III. Die geometrisch-isomeren α -Methyl- β -bromcrotonsäuren; nach Versuchen von Martin Henze.

Wie bekannt liefern β -halogensubstituierte Säuren, die noch Wasserstoff am α -ständigen Kohlenstoffatome enthalten, mit überschüssigem wässrigen Alkali sehr leicht und vorwiegend $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren,

$$R.CHBr.CH_2.CO.OK + KOH = KBr + H_2O + R.CH:CH.CO.OK,$$

wogegen ihre α -halogensubstituierten Isomeren durch dasselbe Mittel in α -Oxysäuren übergehen:

Die Verschiedenheit dieser Reactionen wird zweifellos durch die relativ geringe Festigkeit bedingt, mit welcher der in α -Stellung zum Carboxyl befindliche Wasserstoff im Vergleich zu dem in grösserer Entfernung von der negativen Gruppe gelagerten Wasserstoff gebunden ist.

Unter gewissen Umständen jedoch, namentlich bei Verwendung alkoholischen Kalis, wurden auch aus α -halogensubstituierten Säuren als Hauptproducte ungesättigte Säuren gewonnen, wie zuerst von Hell und Lauber³⁰⁾ die Crotonsäure aus α -Brombuttersäure,

$$CH_3.CH_2.CHBr.CO.OK + KOH = KBr + H_2O + CH_3.CH:CH.CO.OK,$$

hergestellt wurde.

Nach diesen Thatsachen war zu vermuthen, dass die Bromadditionsproducte der Angelicasäure und Tiglinsäure, welche in α -Stellung Brom und Methyl, in β -Stellung dagegen Brom und Wasserstoff enthalten, in denen also das β -ständige Wasserstoffatom in nächster Nachbarschaft zu dem — die Festigkeit seiner Bindung an Kohlenstoff lockernden — Halogen steht, durch Alkalien ohne Schwierigkeit in ungesättigte β -Bromsäuren übergehen werden:

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 560.

Dabei sollten nach den von mir entwickelten³¹⁾ und wiederholt vertretenen Grundsätzen das Angelicasäuredibromür in β -Bromtiglinsäure, und Tiglinsäuredibromür in β -Bromangelicasäure verwandelt werden:

Diese beiden β -gebromten Säuren aber mussten in dem Verhalten ihrer Alkalisalze einen vorzüglichen Prüfstein auf die Richtigkeit meiner theoretischen Anschauungen abgeben, nach denen die Salze der Bromangelicasäure in Folge der correspondirenden Stellung des Broms und Carboxyls mit grösster Leichtigkeit in Brommetall, Kohlensäure und Crotonylen (Dimethylacetylen) aufgespalten werden mussten,

³¹⁾ Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung der Atome u. s. w. Abhandlungen der kgl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften XIV, Heft 1 (zweiter Abdruck Leipzig 1898).

die Salze der β -Bromtiglinsäure aber relativ grosse Beständigkeit besitzen sollten.

Herr Dr. Martin Henze hat auf meinen Wunsch die experimentelle Prüfung dieser Fragen übernommen und mit fast überraschendem Erfolge durchgeführt.

1) *Einwirkung von wässriger Alkalilösung auf die Dibromüre der Angelicasäure und Tiglinsäure.* Da nach den Versuchen von Maximilian Pückert³²⁾ die Natriumsalze der genannten Dibromsäuren beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen auf 70° und darüber in Bromnatrium, Kohlensäuregas und die stereoisomeren Brompseudobutylene zerfallen, so musste bei den Versuchen zur Bromwasserstoffabspaltung jede Steigerung der Temperatur bis gegen diese Höhe vermieden werden.

Tiglinsäuredibromür vom Schmelzp. 87,5° wurde in einer Menge von 15 g unter Eiskühlung in Natronlauge gelöst und darauf mit noch 2 $\frac{1}{2}$ Mol. Aetznatron in 25 procentiger Lösung versetzt. Nach 2 $\frac{1}{2}$ tägigen Stehen an dunklem und kühlem Orte fand sich am Boden der Flüssigkeit neben einigen Kryställchen des unveränderten Natriumsalzes eine kleine Menge schweren Oels, das durch Schütteln mit Aether entfernt wurde. Die wässrige Lösung wurde dann angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten der oberen Schicht hinterblieb eine zunächst ölförmige, bald erstarrende Säure, die bei wiederholtem Umkrystallisiren aus leicht siedendem Petroläther bald den Schmelzpunkt 87° annahm und sich damit, sowie allen sonstigen Eigenschaften als unverändertes Tiglinsäuredibromür erwies. Auch in den Mutterlaugen konnte keine andere Säure aufgefunden werden.

In der Folge wurde mit Kalilauge von 30, 40 und 50 pC. Gehalt gearbeitet, und die Menge derselben schliesslich bis auf sechs Mol. auf je ein Mol. des Tiglinsäuredibromürs gesteigert. Die Ergebnisse waren genau die gleichen wie bei

³²⁾ Diese Annalen **250**, 240 u. f.

Anwendung von Natronlauge, denn neben unverändertem Dibromür wurden nur schwere Oele gebildet, die bei der Destillation zwischen 84° und 86° übergingen, demnach das schon von Pückert aus Tiglinsäuredibromür dargestellte *plansymmetrische Bromdimethyläthylene*,

waren.

Angelicasäuredibromür verhält sich genau ebenso. Bei 2 $\frac{1}{2}$ tägigem Stehen mit beträchtlichem Ueberschusse wässriger Kalilösung wurde beim Ansäuern u. s. w. die Hauptmenge des Dibromürs in unverändertem Zustande wieder abgeschieden. Das auch hier regelmässig in geringer Menge entstandene Oel aber destillierte zwischen 87° und 93°, war also hauptsächlich das schon von Pückert gefundene *centrisch-symmetrische Bromdimethyläthylene*:

Wässriges Alkali wandelt daher die Dibromüre der Tiglinsäure und Angelicasäure auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich in β -Bromangelicasäure und β -Bromtiglinsäure um, sondern die Salze zerfallen — nur ganz beträchtlich langsamer als in der Wärme — in Brommetall, Kohlensäure und Bromdimethyläthylene.

2) *Einwirkung alkoholischer Kalilösung.* Mehrere anfängliche Versuche, bei denen mit Kalilösungen von verschiedener Concentration gearbeitet wurde, zeigten, dass sich am besten eine solche von 25 g Aetzkali in 100 ccm Alkohol eignete. Die Dibromüre wurden daher in wenig Alkohol gelöst, darauf unter Kühlung mit der Kalilösung neutralisirt und dann letztere in einem etwa fünf Mol. Aetzkali betragenden Ueberschusse hinzugegeben.

Tiglinsäuredibromür. Die Lösung erwärmte sich sehr bemerkbar unter bald beginnender und schnell zunehmender Abscheidung von Bromkalium, dem wenig Kaliumcarbonat beigemischt war. Beim Eintauchen in ein auf 50—60° erwärmtes

Wasserbad vollendete sich der Process in kurzer Zeit. Darauf wurde mit Kohlensäure übersättigt, die lauwarne Flüssigkeit von dem Krystallbrei schnell abgesogen und das Filtrat zur Entfernung des Alkohols im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Die zurückbleibende feste Salzmasse wurde in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Dabei fiel eine gelbe Säure aus, die durch Kochen ihrer Petrolätherlösung mit Thierkohle entfärbt, durch Verdunsten des Lösungsmittels in festem Zustande gewonnen und einige Male aus heissem Wasser und schliesslich wieder aus Petroläther umkrystallisirt wurde.

Die Säure bildet zu Rosetten vereinigte Nadeln, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Petroläther und schmilzt constant bei $94-95^{\circ}$. Sie ist die (siehe oben Gleichung II) erwartete β -Bromangelicasäure.

0,2159 g gaben 0,2676 CO_2 und 0,0739 H_2O .

0,2320 g „ 0,2432 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C_6	33,52	33,81
H_7	3,91	3,80
Br	44,69	44,61
O_2	17,88	—

Angelicasäuredibromür verhält sich etwas anders als sein Isomeres, indem beim Uebersättigen mit alkoholischem Kali viel geringere Erwärmung eintritt und die Abscheidung von Bromkalium erst nach längerer Zeit beginnt und nur durch weit längeres Erwärmen auf $50-60^{\circ}$ vollendet werden kann.

Dieser Unterschied im Verhalten der beiden isomeren Dibromüre wird ohne Zweifel dadurch bedingt, dass bei dem Tiglinsäuredibromür die zur Abspaltung von Bromwasserstoff geeignete Configuration direct auch die für die Salze begünstigste ist, so dass dieselbe in der Salzlösung wohl fast allein auftritt:

wogegen die bei dem Angelicasäuredibromür zur Bromwasserstoffabspaltung erforderliche Configuration (siehe Gleichung I) nach der Neutralisation grösstentheils in eine dritte, für das Alkalisalz begünstigtere übergehen muss,

die als solche für den Uebergang in β -Bromtiglinsäure nicht direct sondern nur insoweit geeignet ist, als sie theilweise in die vorige Form zurückkehrt.

Aus der wässrigen Lösung des von Bromkalium, dem Aetzkaliüberschusse und dem Alkohol wie oben befreiten Kaliumsalzes wird durch Salzsäure eine organische Säure abgeschieden, die aus Petroläther in grossen monoklinen Prismen mit deutlich hervortretenden Pinakoidflächen krystallisirt und in vollkommen reinem Zustande bei 100—101° schmilzt, in Wasser leichter, in Petroläther aber weit schwerer löslich ist als die ihr isomere β -Bromangelicasäure. Sie ist die gesuchte β -Bromtiglinsäure.

0,1910 g gaben 0,2343 CO₂ und 0,0666 H₂O.

0,2472 g „ 0,2603 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
C ₅	33,52	33,46
H ₇	3,91	3,87
Br	44,69	44,81

3) Das Verhalten der neutralen Alkalisalze der β -Bromangelicasäure und β -Bromtiglinsäure zeigte die vermutheten Verschiedenheiten in fast unerwartet scharfer Weise.

Es wurden je 4,7 g der Isomeren mit einer Lösung von 1 Mol. Natriumcarbonat (doppelte theoretische Menge) in 60 ccm Wasser gelöst, zur Zersetzung im Kölbchen erwärmt und die entbundenen Gase zunächst durch ammoniakalische Silbernitratlösung, dann durch Wasser und schliesslich in mit Brom beschickte Kugelhöhrchen geleitet.

β -Bromangelicasäure aus Tiglinsäuredibromür. Die Salzlösung begann erst gegen 80° Gasblasen zu entwickeln. Bei 90° erfolgte die Zersetzung lebhaft und war bei 100° vollendet. In der Silberlösung zeigte sich keine Trübung: ein Beweis, dass kein Aethylacetylen entstanden war, dagegen absorbierte das Brom den grössten Theil des Gases unter Erwärmung. Am nächsten Morgen wurde der Bromüberschuss abgeblasen. Es blieb eine weisse Krystallmasse zurück, die aus Petroläther in schönen weissen Blättchen krystallisirte, welche bei 243° schmolzen. Dadurch (vergl. oben unter I. 5.) und durch eine Brombestimmung wurde bewiesen, dass Crotonylentetrabromür vorlag.

0,1956 g gaben 0,3942 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_6Br_4$	
Br	85,56	85,76

Die im Kölbchen rückständige wässrige Lösung enthielt Bromnatrium und Natriumcarbonat, aber keine nachweisbaren Mengen organischer Säuren. Die der Gleichung

entsprechende Zersetzung hatte sich demnach in wässriger Lösung schon unterhalb 100° leicht vollendet.

β -Bromtiglinsäure aus Angelicasäuredibromür. Als dieselbe in dem beschriebenen Apparate mit 1 Mol. Natriumcarbonat nach Entfernung der anfangs in Freiheit gesetzten Kohlensäure erwärmt wurde, trat weder bei 80° oder 90°, noch beim Sieden irgendwelche Gasentwicklung ein. Nachdem die

Lösung $2\frac{1}{2}$ Stunden gelinde gekocht hatte, zeigte sich die Silberlösung ungetrübt und das vorgelegte Brom verdunstete rückstandslos. Dafür wurden aus der wässrigen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern 4,6 g (4,7 angewendet) der bei 100° bis 101° schmelzenden β -Bromtiglinsäure wiedergewonnen. Die wässrigen Lösungen ihrer Alkalisalze

zersetzen sich daher auch bei 100° überhaupt nicht.

~>--ö--<~

(Geschlossen am 23. October 1900.)