

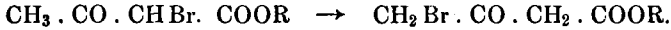
66. A. Hantzsch: Ueber eine merkwürdige intramoleculare Umlagerung.

(Eingegangen am 8. Februar.)

Wie ich wiederholt unter Widerlegung entgegengesetzter Ansichten habe constatiren können, entsteht bei directer Bromirung des Acetessigäthers ausschliesslich  $\gamma$ -Bromacetessigäther,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , dagegen bei Bromirung des Kupferacetessigäthers ausschliesslich  $\alpha$ -Bromacetessigäther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Die letzte ausführliche Mittheilung hierüber von G. Epprecht und mir findet sich in den »Annalen«<sup>1)</sup> veröffentlicht. Bei Ausführung seiner Experimentaluntersuchung hatte bereits Epprecht einmal beobachtet, dass ein Rest des von ihm aus Kupferacetessigäther bereiteten Bromesters, der sich bei vorherigen Versuchen in normaler Weise als  $\alpha$ -Derivat erwiesen hatte, nach monatelangem Stehen mit Thiobarnstoff nicht zu Methylamidothiazolcarbonsäureäther vom Schmp.  $174^\circ$ , sondern zu Amidomethylthiazyllessigäther vom Schmp.  $94^\circ$  condensirt wurde. Es hatte hiernach also unzweifelhaft  $\gamma$ -Bromacetessigäther vorgelegen, und man hätte darnach bereits vermuthen dürfen, dass der  $\alpha$ -Bromester von selbst in den  $\gamma$ -Bromester umgewandelt worden wäre. Allein dies schien uns so unwahrscheinlich zu sein, dass wir eher an eine Verwechslung glauben wollten, obgleich eine solche geradezu ausgeschlossen war. Die Beobachtung musste erst nochmals gemacht werden, und dies ist inzwischen geschehen. Eine Probe des mir von Hrn. Epprecht überlassenen, unzweifelhaften Bromesters, welche von Anfang August vorigen Jahres bis Mitte Januar dieses Jahres bei gewöhnlicher Temperatur gestanden und sich äusserlich nicht verändert hatte, gab bei der Condensation mit Thiobarnstoff damals nahezu quantitativ Methylamidothiazolcarbonsäureäther, jetzt aber nahezu quantitativ Amidothiazyllessigäther, ohne dass in beiden Fällen irgendwie nachweisbare Mengen der isomeren Thiazolderivate vorhanden gewesen wären. Auch durch die Kupfersalze liessen sich beide Ester unterscheiden. Die Kupferverbindung des  $\alpha$ -Bromesters ist dunkelgrün, in Alkohol sehr leicht löslich, und zersetzt sich bei  $140^\circ$ , aber auch schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder in alkoholischer Lösung; die Kupferverbindung des  $\gamma$ -Bromesters bildet grasgrüne Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind und sich erhitzt erst bei  $164^\circ$  zersetzen. Dem entsprechend erzeugte der direct aus Kupferacetessigäther bereitete Bromester zuerst ein Kupfersalz vom Zersetzungspunkt  $140^\circ$ , nach halbjährigem Stehen aber ein solches vom Zersetzungspunkte  $164^\circ$ .

1) Ann. d. Chem. 278. 61.

Danach ist es unzweifelhaft, dass sich  $\alpha$ -Bromacetessigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur in  $\gamma$ -Bromacetessigäther umwandelt; das Brom wandert von der Methylengruppe in die Methylgruppe:



Ob man sich diese höchst merkwürdige intramoleculare Umlagerung unter intermediärer Abspaltung von Bromwasserstoff, Bildung des ringförmigen Trimethylderivates  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOR}$  und

Wiederanlagerung von Bromwasserstoff im umgekehrten Sinne vollzogen zu denken habe, bleibt vorläufig dahingestellt. Ebenso vermag man bei der öligen Beschaffenheit und leichten Zersetzlichkeit dieser zwar »analysenrein« erhaltenen, aber doch des Kriteriums absoluter Reinheit ermangelnder Ester nicht zu sagen, ob diese Umwandlung nicht durch Spuren einer contactartig wirkenden Verunreinigung veranlasst werde.

Keinesfalls ist aber, wie man denken könnte, der Einfluss der Temperatur in erster Linie für die Umwandlung bestimmend. Der Bromester, an welchem diese letztere zuerst beobachtet worden war, war 4—5 Mal im Vacuum destillirt worden, und lieferte trotzdem, direct condensirt, stets nur das hochschmelzende Thiazolderivat, so dass er bei der Destillation noch nicht in den  $\gamma$ -Bromester übergegangen war. Dieser letztere hatte sich eben erst nach monatelangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Die Controlbeobachtung wurde umgekehrt an einem gar nicht destillirten  $\alpha$ -Bromester gemacht.

Es mag nur noch darauf hingewiesen werden, dass eine dieser Beobachtung einigermassen vergleichbare Thatsache bereits bekannt ist: Nach L. Wolff <sup>1)</sup> erhält man aus Dibromlävulinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  durch siedendes Wasser Glyoxylpropionsäure  $\text{CHO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , welch' merkwürdige Reaction ebenenfalls ähnlich wie der hier beobachtete direkte Uebergang negativer Gruppen von der Mitte der Kohlenstoffkette an das Ende derselben erklärt worden ist.

Würzburg, im Februar 1894.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 260, 85.