

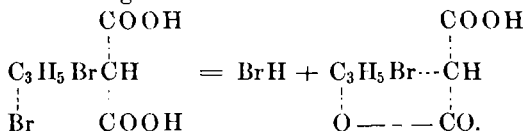
125. Ed. Hjelt: Einwirkung von Brom auf Allylmalonsäure.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren kurzen Mittheilung¹⁾ habe ich eine aus dem Dibromid der Allylmalonsäure erhaltene Dioxyadipinsäure beschrieben. Bei Einwirkung von Brom auf Allylmalonsäure, mit Schwefelkohlenstoff versetzt oder in Eisessig gelöst, werden nicht unbedeutende Mengen Bromwasserstoff entwickelt. Das Dibromid, aus Aether umkrystallisirt, bildet kleine Krystallnadeln, welche bei 119—121° schmelzen. In Aether sind sie sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Neben dem Dibromid entsteht ein bromärmeres Oel. Es war nicht möglich, die Krystalle vollständig vom Oel zu befreien.

	Berechnet für C ₆ H ₈ Br ₂ O ₄	Gefunden	
Br	52.63	51.75	51.6 pCt.

Die Bildung des bromärmeren Oeles hängt ohne Zweifel mit der Entwicklung von Bromwasserstoff zusammen. Seine Natur geht aus seinem Verhalten zu Baryumhydrat hervor. Ein Gemisch von dem Dibromid und dem Oele giebt nämlich mit Barytwasser gekocht nur dioxypropylmalonsaures Baryum. Die Bromwasserstoffabspaltung geht demnach laut folgender Formel vor sich:



Ein Versuch zeigte, dass das eine Bromatom in dem Dibromid beim Erwärmen mit Wasser ausserordentlich leicht heraustritt, wobei das bromärmere Oel entsteht. Der Process ist also analog der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Monobromid der Allylmalonsäure.

Das Baryumsalz der Dioxypropylmalonsäure habe ich möglichst rein dargestellt und verbrannt.

	Berechnet	Gefunden
C ₆	23.01	22.76 pCt.
H ₈	2.55	2.61 »
Ba	43.77	43.11 »
O ₆	30.67	—
	<u>100.00.</u>	

Beim Erhitzen der freien Säure in wässriger Lösung verliert sie, wie in der früheren Mittheilung erwähnt ist, ein Molekül Wasser und geht, wenn auch nicht vollständig, in die einbasische Lactonsäure über.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 144.

Beim Kochen mit Wasser oder bei Einwirkung von Silberoxyd resultirt aus dem Dibromid ebenfalls die Dioxypropylmalonsäure resp. ihr Lacton.

Das Mono- und Dibromid der Allylmalonsäure und die aus ihnen dargestellten Oxysäuren verhalten sich also analog, was Lactonbildung anbetrifft. Die Bromwasserstoff- resp. Wasserabspaltung findet jedoch bei der Monobrom- und Monoxysäure leichter, als bei dem Dibromid und der Dioxysäure, statt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, März 1882.

126. Ed. Hjelt: Ueber Dilactone.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Einwirkung von Brom (2 Moleküle) auf Diallylmalonsäure erhält man, wie ich früher mitgetheilt habe¹⁾, statt des zu erwartenden Tetrabromids ein Dibromid. Als Lösungsmittel für die Säure wurde Eisessig, Wasser, Schwefelkohlenstoff und Chloroform angewandt. Es entsteht immer das nämliche Bromid. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, seidenglänzende Blättchen, welche bei 130° zu schmelzen anfangen. In Wasser ist das Bromid unlöslich, in Aether schwer löslich. In warmem Alkohol löst es sich leicht.

	Berechnet	Gefunden			
C ₉	31.58	31.82	—	—	— pCt.
H ₁₀	2.92	2.99	—	—	— »
Br ₂	46.78	—	46.85	46.95	46.64 »
O ₄	18.72	—	—	—	— »
	100.40.				

Dieses Bromid bildet sich auch bei Einwirkung von Brom auf Diallylmalonsäureester in Aetherlösung. Die neutralen Krystalle schmolzen bei 130°.

	Berechnet	Gefunden
Br	46.78	46.72 pCt.

Bei Einwirkung von Brom auf Diallylmalonsäure entsteht reichlich Bromwasserstoff. Die Menge des Broms, welche nach der Reaktion in Form von Bromwasserstoff vorhanden war, wurde bestimmt. Es wurde, wenn zu einem Molekül Diallylmalonsäure (0.815 g), in Eisessig gelöst, 2 Moleküle Brom (1.472 g) zugesetzt wurde, genau 50 pCt. von der angewendeten Menge Brom als Bromwasserstoff gefunden.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 627.