

In dem lufttrocknen Kaliumsalze:

	Berechnet für K. C ₃ HBr ₂ O 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 umkristallisiert. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die zu der Formel C₃H₂Cl₂Br₂O₂ stimmten.

	Berechnet für C ₃ H ₂ Cl ₂ Br ₂ O 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 krySTALLisiert in gut ausgebildeten, bei 94° bis

¹⁾ Diese Berichte XII, 657.

²⁾ Ebendaselbst.

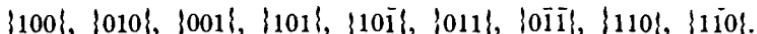
95° schmelzenden Prismen, die dem triklinen System angehören. Die krystallographische Untersuchung dieser Krystalle hat Hr. W. H. Melville freundlichst unternommen. Aus seinem ausführlichen Berichte darüber möchten wir an dieser Stelle Folgendes entnehmen.

Krystallsystem triklinisch.

$$\bar{a} : \bar{b} : \bar{c}' = 1.034 : 1 : 1.062,$$

$$XY = 91^\circ; XZ = 76^\circ 31\frac{1}{2}'; YZ = 108^\circ 52'.$$

Beobachtete Formen:



Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer wässrigen Lösung der Säure in flachen, gezackten Nadeln nieder, die sich leicht beim Erwärmen zersetzen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{Ag C}_3\text{H Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_2$		
Ag	26.46	26.23 pCt.

Das leichtlösliche Barytsalz haben wir durch freiwilliges Verdunsten seiner wässrigen Lösung in langen Nadeln erhalten, die, an der Luft getrocknet, nichts an Gewicht über Schwefelsäure verlieren.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_2)_2$		
Ba	18.59	18.58 pCt.

Beim Erwärmen mit Wasser wird dieses Salz leicht zersetzt.

Bei zerstrentem Lichte nimmt die Dibromacrylsäure Chlor nur sehr langsam auf, und es bilden sich dabei ölige Nebenprodukte, welche die Reinigung der gebildeten Dichlordibrompropionsäure bedeutend erschweren. In direktem Sonnenlichte dagegen findet die Reaktion rasch und glatt bei etwa 100° statt. Man leitet einen kräftigen Chlorstrom in die reine, geschmolzene Dibromacrylsäure ein, bis sie bei 100° wieder fest wird und krystallisiert das gut abgepresste Produkt aus Schwefelkohlenstoff und später aus Chloroform um.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung einer Dichlordibrompropionsäure

	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	11.96	12.12 pCt.
H	0.67	0.92 -
Cl	23.59	23.37 -
Br	53.15	53.21 -

Diese β-Dichlordibrompropionsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol oder Aether, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform. Sie krystallisiert in gut ausgebildeten, bei 118—120° schmelzenden Prismen, die dem monoklinen System angehören. Diese

Krystalle hat Hr. W. H. Melville gütigst gemessen und dabei folgendes erhalten:

Krystalsystem monoklinisch:

$$\begin{aligned} a : b : c &= 2.393 : 1 : 1.731 \\ x z &= 46^\circ 9' \end{aligned}$$

Beobachtete Formen: {100}, {110}, {111}, σ{102}.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer wässerigen Lösung der Säure in dicken Nadeln nieder, die sich beim Erwärmen leicht zersetzen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab:

Berechnet für $\text{Ag C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2$	Gefunden
Ag 26.46	26.31 pCt.

Das in Wasser leicht lösliche Barytsalz krystallisiert in Nadeln, die, an der Luft getrocknet, noch zwei Moleküle Wasser über Schwefelsäure verlieren.

Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 4.66	4.35 4.74 pCt.

In dem getrockneten Salze:

Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_2)_2$	Gefunden
Ba 18.59	18.69 pCt.

Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung dieses Salzes entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich neben Chlorbaryum ein farbloses Öl, welches ohne Zweifel ein Dibromchloräthylen ist. Ein daraus in kleiner Menge dargestelltes Dibromid gab Zahlen, die annähernd auf die Formel C_2HClBr_4 stimmten.

Die vorstehenden Thatsachen beweisen, dass die sich aus der Dichlor- und Dibromacrylsäure bildenden Dichlordibrompropionsäuren durchaus verschieden sind.

Wird Dibromacrylsäure in Chloroform gelöst und ein Molekül Brom hinzugefügt, so scheidet sich nach einiger Zeit eine bei 125° schmelzende Tetrabrompropionsäure in schönen Prismen aus, welche dem triklinen System angehören.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab:

Berechnet für $\text{C}_3\text{HBr}_4\text{O}_2$	Gefunden
C 9.23	9.14
H 0.51	0.58
Br 82.04	82.28

Da in neuerer Zeit die Bildung von Tribromäthylen aus dieser Säure beim Erwärmen ihrer Salze mit Wasser, sowie ihre Ueberführung in die bei 118° schmelzende Tribromacrylsäure auch von ande-

rer Seite beobachtet und beschrieben worden ist,¹⁾ möchten wir an dieser Stelle nur noch hinzufügen, dass wir die Salze

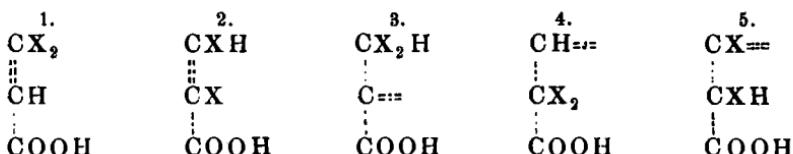
$\text{Ag} \cdot \text{C}_3\text{HBr}_4\text{O}_2$ und $\text{Ba} \cdot (\text{C}_3\text{HBr}_4\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
dargestellt haben.

Die Untersuchung der tetrasubstituirten Propionsäuren wird fortgesetzt^{2).}

316. H. B. Hill: Zur Struktur der disubstituirten Acrylsäuren.

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

Für die disubstituirten Acrylsäuren sind nur folgende Formeln denkbar:



Dass die zweite Formel den aus der Mucochlor- und Mucobromsäure dargestellten Säuren nicht zukommen kann, wird durch die Bildung von zwei verschiedenen Dichlordibrompropionsäuren, durch die Anlagerung von Brom an die Dichloracrylsäure und von Chlor an die Dibromacrylsäure bewiesen. Andererseits werden durch die Beziehungen der Dibromacrylsäure zu zwei verschiedenen Tribrompropionsäuren die Formeln 3, 4 und 5 ebenfalls ausgeschlossen. Diese Dibromacrylsäure wird nämlich aus der bei 93° schmelzenden Tribrompropionsäure durch Bromwasserstoffabspaltung gebildet und geht beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in eine verschiedene, bei 118° schmelzende Tribrompropionsäure³⁾ über. Es bleibt aber für die fraglichen disubstituirten Acrylsäuren nur die erste Formel übrig.

Obwohl ich an der Verschiedenheit der aus Chloralid und aus Mucochlorsäure dargestellten Dichloracrylsäuren kaum zweifeln konnte,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 996.

²⁾ Es ist mir unbegreiflich, wie die Herren Maunthner und Suida sich berechtigt fühlten könnten, die Untersuchung der von ihnen dargestellten Dibromacrylsäure fortzusetzen, nachdem sie die Identität derselben mit der von O. R. Jackson und mir beschriebenen Säure bewiesen zu haben glaubten. Ich möchte die genannten Herren auch darauf aufmerksam machen, dass ich die von ihnen beschriebene Tribromacrylsäure schon vor zwei Jahren, freilich auf andere Weise, dargestellt habe (diese Berichte XII, 660), und dass die Resultate einer näheren Untersuchung derselben von C. F. Mabery in den Proceedings of the American Academy (XVI, 216) zu finden sind.

³⁾ Diese Säure wird jetzt in diesem Laboratorium näher untersucht.