitativ.

Der Bibrompropylalkohol wurde genau nach der Vorschrift von Wagner und Tollens¹ durch Salpetersäure in die entsprechende Bibrompropionsäure übergeführt. Aus dieser wurde nach der Angabe von Philippi und Tollens² Monobromacrylsäure dargestellt, die nun das Material für unsere weiteren Versuche zu bilden hatte.

Zur Überführung dieser Monobromacrylsäure in Tribrompropionsäure fanden wir das folgende Verfahren als das vortheilhafteste: Je 20 Grm. Monobromacrylsäure wurden in einen Kochkolben gebracht, und die berechnete Menge Brom auf einmal hinzugefügt. Unter merklicher Abkühlung lösen sich die Krystalle anfangs, ohne dass man eine kräftigere Einwirkung gewahr würde. Nach 5—10 Minuten tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit geräth ins Sieden und die dunkle Farbe des Broms weicht einem helleren Rothgelb. Die Geschwindigkeit des Eintrittes der Reaction ist verschieden; bei Verwendung roher Monobromacrylsäure, wie sie einfach durch Abscheidung aus ihrem Kaliumsalze erhalten wurde, trat die Reaction früher ein, als wenn eine reinere Säure zur Verwendung kam. Bringt man die heisse Flüssigkeit nach Beendigung der Reaction zur Entfernung überschüssig zugesetzten Broms in eine Abdampfschale, so erstarrt häufig ein Theil schon während des Ausgiessens, im Kolben beibt an den Wänden ein prächtig wawellitartig krystallisirter Überzug zurück. Die in der Abdampfschale nach dem Verjagen des Broms zurückbleibende Flüssigkeit erstarrt nach dem Abkühlen zu einem schwach gelb gefärbten harten Krystallkuchen, der in Spuren ein flüchtiges, die Schleimhäute der Augen und Nase auf das heftigste angreifendes Product einschliesst.

¹ Ann. 171. 341 Anm.

² Ber. d. d. chem. Ges. 1873, 512.

Beim Absaugen auf porösen Platten verliert sich der stechende Geruch sowie die gelbe Farbe und zurück bleibt ein fast farbloses Krystallmehl. Dieses wurde aus Petroleumäther einmal umkrystallisirt, und daraus in der Form langer farbloser Prismen die reine Tribrompropionsäure erhalten.

Diese Säure schmilzt unter Wasser zu einem farblosen Öl, das sich in erheblicher Menge löst. Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen die Säure mit grosser Leichtigkeit auf, warme concentrirte Schwefelsäure löst sie ebenfalls ohne Veränderung, und lässt sie beim Erkalten in Nadeln ausfallen. Aus Schwefelkohlenstoff wurden Krystalle erhalten, die messbar waren. Herr Dr. Friedrich Becke war so freundlich, die Messungen vorzunehmen, und wir verdanken ihm die folgende Mittheilung:

Tribrompropionsäure.

Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1.8360 : 1 : 0.3151$.

$$\beta = 66^\circ 0'$$

Beobachtete Formen: $a(100)$ $b(010)$ $c(001)$ $d(101)$ $m(110)$

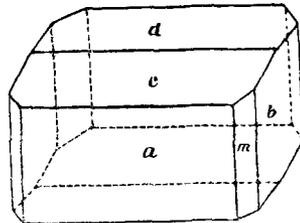
Vergl. Fig. 1.

Die Krystalle aus Schwefelkohlenstoff sind tafelförmig nach a .

Die Krystalle aus Petroleumäther sind nach der Queraxe gestreckt.

	Gemessen		Gerechnet	
am	61°	32'	61°	25.5'
bm	28	5	28	34.5
ad	78	52	78	52
ac	65	58	66	0
	114	22	114	0
cd	34	50	35	8
mc	78	13	78	47
	101	10	101	13
dm	85	27	84	42

Fig. 1.



Die Krystalle zeigen durch a und c gesehen gerade Auslöschung. Die Auslöschungsschiefe auf b beträgt 28° mit der Vertikalaxe im stumpfen Winkel β .

Die Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene.

Durch die Fläche c sind die optischen Axen gut sichtbar. Der Winkel derselben ist klein. Im Schneider'schen Polarisationsapparat wurde derselbe gemessen mit 29° für Glas vom Brechungsindex 1.509 als Medium.

Die Dispersion der optischen Axen ist stark $\rho > \nu$. Die ungefähr normal zu c austretende erste Mittellinie ist positiv.

Vergleicht man die vorliegenden Krystalle mit den bekannten Krystallen der Dibrompropionsäure, so ergeben sich einige Winkelähnlichkeiten. Der von Wagner und Tollens angegebene Winkel von $65-66^\circ$ erinnert an den Winkel ac in unseren Krystallen.

Die von Zepharovich gemessenen Krystalle lassen weniger Ähnlichkeit erkennen. Die Axenschiefe weicht allerdings nur um 5° circa ab. Dagegen ist die optische Orientirung ganz anders.

Die Säure schmilzt genau bei 95° C. und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.4749 Grm. der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Säure gaben 0.0538 Grm. Wasser und 0.2079 Grm. Kohlensäure.

0.3114 Grm. der trockenen Säure gaben 0.5496 Grm. Bromsilber und 0.0091 Grm. Silber.

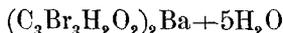
	Berechnet für $C_3H_3Br_3O_2$	Gefunden
C	11.58%	11.93%
H	0.96	1.25
Br	77.17	77.26

Die Verbrennung wurde im Bajonetrohre mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale vorgenommen.

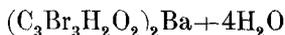
Baryumsalz. Nach mehrfachen Versuchen, ein Salz unserer Tribrompropionsäure darzustellen, ergab sich folgender Weg als der geeignetste. Eine warme alkoholische Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, nach dem Filtriren erkalten gelassen, wobei sich die Baryumverbindung in büschelförmig gruppirten Nadeln aus der Lösung abschied.

Das Salz enthält Krystallwasser, doch waren wir nicht im Stande eine genaue Bestimmung desselben durchzuführen, da die Krystalle sofort nach dem Abpressen beim Liegen an der Luft zu verwittern beginnen. Wir erhielten bei zwei Versuchen mit

frisch bereiteter Substanz durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 9·79% und 9·73% Wasser, während ein anderes Mal als die Substanz etwas länger gelegen hatte, 7·92% und 7·68% Wasser erhalten wurden. Die Formel:



verlangt 10·61%, die Formel:



fordert 8·69% Wasser.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

- I. 0·4839 Grm. des trockenen Salzes gaben 0·1478 Grm. schwefelsaures Baryum.
 II. 0·5769 gaben 0·1761 Grm. schwefelsaures Baryum.
 III. 0·5081 Grm. gaben 0·7538 Grm. Bromsilber.

Berechnet für (C ₃ Br ₃ H ₂ O ₂) ₂ Ba	I	Gefunden	
		II	III
Ba 18·10%	17·96	17·95	—
Br 63·41	—	—	63·13

In der Literatur finden sich zwei Angaben über Tribrompropionsäure. Linnemann und Penl¹ geben an, bei der Oxydation des Acroleinbromids durch Salpetersäure, wenn von letzterer ein Überschuss vorhanden war, neben viel Oxalsäure eine aus kochendem Benzol umkrystallisirbare, bei 93° C. schmelzende „Tribrompropionsäure“ erhalten zu haben. Bei dem geringen Unterschiede der Schmelzpunkte dieser letzteren und unserer Tribrompropionsäure wäre es möglich, dass beide identisch sind. Etwas Genaueres darüber auszusagen sind wir deshalb nicht im Stande, weil Linnemann und Penl ihre Säure nicht weiter beschreiben. Ebenso wenig können wir sagen, ob unsere Säure mit einer bei 92° C. schmelzenden Tribrompropionsäure identisch ist oder nicht, welche von Michael und Norton² aus α -Monobromacrylsäure durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung erhalten wurde.

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 1875, 1097.

² American. chem. Journal 2. 18. Wir citiren hier nach dem soeben erschienenen 2. Heft von Beilstein's Handbuch der organischen Chemie pag. 275, da uns die Originalabhandlung nicht zugänglich war.

Zersetzung der Tribrompropionsäure. Das Studium der Salze dieser und der später zu beschreibenden Säuren führte uns zur Beobachtung einer interessanten Zersetzungsweise dieser Säuren, die geeignet ist, auf ihre Constitution einiges Licht zu werfen. Kocht man eine wässrige Lösung von tribrompropionsaurem Baryum, so bemerkt man nach einiger Zeit das Auftreten von weissen Dämpfen über der Flüssigkeit und eines an Phosphoroxchlorid erinnernden Geruches, die Flüssigkeit enthält dann reichliche Mengen von Brombaryum.

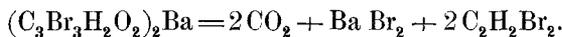
Als wir nun eine wässrige Lösung des tribrompropionsauren Baryums im zugeschmolzenen Glasrohre während einiger Stunden auf 130° C. erhitzten, fanden wir beim Öffnen des Rohres, dem reichlich Kohlensäure entströmte, unter der wässrigen Flüssigkeit ein Öl angesammelt, das getrennt, getrocknet und der Destillation unterworfen wurde. Fast die ganze Flüssigkeit ging zwischen 88 und $89\cdot5^{\circ}$ C. über.

Das Destillat zeigte einen an Phosphoroxchlorid erinnernden Geruch und fing nach ganz kurzer Zeit an, sich zu trüben, und in erheblicher Menge einen weissen festen Körper abzuscheiden. Die Analyse des möglichst rasch aufgesammelten Öles gab folgende Zahlen:

0·2602 Grm. gaben 0·5277 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$	
Br . . .	$86\cdot02\%$	$86\cdot30\%$

Die Analyse sowie die Eigenschaften dieses Oeles lassen es als unzweifelhaft erscheinen, dass wir es hier mit dem unsymmetrischen Dibromäthylen zu thun haben, dessen Constitution durch die Arbeiten von Anschütz¹ und Demole² aufgeklärt ist. In einfachster Form lässt sich die beobachtete Zersetzung des tribrompropionsauren Baryums durch folgende Gleichung ausdrücken:



¹ Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2073.

² Ber. d. d. chem. Ges. 1879, 2245.

Bibromacrylsäure.

Ganz in derselben Weise wie bei der Darstellung der Monobromacrylsäure aus Bibrompropionsäure verfahren wir bei der Darstellung der Bibromacrylsäure aus Tribrompropionsäure. Es wurden Portionen von je 30 Grm. der letzteren mit der berechneten Menge Kalihydrat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade einmal aufgekocht, rasch abgekühlt und das herausfallende Salzgemenge abgesaugt. Durch Lösen der Krystallmasse in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther wurde die Bibromacrylsäure abgeschieden. Das alkoholische Filtrat lieferte bei der gleichen Behandlung ebenfalls eine kleine Menge minder reiner Säure.

Die rohe Säure wurde nach dem Absaugen auf porösen Platten aus Petroleumäther umkrystallisirt. Dieses Lösungsmittel nimmt reichlichere Mengen dieser Säure auf, als von der Tribrompropionsäure, und liefert sie in farblosen warzigen Krystalldrusen. Es gelang uns bei mehrfachen Versuchen nicht, die Säure in messbaren Krystallen zu erhalten.

Die Säure löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unter Wasser, das von ihr nicht allzuviel aufnimmt, schmilzt sie zu einem farblosen Öl; in warmer concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unverändert, um sich beim Erkalten wieder in Nadeln abzusecheiden.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 85° C.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

0·3645 Grm. der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Säure gaben 0·04 Grm. Wasser und 0·2125₂ Grm. Kohlen-säure.

0·3848 Grm. der trockenen Säure gaben 0·6056 Grm. Bromsilber und 0·0138 Grm. Silber.

	Berechnet für <u>C₈H₂Br₂O₂</u>	Gefunden
C	15·65 ₀ %	15·89 ₀ %
H	0·87	1·21
Br	6·57	69·62

Diese Säure ist zweifellos identisch mit einer von Jackson und Hill¹ nach ihrer Angabe bei 83—84° C. schmelzenden Bibromacrylsäure, die sie beim Eintragen von Mucobromsäure in Ätzbaryt erhalten haben, indem die Eigenschaften des Blei- und Silbersalzes sowie die bei der Zersetzung durch Ätzbaryt auftretenden Producte vollkommen übereinstimmen.

Bleisalz. Eine wässrige Lösung der Säure mit Bleicarbonat gekocht lieferte nach dem Abfiltriren und Erkalten farblose Krystallblättchen die kein Krystallwasser enthielten, und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0·2382 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·1076 Grm. schwefelsaures Blei.

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
Pb	31·13%	30·86%

Silbersalz. Dasselbe bildet seidenglänzende lange Nadeln, und gab bei der Analyse folgende Werthe:

0·1635 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0·0519 Grm. Silber.

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
Ag	32·05%	31·74%

Jackson und Hill fanden, dass ihre Bibromacrylsäure durch Kochen mit Ätzbaryt neben Monobromacetylen und kohlensaurem Baryt reichliche Mengen von Malonsäure liefere, wir mussten also zur Feststellung der Identität ihrer Säure mit der unserigen gleichfalls die Einwirkung von Ätzbaryt studiren.

In der That lieferte unsere Bibromacrylsäure bei der gleichen Behandlung reichliche Mengen von Malonsäure. Nach dem Kochen mit Barytwasser wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockene verdampft und aus dem Rückstand durch Extraction mit Äther die Malonsäure gewonnen. Einmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von etwas Thierkoble genügte, um die Säure im Vacuum in grossen Krystallen anschliessen zu sehen. Diese letzteren schmolzen bei 130—131° C. und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 1671.

0·2952 Grm. der bei 100° C. getrockneten Säure gaben 0·1024 Grm. Wasser und 0·3716 Grm. Kohlensäure.

	Berechnet für $C_3H_4O_4$	Gefunden
C	34·61%	34·33%
H	3·85	3·86

Zum Überflusse wurde durch Neutralisiren der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz dargestellt, das unter dem Mikroskope die „zerfressenen Prismen“ (Baeyer) des malonsauren Silbers zeigte.

0·3414 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2923 Grm. Chlorsilber und 0·0105 Grm. Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	67·92%	67·51%

Wir wollen gleich hier erwähnen, dass Wallach und Hunäus¹ aus Chloralid eine Dichloracrylsäure erhalten haben, die ebenfalls leicht in Malonsäure überzuführen war.

Zersetzung der Bibromacrylsäure.

Jackson und Hill² haben gefunden, dass die Bibromacrylsäure beim Kochen mit Ätzbarytlösung Monobromacetylen entwickelt. Es wäre von grösstem Interesse gewesen, wie aus der Tribrompropionsäure auch aus der Bibromacrylsäure das unsymmetrische Bibromaethylen, also eine Vorstufe des Monobromacetylens zu erhalten. Dies schien aber um so schwieriger, als Jackson und Hill angeben, aus Mucobromsäure ausser Bibromacrylsäure noch eine Säure erhalten zu haben, die höchstwahrscheinlich als Brompropionsäure aufzufassen ist, dass also die Bromwasserstoffabspaltung aus der Bibromacrylsäure der Kohlensäureabspaltung und Bildung von Bromacetylen vorhergeht.

Unsere Versuche lehrten uns, dass das Bibromaethylen aus Bibromacrylsäure erhalten werden könne, wenn auch viel

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 569.

² L. c.

schwieriger als aus der Tribrompropionsäure und mit allerdings sehr geringer Ausbeute.

Versuche, durch Erhitzen der wässrigen Lösung des bibromacrylsäuren Baryums bis auf 200° C. das Bibromaethylen zu erhalten, schlugen fehl. Die Röhren öffneten sich unter starkem Druck, und das entströmende Gas bestand aus Kohlensäure und Monobromacetylen. Das Gas in Barytlösung geleitet erzeugte kohlen-säuren Baryt, und gab in ammoniakalischer Silberlösung einen äusserst explosiven Niederschlag.

Die Zersetzung war also ganz analog der von Wallach¹ beobachteten Spaltung der Dichloracrylsäure aus Chloralid verlaufen.

Kein besseres Resultat lieferte die trockene Destillation des Baryumsalzes.

Als wir dann die Bibromacrylsäure bloss mit Wasser auf 180° während mehrerer Stunden erhitzen, erhielten wir eine geringe Menge eines zwischen 85° und 90° C. übergehenden Öles, das den Geruch des Bibromaethylens sowie die Eigenschaft zeigte, sich rasch zu polymerisiren.

Eine Brombestimmung, deren Resultat einiges zu wünschen übrig lässt, wollen wir nicht unterlassen hier anzuführen, da sie immerhin geeignet ist, zur Feststellung der Identität beizutragen.

0.1394 Grm. des Öles gaben 0.2776 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	<u>C₃H₃Br₂</u>	<u> </u>
Br	86.02%	84.74%

Wie wir später zeigen werden, verhält sich die Tribromacrylsäure in Bezug auf ihre Zersetzlichkeit zur Tetrabrompropionsäure ganz ähnlich, wie die Bibromacrylsäure zur Tribrompropionsäure.

Tetrabrompropionsäure.

Die Bibromacrylsäure besitzt nicht mehr die Fähigkeit, schon in der Kälte Brom aufzunehmen. Will man, von ihr ausgehend, zu einer Tetrabrompropionsäure gelangen, so muss man das Brom in der Wärme einwirken lassen, in ähnlicher Weise wie dies bei

¹ Ann. 203. 94.

der Darstellung der höher bromirten Buttersäuren aus den entsprechenden Crotonsäuren der Fall ist.¹ Erwähnen wollen wir, dass es Wallach und Hunäus² nicht gelang, an ihre aus Chloralid erhaltene Bichloracrylsäure, selbst in der Wärme, Brom zu addiren.

Die Anlagerung von Brom an die Bibromaerylsäure gelingt am besten, wenn man diese letztere mit der berechneten Menge Brom allein in einem zugeschmolzenen Rohre einige Stunden der Temperatur von 100° aussetzt. Nach dem Erkalten findet man das Brom verschwunden, und die Tetrabrompropionsäure in Form einer schwach gefärbten, harten Krystallmasse ausgeschieden. Nachdem man etwas überschüssiges Brom auf dem Wasserbade verjagt und die Säure aus Petroleumäther umkrystallisirt hat, erhält man sie in Form farbloser Täfelchen, die bei 125·5—126° C. schmelzen, nachdem sie schon bei 110° angefangen hatten zu erweichen.

Lösungsmitteln gegenüber verhält sie sich ganz ähnlich, wie die beiden vorher beschriebenen Säuren, unter Wasser schmilzt auch sie zu einem Öl, und ist gegen concentrirte Schwefelsäure ebenso widerstandsfähig. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bromentwicklung.

0·4830 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·1670 Grm. Kohlensäure und 0·0359 Grm. Wasser; 0·3100 Grm. gaben 0·5784 Grm. Bromsilber und 0·0139 Grm. Silber.

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	9·23	9·43
H	0·51	0·82
Br	82·05	82·67

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, Salze dieser Säure darzustellen, da sich diese sehr leicht, insbesondere bei Gegenwart von Wasser und Basen in ähnlicher Weise zersetzt, wie die Tribrompropionsäure bei höherer Temperatur. Als wir eine wässrige Lösung der Säure in der Kälte mit kohlensaurem Baryt neutrali-

¹ Kekulé, Lehrb. II. 283.

² Ber. d. d. chem. Ges. 1877, 568.

sirten und das Filtrat einzudampfen versuchten, trat bei ungefähr 70° C. plötzlich eine Trübung ein, und am Boden des Gefäßes sammelte sich ein Öl an. Als wir darauf eine kalt bereitete wässrige Lösung des Barytsalzes im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur einzudampfen versuchten, zeigte sich auch hier nach ganz kurzer Zeit der Boden des Gefäßes mit Öltröpfchen bedeckt. Ebenso misslang der Versuch, aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt ein krystallisiertes Baryumsalz darzustellen.

Zersetzung der Tetrabrompropionsäure. Die bei den Versuchen, ein krystallisiertes Salz darzustellen, gewonnenen Erfahrungen erleichterten das Studium der Zersetzung der Tetrabrompropionsäure, indem wir einfach die wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt zu neutralisiren und das Filtrat auf 70–80° zu erwärmen brauchten, um eine vollkommen glatte Zersetzung herbeizuführen. Das auf diese Weise sofort vollkommen farblos gewonnene Öl ging bei der Destillation zwischen 163° und 164° über und erwies sich durch diesen Siedepunkt¹ im Zusammenhalte mit den folgenden Analysen als Tribromaethylen.

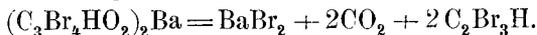
I. 0·6163 Grm. gaben 0·2177 Grm. Kohlensäure und 0·0405 Grm. Wasser.

II. 0·3433 Grm. gaben 0·7306 Grm. Bromsilber.

III. 0·1588 Grm. gaben 0·3384 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für C_2HBr_3	Gefunden		
		I	II	III
C	9·06	9·63	—	—
H	0·38	0·73	—	—
Br	90·56	—	90·56	90·68

Die Zersetzung verläuft also nach folgender Gleichung:



Tribromacrylsäure.

Bei der leichten Zersetzlichkeit der Tetrabrompropionsäure ist es begreiflich, dass die Bromwasserstoffabspaltung und die Bildung einer Tribromacrylsäure nicht ohne bedeutende Verluste

¹ S. Demole Ber. d. d. chem. Ges. 1878, 318.

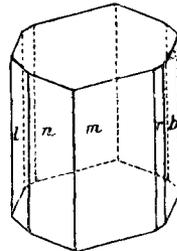
bewerkstelligt werden konnte. Wiewohl wir immer die genau berechnete Menge alkoholischen Kalis zur Abspaltung des Bromwasserstoffes verwendeten und die Temperatur von 60° C. nicht überschritten, so reagirte die Flüssigkeit doch stets sauer und liess auf Zusatz von Wasser immer etwas Öl fallen. Durch möglichst genaues Neutralisiren mit Kali und Schütteln der wässerigalkoholischen Flüssigkeit mit Äther wurde das Öl entfernt und dann nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch neuerliches Ausschütteln mit Äther die Perbromacrylsäure gewonnen. Diese stellt nach den Verjagen des Äthers und einigem Verweilen auf dem Wasserbade eine wawellitartig aussehende dichte Krystallmasse dar. Sie konnte durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, und in der Form messbarer Krystalle gewonnen werden. Der Freundlichkeit des Herrn Dr. Friedrich Becke verdanken wir folgende Mittheilung über die Krystalle.

Die Krystalle sind stark verzogen; die auftretende Combination ist eine andere als bei den später zu beschreibenden Krystallen.¹ Es treten nämlich in der Prismenzone zwei neue Flächen auf: m (210) und n ($2\bar{1}0$). Die Pyramidenflächen treten mehr zurück, und die kurze Säule wird durch eine rauhe, nur schlecht messbare schiefe Endfläche c (001) geschlossen. Vergl. Fig. 2.

Die gemessenen Winkel stimmen erträglich mit der Rechnung auf Grund der pag. 14 mitgetheilten Elemente:

	Gemessen	Gerechnet
$b.l$	$44^{\circ} 22'$	$44^{\circ} 11'$
$l.n$	18 1	17 59
$m.n$	54 24	54 27
$m.r$	18 43	18 42
$m.c$	65 38	65 57
$n.c$	65 11	65 16
$r.c$	70 15?	71 56

Fig. 2.



Die Flächen b , l und r sind äusserst schmal und schlecht messbar.

Die Säure schmilzt bei 117° C., löst sich wie die früher erwähnten Säuren in den üblichen Lösungsmitteln auf, und verhält

¹ S. pag. 14.

sich ebenso wie diese gegen Wasser und concentrirte Schwefelsäure.

Die Verbrennung dieser Säure bot bei der Anwendung von chromsaurem Blei und einer vorgelegten Silberspirale insoferne Schwierigkeiten, als die Resultate, wie dies bei ähnlichen Substanzen vielfach beobachtet ist, zu hoch ausfielen.

I. 0·4229 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben 0·1896 Grm. Kohlensäure und 0·0323 Grm. Wasser.

II. 0·4998 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·2306 Grm. Kohlensäure und 0·0371 Grm. Wasser.

III. 0·2924 Grm. der trockenen Säure gaben 0·5383 Grm. Bromsilber.

IV. 0·2370 Grm. Substanz gaben 0·4351 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_3HBr_3O_2$	I	II	III	IV
C	11·65 ⁰ / ₁₀₀	12·23	12·58	—	—
H	0·32	0·85	0·82	—	—
Br	77·67	—	—	78·34	78·12

Genau dieselbe Säure erhielten wir bei den ersten Versuchen, aus der Tribrompropionsäure durch Bromwasserstoffabspaltung und Bromanlagerung zur Tetrabrompropionsäure zu gelangen. Sowohl die Zusammensetzung als das Krystallsystem und der Schmelzpunkt des damals erhaltenen Productes waren genau gleich den für die Tribromacrylsäure ermittelten. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 117° C. Herr Dr. F. Becke theilte uns damals über die Krystalle das Folgende mit:

Tribromacrylsäure

zuerst erhaltene Krystalle.

Krystallsystem: triklin.

Elemente: $\alpha = 89^\circ 13'$; $\beta = 62^\circ 26\cdot4'$; $\gamma = 91^\circ 14'$

$A = 89^\circ 16'$; $B = 62^\circ 27\cdot6'$; $C = 90^\circ 30\cdot6'$

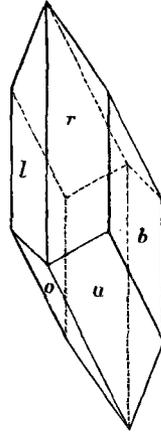
$a : b : c = 1\cdot1279 : 1 : 1\cdot1496$.

Beobachtete Flächen:

b (010); r (110); l ($\bar{1}10$); o ($\bar{1}11$); u ($\bar{1}\bar{1}1$). Vergl. Fig. 3.

	Gemessene Winkel	Berechnete Winkel
<i>br</i>	44° 42'	44° 41'
<i>bl</i>	44 13	44 11
<i>rl</i>	91 11	91 8
<i>bu</i>	47 19	47 19
<i>bo</i>	48 10	48 10
<i>ru</i>	45 19	45 45
<i>lo</i>	46 29	45 58
<i>ou</i>	84 55	84 31

Fig. 3.



Die Krystalle haben monoklinen Habitus, indem die Pyramiden *o* und *u* ferner die Prismenflächen *r* und *l* in der Regel gleich stark ausgebildet sind.

Leider sind die Krystalle für optische Untersuchung zu klein; es liess sich blos auf *b* schiefe Auslöschung constatiren. Axenbilder sind in dieser Richtung nicht wahrzunehmen. Das Bild einer der optischen Axen sieht man durch eine Platte, welche die vordere Prismenkante abstumpft.

Eine Brombestimmung gab folgende Werthe:

0·3019 Grm. der trockenen Substanz gaben 0·5329 Grm. Bromsilber und 0·0124 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_3Br_3HO_2$	Gefunden
Br	77·67%	78·16%

Diese auffallende Erscheinung findet darin ihre Erklärung, dass irrthümlicher Weise eine zu grosse Kalimenge bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus der Tribrompropionsäure verwendet wurde, so dass sich offenbar eine Brompropionsäure gebildet hat, welche dann durch Bromanlagerung in Tribromacrylsäure überging.

Baryumsalz. Durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Tribromacrylsäure mit kohlen-saurem Baryt in der Kochhitze, Filtriren und Erkaltenlassen wurde das Baryumsalz in Form von verfilzten seidenglänzenden Nadeln erhalten.

Dasselbe enthält 5 Moleküle Krystallwasser, welches bei 80—85° C. weggeht.

- I. 0 3497 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben beim Trocknen bei 85° C. 0·0365 Grm. Gewichtsverlust.
 II. 0·3805 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0·1035 Grm. schwefelsauren Baryt.
 III. 0·3721 Grm. desselben Salzes gaben 0·1015 Grm. schwefelsauren Baryt.

Berechnet für		Gefunden		
$(C_3Br_3O_2)_2Ba+5H_2O$		I	II	III
H ₂ O	10·67%	10·43	—	—
Ba	16·25	—	15·99	16·04

Calciumsalz. Dieses Salz wurde in der gleichen Weise wie das vorhergehende erhalten, und bildet lebhaft seidenglänzende verfilzte Nadeln.

Das Salz enthält 3 Moleküle Krystallwasser, das es bei 80° C. verliert.

0·2058 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben beim Trocknen bei 80° C. 0·0168 Grm. Gewichtsverlust.

0·1470 Grm. desselben Salzes gaben 0·0273 Grm. schwefelsauren Kalk.

Berechnet für		Gefunden
$(C_3Br_3O_2)_2Ca+3H_2O$		
H ₂ O	7·61	8·16
Ca	5·63	5·46

0·1881 Grm. des bei 80° C. getrockneten Salzes gaben 0·0383 Grm. schwefelsauren Kalk.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6·09	5·99

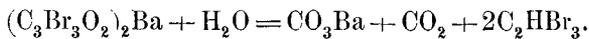
Zersetzung der Tribromacrylsäure. Wie schon früher bei der Bibromacrylsäure erwähnt, tritt die Kohlensäureabspaltung bei der Tribromacrylsäure bedeutend schwerer ein, als bei der Tetrabrompropionsäure, aus der sie hervorgegangen ist. Bei alledem geht die Zersetzung des tribromacrylsauren Baryums viel glatter in der vorausgesetzten Weise vor sich, als dies bei der Bibromacrylsäure der Fall ist. Die wässrige Lösung des Baryumsalzes im zugeschlossenen Rohre auf 115—120° C. erhitzt, lieferte nebst

reichlicher Menge von Kohlensäure ein Öl, welches zwischen 163 und 165° C. überdestillirte, und das sich der folgenden Brombestimmung zufolge wieder als Tribromaethylen erwies.

0·2379 Grm. gaben 0·5106 Grm. Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	90·56%	91·33%

Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Versuche, die angestellt wurden, um durch Bromaddition von der Tribromaerylsäure zu einer Perbrompropionsäure zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Tribromaerylsäure wurde mit der entsprechenden Menge Brom successive bis 200° C. im geschlossenen Rohre erhitzt, ohne dass eine Aufnahme von Brom erfolgt wäre. Das Product zeigte den Schmelzpunkt und den Bromgehalt der Tribromaerylsäure. Diese Unfähigkeit, Brom aufzunehmen, erinnert an das Verhalten des Hexabromäthans und Hexachloräthans, welche bei höherer Temperatur 1 Molekül Brom, respective Chlor abspalten. Wie wir gesehen haben, nimmt schon die Bibromaerylsäure erst bei 100° 1 Molekül Brom auf und es müsste die Temperatur, bei der sich eine Perbrompropionsäure bilden würde, offenbar höher liegen. Nun spaltet schon die Tetrabrompropionsäure beim Erwärmen sehr leicht Brom ab, um so leichter müsste dies bei einer noch höher bromirten Propionsäure der Fall sein. Aus den angeführten Gründen scheint eine Pentabrompropionsäure nicht existenzfähig zu sein.

Als Nachtrag zu unseren bisherigen Mittheilungen wollen wir hier noch Folgendes anschliessen.

Die stufenweise mit höherem Bromgehalte zunehmende Labilität der gebromten Propion- und Acrylsäuren liess es wünschenswerth erscheinen, auch jene Bibrompropionsäure auf ihre Zersetzlichkeit zu prüfen, die uns als Ausgangsmaterial für

unsere sämmtlichen Versuche gedient hatte, um so mehr, als während unserer Arbeit eine Mittheilung von Wallach¹ erschien, an deren Schluss² ein Versuch erwähnt ist, der zeigt, dass β -Monochloracrylsäure keine der Spaltung der Dichloracrylsäure analoge Zersetzung erleidet, wenn dieselbe mit überschüssigem Baryt gekocht wird. Wir erhitzen die von Tollens und seinen Schülern mit β bezeichnete Bibrompropionsäure mit einem Überschusse von Kali in alkoholischer Lösung durch mehrere Stunden. Dabei konnte sich analog der Bildung von Monobromacetylen aus Bibromacrylsäure nach Jackson und Hill und von Monochloracetylen aus Dichloracrylsäure nach Wallach Acetylen bilden. Um letzteres nachweisen zu können, wurde in folgender Weise verfahren:

Das sich aus dem Kochkolben entwickelnde Gas wurde in derselben Weise in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen, wie dies von einem von uns³ bei der Darstellung des Acetylens aus Jodoform und Quecksilberäthyl geschehen war.

Der in der Silberlösung erhaltene Niederschlag war hellgrau gefärbt, entwickelte beim Übergiessen mit Salzsäure ein brennbares Gas und explodirte heftig beim Erhitzen.

Zur Gewinnung des Gases zersetzten wir den Silberniederschlag ebenso, wie dies in der oben citirten Abhandlung beschrieben ist. Das Gas gab bei der Analyse im Eudiometer folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp.	Red. Vol. ⁴
Angewandtes Gas	88·2	0·1236	12·5	9·51
Nach Zusatz von Sauerstoff	344·08	0·3819	12·7	121·97
Nach der Explosion . . .	324·8	0·3605	13·3	108·13
Nach der Absorption der Kohlensäure . . .	290·2	0·3259	14·0	89·967

Auf 1 Vol. berechnet ist:

Contraction	1·46
Kohlensäure	1·91

¹ Zur Kenntniss der Dichloracrylsäure, Ann. 203.

² pag. 94.

³ Suida, Sitzber. d. kais. Akad. II. Abth. Juliheft 1880.

⁴ Auf 1 M. Druck und 0° C.

für Acetylen berechnet:

Contraction 1·5

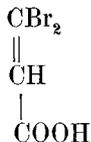
Kohlensäure 2·0

Demzufolge gibt die β -Bibrompropionsäure Acetylen, und erleidet somit eine Zersetzung ähnlich der Tribrompropionsäure und Tetrabrompropionsäure, nur mit dem Unterschiede, dass hier bei der Anwendung eines Überschusses von alkoholischem Kali gleich das Endproduct der durch dieses letztere bewirkten Zersetzung auftritt.

Als eine eben so weitgehende Spaltung der Tribrompropionsäure kann jene Reaction betrachtet werden, die aus Bibromacrylsäure (die ja aus Tribrompropionsäure entsteht) das von Jackson und Hill beobachtete Monobromacetylen liefert.

Die gleichweit gehende Zersetzung der Tetrabrompropionsäure müsste ein Bibromacetylen liefern. Da wir jedoch eine Vorstufe dieses noch hypothetischen Körpers in dem Tribromaethylen erhalten haben, und dieses letztere auf anderem Wege leichter zu beschaffen ist, haben wir vorläufig Versuche in dieser Richtung nicht angestellt.

Fragen wir uns nach der Constitution der im Vorigen besprochenen Säuren, so zeigt es sich, dass als günstigster Ausgangspunkt zur Ermittlung derselben die Bibromacrylsäure zu wählen ist. Fassen wir die leichte Umsetzung dieser letzteren in Malonsäure, wie schon Jackson und Hill dies gethan haben, als ein Argument auf, dieser Säure die Constitution



zuzuschreiben, so wird diese Anschauung bestätigt durch die Zersetzung der Bibromacrylsäure in Kohlensäure und das Bibromacetylen, dem zweifellos die Formel:



zukommt.

Wollte man der Bibromaerylsäure die zweite mögliche Constitutionsformel zuschreiben, so würde die Entstehung der Malonsäure sich nur sehr gezwungen erklären lassen, und man müsste ferner die Bildung des unsymmetrischen Bibromaethylens durch eine Atomwanderung erklären, die in diesem Falle äusserst unwahrscheinlich wird, wenn man die grosse Labilität dieses Körpers ins Auge fasst. Die von Jackson und Hill aus Mucobromsäure, von uns aus Tribrompropionsäure erhaltene Säure ist demnach als β -Bibromaerylsäure zu bezeichnen.

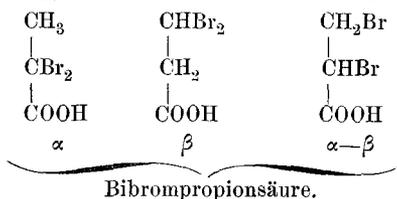
Indem wir die Constitution dieser Säure als feststehend betrachten, sind wir in der Lage, die Constitution jener Säuren zu erschliessen, aus denen sie einerseits hervorgegangen ist, in die sie anderseits übergeführt wurde.

Der von uns dargestellten Tribrompropionsäure kommt, da sie durch Anlagerung von Brom entstanden ist, eine Formel zu, bei der zwei Bromatome an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden erscheinen, während das dritte Bromatom jedenfalls die β -Stellung einnimmt. Wir müssen unserer Tribrompropionsäure daher die Formel:

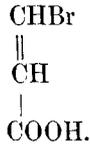


geben und sie als α - β - β -Tribrompropionsäure bezeichnen. ¹

¹ Es ist entschieden nothwendig, die Nomenklatur dieser und analoger Säuren auf das Stricteste durchzuführen, soll sie nicht statt Aufklärung über die Constitution der Körper zu geben, vielmehr eine Verwirrung der Begriffe herbeiführen. Bezeichnet man mit α die Substitutionsorte an dem mit der Carboxylgruppe direct verbundenen Kohlenstoffatom, und die Substitutionsorte an dem indirect mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom mit β , so ergeben sich z. B. für die drei möglichen Fälle der Zusammensetzung einer Bibrompropionsäure folgende Bezeichnungen:



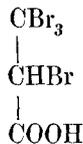
Der Monobromacrylsäure, die durch Bromanlagerung in unsere Tribrompropionsäure übergeht, kommt daher die Formel zu:



Wagner und Tollens¹ schreiben dieser bei 69—70° schmelzenden Säure dieselbe Formel zu, und bezeichnen sie auch als β -Monobromacrylsäure. Wir gerathen allerdings durch unsere Schlussfolgerung in einen für uns bis jetzt unlösbaren Widerspruch mit einer Angabe von Wallach und Reincke², die eine bei 115° schmelzende Monobromacrylsäure durch Reduction von Brommilchsäure-Chloralid erhalten haben, der in Folge ihrer Entstehungsweise ebenfalls die β -Formel zugeschrieben werden muss.

Wallach und Reincke nehmen auf Grund ihrer Versuche an, dass die beiden Monobromacrylsäuren von Tollens identisch seien, eine Anschauung, der wir, wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, nicht beipflichten können, wenn wir auch sagen müssen, dass uns eine Aufklärung dieses Widerspruches heute unmöglich ist.

Die von uns erhaltene Tetrabrompropionsäure entsteht durch Bromanlagerung aus der β -Bibromacrylsäure, ihre Formel ist daher:

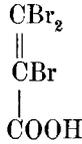


Der von Münder und Tollens durch Oxydation des Bibrompropylalkohols erhaltenen Bibrompropionsäure käme daher die Bezeichnung α - β Bibrompropionsäure zu.

¹ Ann. 171. 340.

² Ber. d. d. chem. Ges. 1877. 2128.

Für die Tribromacrylsäure ist nur die eine Formel:

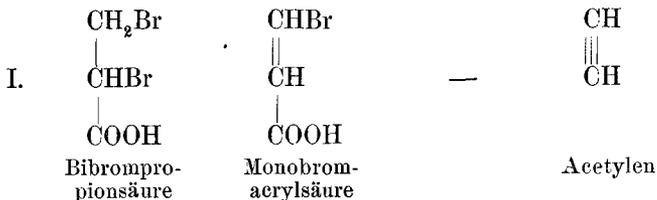


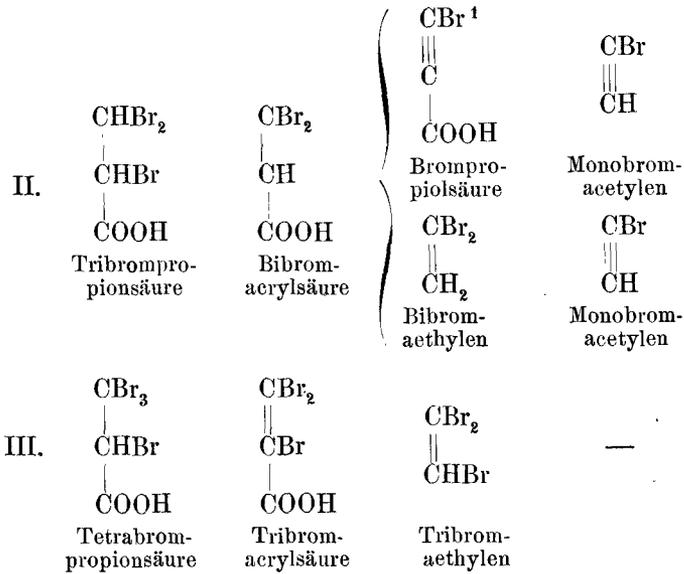
möglich.

Unsere Versuche haben gelehrt, dass die Abspaltung von Kohlensäure und die Bildung von substituirten Aethylenen mit der Zunahme der Bromatome im Moleküle erleichtert wird, und dass dieselbe viel leichter eintritt, wenn sich zu gleicher Zeit Bromwasserstoff abspaltet, d. h. also, dass die Propionsäuren viel leichter zerfallen als die aus ihnen hervorgegangenen Acrylsäuren. So gibt das tetrabrompropionsaure Baryum schon beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung auf 70° C. (in geringem Masse auch schon bei gewöhnlicher Temperatur) das Tribromaethylen, während das tribromacrylsaure Baryum erst beim Erhitzen auf eine 100° übersteigende Temperatur dasselbe substituirte Aethylen liefert. — Ebenso gibt das tribrompropionsaure Baryum in wässriger Lösung bei 130° C. ein Bibromaethylen, welches aus dem bibromacrylsauren Baryum gar nicht, aus der freien Säure erst beim Erhitzen auf 180° in geringer Menge erhalten werden konnte.

Die Monobromacrylsäure aus der β -Bibrompropionsäure von Tollens liefert erst bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali Acetylen.

Im Folgenden geben wir eine Zusammenstellung der Formeln der hier in Betracht kommenden gebromten Propion- und Acrylsäuren, sowie der aus ihnen durch Kohlensäure- und Bromwasserstoffabspaltung entstehenden Producte nach den von Tollens und seinen Mitarbeitern, Jackson und Hill und uns erhaltenen Resultaten:





Zum Schlusse geben wir eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der besprochenen Säuren.

I.		
	Schmp.	Diff.
Bibrompropionsäure ² (stabilere Form)	64—65°	30—31°
Tribrompropionsäure	95°	30·5—31°
Tetrabrompropionsäure	125·5—126°	
II.		
	Schmp.	Diff.
Monobromacrylsäure	69—70°	15—16°
Bibromacrylsäure	85°	32°
Tribromacrylsäure	117°	

¹ S. Jackson und Hill l. c.

² Münder u. Tollens, Ann. 167, 228.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich eine bemerkenswerthe Regelmässigkeit in der Differenz der Schmelztemperaturen. Bei einem Blick auf die voranstehende Tabelle der Constitutionsformeln drängt sich die Vorstellung auf, dass die Gleichmässigkeit in der Zunahme der Schmelztemperatur bei den Propionsäuren durch die schrittweise Zunahme der Anzahl der Bromatome an dem Eckkohlenstoffe begründet sei. Eine andere Regelmässigkeit finden wir bei den Acrylsäuren wieder, wo durch den Eintritt eines zweiten Bromatoms (in die β -Stellung) die Schmelztemperatur um $15\text{--}16^\circ$ steigt, während durch den Eintritt eines dritten Bromatoms (in die α -Stellung) eine doppelt so grosse Differenz der Schmelztemperaturen eintritt.
