

duction eine moleculare Umlagerung stattfindet, worüber nur eingehende Untersuchungen Aufschluss geben können.

Schliesslich fühlen wir uns angenehm verpflichtet, Hrn. Geheimrath Prof. Victor Meyer sowie Hrn. Dr. Auwers für ihre lebenswürdige Unterstützung unseren Dank auszusprechen.

Reichenberg, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

12. Alfred Einhorn und Clemens Gehrenbeck: Ueber die Paranitrophenylbutincarbonsäure.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unterwirft man den Paranitrozimtaldehyd der Perkin'schen Reaction, so entsteht die Paranitrophenylbutincarbonsäure,

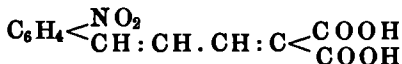


welche aus verdünntem Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 271° krystallisirt. Als zweifach ungesättigte Säure addirt die Verbindung in normaler Weise unter starker Wärmeentwicklung, 4 Atome Brom und bildet das beständige Paranitrophenylbutincarbonsäuretetrabromid,



welches aus Spirit in Blättchen, die erst bei 254° unter Zersetzung schmelzen, erhalten wird.

In bemerkenswerthen Gegensatz zur Paranitrophenylbutinmonocarbonsäure steht die Paranitrophenylbutin- ω -dicarbonsäure

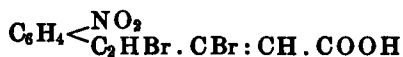


welche bei der Condensation von Paranitrozimtaldehyd mit Malonsäure in Eisessiglösung gewonnen wird und aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 208° krystallisirt. Wenn man diese Verbindung mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, so gelingt es nicht ein Tetrabromid zu isoliren, vielmehr findet dabei unter bedeutender Temperatursteigerung und

Entbindung von Bromwasserstoff und Kohlensäure eine complicirte Reaction statt, deren Endpunkt die Paranitrophenyl- γ - δ -dibromäthyl- β -bromacrylsäure



ist, welche sich aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 205—206° abscheidet. Dieser Process lässt sich wohl am ungezwungensten erklären, wenn man annimmt, dass derselbe in 3 Phasen verläuft und sich vorübergehend zunächst doch das Tetrabromid der Paranitrophenylbutin- ω -dicarbonsäure bildet, welches aber vermuthlich ein unbeständiger Körper ist, der an einem Kohlenstoffatom ausser 2 Carboxylgruppen noch ein Bromatom gebunden enthält und sofort Bromwasserstoff abspaltet und zwar wird wohl das durch seine besondere Stellung ausgezeichnete Bromatom mit dem benachbarten Wasserstoffatom austreten und dabei intermediär eine ungesättigte Dicarbonsäure entstehen, welche alsdann in der letzten Phase des Processes unter Kohlensäureabspaltung in die Paranitrophenyl- γ - δ -dibromäthyl- β -bromacrylsäure übergeht. Die Annahme, dass die beiden letzten Phasen der Reaction sich etwa in umgekehrter Reihenfolge vollziehen würden und die Kohlensäureabspaltung vor der Bromwasserstoffentbindung erfolgte, ist deshalb unwahrscheinlich, weil in diesem Falle das vorher erwähnte, überschüssigem Brom gegenüber beständige Paranitrophenylbutincarbonsäuretetrabromid entstehen müsste, welches aber nicht beobachtet wurde. Uebrigens lässt sich dieses Tetrabromid auf anderem Wege ebenfalls leicht in die Paranitrophenyl- γ - δ -dibromäthyl- β -bromacrylsäure überführen, löst man dasselbe nämlich bei gewöhnlicher Temperatur in Soda auf, so fällt sehr bald das in Blättchen krystallisirende schwer lösliche Natronsalz dieser Säure aus; behandelt man letztere indessen bei Wasserbadtemperatur weiter mit kohlensauren Alkalien, so spaltet sie ein zweites Molekül Bromwasserstoff ab und geht wahrscheinlich in die Paranitrophenyldibrombutincarbonsäure



über, welche aus Eisessig in hellgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 242—244° krystallisirt.

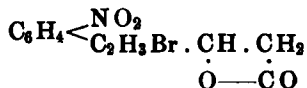
In der Absicht aus der Paranitrophenylbutin- ω -dicarbonsäure ein Dihydrobromid herzustellen, welches bei der Einwirkung von Soda möglicherweise ein Doppellacton hätte liefern können, haben wir Bromwasserstoffsäure auf diese Verbindung einwirken lassen. Dabei stellte es sich bald heraus, dass die Addition zweier Moleküle Halogénwasserstoff nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure

erfolgt und statt der erwarteten Verbindung das bei 146—147° schmelzende Paranitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid

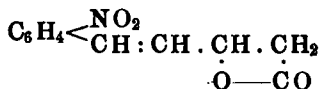


entsteht. Dass diese Verbindung das Bromatom des einen angelagerten Moleküls Bromwasserstoff am β -Kohlenstoffatom und das Wasserstoffatom am α -Kohlenstoffatom enthält folgt aus ihrer Fähigkeit β -Lactone zu bilden, hingegen hat sich die Frage, in welcher Weise sich das zweite Molekül Bromwasserstoff addirt, experimentell nicht entscheiden lassen.

Wenn man das Paranitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid vorsichtig unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Soda neutralisirt, so scheiden sich aus der wässrigen Flüssigkeit über Nacht weisse Täfelchen des bei 146° schmelzenden β -Lactons der Paranitrophenylbromäthylmilchsäure



ab, welche sich in einer Mischung von Alkohol und Essigäther leicht auflösen und bei Zugabe von überschüssiger Soda schon in der Kälte leicht Bromwasserstoff abgeben und in das bei 110—111° schmelzende Lacton der Paranitrophenylvinyl- β -oxypropionsäure



übergehen, eine Substanz, welche mit grösster Leichtigkeit auch direct aus dem Paranitrophenylbutincarbonsäuredihydrobromid beim Auflösen in überschüssiger Soda erhalten werden kann.

Die Bildung dieser beiden β -Lactone ist insofern nicht ohne Interesse als sie zeigt, dass bei der vorliegenden und vielleicht auch bei anderen gesättigten aromatischen Nitrosäuren, die ausser am β noch an einem entfernten Kohlenstoffatom Halogen enthalten bei der Einwirkung von Soda der Lactonschluss nur mittelst desjenigen Halogenatoms erfolgt, welches der Carboxylgruppe am nächsten gelegen ist.

Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchung werden wir demnächst in den Annalen der Chemie ausführlich berichten.