

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.				

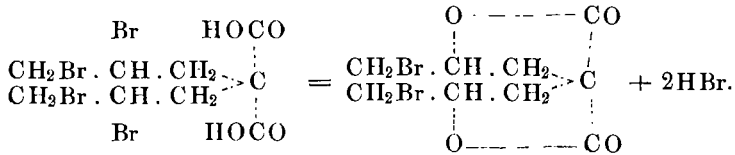
Dieses Bromid bildet sich auch bei Einwirkung von Brom auf Diallylmalonsäureester in Aetherlösung. Die neutralen Krystalle schmolzen bei 130°.

	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.

Da das Bromid ein vollkommen neutraler Körper ist, kann seine Bildung nur derart aufgefasst werden, dass in erster Hand ein Tetrabromid entstanden ist, aus welchem dann zwei Moleküle Brom mit den zwei Wasserstoffatomen der Carboxyle ausgetreten sind.



Der Körper wäre also das erste Beispiel eines Dilactons¹⁾.

Das Tetrabromid der Diallylmalonsäure kann nicht isolirt werden. Ich habe, um Wasser vollständig zu vermeiden, Diallylmalonsäure in ganz trockenem Chloroform gelöst, und das Brom eingeführt. Es trat dennoch unmittelbar Bromwasserstoffentwicklung ein und bei freiwilligem Verdunsten wurde das neutrale Dibromid erhalten.

Bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diallylmalonsäure war, wenn der Process analog verläuft, ein bromfreies Dilacton zu erwarten. Es wurde auch in der That ein solches erhalten. Aus einer gesättigten Lösung der Diallylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure scheidet sich nichts ab, wohl aber bei Zusatz von Wasser. Der entstandene, krystallinische Niederschlag ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bromfrei. Die Krystalle schmolzen bei 105—106°.

Die Verbindung löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser und fällt beim Abkühlen wieder aus. In kaltem Alkohol und Aether ist die Verbindung schwer löslich, leicht löslich in warmem Alkohol. Alle Lösungen reagieren neutral. In warmem Natriumhydrat löst sie sich auf und scheidet sich wieder nach Zusatz einer Säure ab.

	Berechnet	Gefunden
C ₉	58.69	58.31 pCt.
H ₁₂	6.53	6.94 »
O ₄	34.78	—

Die Verbindung hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Diallylmalonsäure und ist aus dem Dibromid dieser Säure, analog wie das Dibromdilacton aus dem Tetrabromid, entstanden. Das erst gebildete Dibromid kann nicht isolirt werden. Lässt man die Bromwasserstofflösung der Diallylmalonsäure freiwillig über Kalihydrat im Exsiccator verdunsten, so erhält man Krystalle, welche nur Spuren von Brom enthalten und welche, aus absolutem Alkohol oder getrocknetem

¹⁾ In der aromatischen Reihe kennt man ein Dilactid (Gabriel und Michael. Diese Berichte X, 2209).

Chloroform umkrystallisirt, sich identisch mit dem bromfreien Dilacton erwiesen. Die Krystalle waren gut ausgebildet und wurden krystallographisch untersucht.

Das bromfreie Dilacton entsteht auch bei Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Diallylmalonsäureester.

Das Lacton ist unverändert destillirbar. Es destillirt bei einer Temperatur über 360°. Zersetzung findet hier nur in untergeordnetem Maasse statt. Dieses Verhalten war unerwartet, in Anbetracht des Umstandes, dass die Verbindung zwei Carboxyle enthält, welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

Durch Behandlung der Dilactone mit Baryumhydrat hoffte ich die Baryumsalze der entsprechenden Oxy Säuren zu bekommen. Es zeigte sich aber, dass diese Salze sehr unbeständig sind. Schon beim Erwärmen in wässriger Lösung zerfallen sie in Baryumcarbonat und einfache Lactone.



Die neben Baryumcarbonat gebildeten neutralen Körper sind Oxy lactone. Ich werde über diese Versuche später berichten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, März 1882.

127. Ed. Hjelt: Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Diallylessigsäure.

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

Einwirkung von Bromwasserstoff. Wenn die Lösung der Diallylessigsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure mit Wasser versetzt wurde, fiel ein Oel aus, welches, mit Aether aufgenommen, schwach saure Reaktion besass. Nach Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Sodalösung war das durch erneute Extraktion mit Aether erhaltene Oel ganz neutral.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}_2$	Gefunden
Br 36.19	35.12 35.25 pCt.

Es wurde in gut getrocknete Diallylessigsäure unter Abkühlung ganz trocknes Bromwasserstoffgas eingeleitet. Als die Säure gesättigt war, wurde stark abgekühlt, es trat aber keine Krystallisation ein. Die Masse wurde in den Exsiccator über Kalihydrat gestellt. Wenn sie nicht mehr Bromwasserstoff abgab, wurde sie analysirt. Das Oel war jetzt neutral.