welche man als γ -Bibrompropionsäure bezeichnen könnte, und welche mit nascirendem Wasserstoff in Propionsäure übergehen wird.

XIV. Ueber die α -Monobromacrylsäure und Ueberführung der α -Bibrompropionsäure in β -Säure; von *Denselben*.

Darstellung der α -Monobromacrylsäure.

Die Analogie der beiden Bibrompropionsäuren mit Propylenbromür und Methylbromacetol, von denen sie sich nur durch Ersetzung von CH^3 durch COOH unterscheiden, hat uns dazu geführt, eine der mit den beiden letzteren Isomeren ausgeführten Reactionen, nämlich die Reaction gegen Aetzkali, wobei HBr austritt, auch an der α -Bibrompropionsäure zu versuchen, besonders da Rich. Wagner und der Eine *) von uns mit der β -Säure auf diese Weise zu bestimmten Resultaten gekommen sind (siehe folgende Abhandlung), indem sich Bromkalium bildet und monobromacrylsaures Kali bald in schönen Blättchen absetzt.

Die ersten Versuche zeigten uns schon, daß die Reaction ziemlich schwierig von Statten geht, denn beim Kochen einer Lösung von α -Bibrompropionsäure in Alkohol mit Kali dauert es geraume Zeit, bis sich Bromkalium abzuscheiden beginnt, und vergeblich warteten wir auf das Erscheinen der beim Arbeiten mit der β -Säure beobachteten schönen Blättchen.

*) Diese Annalen **167**, 232 Anmerkung; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 512.

In diesen Versuchen haben wir folgende Mengen α -Säure und absoluten Alkohol angewandt :

20	Grm.	Säure	und	100	Alkohol.
20	"	"	"	40	"
15	"	"	"	50	"
13	"	"	"	40	"
15	"	"	"	60	"

Das nach mehrstündigem Kochen, wie oben beschrieben, durch Verdunsten der vom Bromkalium abgegossenen alkoholischen Lösung erhaltene Salz wurde mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und abgepresst, bis eine Probe sich durch fehlende Reaction mit verdünnter Silberlösung als frei von Bromkalium erwies.

Das bei langsamem Verdunsten erhaltene monobromacrylsäure Kali bildet sehr schöne rhombische Tafeln, welche der β -Bibrompropionsäure ähneln, und sowohl beim Krystallisiren größerer Mengen, als auch beim Verdunsten eines Tröpfchens unter dem Mikroskop gut zu beobachten sind.

I. 0,2421 Grm. gaben 0,1707 CO^2 und 0,0364 H^2O .

II. 0,2364 " " 0,2384 AgBr.

III. 0,3651 " " 0,1653 K^2SO^4 .

IV. 0,2290 " " 0,1044 K^2SO^4 .

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C^8	19,04	19,23	—	—	—
H^2	1,06	1,67	—	—	—
Br	42,31	—	42,91	—	—
O^2	16,92	—	—	—	—
K	20,67	—	—	20,32	20,47.

Die freie Monobromacrylsäure erhielten wir aus dem Kaliumsalze durch Lösen desselben in wenig Wasser, Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether (siehe folgende Abhandlung, S. 343), welcher sie als krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, die Haut stark angreifende Masse hinterliefs. Sie bildet nach wiederholtem

falt auf die Reinigung der zu diesen Versuchen dienenden Säure, um dem Vorwurfe zu begegnen, es sei vielleicht eine geringe Menge einer anderen Bibrompropionsäure darin enthalten und Ursache der Bildung der Monobromacrylsäure gewesen. Nur genau bei 60 bis 61° schmelzende völlig weißse Säure kam zur Anwendung.

Schmelzen mit einer Spur Wasser, Erstarren und Abpressen schöne, besonders unter dem Mikroskop gut zu beobachtende rechtwinkelige Tafeln, welche constant bei 69 bis 70° schmelzen.

0,2138 Grm. gaben 0,1895 CO² und 0,049 H²O.

	Berechnet	Gefunden
C ³	23,84	24,17
H ³	1,99	2,55
Br	52,98	—
O ²	21,19	—

Die Säure kann nicht lange aufbewahrt werden, denn sie stößt nach einiger Zeit Bromwasserstoff aus und wandelt sich in eine weiche bräunliche Masse um.

Letzterer Umstand, wie Schmelzpunkt und Krystallform, nähern diese Monobromacrylsäure sehr der anderen, aus β-Bibrompropionsäure erhaltenen, von Wagner und dem Einen von uns untersuchten (siehe folgende Abhandlung), so dafs wir versucht waren, beide für identisch zu halten; die Eigenschaften der Kaliumsalze differenziren sie jedoch völlig, indem das unserige stets *rhombische Tafeln*, das Wagner'sche dagegen grofse *rechtwinkelige Blätter* bildet, welche Formen bei allen Versuchen, sie durch Hinzufügung von Spuren der isomeren Substanzen zu beeinflussen, immer constant blieben.

Wir unterscheiden demnach unsere aus α-Bibrompropionsäure erhaltene Säure als α-Monobromacrylsäure von der isomeren, von Wagner und Tollens als β bezeichneten.

Ihre Constitution und Bildung wird durch folgende Formeln ausgedrückt :

Bildung der β -Bibrompropionsäure aus α -Monobromacrylsäure.

Interessant war der Versuch, unserer **Säure** wieder **HBr** zuzuführen, da auf diese Weise die Bildung sowohl von α - als auch von β -Bibrompropionsäure denkbar ist.

Zu diesem Zwecke erhitzen wir etwas ganz reine α -Monobromacrylsäure mit ihrem 3- bis 4 fachen Gewicht rauchender Bromwasserstoffsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° , dampften darauf die etwas gefärbte Säure auf ein geringes Volum ab und ließen erkalten, worauf sich besonders beim Berühren mit einem Körnchen β -Bibrompropionsäure die schönen rhombischen Täfelchen dieser Säure abschieden, während im Gegentheil ein Berühren der im KrySTALLISIREN begriffenen Säure mit α -Bibrompropionsäure Zerfließen bewirkte.

Es ergibt sich aus diesem mehrfach immer mit demselben Resultat angestellten Versuche die merkwürdige Thatsache, daß sich aus der aus α -Bibrompropionsäure entstandenen α -Monobromacrylsäure nicht wieder dieselbe α -, sondern die isomere β -Bibrompropionsäure bildet. *Es hat sich also durch diese Operationen eine isomere Säure aus der anderen gebildet.*

Directe Umwandlung von α -Bibrompropionsäure in β -Säure.

Nach Ausführung der beschriebenen Versuche kam uns der Gedanke, das Verhalten der α -Bibrompropionsäure gegen rauchende Bromwasserstoffsäure zu prüfen, indem während des Erhitzens abwechselndes Abspalten und Wiedieranlagern von **HBr** dissociationsartig stattfinden konnte.

Hierzu erhitzen wir 6 Grm. reine α -Bibrompropionsäure mit 4 Grm. rauchendem **HBr** im zugeschmolzenen Rohr auf

100°, indem wir täglich öffneten *) und von Zeit zu Zeit Proben nahmen. Zuerst schied sich die in der Wärme stets gelöste Bibrompropionsäure in Krystallen aus, später als Oel, endlich blieb sie gelöst.

Nach achttägigem Erhitzen dampften wir den Röhreninhalt im Wasserbade ab, worauf sich nach dem Erkalten über Schwefelsäure die wohlbekannten Rhomben der β-Bibrompropionsäure zeigten; sie wurden durch mehrfaches Abpressen und Umkrystallisiren gereinigt und besaßen den von Münder und Tollens beobachteten Schmelzpunkt 64°.

Wir könnten diese directe Umwandlung von α-Bibrompropionsäure in β-Säure als exquisites Beispiel einer molecularen Umlagerung, hervorgerufen durch Wärme und den Contact mit rauchender Bromwasserstoffsäure, anführen; doch ziehen wir vor, diese unvollkommene Erklärung für die Fälle zu reserviren, in welchen es keine bessere giebt, und glauben, daß die besprochene Umwandlung einfach durch allmähiges abwechselndes Abspalten und Wiederanlagern von HBr zu Stande gekommen ist, und gründen dies auf das Verhalten der α-Bibrompropionsäure beim Erhitzen, wobei sie sich unter Abgabe von HBr theilweise zersetzt; hierbei wird sie Monobromacrylsäure geben, welche bei Gegenwart von überschüssigem HBr mit diesem sich wieder verbindet :

Die bei 220° ziemlich lebhaft e Zersetzung der α-Bibrompropionsäure wird bei 100° und bei Gegenwart des überschüssigen HBr langsam vor sich gehen und deshalb ein acht

*) Es zeigte sich meist gelinder Druck im Inneren der Röhren.

Tage lang dauerndes Erhitzen erforderlich. Es läßt sich dieses Zerfallen und Wiederbilden mit manchen **Dissociationsvorgängen** vergleichen, bei denen ebenfalls die Molecule sich successive trennen und vereinigen; der Unterschied ist nur, daß die getrennten Molecule sich nicht auf dieselbe Weise wieder vereinigen, wie dieß vorher der Fall gewesen war.

Die Entstehung von β -Bibrompropionsäure aus α -Säure *) ist von Wichtigkeit, weil sie eine neue Bestätigung der von uns vertheidigten **Structur** der Acrylsäure bildet. In der aus Propionsäure hergestellten α -Bibrompropionsäure ist die Existenz der Carboxylgruppe über jeden Zweifel erhaben, indem im entgegengesetzten Falle wohl kaum irgend eine **Formel** mehr sicherstehen würde. Der Austritt und die Wiederanlagerung von **HBr** lassen sich ungezwungen nur erklären, wenn man die Carboxylgruppe hierbei intact läßt; denn eine anderweitig vielleicht nach Art des Epichlorhydrins **) zu construirende Zwischenverbindung würde jedenfalls keine so entschiedene, der Monochloressigsäure an die Seite zu stellende Säure sein, wie es die Monobromacrylsäure ist.

*) Ein Versuch, aus β -Bibrompropionsäure vielleicht durch Erhitzen auf hohe Temperatur umgekehrt zur α -Säure zu gelangen, schlug fehl. Wir erhitzten 10 Grm. β -Säure im eugeschmolzenen Rohr vier Wochen lang auf 230° und erhielten, nachdem wir häufig den Inhalt der Röhre geprüft und immer unter den **Zersetzungsproducten** noch Rhomben von β -Säure erkannt hatten, zuletzt eine braune, schmierige **Flüssigkeit**, die sich der weiteren Untersuchung unzugänglich zeigte. Eben so wenig Erfolg hatte ein Versuch, β -Säure durch langes Erhitzen mit rauchendem **HBr** auf 230° in α -Säure umzuwandeln. Die Säure löste sich auf, schied sich erst als Krystalle, dann als Oel, endlich gar nicht mehr ab, und beim Abdampfen der Lösung blieb ein Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

**) Etwa
$$\left. \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CBr} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \right\} \text{O ?}$$

Somit ist also die Carboxylgruppe in der β -Bibrompropionsäure und ferner in der daraus entstehenden Acrylsäure enthalten.

XV. Ueber die β -Monobromacrylsäure aus β -Bibrompropionsäure ;

von *Rich. Wagner* und *B. Tollens*.

Die vorliegende Abhandlung ist zum Theil von dem Wunsche veranlaßt worden, von der β -Bibrompropionsäure einen Uebergang zur α -Säure zu finden, um die Gleichheit der Structur beider Säuren zu beweisen. Zu diesem Zwecke suchten wir aus der β -Säure ein Molecul Bromwasserstoff abzuspalten, Bromacrylsäure zu bilden und den Bromwasserstoff nachher wieder anzulagern, und hofften auf diese Weise nicht wieder β - sondern α -Bibrompropionsäure zu erhalten. In dieser letzten Hinsicht haben wir nur theilweisen Erfolg gehabt; wir haben aus β -Bibrompropionsäure die Monobromacrylsäure erhalten, aber gefunden, daß sie beim Wiederalagern von Bromwasserstoff von neuem die β -Säure liefert, und dieß Resultat steht im Einklange mit den aus der vorigen Abhandlung sich ergebenden, denn bei mäßig hoher Temperatur scheinen die die Bibrompropionsäure bildenden Atome überhaupt Neigung zu haben, die Lage der β -Säure anzunehmen. Die Monobromacrylsäure haben wir einer genauen Untersuchung unterworfen, sie als β -Säure von der von Philippi und Tollens hergestellten α -Bromacrylsäure unterschieden, ihre Constitution festgestellt und einige nicht unwichtige Zersetzungsproducte derselben studirt (siehe folgende Abhandlung XVI.).