Schmelzpunkt 62,5 bis 63,5°, und jeder Zweifel über die Identität derselben mit der β -Bibrompropionsäure schwand, als wir die schon mehrmals besprochene Eigenthümlichkeit dieser Säure auch bei der so aus Acrylsäure erhaltenen Bibrompropionsäure wiederfanden, nämlich diejenige, in zwei verschiedenen Krystallformen, in rhombischen Tafeln und mehr compacten Prismen aufzutreten, welche sich durch Berühren mit den respectiven Krystallen willkürlich in derselben Probe hervorbringen lassen.

Ziehen wir am Schlusse die Resultate der vorliegenden Abhandlung zusammen, so sehen wir, daß aus der von Mündler und Tollens untersuchten β -Bibrompropionsäure durch Entziehung von Brom Acrylsäure entsteht, welche sich als völlig identisch mit der aus Acrolein erhaltenen erwiesen hat, daß ferner die bis dahin unbekannten Aetherarten der Acrylsäure auf gleiche Weise aus den β -Bibrompropionsäure-Aethern sich bilden. Eine innere Umsetzung findet bei diesen Bromentziehungen nicht Statt, denn die wieder mit Br² verbundene Acrylsäure ist identisch mit der Säure, von der wir ausgegangen sind.

Mit Zink und Schwefelsäure geht Acrylsäure nicht in Propionsäure über, wohl aber ist dieß mit Natriumamalgam der Fall.

XII. Ueber die Constitution der Allyl- und Acrylderivate;

von B. Tollens.

Die Constitution der Allyl- und Acrylderivate ist in letzter Zeit Gegenstand mancher Betrachtung gewesen. Die

zuerst von Erlenmeyer *) bestimmt aufgestellte Formel des Allyljodürs

oder die des daraus entstehenden Allylalkohols

wurde zuerst von manchen Seiten angezweifelt, indem man einerseits eine Gruppe CH^3 darin annahm **), und andererseits denselben nicht als primären Alkohol betrachtete ***). In Folge der Untersuchungen der letzten Jahre haben jedoch fast alle Chemiker die angeführten Formeln acceptirt †) und deshalb möge auf die Abhandlung von Wislicenus ††) verwiesen werden, der die Gründe für diese Formel darlegt †††), und nur am Schlusse möge kurz auf die entgegenstehende Meinung von Carstanjen hingewiesen werden.

Etwas anderes ist es mit der *Acrylsäure*; denn statt der einfachen, von den meisten Chemikern angenommenen Formel

*) Diese Annalen **139**, 224; vgl. auch Zeitschrift f. Chemie 1864, 650 und Wilbrand, Zeitschrift f. Chemie 1865, 683.

) Linnemann, diese Annalen **160, 251; **161**, 200.

***) Kolbe, diese Annalen **150**, 350.

†) Kekulé, diese Annalen **162**, 319.

††) Diese Annalen **166**, 45.

†††) Auch die bis jetzt einzige scheinbar nicht zu dieser Formel passende von Linnemann hervorgehobene Thatsache, nämlich die Nichtidentität des Aethylvinyls und Methylallyls läßt sich ungezwungen erklären (siehe Wagner und Tollens, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 518 und Heft 9).

vertheidigt der hervorragende Chemiker, dessen synthetischen Untersuchungen unsere Kenntnifs über das so verwickelte Gebiet der Milchsäuren die schönsten Aufschlüsse verdankt, in der eben angeführten Abhandlung eine andere Formel und auch Carstanjen stimmt nicht damit überein. Ich werde zu zeigen versuchen, dafs diese anderen Formeln keine so leichte und einfache Deutung der in den vorhergehenden beiden Abhandlungen niedergelegten Thatsachen zulassen, wie die obige, und dafs man durch Anwendung der neuen Formeln in Widersprüche geräth, welche man nur durch neue Hypothesen zu beseitigen im Stande ist.

Die von Münder, Caspary und mir gebrauchten Formeln sind folgende :

Bei Annahme der Formel I. für den Allylalkohol ist eigentlich keine andere als II. für das Bromadditionsproduct möglich, welches durch directes Anlagern entsteht und durch Entbromung wieder Allylalkohol liefert *). Beim Oxydiren des Bibrompropylalkohols mit Salpetersäure ist es das Natürlichste, denselben Vorgang anzunehmen, der beim Oxydiren der primären Alkohole stattfindet, nämlich Umwandlung der Gruppe CH^2OH in COOH , so dafs β -Bibrompropionsäure entsteht von der Formel III., und endlich mufs aus letzterer durch einfaches Hinwegnehmen der beiden früher angelagerten Bromatome die Acrylsäure entstehen von der Formel IV., da innere Umlagerungen hierbei ausgeschlossen sind (siehe Seite 256 der Abhandlung).

*) Zeitschrift f. Chemie 1864, 70; diese Annalen **156**, 168.

Wislicenus hat, ohne die von mir vorläufig angekündigten Thatsachen zu berücksichtigen, eine andere Formel der Acrylsäure aufgestellt, nämlich

ferner für das Acrolein

und glaubt, daß sie zu der Formel des Allylalkohols oder

eben so gut passen, wie die von mir vertheidigten.

Um dieß zu widerlegen, erlaube ich mir zuerst auf die Oxydation des Bibrompropylalkohols zu Bibrompropionsäure aufmerksam zu machen. Bei Annahme der W.'schen Acrylsäureformel ist ihr Additionsproduct d. h. die Bibrompropionsäure

und diese würde aus dem Bibrompropylalkohol oder

entstehen, es würden also bei der Oxydation 2 H von verschiedenen Kohlenstoffatomen durch O ersetzt werden, was kaum beobachtet ist, während sonst im Gegentheil die oxydirende Wirkung immer 2 H desselben Kohlenstoffatomes trifft, und bei den secundären Alkoholen auch immer die einander

nächsten Wasserstoffatome, nämlich den Hydroxylwasserstoff und H des entsprechenden Kohlenstoffatoms, so daß stets die Gruppe CO entsteht. Bei Annahme der Formeln II. und III. (Seite 259 dieser Abhandlung) dagegen wird der allgemeinen Regel genügt.

Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet man, wenn man vom Allylkohol zur W.'schen Formel des Acroleins gelangen will; denn beim Uebergange von

müssen wieder 2 H verschiedener Kohlenstoffatome oxydirt werden *). Ferner würde durch diese Formel das Acrolein dem Propylenoxyd

an die Seite gestellt werden, wogegen, abgesehen davon, daß das Acrolein nicht wie Aethylen- und Propylenoxyd als Base fungiren kann, die Verschiedenheit der Siedepunkte spricht (Acrolein siedet bei 51°, Propylenoxyd bei 37°); denn wenn

*) Der Einwurf, Allylkohol verhielte sich bei der Oxydation verschieden von den übrigen Alkoholen, weil in ihm das neben der CH²OH befindliche Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom besitzt und deshalb letzteres leichter oxydirbar sei, wird dadurch

zwischen ihnen nicht mehr Differenz vorhanden wäre, als zwischen Allylalkohol

und Propylalkohol

so müßte ihr Siedepunkt nahezu gleich sein. Dieses ist nun der Fall bei Acrolein und Propylaldehyd, denn letzteres siedet bei 48°, und folglich wird hierdurch die derjenigen der normalen Aldehyde ähnliche Structur des Acroleins bestätigt

Nach Wislicenus' eigenem Ausspruche zeugt gegen seine Acrylsäureformel die von Linnemann sowie von Caspary und mir wieder constatirte Bildung von Propionsäure aus Acrylsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam; denn intramoleculare Umsetzungen, wie Wislicenus sie Seite 57, 58 seiner Abhandlung annimmt, werden wohl die Billigung weniger Chemiker finden.

Dieselbe Structur, wie in der Acrylsäure, nimmt Wislicenus in der β -Jodpropionsäure (folglich auch der β -Brompropionsäure) und der Glycerinsäure an; sie wären also alle Säuren, welche nicht COOH oder *Carboxyl* enthalten. Von solchen Säuren ist höchstens die neuerdings von Friedel und Silva *) hergestellte isomere Valeriansäure bekannt; denn

*) Bull. de la soc. chim. [2] **19**, 193; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **6**, 146

die Benzilsäure, welcher diese Formel von einigen Chemikern zugeschrieben wird, läßt sich wohl natürlicher als Carboxylsäure betrachten.

Im Gegensatze zu dieser Auffassung der β -Jodpropionsäure erlaube ich mir, darauf aufmerksam zu machen, daß sie, wie mir scheint, durch die Umwandlung in Cyanpropionsäure und Bernsteinsäure *) genügend als Carboxylsäure charakterisirt ist; denn die Entstehung einer Säure

(der Bernsteinsäure) aus β -Jodpropionsäure spricht doch für die Constitution

der β -Jodpropionsäure, wenn man nicht wieder zu „neuen isomeren Umlagerungen“ oder „intramolecularen Atomaustauschen“ seine Zuflucht nehmen will. Da nun β -Jodpropionsäure mit großer Leichtigkeit durch Verlust von HJ in Acrylsäure übergeht (siehe Beilstein, Moldenhauer, Wislicenus, so wie besonders Erlenmeyer und v. Schneider**), so muß auch Acrylsäure die Gruppe CO^2H enthalten. Ferner liefert nach Linnemann's ***) neuester Mittheilung Acrylsäure durch Anlagerung von HBr β -Brompropionsäure, bestätigt also wieder den Zusammenhang und

*) Wichelhaus, Zeitschrift für Chemie 1867, 247; Richter, Zeitschrift für Chemie 1868, 449.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 339.

***) Diese Annalen **163**, 95.

die gleiche Lagerung der Acrylsäure, β -Brom- und Jodpropionsäure und der Glycerinsäure, und somit die Existenz der gewöhnlichen Säuregruppe CO^2H in allen.

Nach Betrachtung der Schwierigkeiten welche sich ergeben, wenn man statt der auf Seite 259 dieser Abhandlung befindlichen einfachen Formeln die von Wislicenus vorgeschlagenen annimmt, ist wohl die Frage nach der Ursache der Aufstellung der letzteren erlaubt, und hier findet man besonders drei Gründe angeführt*). Erstens legt Wislicenus der Hydracrylsäure d. h. der aus β -Jodpropionsäure entstehenden Milchsäure die Formel

bei, weil letztere Formel unzweifelhaft der synthetischen Aethylenmilchsäure zukomme, welche nach Wislicenus nicht identisch mit seiner Hydracrylsäure ist, indem man sie nicht in β -Jodpropionsäure überführen kann, sie kein schön krystallisirtes Zinksalz $(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)^2\text{Zn} + 4\text{H}^2\text{O}$ **) und ebenfalls kein Zink-Calciumdoppelsalz bildet, wie letztere, und weil die Hydracrylsäure beim Qxydiren keine Malonsäure liefert, was die Fleischmilchsäure nach Dossios***) thut. Hiergegen erlaube ich mir zu bemerken, daß mir Reactionen, welche weniger als 1 Grm. des Productes †) (äthylenmilchsaures Zinkoxyd) auf 20 Grm. angewandte Substanz (Glycolchlorhydrin) neben anderem dem Hauptproduct sehr nahe stehenden liefert (Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure), von denen

*) Diese Annalen **166**, 48.

) A. a. O. S. 19; siehe außerdem Heintz, diese Annal. **157, 312.

***) Zeitschrift für Chemie 1866, 449.

†) Diese Annalen **128**, 8.

das gewünschte Product nur schwierig getrennt werden kann, nicht gerade geeignet erscheinen, so weitgehende Schlüsse darauf zu bauen, besonders da Wislicenus in seiner ersten Abhandlung über die höchst interessante Synthese der Aethylenmilchsäure angab, daß er ein krystallisirtes Zinksalz von der Formel $C^3H^5ZnO^3 + H^2O$ erhalten habe, und daß die Krystallform des Calciumlactates ebenfalls diejenige des Paralactates gewesen sei; wogegen er in seiner neuen Abhandlung anführt, daß das Zinksalz nicht leicht krystallisirt. Was den Umstand anbetrifft, daß die Hydracrylsäure beim Oxydiren keine Malonsäure liefert, so braucht man sich nur der von Heintz wie Wislicenus gefundenen Thatsache des leichten Ueberganges der Hydracrylsäure in Acrylsäure zu erinnern, um das Zerfallen derselben zu Ameisensäure u. s. w. natürlich zu finden; im Gegentheil muß es auffallen, daß Dossios Malonsäure aus der Fleischmilchsäure erhalten hat, welche nach Heintz *) häufig fast ganz, nach Wislicenus **) sogar immer die Structurformel der Gährungsmilchsäure oder

besitzt; übrigens hat Erlenmeyer ***) durch Oxydation der aus Fleischextract gewonnenen Fleischmilchsäure keine Malonsäure erhalten.

Unter solchen Umständen möchte ich vorziehen, der aus β -Jodpropionsäure entstehenden gut gekannten Hydracrylsäure $C^3H^6O^3$ (wenigstens bis zu dem Erscheinen der von Wislicenus versprochenen genaueren Abhandlung über die Aethylenmilchsäure) die Constitution

*) Diese Annalen **157**, 319.

) Dasselbst **166, 47.

***) Dasselbst **158**, 262.

zu reserviren, und die Constitution der aus Glycolchlorhydrin entstehenden Milchsäure, als weniger bekannt, unentschieden zu lassen.

Ein zweites von Wislicenus gebrauchtes Argument ist das Verhalten des Acroleins gegen Ammoniak; in Erwiedering hierauf möchte ich auf die Beobachtung von H. Schiff*) hinweisen, daß Butyraldehyd ebenfalls zu 2 Moleculen mit 1 Molecul NH^3 das Dibutyraldin bildet, sich also ganz analog dem Acrolein verhält, wie ja auch das Verhalten der übrigen Aldehyde zu Ammoniak in höherer Temperatur sich dem des Acroleins nähert.

Zur Unterstützung der von ihm aufgestellten Formeln bringt Wislicenus weiter einige Betrachtungen, welche sich auf von Hermann**) veröffentlichte Berechnungen über die Wärmeerscheinungen bei Bildung organischer Körper gründen, und benutzt besonders als Argument die aus der Hermann'schen Arbeit gezogene Folgerung, daß bei Gegenwart von viel Sauerstoff in einer Verbindung die dann noch vorhandenen Wasserstoffatome um so leichter abgerissen werden, je mehr sie dem Einflusse aller Sauerstoffatome ausgesetzt sind.

So soll im Glycerin

das am mittleren Kohlenstoffe befindliche Wasserstoffatom

*) Diese Annalen **157**, 352; **166**, 88.

**) Chemisches Centralblatt 1869, 525, 545.

besonders leicht oxydirt werden, und deshalb giebt Wislicenus der Glycerinsäure $C^3H^6O^4$ die Formel

In Bezug auf Hermann's Arbeit verweise ich auf das Urtheil von J. Thomsen*), was ich wohl nicht näher zu rechtfertigen brauche, und begnüge mich, auf die Thatsache aufmerksam zu machen, dafs Propylenglycol bei Oxydation sich in Milchsäure**) und Glycol in Glycolsäure umwandelt, was direct gegen Wislicenus' Glycerinsäureformel spricht; denn wenn

und

dann mufs auch

sein.

Im Hinblick auf die vorliegenden Thatsachen glaube ich die Formeln

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 482.

) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] **55, 443.

von neuem sichergestellt zu haben und glaube, dafs man die so mühsam erlangten jetzt herrschenden Ansichten über die relative Beständigkeit und Stabilität der Atomverkettungen noch nicht in Frage zu stellen braucht **), was geschehen würde, wenn man Atomwanderungen in anderen als den äufsersten Fällen annähme. (Siehe auch über diesen Gegenstand Heintz ***)).

Von Carstanjen †) ist auf der Leipziger Naturforscherversammlung eine Ansicht vorgetragen, welche dort schon kurz von Fittig wie mir bekämpft worden ist und welche ich ebenfalls für unannehmbar halte. Carstanjen giebt die folgenden Formeln :

weil aus Epichlorhydrin durch Austritt von HCl sich Acrolein bildet, indem H und Cl von den Endkohlenstoffatomen genommen werden und letztere sich zusammenschliessen sollen. Ich sehe den Vortheil dieser Erklärung der Reaction nicht ein, da die Umwandlung

*) Wichelhaus, diese Annalen **144**, 156.

) Wislicenus, daselbst **166, 44.

***) Daselbst **165**, 33.

†) Hübner und Müller, daselbst **159**, 173.

welche mir die stattfindende zu sein scheint, doch gewifs nicht gezwungen zu nennen ist. Was die Entstehung von Allylkohol aus Dichlorhydrin *) und Natrium betrifft, so möchte allerdings die Carstanjen'sche Allylkoholformel Vortheile bieten, doch braucht man nur zu bedenken; dafs Dichlorhydrin mit dem entstehenden Natron ausnehmend leicht Epichlorhydrin bildet, welches sich mit nascirendem Wasserstoff dann weiter in Allylkohol verwandeln kann, um den bezeichneten Vortheil entbehrlich zu finden.

Weiter scheint mir die Umwandlung der Formel I. in II. schwierig zu sein; denn bei der so leicht erfolgenden Oxydation von Allylkohol zu Acrolein ist doch wohl das Natürlichste, wenn dem Allylkohol die Formel I. gebührt, dem Acrolein eine Formel

zu geben, welche dem Aceton entsprechen, aber dann wieder nicht aus Epichlorhydrin gebildet werden könnte. Aber gesetzt, Acrolein wäre nach II. constituirt und ginge durch Oxydation in

oder Acrylsäure über, so bietet sich eine neue Schwierigkeit, nämlich die Erklärung der Umwandlung des mit Br² verbundenen Allylkohols in die β-Bibrompropionsäure (Acrylsäure

*) Hübner und Müller, diese Annalen **159**, 173.

+ Br²); denn aus Formel I. kann man für den Bibrompropylalkohol nur

folgern und aus Formel III. für die aus Acrylsäure durch Anlagerung von Br² entstehende Bibrompropionsäure nur

Wie diese Bildung von Säuren der Formeln c, d, e aus a oder b stattfinden soll, weiß ich nicht, glaube überhaupt nicht, daß darüber, ob solche Formeln zu den einfachen oder wahrscheinlichen gehören und den auf Seite 259 der Abhandlung gegebenen vorzuziehen sind, irgend ein Zweifel obwalten kann.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen.