

Erscheinung der Trübung beim Erwärmen. Setzt man ein wenig Wasser, etwa das gleiche Volumen, zu, so werden sie fast vollständig in Essigsäure und freie Base zersetzt. Man kann diese Eigenschaft zur Trennung secundärer und tertiärer aromatischer Basen von primären Basen benutzen. Es wird das basische Gemisch in Eisessig gelöst, man nimmt einen Ueberschuss an Säure, setzt alsdann das dreifache Volumen Wasser hinzu, erhitzt es zum Kochen und filtrirt es heiss. Die in Lösung bleibende primäre Base ist wahrscheinlich mit geringen Mengen secundärer und tertiärer Basen verunreinigt.

Einige Versuche über das Verhalten von Basen der Fettreihe gegen die Citraconsäure zeigten, dass die sauren Salze des Mono-, Di- und Triäthylamins beständige Verbindungen sind. Sie erleiden also keine Zersetzung beim Eindampfen mit Wasser. Man erhält einen Niederschlag ebensowenig beim Erhitzen einer Lösung des sauren citraconsauren Glycins. Die Asparaginsäure verbindet sich überhaupt nicht mit organischen Säuren¹⁾.

290. A. Michael und G. M. Browne: Ueberführung der α -Bromzimmtäther in Benzoylessigäther.

(Eingegangen am 17 Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Ortsstellung des Broms in den Bromzimmtsäuren beschäftigt schien uns die Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte ein Mittel zu diesem Ziele zu gelangen. Bekanntlich zeigte Offenheim²⁾ dass das β -Chlorpropylen mit Schwefelsäure behandelt in Aceton übergeht, und später zeigten Friedel und Balsohn³⁾, dass α -Bromstyrol auf ähnliche Weise in Acetophenon überführt werden kann.

Löst man den α -Bromzimmtäther in concentrirter Schwefelsäure und bringt die Lösung in eine grosse Menge abgekühlter Schwefelsäure, so bemerkt man sogleich die Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Nach mehrstündigem Stehen giesst man, sobald die Entwicklung

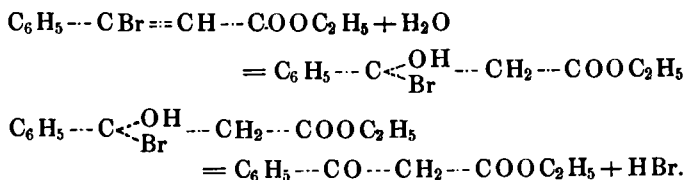
¹⁾ Die Darstellung dieser Säure geschieht am besten durch Erhitzen des Asparagins mit Alkali, bis kein Ammoniak mehr abgeht, und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Essigsäure, wobei die Asparaginsäure ausfällt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Spl. 6, 365.

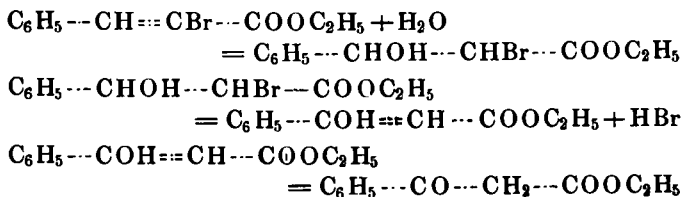
³⁾ Bull. soc. chim. 32, 614.

nicht mehr merklich ist, das Product in Eiswasser und erhält dabei ein Oel, welches aus unverändertem Aether und Benzoylessigäther besteht. Zur Trennung behandelt man es mit 3 procentiger Kalilösung, wobei der Benzoylessigäther in Lösung geht und beim Ansäuern dieser Lösung ausfällt. Er ist durch seine Eigenschaften erkannt worden.

Dieser Versuch erschien uns zuerst als beweisend für die Constitution der α -Bromzimmtsäure:



Bei weiterer Ueberlegung aber kamen wir zum Schluss, dass man die Reaction auf eine andere Weise auslegen kann, wobei die Säure als ein α -Derivat aufgefasst wird:



Der Versuch mit α -Bromstryol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---CHBr}$, lässt sich auf ähnliche Weise zur Bildung des Acetophenons erklären. Friedel und Balsohn glaubten, die Annahme machen zu müssen, dass ein Gemisch der α - und β -Bromstyrole bei der Zersetzung des Styrolbromids sich bilde.

Wir gedenken die Einwirkung der Schwefelsäure auf andere, insbesondere Brommalein- und Fumarsäureäther, ungesättigte Halogensäuren fortzusetzen.