2. Ueber gebromte Propionsäuren;

von Dr. Eugen Kowski¹⁾.

α -Brompropionsäure.

Es ist bekannt, dass durch Einwirkung von Wasser oder Basen auf α -Brompropionsäure α -Oxypropionsäure — Aethy-
lidenmilchsäure — entsteht. Dass beim Kochen mit Wasser
daneben kleine Mengen von Acrylsäure entstehen, haben
Fittig und Thomson²⁾ vermuthet, ohne aber einen genügen-
den Beweis für deren Bildung beizubringen.

Die folgenden Versuche zeigen, dass aus α -Brompropion-
säure neben Milchsäure in der That Acrylsäure entstehen kann,
sowie die relativen Verhältnisse, in welchen die beiden Säuren
unter verschiedenen Versuchsbedingungen sich bilden.

Zunächst seien einige Versuche erwähnt, welche die Be-
ständigkeit der α -Brompropionsäure gegen Wasser und n-Natron-
lauge bei *gewöhnlicher Temperatur* ersichtlich machen. Zu jedem
Versuche wurden 4,59 g Säure verwendet. Die Zahlen geben
an, wieviel Procente vom ganzen Bromgehalt ausgetreten sind.

Dauer des Versuches	Lösungsmittel		
	30 ccm Wasser	30 ccm n-Natronlauge = 1 Aequiv.	60 ccm n-Natronlauge = 2 Aequiv.
1 Monat	2,5	6,6	10,3
2 $\frac{1}{2}$ Monate	4,0	10,1	26,4
4 Monate	5,9	23,7	40,7
6 Monate	—	—	73,4
8 Monate	10,3	55,4	96,0

Bei dem letzten Versuche war die Zersetzung nahezu voll-
endet; eine qualitative Prüfung ergab, dass sowohl Milchsäure
als Acrylsäure entstanden waren.

¹⁾ Dissertation Königsberg 1895.

²⁾ Diese Annalen **200**, 79.

Ueber die Geschwindigkeit des Bromaustritts aus der α -Brompropionsäure beim *Kochen ihrer Lösung* in Wasser oder der dem Neutralsalze entsprechenden Menge Natronlauge geben folgende Zahlen Auskunft. Es wurden 15,3 g Säure angewandt; in der wässrigen Lösung war diese Menge in 200 ccm aufgelöst.

Dauer des Kochens										
in Stunden:	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	5	6	7	8	10 $\frac{1}{2}$
Lösung der freien										
Säure	9,9	16,2	23,7	—	36,3	—	56,0	67,4	84,0	99,8
Lösung des Na-										
tronsalzes	—	16,4	25,0	34,6	46,5	62,5	74,6	86,5	99,8	—

Milchsäure und Acrylsäure sind die Producte der Zersetzung der α -Brompropionsäure. Bei den folgenden Versuchen wurde in der Regel die Lösung am Rückflusskühler gekocht, bis nöthigenfalls wiederholte Brombestimmungen das Ende der Zersetzung erkennen liessen. Wenn erforderlich, wurde die Lösung dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, verdünnt und destillirt, so lange noch ein sauer reagirendes Destillat überging. Dieses Destillat wurde genau mit Natronlauge neutralisirt, dann abgedampft und der bei 110° getrocknete Rückstand als acrylsaures Natron in Rechnung gestellt³⁾. Das Salz zeigte die bekannten Eigenschaften des Natriumacrylats, ist ausserdem bei verschiedenen Versuchen analysirt und von richtiger Zusammensetzung befunden worden. Die Milchsäure wurde der nach dem Abdestilliren der Acrylsäure erhaltenen Lösung durch wiederholtes, meistens dreimaliges Ausschütteln mit Aether entzogen, nach dem Abdestilliren des Aethers an Kalk gebunden und als bei 100° getrocknetes Kalksalz gewogen.

Bei diesem Verfahren wurden durchschnittlich 83 pC. der angewandten Brompropionsäure in Form von milchsaurem und acrylsaurem Salz wieder erhalten. Ob der Verlust nur auf die Unvollkommenheit des Verfahrens, namentlich unvollständige

³⁾ Joh. Wislicenus, diese Annalen **166**, 38.

Ueberführung der Milchsäure in die ätherische Lösung zu setzen ist, bleibt dahingestellt. Trotz desselben sind die erhaltenen Zahlen unter einander vergleichbar. Die Zahlen für Milchsäure und Acrylsäure geben an, wieviel Procente der angewandten Brompropionsäure in Form dieser Säuren erhalten wurden.

Nr.	Menge der Säure in g	Angewandtes Zersetzungsmittel	Zeit, nach welcher die Zersetzung beendet in Stunden	Zersetzungs- producte	
				Milch- säure	Acryl- säure
1	15,3	200 ccm Wasser	10	78,3	5
2	15,3	100 ccm n-Natron = 1 Aequiv.	7	72,5	7,7
3	15,3	200 ccm n-Natron = 2 Aequiv.	5 $\frac{1}{2}$	72	9,8
4	15,3	300 ccm n-Natron = 3 Aequiv.	5	70	9,7
5	15,3	400 ccm n-Natron = 4 Aequiv.	5	70	10
6	15,3	200 ccm 3 n-Natron = 6 Aequiv.	2	66,4	14,3
7	61,2	100 ccm concentrirte Natronlauge	$\frac{1}{2}$	70,7	14,9
8	100	100 g festes, gepulvertes Aetznatron	—	74,3	21
9	15,3	740 ccm Barytwasser = 4 Aequiv.	6	71	9,8
10	15,3	127 ccm Barytwasser = 4 Aequiv.	4	69,1	10,4

Zu bemerken ist zu einzelnen Versuchen Folgendes:

ad 2. Die Lösung braucht nach Vollendung der Zersetzung 98,5 ccm n-Natron zur Neutralisation.

ad 3. Die Lösung ist nach Vollendung der Zersetzung nahezu neutral.

ad 4. Die Lösung braucht nach Vollendung der Zersetzung 101,7 ccm n-Schwefelsäure zur Neutralisation.

Diese drei Bestimmungen zeigen, dass aus einem Mol. Brompropionsäure regelmässig zwei Mol. einbasischer Säuren entstehen.

ad 7. Die Säure wurde allmählich in die concentrirte Natronlauge eingetragen, wodurch starke Erwärmung eintrat, dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang erhitzt.

ad 8. Die Säure wurde auf das Aetznatron gegossen, welches sich auf dem Boden eines etwa drei Liter fassenden Kolbens befand. Unter sehr heftiger Reaction und bedeuten-

der Erhitzung verwandelte sich das Ganze in eine breiartige Masse, die zunächst eine Zeit lang tüchtig durchgeschüttelt, dann noch über der Flamme erhitzt wurde.

Vergleicht man die Zersetzung der α -Brompropionsäure durch Natron mit der entsprechenden der Bromessigsäure, so zeigt sich insofern eine Aehnlichkeit, als in beiden Fällen die Hauptreaction Austausch des Bromatoms gegen Hydroxyl ist. Neben dieser verläuft eine Nebenreaction, die aber nicht eine entsprechende ist bei beiden Säuren; während aus der Bromessigsäure Glycolsäure entsteht, also ein Anhydrid der Oxy-säure, entstehend durch Abspaltung von einem Mol. Wasser aus zwei Mol. der letzteren, bildet sich aus der α -Brompropion-säure Acrylsäure, die aufgefasst werden kann als ein Anhydrid der α -Oxypropionsäure entstanden durch Austritt von einem Mol. Wasser aus einem Mol. Oxy-säure. Aehnlichkeit zeigt sich dagegen in beiden Fällen wieder darin, dass eine reich-lichere Bildung des Nebenproductes nicht erzwungen werden kann durch eine blosse Vermehrung des Alkalis; sie tritt nur ein, wenn ein Ueberschuss von Natron in höchst concentrirter Lösung oder bei Ausschluss eines Lösungsmittels angewandt wird. Ein Unterschied im Verhalten der beiden Säuren zeigt sich ferner darin, dass bei der Bromessigsäure die Nebenreac-tion zur Hauptreaction wird, sobald anstatt Natronlauge Baryt-wasser angewandt wird; bei den vorliegenden Versuchen mit der α -Brompropionsäure wirkte Barytwasser nicht anders als Natronlauge.

β -Brompropionsäure.

Es ist bekannt, dass durch Einwirkung von Wasser oder Basen auf β -Jodpropionsäure Hydracrylsäure und Acrylsäure entstehen können; bei Behandlung mit Silberoxyd entstehen auch noch andere Verbindungen⁴⁾.

⁴⁾ Vergl. besonders: J. Wislicenus, diese Annalen **166**, 10 ff.; Beckurts und Otto, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 225; Fittig und Thomson, diese Annalen **200**, 81.

β -Brompropionsäure ist auf ihre Zersetzungsproducte bisher noch nicht untersucht worden. Die zu den folgenden Beobachtungen dienende Säure wurde erhalten durch Erhitzen von Acrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade. Die rohe Säure wurde durch Umkrystallisiren auf den Schmelzp. 61° und den richtigen Bromgehalt gebracht.

Ueber die Schnelligkeit des Bromaustritts in Lösungen der Säure oder ihres neutralen Natriumsalzes geben folgende Tabellen Auskunft. 15,3 g Säure waren in 200 ccm Wasser oder in der zur Neutralisation erforderlichen Menge Natronlauge gelöst. Die Zahlen bedeuten die Procente des ausgetretenen Broms.

Zimmertemperatur.

Versuchsdauer in Wochen:	$\frac{3}{7}$	1	2	3	4	5	6
Freie Säure	13,8	20,4	35,1	52,1	67,7	86,1	99,1

Kochtemperatur.

Versuchsdauer in Stunden:	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	$2\frac{1}{2}$	3
Freie Säure	—	34,4	56,2	81,7	—	99,8
Natriumsalz	31,4	42,5	69,0	96,5	100	—

Die Zersetzungsproducte der β -Brompropionsäure sind Hydracrylsäure und Acrylsäure. Die Versuche über das Verhältniss, in welchem beide entstehen, wurden angestellt wie die entsprechenden mit α -Brompropionsäure. Die Acrylsäure wurde als Natronsalz, die Hydracrylsäure als Kalksalz gewogen.

Menge der Säure in g	Angewandtes Zersetzungsmittel	Zeit, nach welcher die Zersetzung beendet in Stunden	Zersetzungsproducte	
			Hydrakryl- säure	Akryl- säure
4,59	60 ccm Wasser	3	75,6	16,4
4,59	60 ccm n-Natron = 2 Aequiv.	2	69,5	20
7,25	100 ccm conc. Natronlauge	—	—	89,8

Bei dem letzten Versuche trat eine sehr starke Selbst-erhitzung ein; die Zersetzung erfolgte sofort, ohne dass es erforderlich war zu kochen.

Die Versuche ergeben, dass unter gleichen Umständen die β -Brompropionsäure sich schneller zersetzt und mehr Acrylsäure liefert als die α -Brompropionsäure.

Meines Erachtens sollte man nach den Anschauungen von Joh. Wislicenus das Gegentheil von demjenigen erwarten, was die Versuche ergeben. Für die β -Brompropionsäure sind zwei Configurationen möglich:

Von diesen wird I die begünstigtere sein, sie erklärt leicht die Bildung der Acrylsäure. II ist weniger begünstigt, wird aber trotzdem einem Theil der Molekeln, namentlich bei höherer Temperatur zukommen und kann erst nach Uebergang in I Acrylsäure liefern.

Der α -Brompropionsäure kommt nur eine Configuration

zu, welche durch Drehung nicht verändert wird. Alle Molekeln derselben sind deshalb zu jeder Zeit gleich befähigt, in Acrylsäure überzugehen, und darnach steht zu erwarten, dass sie leichter Acrylsäure bildet als die β -Modification.

Noch auffallender tritt aber die Nichtübereinstimmung zwischen Versuch und Theorie hervor bei den Salzen der beiden Säuren. Dem neutralen Natriumsalz der β -Modification können die beiden Configurationen

zukommen. Von diesen wird II die begünstigtere sein; eine Molekel von solcher Configuration müsste nach J. Wislicenus⁵⁾ besonders leicht einen Zerfall in Bromnatrium, Kohlensäure und Aethylen erfahren. Eine solche Reaction ist aber nicht bekannt. Aus der minder begünstigten Configuration I kann durch Abspaltung von Bromwasserstoff Acrylsäure entstehen.

Die Bedingungen für deren Bildung sind aber jedenfalls günstiger bei dem α -brompropionsauren Salz, welchem nur die einzige Configuration

zukommt.

Ebenso leicht wird dieses Salz durch überschüssiges Alkali in acrylsaures übergehen:

Bei dem β -brompropionsauren Salz ist die entsprechende Reaction nur bei der minder bevorzugten Configuration I möglich.

$\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure.

Durch frühere Untersuchungen⁶⁾ ist bereits bekannt, dass durch Einwirkung von Basen auf $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure Brenz-

⁵⁾ loc. cit. § 50, Seite 61.

⁶⁾ Philippi und Tollens, diese Annalen **171**, 333 und 335; Beckurts und Otto, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 235 und 245; Otto, ebenda **23**, 1108; Erlenmeyer, ebenda **14**, 1867.

traubensäure, α -Bromacrylsäure und sogenanntes Acrylcolloid entstehen; durch alkoholisches Kali kann auch Aethoxyacrylsäure gebildet werden.

Durch einige Vorversuche wurde ermittelt, wie rasch der Bromaustritt bei Einwirkung von Wasser oder n-Natron auf die Säure bei Zimmertemperatur und bei 50° erfolgt; angewandt wurden stets 6,96 g Säure.

Bei Zimmertemperatur:

Dauer in Monaten	1. 60 ccm Wasser	2. 60 ccm n-Natron	3. 90 ccm n-Natron
$\frac{1}{2}$	0,4	2,0	4,1
1	1,3	—	6,1
2	2,5	8,0	—
$2\frac{1}{2}$	—	—	11,6
4	—	12,1	18,4
6	—	17,3	—
7	4,7	18,0	38,1
8	7,1	—	40,7
9	—	21,3	42,5
11	—	—	52,9
$13\frac{1}{2}$	13,3	31,0	71,6

Bei 50°:

Dauer in Stunden	4. 60 ccm Wasser	5. 60 ccm n-Natron	6. 90 ccm n-Natron
1	9,0	23,2	—
6	20,7	31,2	—
16	31,5	40,6	—
30	46,8	—	—
46	—	63,4	—
50	—	—	83,5
76	—	75,4	—
83	52,5	—	—
113	56,1	—	—

Bei Versuch 2 und 3 wurde eine schwache, bei 5 und namentlich bei 6 eine stärkere Gelbfärbung der Lösung wahrgenommen. Qualitativ wurde nachgewiesen, dass bei Versuch 3, 4 und 5 α -Bromacrylsäure, bei Versuch 4 und 5 auch Acrylcolloid entstanden war. Bei Versuch 4, 5 und 6 nahm der Bromaustritt nach 113, bezw. 76 und 50 Stunden nicht mehr nennenswerth zu. Daraus lässt sich schliessen, dass die Zersetzung der $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure vollendet war, die gebildete α -Bromacrylsäure aber nicht weiter zersetzt wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure von Wasser recht langsam, von n-Natron auch nicht gerade schnell zersetzt.

Qualitativ lässt die Brenztraubensäure sich leicht nachweisen mittelst ihres bekannten Phenylhydrazinderivates⁷⁾.

Zur quantitativen Bestimmung der beiden Säuren wurde die α -Bromacrylsäure aus der, wenn nöthig mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Reactionsproductes mit Wasserdampf abdestillirt, die Brenztraubensäure der nicht destillirten Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Gewogen wurden beide Säuren als Kalksalz. Der nicht krystallisirende brenztraubensaure Kalk ist bei 100° wasserfrei. Das α -bromacrylsaure Salz wurde lufttrocken gewogen, da es schon bei 40° und auch bei längerem Liegen über Schwefelsäure sich zersetzt; lufttrocken enthält das Salz vier Mol. Wasser, von welchen zwei über Schwefelsäure entweichen.

Die bei manchen Versuchen noch erhaltene amorphe Substanz stimmt in ihrer Zusammensetzung, die der Formel $C_3H_4O_3$ oder $C_{3x}H_{4x}O_{3x}$ entspricht, und in ihren wesentlichsten Eigenschaften mit den Substanzen überein, die Tollens (loc. cit.) als Acrylcolloide bezeichnet hat. Dieselbe schied sich als Gallerte aus, wurde auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, zunächst mit heissem Wasser, darauf mit etwas Alkohol gewaschen, dann an der Luft getrocknet, wobei sie sich zum

⁷⁾ E. Fischer und Jourdan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2241.

grössten Theile vom Filter loslöste. Trocken bildete sie eine harte, nahezu durchsichtige, schwach gelbe Masse, die sich bei 100° bis zur Gewichtsconstanz trocknen liess und dann der Formel $C_3H_4O_3$ entsprechend zusammengesetzt war. In zusammengetrocknetem Zustande ist die Gallerte völlig unlöslich und muss zu weiterer Untersuchung durch mehrtägiges Kochen mit Wasser wieder aufgequellt werden. Dann ist sie in viel Natronlauge mit gelber Farbe löslich und fällt beim Ansäuern mit Schwefelsäure nicht wieder aus. Die angesäuerte Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten des Aethers blieb ein Syrup, dessen wässrige Lösung mit Phenylhydrazin sofort Phenylhydrazinbrenztraubensäure ausschied. Darnach ist das Acrylcolloid wohl als ein Polymeres der Brenztraubensäure anzusehen. Wird das aufgequollene Acrylcolloid mit nur wenig Natronlauge oder Natriumcarbonat gelöst, so lässt es sich aus der Lösung durch Ansäuern wieder gallertig voluminös ausfallen.

Bei den folgenden Versuchen wurden jedesmal 13,92 g $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure mit dem angegebenen Zersetzungsmittel am Rückflusskühler gekocht, bis der Bromaustritt nicht mehr zunahm. Die Zahlen für die Zersetzungsproducte geben an, wieviel Procente der $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure in Form des betreffenden Zersetzungsproductes erhalten wurden.

	Zersetzungsmittel	Dauer der Zersetzung in Stunden	Bromaustritt in Procenten	Brenztraubensäure	α -Bromacrylsäure	Acrylcolloid
1	120 ccm Wasser	41	85,8	60,7	26,2	5,5
2	240 ccm Wasser	60	94,7	82	8	3,6
3	120 ccm n-Natron = 2 Aequiv.	15	83,2	51,3	31,5	7,2
4	180 ccm n-Natron = 3 Aequiv.	12	91,5	72	15,6	—
5	240 ccm n-Natron = 4 Aequiv.	18	100	81,6	—	—

Zu diesen Zahlen sei Folgendes bemerkt:

1) Unter der Voraussetzung, dass keine $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure unzersetzt geblieben ist, dass mit anderen Worten die

Differenz zwischen dem Bromgehalt der $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure und dem ausgetretenen Brom diejenige Brommenge repräsentirt, welche in der gebildeten α -Bromacrylsäure enthalten ist, lässt sich aus dieser Brommenge die Menge der gebildeten α -Bromacrylsäure berechnen. Die Berechnung ergibt für:

Versuch	1	2	3	4	5
	28,4	10,7	33,6	17,1	0 pC. α -Bromacryl.
gefunden	26,2	8,0	31,5	15,6	0 pC. α -Bromacryl.

Man sieht, dass die Differenz regelmässig 2—3 pC. beträgt. Vermuthlich wird die Säure nicht vollständig durch Destillation übergeführt. Andererseits mag auch die Extraction der Brenztraubensäure trotz wiederholten Ausschüttelns mit Aether nicht vollständig sein.

2) Der Vergleich zwischen Versuch 1 und 2 ergibt, dass die Bildung der α -Monobromacrylsäure in wässriger Lösung mit der Verdünnung abnimmt. Dies Verhältniss ist ähnlich wie bei der Zersetzung der zweifach gebromten Bernsteinsäuren durch Kochen mit Wasser. Auch bei dieser tritt eine einfache Abspaltung von Bromwasserstoff unter Bildung von $C_4H_3BrO_4$ in concentrirter Lösung leichter ein als in verdünnter⁸⁾.

3) Die Bildung von Acrylcolloid ist nur in sauren Lösungen beobachtet. Schematisch kann man die Bildung von Brenztraubensäure und α -Bromacrylsäure durch die beiden Gleichungen ausdrücken:

Da die beiden Zersetzungen neben einander verlaufen, so muss bei Versuch 3 die Lösung sauer werden, da 2 Aequiv. Natron nicht genügen zur Sättigung der entstehenden Säuren; bei Versuch 4 muss dagegen die Lösung alkalisch bleiben, da die gebildeten Säuren nicht ausreichen, um 3 Aequiv. Natron

⁸⁾ Diese Annalen **292**, 295.

zu sättigen. Diejenigen Lösungen, welche alkalisch bleiben, färben sich mehr oder weniger stark gelb.

4) Bei Versuch 5 ist alles Brom ausgetreten; trotzdem ergab derselbe nur 81,6 pC. Brenztraubensäure. Es rührt dies daher, dass die gebildete α -Bromacrylsäure durch überschüssiges Natron unter Bildung von Acetylen zersetzt wird. Bei dem Versuch wurde die Bildung eines Gases beobachtet, welches mit russender Flamme brannte und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung den bekannten rothen Niederschlag von Acetylenkupfer gab.

Besonders angestellte Versuche ergaben, dass eine wässrige Lösung von α -bromacrylsaurem Natron sich beim Kochen kaum zersetzt. Fügt man dagegen noch ein Aequiv. Natron hinzu, so zerfällt die Säure langsam aber glatt nach der Gleichung:

$\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure¹⁰⁾.

Die Angabe von Beckurts und Otto, dass bei Einwirkung von Silbercarbonat oder Silberoxyd auf eine Lösung der Säure je nach der Menge der angewandten Silberverbindung

⁹⁾ Dem, was über die Eigenschaften der α -Bromacrylsäure bereits bekannt ist, fügen wir Folgendes hinzu: Sie scheidet sich beim Verdunsten ätherischer Lösungen in langen, strahlenförmigen Kristallen ab, kann aus Petroläther, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, in grossen, scheinbar rechtwinkeligen Tafeln erhalten werden. In gut verschlossenen Gefässen lässt sie sich im Dunkeln beliebig lange aufbewahren; an der Luft geht sie in eine zähe, unlösliche Masse oder auch in einen braunen Syrup über. Sie riecht ähnlich wie Acrylsäure und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur so flüchtig, dass mit Ammoniak Nebelbildung eintritt. Schmelzp. 68⁰.

¹⁰⁾ Münder und Tollens, diese Annalen **167**, 222; Wagner und Tollens, ebenda **171**, 340; Beckurts und Otto, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 236; Mauthner und Suida, Monatsh. f. Chem. **2**, 115.

Glycerinsäure oder α -Bromäthylenmilchsäure entstehen, konnte bestätigt werden.

Es ist bereits bekannt, dass die $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure sich durch Wasser oder Basen rascher zersetzt als die $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure. Bei den folgenden Versuchen zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufes solcher Zersetzungen wurden jedes Mal 6,96 g Säure angewandt.

Bei Zimmertemperatur.

Dauer in Monaten:	1	1 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	4	7	9	13
60 ccm Wasser	2,9	—	6,8	13,7	26,6	35,4	52,2
60 ccm n-Natron	6,5	10,0	—	19,3	32,3	44,5	62,9
90 ccm n-Natron	8,7	—	17,7	24,5	44,9	56,1	74,2

Bei 50°.

Dauer in Stunden:	1	4	6	7	10	11	13	14	15
60 ccm Wasser	12,9	—	—	27,8	—	—	51,3	—	75,4
60 ccm n-Natron	22,3	—	43,3	—	—	72,2	—	75,0	—
90 ccm n-Natron	39,1	52,2	—	70,2	82,7	—	—	—	—

Bei der Einwirkung von Wasser oder Natronlauge auf $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure entstehen α -Bromacrylsäure, Glycerinsäure, unter Umständen auch kleine Mengen von Brenztraubensäure und in sauren Lösungen ebenfalls in geringen Mengen Acrylcolloid; letzteres hatte die Zusammensetzung und die Eigenschaften des aus der isomeren $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure erhaltenen.

Bei der quantitativen Bestimmung wurde die α -Bromacrylsäure wieder mit Wasserdampf abdestillirt und als Kalksalz gewogen; die von derselben befreite Lösung giebt an Aether Spuren von Brenztraubensäure ab, während die nicht in den Aether übergegangene Glycerinsäure an Blei gebunden und als Bleisalz gewogen wurde. Brenztraubensäure und Acrylcolloid wurden nicht quantitativ bestimmt. Zu jedem Versuch wurden 13,92 g $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure durch Kochen am Rückflusskühler zersetzt.

	Zersetzungsmittel	Dauer der Zersetzung in Stunden	Brom- austritt in Procenten	Glycerin- säure	α -Brom- acrylsäure
1	120 ccm n-Natron = 2 Aequiv.	6	77,4	50	42
2	180 ccm n-Natron = 3 Aequiv.	5	82,2	57	33
3	240 ccm n-Natron = 4 Aequiv.	5	100	69	—

Bei Versuch 3 trat wie bei dem entsprechenden mit $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure angestellten die Bildung von Kohlensäure und Acetylen ein; die α -Bromacrylsäure ist weiter zersetzt worden. Mauthner und Suida (loc. cit.) haben schon beobachtet, dass die $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Kali unter Acetylenbildung zersetzt wird.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass bei der Zersetzung der $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure der Bromaustritt zwar *rascher*, aber trotzdem weniger *vollständig* erfolgt als bei der metameren $\alpha\alpha$ -Verbindung; aus der ersteren wird relativ mehr α -Bromacrylsäure als aus der letzteren gebildet.

Dies Ergebniss spricht meines Erachtens ebenfalls gegen die von J. Wislicenus gemachten Annahmen. Denn das $\alpha\alpha$ -dibrompropionsaure Natrium kann nur *eine* Configuration zeigen:

mögen die Kohlenstoffatome sich um ihre gemeinschaftliche Axe drehen, wie sie wollen: immer ist die zur Bildung von α -Bromacrylsäure führende Abspaltung von Bromwasserstoff gleich leicht.

Dagegen kann das Salz der $\alpha\beta$ -Säure in drei verschiedenen Configurationen auftreten:

Von diesen wird III weniger begünstigt sein als I und II. Lassen wir die Frage offen, welche von den letzteren die begünstigtere sei: α -Bromacrylsäure kann glatt nur aus II entstehen; da aber neben Molekeln von dieser Configuration sich auch solche der beiden anderen bilden werden, so widerspricht es den Hypothesen von J. Wislicenus, dass aus $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure mehr α -Bromacrylsäure entsteht als aus der metameren $\alpha\alpha$ -Verbindung. Aus Configuration I könnte dagegen leicht eine β -Bromacrylsäure entstehen; es ist aber schon durch frühere Versuche erwiesen, dass beide Dibrompropionsäuren die nämliche, und zwar α -Bromacrylsäure liefern. Ferner wäre zu erwarten, dass das neutrale $\alpha\beta$ -dibrompropionsaure Natrium in der gewiss nicht unbegünstigten Configuration I leicht eine Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure und Bromnatrium erleiden werde, wenn die bereits oben erwähnte Hypothese von J. Wislicenus zutreffend wäre. Besonders angestellte Versuche zeigten aber, dass beim Kochen der wässrigen Lösung weder aus diesem Salz noch aus dem der metameren $\alpha\alpha$ -Säure merkliche Mengen von Kohlensäure entstehen. Erst bei Ueberschuss an Aetznatron erfolgt eine Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure und Acetylen⁸, in diesem Falle aber offenbar unter vorausgehender Bildung von α -Bromacrylsäure.