

314. H. B. Hill und C. W. Andrews: Ueber Dibromacrylsäure.

[Mitgetheilt von H. B. Hill.]

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben Michael und Norton die aus der β -Monobromacrylsäure von Tollens und Wagner zu erhaltende Isobrompropionsäure beschrieben¹⁾, und am Schluss ihrer Mittheilung die Bildung einer Dibromacrylsäure aus derselben durch Bromwasserstoffabspaltung erwähnt. Schon vor der Veröffentlichung dieser Arbeit hat Hr. Michael mir die Resultate derselben freundlichst mitgetheilt, mit der Bemerkung, dass er auf das weitere Studium dieser Dibromacrylsäure verzichten werde, wenn es mich interessiren sollte, dieselbe näher kennen zu lernen. Die kurz darauf angefangene Untersuchung zeigte alsbald, dass diese Säure der Dibromacrylsäure aus Mucobromsäure auffallend ähnlich war; um die Identität der beiden Säuren genau feststellen zu können, müsste jedoch diese letztere auch einer sorgfältigeren Untersuchung unterworfen werden, da O. R. Jackson und ich dieselbe noch nicht rein unter den Händen hatten und damals auf das weitere Studium derselben verzichten zu müssen glaubten.

Im siebenten Hefte dieser Berichte XIV steht ein Referat über eine Arbeit von Mauthner und Suida, die wohl die Mittheilung von Michael und Norton übersehen haben, in welcher sie unter anderem die Ueberführung der bei 93° schmelzenden Tribrompropionsäure in eine Dibromacrylsäure beschrieben und die Identität derselben mit der von O. R. Jackson und mir dargestellten Säure behaupteten. Die Originalabhandlung habe ich noch nicht zu Gesicht bekommen; nach dem erwähnten Referat zu urtheilen, scheinen jedoch die angeführten That-sachen keineswegs hinreichend zu sein, um die Identität der beiden Säuren zu beweisen. Ich erlaube mir also, die Resultate, welche Hr. Andrews bei der Untersuchung der in Frage stehenden Dibromacrylsäure erhalten hat, der Gesellschaft vorzulegen.

Die Tribrompropionsäure wurde nach den Angaben von Michael und Norton dargestellt. Zu ihrer Ueberführung in Dibromacrylsäure wurde es zweckmässig gefunden, dieselbe in der berechneten Menge titrirten Barytwassers aufzulösen, längere Zeit in der Kälte stehen zu lassen und die auf diese Weise erhaltene Lösung des dibromacrylsäuren Baryts zur Krystallisation einzudampfen. Das umkrystallisirte Barytsalz wurde mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Zu ihrer Reinigung wurde sie in das saure Kaliumsalz übergeführt und dieses aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die

¹⁾ Amer. Chem. Journ. II. 17.

daraus gewonnene Säure schmolz bei 85—86° und gab bei der Analyse die von einer Dibromacrylsäure geforderten Zahlen:

	Ber. für $C_3H_2Br_2O_2$		Gefunden	
C	15.65	15.79	—	pCt.
H	0.87	1.00	—	-
Br ₂	69.56	69.72	69.84	-

Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser wurde nach V. Meyer bestimmt. 100 Theile der bei 18° gesättigten Lösung enthielten nach zwei Bestimmungen 4.95 und 4.97 Theile der Säure.

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Barytsalz enthielt noch ein Molekül Wasser, welches es nur langsam bei 100° verlor.

	Berechnet für $Ba(C_3HBr_2O_2)_2 \cdot H_2O$		Gefunden	
Ba	22.35	22.56	22.19	22.40 pCt.
H ₂ O	2.94	2.96	3.02	— -

100 Theile der bei 18° gesättigten Lösung enthielten 5.89 Theile des wasserfreien Salzes.

Das Calciumsalz krystallisirte aus heissem Wasser in langen Nadeln, die, an der Luft getrocknet, drei Moleküle Wasser enthielten.

	Berechnet für $Ca(C_3HBr_2O_2)_2 \cdot 3H_2O$		Gefunden	
H ₂ O	9.78	9.29.	9.63	pCt.

In dem trockenen Salze

	Berechnet für $Ca(C_3HBr_2O_2)_2$		Gefunden	
Ca	8.03	8.06	pCt.	

Das in Blättchen krystallisirende Kaliumsalz war wasserfrei.

	Berechnet für $KC_3HBr_2O_2$		Gefunden	
	14.58	14.62	pCt.	

Um die Identität dieser Säure mit der aus der Mucobromsäure gewonnenen deutlich hervortreten zu lassen und um zugleich die älteren Angaben von O. R. Jackson und mir zu berichtigen, bezw. zu vervollständigen, möchte ich einige Resultate einer neueren Untersuchung dieser Säure hier folgen lassen.

O. R. Jackson und ich haben die Säure aus dem Barytsalze gewonnen und bei der Analyse derselben fast 1 pCt. zu viel Brom gefunden. Da wir bei der Analyse des lufttrocknen Barytsalzes von verschiedenen Darstellungen immer Zahlen erhielten, die genau auf ein wasserfreies Salz stimmten, so haben wir an seiner Reinheit kaum gezweifelt und glaubten den kleinen Gewichtsverlust, welcher beim Erhitzen erst bei 100° stattfand, einer langsamen Zersetzung des Salzes zuschreiben zu dürfen. Die Ursache des zu hohen Brom-

gehalts der daraus gewonnenen Säure wäre alsdann in der nachfolgenden Behandlung zu suchen.

Später habe ich mich dennoch überzeugt, dass dieses Salz noch nicht rein war, obwohl seine Zusammensetzung auch nach lange fortgesetztem Umkrystallisiren kaum merklich geändert werden konnte. Da die schwerlöslichen Blei- und Silbersalze sich zur Reinigung der Säure ebenso unvorthellhaft erwiesen, wählte ich das schön krystallisirende saure Kaliumsalz, welches durch Vermischen äquivalenter Mengen von Säure und neutralem Kaliumsalze leicht zu erhalten war. Die aus dem mehrfach umkrystallisirten, in langen Nadeln anschliessenden Salze bereitete Säure schmolz bei 85—86° und gab bei der Analyse genau den richtigen Bromgehalt.

	Berechnet für $C_3H_2Br_2O_2$	Gefunden		
Br	69.56	69.56	69.66	69.60 pCt.

Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser wurde auch bestimmt. 100 Theile der bei 18° gesättigten Lösung enthielten nach zwei Bestimmungen 4.90 und 4.94 Theile der Säure.

Das aus der reinen Säure dargestellte Barytsalz konnte an seinen äusseren Eigenschaften von dem direkt aus der Mucobromsäure gewonnenen nicht unterschieden werden, enthielt jedoch, an der Luft getrocknet, einen etwas kleineren Procentgehalt an Baryum. Die Analyse führte zu der Formel $Ba(C_3HBr_2O_2)_2 \cdot H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		
Ba	22.35	22.48	22.39	pCt.
H_2O	2.94	2.85	3.04	-

100 Theile der bei 18° gesättigten Lösung enthielten nach zwei Bestimmungen 5.82 und 6.00 Theile des wasserfreien Salzes.

Das Bleisalz, welches O. R. Jackson und ich für wasserfrei gehalten haben, enthielt ebenfalls ein Molekül Wasser. Das aus der reinen Säure dargestellte Salz ergab:

	Berechnet für $Pb \cdot (C_3HBr_2O_2)_2 \cdot H_2O$	Gefunden		
Pb	30.31	30.37	30.25	pCt.
H_2O	2.64	2.70	2.71	-

Die Analyse der Calcium- und Kaliumsalze gab Zahlen, die genau mit den früher erhaltenen übereinstimmten.

	Berechnet für $Ca \cdot (C_3HBr_2O_2)_2 \cdot 8H_2O$	Gefunden		
H_2O	9.78	9.46	9.55	9.68 pCt.

In dem trocknen Salze:

	Berechnet für $Ca \cdot (C_3HBr_2O_2)_2$	Gefunden		
Ca	8.03	8.03	7.99	pCt.

In dem lufttrocknen Kaliumsalze:

	Berechnet für $K \cdot C_3HBr_2O_2$	Gefunden
K	14.58	14.53 14.51 pCt.

Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Säuren ist also vollständig.

315. H. B. Hill und C. F. Mabery: Ueber einige tetrasubstituirte Propionsäuren.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie der Eine von uns schon früher bemerkt hat,¹⁾ nimmt die aus der Mucobromsäure dargestellte Dibromacrylsäure ein Molekül Brom mit Leichtigkeit auf. Obgleich Bennet mit verdünntem Brom kein Additionsprodukt aus der entsprechenden Dichloracrylsäure darstellen konnte,²⁾ fand doch später Andrews in diesem Laboratorium, dass ein solches sich unter Weglassung der Lösungsmittel bei 100° leicht erhalten liess. Das Studium der auf solche Weise zu erhaltenden tetrasubstituirten Propionsäuren haben wir aufgenommen, um möglicherweise Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Struktur der disubstituirten Acrylsäuren zu gewinnen. Es schien uns von besonderer Wichtigkeit, die aus der Dichlor- und Dibromacrylsäure durch Anlagerung von Brom resp. Chlor zu erhaltenden Dichlordibrompropionsäuren darzustellen und genau mit einander zu vergleichen.

Reine, bei 85—86° schmelzende Dichloracrylsäure wurde mit einem Molekül Brom einige Zeit auf 100° erwärmt. Das fast farblose Reaktionsprodukt wurde abgepresst, einige Male aus Schwefelkohlenstoff und schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel $C_3H_2Cl_2Br_2O_2$ stimmten.

	Berechnet für $C_3H_2Cl_2Br_2O_2$	Gefunden
C	11.96	11.91
H	0.67	0.90
Cl	23.59	23.77
Br	53.15	52.90
	76.74	76.93

Diese α -Dichlordibrompropionsäure löst sich leicht in Wasser, Aether oder Alkohol, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Benzol. Sie krystallisirt in gut ausgebildeten, bei 94° bis

¹⁾ Diese Berichte XII, 657.

²⁾ Ebendasselbst.