

579. A. Hantzsch: Ueber die Ursache der Umlagerung von α -Bromacetessigäther in γ -Bromacetessigäther.

(Eingegangen am 15. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich erwähnt, dass α -Bromacetessigäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, schon bei gewöhnlicher Temperatur nach wochenlangem Stehen bisweilen in γ -Bromacetessigäther übergegangen war. Diese merkwürdige intramoleculare Umlagerung wird nun nach Versuchen, welche Hr. K. Goldstein auf meine Veranlassung ausgeführt hat, durch geringe Mengen von Bromwasserstoff eingeleitet und veranlasst.

Der aus Kupferacetessigäther bereitete α -Bromester hält sich nach dem Reinigen durch Waschen mit Wasser u. s. w. meist sehr lange; wird er dagegen im Vacuum destillirt, so zersetzt er sich bisweilen zum Theil unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und dadurch wird die Umwandlung in das γ -Derivat beinahe regelmässig nach einigen Wochen vollzogen. Ja, unreinere Präparate, die hierbei stark rauchende Destillate und erheblichen Rückstand lieferten, waren häufig schon bei der Destillation von selbst in den γ -Ester übergegangen, so dass das Oel, welches sich vorher mit Thioharnstoff zu schwer löslichem Methylamidothiazolcarbonsäureäther vom Schmp. 174^o condensirt hatte, nachher ausschliesslich den isomeren, leicht löslichen Amidothiazylessigäther vom Schmp. 94^o lieferte. Der directe Beweis für die umlagernde Wirkung des Bromwasserstoffs wurde dadurch geliefert, dass der getrocknete, aber nicht destillirte α -Bromester nach dem Sättigen mit trockenem Bromwasserstoff, der im Verlaufe von 1—2 Tagen bereits den viel stechenderen und die Augen viel mehr reizenden Geruch des γ -Bromesters angenommen hatte, bei der Condensation mit Thioharnstoff ausschliesslich das Thiazolderivat, Schmp. 96^o, lieferte. Weiterhin wurde zu je 18 g des α -Bromesters eine gesättigte Lösung von trockenem Bromwasserstoff in Schwefelkohlenstoff in bestimmten Mengen gegeben, und hierbei sehr deutlich das Fortschreiten der Umlagerung annähernd proportional der Menge des Bromwasserstoffs (durch Condensation) nachgewiesen. Hierbei war der mit 1 g der Bromwasserstofflösung versetzte Ester in 14 Tagen nahezu völlig umgelagert, während die weniger Bromwasserstoff enthaltenden Lösungen sich alsdann noch deutlich als Gemische von α - und γ -Ester erwiesen.

Bemerkenswerth ist nur, dass die Umlagerung durch Feuchtigkeit sehr stark gehemmt wird. Während die oben zuerst erwähnte Probe trocknen Esters nach zwei Tagen umgewandelt war, verhielt sich

¹⁾ Diese Berichte 27, 355.

eine gleichzeitig und gleichartig behandelte Probe des nicht getrockneten Esters alsdann noch genau so, wie das ursprüngliche Product, war also nicht umgelagert worden.

Würzburg, im November 1894.

Berichtigungen:

Jahrgang 27, Heft 14, S. 2512, Z. 13 v. o. hinter »verdünntem« liess »Alkohol«.

» 27, » 14, » 2512, » 3 v. u. liess: » $C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot S \cdot C_8H_5N_3S_2$ «
statt » $C_8H_5N_2S_2 \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5N_2S_2$ «.

» 27, » 16, » 2895, » 15 v. o. liess:

» $C_{18}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4[C_6H_3 \cdot (OH) \cdot N(CH_3)_2]_2$ «
statt » $C_{18}H_{14}N_2O_2 = CH_2[C_6H_3 \cdot (OH) \cdot N(CH_3)_2]_2$ «.