Ausserdem sind unsere Thonarten auch gewöhnlich von gleicher Porosität. Wir würden daher selbst, wenn wir noch schwerflüssigeres Email anwendeten, keine günstigen Resultate zu erwarten haben.

Es sind nur zwei Möglichkeiten vorhanden, bei uns wetterbeständige, emaillierte Ziegel herzustellen, und zwar müsste entweder der Thon sehr fest und dicht gebrannt sein oder die Poren müssten auf irgend eine andere Art, vielleicht durch Imprägniren beseitigt werden; nur dann würde der schädliche Einfluss der Atmosphärien und des Frostes vermieden werden.

Ich will nicht verfehlen, meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. Max Müller, welcher mir im Verlauf meiner Arbeiten stets mit Rath und That zur Seite stand, auch hier meinen Dank auszusprechen.

Braunschweig, Juli 1889.

Ueber die Regelmässigkeiten bei der Anlagerung von Halogenverbindungen an ungesättigte Säuren;

von

Arthur Michael.

Vor einigen Jahren¹⁾ hat E. Erlenmeyer den Satz aufgestellt, dass wenn Halogenwasserstoff sich mit Säuren von der Constitution $R-CH=CH-COOH$ verbindet, β -Halogenderivate erzeugt werden, aber in manchen Fällen, zum kleineren Theil, gleichzeitig α -Derivate entstehen. Es existirten jedoch einige Thatsachen, welche mit diesem Satz im Widerspruch standen, und dieselben sind wohl der Grund gewesen, dass man ihn nicht als allgemein gültig angenommen hat. Ich habe im letzten Jahr²⁾ den Regelmässigkeiten, welche bei der Addition von irgend einen Reagenz zu einer ungesättigten, halogenfreien Verbindung obwalten, den bisher erkannten gegenüber eine viel umfassendere Verallgemeinerung gegeben, und

¹⁾ Ber. 1881, S. 1318.

²⁾ Dies. Journ. [2] 37, 525.

zugleich diese Regelmässigkeiten mit einer rationellen Erklärung derselben verbunden. Hiernach geht, wenigstens vorwiegend, der negativste Theil der sich addirenden Verbindung an den ungesättigten Kohlenstoff, welcher nach dem „positiv-negativen Satz“ relativ am positivsten ist. Nach der früheren Besprechung der Additionsverhältnisse bei den Krotonsäuren¹⁾ existirt meines Wissens keine einzige Thatsache bei den ungesättigten Säuren der Fettreihe, welche mit diesem Satz in Widerspruch steht; und in Betreff der Anlagerung von Halogenwasserstoffen zu diesen Säuren, geht sogar das Halogen ausschliesslich an den relativ positivsten ungesättigten Kohlenstoff. Allerdings findet man in den meisten chemischen Büchern eine Anzahl von Thatsachen angeführt, die mit dieser Regel nicht übereinstimmen, aber es rührt dies nur daher, dass man die betreffenden Reactionen nicht unseren jetzigen Kenntnissen entsprechend abgeändert hat. So findet sich in dem bekannten Handbuch von Beilstein die richtige Constitution:

für die durch Addition von Bromwasserstoff zu Methakrylsäure entstehende Bromisobuttersäure²⁾, während für die auf analoge Weise sich bildende Jodisobuttersäure die ältere Fittig'sche Auffassung $(\text{CH}_3)_2-\text{CJ}-\text{COOH}$ angegeben wird.³⁾ Die aus Angelika- und Tiglinsäuren durch Addition entstehende Brom- und Jodmethyläthyllessigsäuren werden als α -Halogenderivate angegeben, obwohl Fittig⁴⁾ schon für die Hydrojodangelikasäure darauf hingewiesen hat, dass ihr die Constitution $\text{CH}_3-\text{CHJ}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ zukommt, und das Verhalten des Bromderivates keinen Zweifel zulässt, dass auch sie eine β -Verbindung ist. In Betreff der aus Jodwasserstoff und Tiglinsäure entstehenden Hydrojodtiglinsäure könnte man vielleicht meinen, dass der Unterschied zwischen dieser Säure und der Hydrojodangelikasäure durch eine α -Stellung des Jods in der ersten Säure eine Erklärung finde, und man hier eine Ausnahme zu obiger Regel habe. Indessen weisen schon die Verhältnisse bei der Bildung dieser Säuren entschieden darauf hin, dass sie alloisomer sind, und daher auch die Hydro-

¹⁾ Michael u. Freer, dies. Journ. [2] 40, 95.

²⁾ 2. Aufl. S. 457.

³⁾ S. 462.

⁴⁾ Ann. Chem. 216, 162.

jodtigliensäure das Halogen in der β Stellung enthält¹⁾. Ausser diesen Verbindungen giebt es noch einige, durch Addition von Halogenwasserstoff zu $\alpha\beta$ -ungesättigten einbasischen Fettsäuren entstehende Halogensäuren, welchen man bis jetzt keine Constitution zuertheilt hat, und man ist wohl berechtigt, dieselben nach obiger Regel zu classificiren.

Wie oben angeführt wurde, ist diese Regel allgemein für alle ungesättigten Fettsäuren gültig, und die Untersuchungen der $\beta\gamma$ - und $\gamma\delta$ -ungesättigten Fettsäuren haben Resultate gegeben, die mit den nach der „positiv-negativen“ Regel vor auszusehenden in der That übereinstimmen, und dasselbe gilt auch von denjenigen Säuren, die sich von dem Acetylen ableiten. Die Anlagerung von Halogenwasserstoffen zu den einfach ungesättigten zweibasischen Säuren ist nur wenig untersucht worden, indessen sind die bekannten Beispiele in Uebereinstimmung mit obiger Regel. So giebt z. B. Chlor- und Bromwasserstoff mit Citra- und Mesoconsäure Verbindungen von der Constitution:

eine Gruppierung, deren Richtigkeit durch das Zerfallen der Salze dieser Säuren in Kohlensäure und Methacrylsäure bewiesen worden ist.

Ich beabsichtige, bei einer anderen Gelegenheit die Anwendung des „positiv-negativen Satzes“ zur Revision des experimentalen Materials auszuführen, und beschränke mich hier nur auf einen speciellen Fall; die Anlagerung von unterchloriger Säure an ungesättigte Fettsäuren zu erörtern, um auf die Bedeutung jenes Satzes bei organischen Untersuchungen aufmerksam zu machen. Bei der Addition von HOCl zu Acrylsäure sollen gleichzeitig zwei isomere Chlorhydroxypropionsäuren entstehen. Die feste Säure, augenscheinlich die Hauptmasse des gebildeten Additionsprodukts hat, entsprechend dem obigen Satze, die Constitution:

während die daneben entstehende flüssige Säure durch Reduction in β -Hydroxypropionsäure übergehen soll, und demnach die Constitution $\text{CH}_2\text{OH—CHCl—COOH}$ besitzt. Obwohl die

¹⁾ Eine von diesen Säuren wird sich höchst wahrscheinlich durch Erhitzen in die andere überführen lassen.

Bildung einer $\alpha\beta$ -Chlorhydroxypropionsäure¹⁾ in geringerer Menge leicht verständlich ist, so sprechen jedoch die anderen Bildungen der flüssigen Säure entschieden gegen eine solche Auffassung. Die Säure soll auch durch Kochen von $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure mit Wasser entstehen²⁾, und sollte nach

¹⁾ Zur Unterscheidung der Hydroxychlorpropionsäuren hat man die Verbindung $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHCl}-\text{COOH}$ α -Chlorhydraerylsäure, die:

β -Chlormilchsäure genannt. Diese Bezeichnungsweise lässt sich bei den Homologen nicht anwenden, da man besondere Namen für die verschiedenen Hydroxylderivate nicht hat. Es scheint mir, dass man überhaupt solche Derivate am besten benennen würde, wenn man die betreffenden Atome oder Gruppen in der Art, wie sie einander folgen, mit den griechischen Buchstaben bezeichnet. Hiernach ist die β -Chlormilchsäure entweder die $\alpha\beta$ -Hydroxychlor- oder die $\beta\alpha$ -Chlorhydroxypropionsäure zu nennen, während die α -Chlorhydraerylsäure als die $\alpha\beta$ -Chlorhydroxy- oder als $\beta\alpha$ -Hydroxychlorpropionsäure aufgefasst wird. Ich habe ferner die sogenannten Glycidsäuren nach ihrer chemischen Constitution benannt, obwohl man nach der üblichen Nomenclatur unter einer derartigen Bezeichnung Hydroxysäuren versteht. Es ist aber sicher, dass der alte, nicht wissenschaftliche Name Oxysäuren für Säuren, die gar keine Oxy-, sondern Hydroxysäuren sind, mit der Zeit verschwinden wird, und je eher dies geschieht, desto vorteilhafter wird dies für eine rationelle chemische Nomenclatur sein. Die Glycidsäuren werden in dieser Notiz $\alpha\beta$ -Oxysäuren genannt, während unter α -Oxysäure eine sogenannte α -Keton- oder α -Ketosäure zu verstehen ist. Diese Bezeichnungsweise hat den grossen Vortheil, dass damit die chemische Constitution der betreffenden Verbindung genau zum Ausdruck kommt. Ich führe als Beispiel die Bezeichnung einiger Derivate der Buttersäure an. Die Verbindung $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$ ist die $\alpha\beta$ -Oxybuttersäure, während die noch

nicht dargestellte $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ die $\beta\gamma$ -Oxybuttersäure ist.

Unter $\alpha\beta$ -Dioxybuttersäure würde man $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{COOH}$ verstehen, wobei die Trennung der griechischen Buchstaben die Bedeutung hat, dass jedes Atom Sauerstoff allein mit einem Atom Kohlenstoff ver-

bunden ist. Die noch nicht dargestellte Verbindung $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{COOH}$

wäre demnach die $\alpha\beta$ -Dioxybuttersäure, und man würde sie von der isomeren Säure unterscheiden, indem sie als eine Oxydsäure, und die andere als eine Carbonylsäure ausgesprochen würde.

²⁾ Melikoff, Ber. 1879, 2227.

dieser Bildung die Constitution $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ besitzen, da nach dem „positiv-negativen Satz“ das α -Halogen der $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure reactionsfähiger ist, als das β -Halogen, und daher zuerst durch Hydroxyl ersetzt werden sollte. Ferner entsteht sie aus $\alpha\beta$ -Dihydroxypropionsäure mittelst Salzsäure¹⁾ und nach dieser Reaction sollte sie auch $\alpha\beta$ -Hydroxychlorpropionsäure sein, da das mit dem relativ positiven Kohlenstoff verbundene Hydroxyl zuerst durch Chlor ersetzt werden sollte. Nach diesen Bildungsweisen kommt also der flüssigen Säure die nämliche Constitution zu, wie der festen Säure, und ich zweifle nicht daran, dass hier ein Fall von Alloisomerie vorliegt, und demnach auch die flüssige Säure auch die Constitution $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ besitzt.²⁾ Von den sonstigen Entstehungsweisen der Chlor- und Bromhydroxypropionsäure ist nur diejenige aus $\alpha\beta$ -Oxypropionsäure (Glycidsäure) hervorzuheben. Bei der Anlagerung von Halogensäuren an diese Säure sollte nach dem „positiv-negativen Satz“ das Halogen in der β -Stellung treten, da der β -Kohlenstoff am relativ positivsten ist, und in der That entstehen bei dieser Reaction die $\alpha\beta$ -Hydroxyhalogenpropionsäuren.³⁾

Die Anlagerung von unterchloriger Säure an die Krotonsäuren⁴⁾ erfolgt nach früheren Untersuchungen bei der festen Säure unter Bildung von $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CHCl}-\text{COOH}$, bei der Allokrotonsäure unter Bildung von $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, und noch einer dritten Säure durch Addition von Salzsäure zu $\alpha\beta$ -Oxybuttersäure, β -Methylglycidsäure, welcher die Constitution einer $\alpha\beta$ -Hydroxychlorbuttersäure zukommt. Die Resultate, welche zum Theil dem „positiv-negativen Satz“ widersprechen, sind nach der neuesten Untersuchung⁵⁾ dahin ab-

¹⁾ Werigo u. Melikoff, Ber. 1879, 178.

²⁾ Ich beabsichtige, die Reduction dieser Säure, sowie die anderen angegebenen Bildungsweisen der Säure von Neuem untersuchen zu lassen. Ausser der oben entwickelten Ansicht ist es auch möglich, dass sich eigentlich die feste Säure aus Glycerin- und $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäuren bildet, die aber wegen Verunreinigungen nicht fest geworden ist.

³⁾ Melikoff, Ber. 1880, 958.

⁴⁾ Erlenmeyer u. Müller, das. 1882, 49; Melikoff, Beilstein, 2. Aufl. S. 517.

⁵⁾ Melikoff, Ann. Chem. 234, 204.

zuändern, dass aus Salzsäure und $\alpha\beta$ -Oxybuttersäure, sowie aus Allokrotonsäure und unterchloriger Säure die gleiche Verbindung entsteht, und die Verhältnisse sind nun im vollen Einklang mit jenem Satz. Bei der Addition von unterchloriger Säure zur Krotonsäure entsteht die Verbindung

die alloisomer ist mit der Säure, die auf gleiche Weise aus Allokrotonsäure gebildet wird.¹⁾ Diese Allo- $\alpha\beta$ -Hydroxychlorbuttersäure entsteht auch, dem Satz entsprechend, durch Addition von Salzsäure zur $\alpha\beta$ -Oxybuttersäure (β -Methylglycidsäure).²⁾ Die letzte Bildung ist von Interesse, da Bromwasserstoff und $\alpha\beta$ -Oxybuttersäure eine analoge Säure liefern, die daher die Constitution $\text{CH}_3\text{—CHBr—CHOH—COOH}$ hat, und da dieselbe Säure durch Kochen von $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure mit Wasser sich bildet.³⁾

Die jetzige Auffassung der Verhältnisse bezüglich der Isobuttersäure ist vollkommen mit dem „positiv-negativen Satz“ in Uebereinstimmung. Unterchlorige Säure und Methacrylsäure

geben die Verbindung $\text{CH}_2\text{Cl—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH})\text{—COOH}$, eine Constitution, die mit Sicherheit durch Synthese von derselben $\alpha\beta$ -Hydroxychlorisobuttersäure aus Chloraceton hervorgeht. Auch bei der Behandlung von $\alpha\beta$ -Oxyisobuttersäure (α -Methylglycidsäure) entsteht dieselbe Säure, indem auch hier das Halogen mit relativ-positivstem Kohlenstoff sich verbindet. Aus $\alpha\beta$ -Oxyisobuttersäure und Bromwasserstoff entsteht eine analoge Säure

von der Constitution $\text{CH}_2\text{Br—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH})\text{—COOH}$, und dieselbe Säure entsteht durch Kochen von $\alpha\beta$ -Dibromisobuttersäure mit Wasser, indem jener Hypothese entsprechend auch hier das mit dem relativ-negativsten Kohlenstoff verbundene Brom zuerst durch Hydroxyl ersetzt wird.

¹⁾ Gerade wie aus Kroton- und Allokrotonsäure alloisomere $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäuren sich bilden, so entstehen auch bei der Addition von HOCl zu den Krotonsäuren alloisomere Verbindungen.

²⁾ Nach Melikoff soll durch Wasserentziehung die bei 97° schmelzende α -Chlorkrotonsäure entstehen. Ich beabsichtige, diesen Versuch wiederholen zu lassen.

³⁾ C. Kolbe, dies. Journ. [2] 25, 389.

Auch die bekannten Versuche über die Addition von unterchloriger Säure an zweibasische ungesättigte Säuren sind in vollkommener Uebereinstimmung mit dem „positiv-negativen Satz“; es seien nur die Verhältnisse bei der Citrachlorhydroxybrenzweinsäure erörtert, da sie zum grössten Theil noch nicht aufgeklärt worden sind. Bei der Addition von HOCl zur Citrakonsäure geht das Chlor an den relativ positivsten Kohlen-

stoff, und die Säure: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CCl}-\text{COOH} \end{array}$ entsteht; eine Constitution: $\begin{array}{c} \text{CHOH}-\text{COOH} \end{array}$

die durch die Reduction derselben zu α -Hydroxybrenzweinsäure bewiesen worden ist. Dieselbe Säure entsteht auch beim Kochen von $\alpha\beta$ -Citradichlorbrenzweinsäure mit Wasser¹⁾ in Uebereinstimmung mit dem Satz, wonach das mit dem relativ negativsten Kohlenstoff verbundene Chlor zuerst gegen Hydroxyl ausgetauscht werden soll. Behandelt man die sogenannte Oxy-citrakonsäure, die man $\alpha\beta$ -Citraoxybrenzweinsäure nennen sollte, mit Salzsäure, so entsteht eine Chlorhydroxybrenzweinsäure, die nicht identisch mit der oben erwähnten Säure ist. Die Verschiedenheit der isomeren Säuren kann nicht durch die

Annahme der Constitution $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COH}-\text{COOH} \end{array}$ für diese Säure er- $\begin{array}{c} \text{CHCl}-\text{COOH} \end{array}$

klärt werden, da die beiden Säuren durch Reduction in die nämliche α -Hydroxybrenzweinsäure übergehen.²⁾ Es finden hier die nämlichen Verhältnisse statt, wie bei den entsprechenden Derivaten der Buttersäure. Bei diesen Versuchen entsteht aus der $\alpha\beta$ -Hydroxychlorbuttersäure die $\alpha\beta$ -Oxybuttersäure, welche nunmehr mit Salzsäure behandelt, nicht dieselbe $\alpha\beta$ -Hydroxychlorbuttersäure lieferte, sondern das alloisomere Derivat. Man hat also in der sogenannten Hydrochloroxycitrakonsäure die Allo- $\alpha\beta$ -Hydroxychlorbrenzweinsäure von der Constitution

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CCl}-\text{COOH}, \text{ und die Entstehung derselben aus } \alpha\beta\text{-Citraoxy-} \\ | \\ \text{CH(OH)}-\text{COOH} \end{array}$

¹⁾ Gottlieb, Ann. Chem. 160, 101.

²⁾ Morawski, dies. Journ. [2] 11, 443.

brenzweinsäure (Oxycitrakonsäure) entspricht dem Satz, wonach das Halogen mit dem relativ positivsten Kohlenst. ff sich verbinden soll.¹⁾

In dieser Notiz ist der „positiv-negative Satz“ auf die Reactionsverhältnisse einiger Gruppen von organischen Verbindungen angewandt, und die dabei obwaltenden Regelmässigkeiten sind besprochen worden. Es sei noch besonders hervorgehoben, dass dieselben nicht allein für die erwähnten Derivate der organischen Säuren anwendbar sind, sondern allgemein für die betreffende Körperclasse gelten:

I. Bei organischen Verbindungen der Fettreihe, die mehrere Hydroxyle enthalten, wird zum grössten Theil zuerst dasjenige Hydroxyl durch Halogene ersetzt, welches mit dem relativ positivsten Kohlenstoff verbunden ist oder, anders ausgesprochen, das Hydroxyl des am stärksten basisch wirkenden Carbinols.²⁾

II. Bei organischen Verbindungen, die mehrere symmetrisch vertheilte Atome des nämlichen Halogens enthalten, wird dasjenige Halogen zuerst durch ein anderes Atom oder eine Gruppe ersetzt, welches mit dem relativ negativsten Kohlenstoff in Verbindung steht.

III. Bei der Anlagerung von Halogen- und Cyanwasserstoffen zu den Oxyden mehrwerthiger organischer Radicale gehen das Halogen und das Cyan an den am relativ positivsten Kohlenstoff.³⁾

¹⁾ Das Halogen in der Allo- $\alpha\beta$ -Hydroxychlorbrenzweinsäure ist bedeutend reactionsfähiger als das Chlor in der alloisomeren Verbindung. Es findet sich also dasselbe Verhältniss, welches man bei anderen alloisomeren Halogensäuren vorgefunden hat (vergl. Michael u. Pendleton dies. Journ. [2] 38, 5).

²⁾ Bei der Einwirkung von Salzsäure hat Oser, Ann. Chem. Suppl. 1, 254, ein Propylenchlorhydrin erhalten, welchem man die Constitution $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_2\text{Cl}$ zuertheilt hat. Dies widerspricht dem obigen Satze, aber dieses Chlorhydrin hat fast genau denselben Siedepunkt wie die isomere Verbindung: $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_2\text{OH}$, und nur durch Oxydation des Oser'schen Körpers kann Auskunft über seine Constitution erhalten werden.

³⁾ Nach Satz III ist es möglich, dass bei gewissen Reactionen, und besonders solchen, wo der Unterschied in der Positivität der betreffenden

IV. Wenn ein Reagens sich zu einer ungesättigten halogenfreien organischen Verbindung der Fettreihe addirt, so geht, wenigstens zum grössten Theil, der negativste Theil an denjenigen ungesättigten Kohlenstoff, welcher nach dem „positiv-negativen Satz“ relativ am positivsten ist.

V. Bei der Addition von Halogenwasserstoffen zu ungesättigten Säuren der Fettreihe verbindet sich das Halogen ausschliesslich mit dem relativ positivsten ungesättigten Kohlenstoff.

In der aromatischen Reihe giebt es einige Thatsachen in Betreff der Anlagerung an ungesättigte Säuren, die scheinbar nicht in Uebereinstimmung mit dem „positiv-negativen Satz“ sind. Ich verschiebe daher die Besprechung der Anwendung des Satzes auf diese Reihe, bis ich diese Frage von Neuem experimentell geprüft haben werde.

Tufts College, Mass. U. S. A.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XXXIV. Ueber einige Derivate der Nitronaphtalinsäure;

von

Fr. Kehrmann und Oskar Weichardt.

Im Anschluss an einige kürzlich mitgetheilte vorläufige Notizen¹⁾ über die Einwirkung von Natriumnitrit auf gewöhnliches Dichlor- α -naphtochinon I haben wir die Untersuchung des durch die a. a. O. mitgetheilte Beobachtung zu einem leicht zugänglichen Körper gewordenen Nitroxy- α -naphtochinons II weiter geführt und erlauben uns über die bisher erhaltenen Resultate zu berichten.

Kohlenstoffe nur gering ist, auch zum kleineren Theil eine entgegengesetzte Anlagerung stattfinden werde. Bis jetzt ist aber eine solche Reaction nicht bemerkt worden. Dasselbe betrifft auch Satz II.

¹⁾ Ber. 21, 1777.