

626. Arthur Michael: Zur Kenntniss des Additions-Abspaltungs-Gesetzes.

(Eingegangen am 30. November 1901.)

Unter dem Namen des Additions-Abspaltungs-Gesetzes wird jener merkwürdige Zusammenhang verstanden, welcher zwischen der Leichtigkeit der Addition von Addenden an ungesättigte organische Körper und der Leichtigkeit der Abspaltung derselben aus den gebildeten Producten besteht, und welcher durch folgende Gesetzmässigkeit zum Ausdruck kommt:

»Ist bei der Addition eines Addenden an eine ungesättigte organische Verbindung die Entstehung von zwei isomeren oder stereomeren Producten der Theorie nach möglich, so ist von den beiden Producten dasjenige, welches bei dem Additionsvorgang entweder gänzlich oder zum grösseren Theil gebildet wird, auch das am leichtesten in die Muttersubstanz durch Abspaltung wieder zurückführbare Product.«

»Vergleicht man die Additionsproducte homologer ungesättigter Verbindungen, so zeigt sich, dass aus demjenigen Product, welches durch Addition leichter gebildet wird, der Addend auch leichter abgespalten wird; vorausgesetzt ist hierbei, dass die an der Addition betheiligten Kohlenstoffatome direct nur mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden sind.«

Die Gültigkeit des Gesetzes ist in den Fällen, in denen es sich um einen nur aus Wasserstoff und einem negativen Atom oder Radical bestehenden Addenden bei structurchemischen Reactionen handelt, durch zahlreiche Angaben in der Literatur bestätigt. So entstehen z. B. bei der Addition von Jodwasserstoff an Propylen wenig normales und sehr viel secundäres Propyljodid¹⁾, und aus letzterem Bromid kann bekanntlich viel leichter als aus ersterem Jodwasserstoff wieder abgespalten werden; ferner addirt Propylen denselben Addenden bedeutend schwieriger als Isobutylen²⁾, und, dem Gesetz entsprechend, wird das tertiäre Butyljodid viel leichter als das secundäre Propyljodid unter Wiederabspaltung von Jodwasserstoff zersetzt.

Es ist besonders die Allgemeinheit des Gesetzes, — dass es für stereochemische Verhältnisse ebenso gültig ist wie für structurchemische, — welche ihm Interesse verleiht. Als stereochemisches Beispiel möge die leichte Bildung von Chlorfumarsäure bei der Addition von Salzsäure an Acetylendicarbonsäure angeführt werden, im Einklange mit dem Befunde, dass Salzsäure bedeutend leichter aus Chlorfumar- als aus Chlormaleïn-Säure abgespalten werden kann³⁾. In dieser Arbeit

¹⁾ Michael und Leighton, Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 447.

²⁾ Ebenda 60, 373.

³⁾ Michael, ebenda 52, 308.

wird nachgewiesen, dass dieselben Beziehungen auch bei den β -Bromzimmtensäuren herrschen, da es die höher schmelzende, in grösserer Menge aus Phenylpropioisäure entstehende Bromsäure ist, die auch Bromwasserstoff wieder am leichtesten verliert.

Bei der Addition von Brom an Acetylendicarbonsäureester liegt ein Fall vor, bei dem der Addend aus negativen Theilen besteht, und auch hier hat sich das Additions-Abspaltungs-Gesetz als gültig erwiesen; denn es bildet sich bei dieser Addition mehr Dibromfumarals Dibrommalein-Säureester¹⁾, und der Versuch lehrte, dass Ersterer am leichtesten in Acetylendicarbonsäureester zurückgeführt werden kann²⁾. Weiter unten ist ein neuer Fall dieser Art untersucht worden, welcher deshalb besonderes Interesse verdient, weil das Hauptproduct der Reaction nicht ein chemisch stabiles Stereomeres, wie ein Fumarsäurederivat, sondern ein labiles darstellt. Nach der früheren Angabe von Pinner³⁾ bildet sich bei der Bromaddition an Tetrolsäure in Chloroformlösung im Dunkeln nur die labile, bei 94° schmelzende Dibromcrotonsäure; es weisen aber die unten mitgetheilten Resultate darauf hin, dass nebenbei auch das bei 120° schmelzende Stereomere direct gebildet wird. Vergleichende Versuche, die mit den Aethylestern dieser Dibromsäuren angestellt wurden, zeigten, dass auch in diesem Fall die Entbromirung dem Gesetze gemäss bei dem in grösserem Maasse aus Tetrolsäure entstehenden Dibromcrotonsäureester am leichtesten vor sich geht. Da das Additions-Abspaltungs-Gesetz sich bis jetzt bei allen, von diesem Standpunkt aus untersuchten, stereochemischen Reactionen bewährt hat, abgesehen davon, ob ein chemisch labiles oder stabiles Stereomeres als Hauptproduct gebildet wird, und auch abgesehen von der Natur des angewandten Addenden, so darf man annehmen, dass es sich um ein auf stereochemische Verhältnisse allgemein anwendbares Gesetz handelt. Es liegt daher in seiner Anwendung auf stereochemische Additionen ein Mittel zur Entscheidung einer für die richtige Ausbildung der Stereochemie wichtigen Frage. Bekanntlich geben die bei stereochemischen Additionsreactionen auftretenden Stereomeren nicht selten deshalb ein unrichtiges Bild des Vorganges, weil das zunächst gebildete, labile Product unter dem Einfluss des Lichtes, der Wärme, des Addenden oder anderer bei dem Process entstehenden Verbindungen eine theilweise oder gänzliche Umlagerung in das stabilere Stereomere erleidet. Untersucht man aber zwei aus einer ungesättigten Verbindung entstehende Stereomere, und findet man, dass die Bildungs- sowie die Zurückführungs-Verhältnisse derselben in die Muttersubstanz gesetzmässig liegen, so schliesst ein solches Resultat eine Umkehrung der Bildungsverhältnisse

¹⁾ Ebenda 46, 228.

²⁾ Ebenda 52, 329.

³⁾ Diese Berichte 28, 1877 [1895].

der Stereoisomeren durch die Thätigkeit von Nebenprocessen völlig aus. Von diesem Standpunkt aus kann man mit Sicherheit behaupten, dass die aus Acetylendicarbonsäure entstehende Monobrom- und Dibrom-Fumarsäure, sowie die aus Tetrolsäure entstehende, chemisch labile Dibromcrotonsäure die directen Hauptproducte der Additionen darstellen.

Die Frage, ob das Additions-Abspaltungs-Gesetz auch bei solchen structurchemischen Reactionen gültig ist, bei welchen der Addend während der Addition sich in negative Componenten theilt, ist bisher nicht untersucht worden. Als ein Beitrag zur Lösung dieser Frage wurde die relative Leichtigkeit der Entbromirung von Isobutylen-, Propylen- und Aethylen-Bromid unter Anwendung von Zink bestimmt und gefunden, dass dieselbe mit sinkendem Molekulargewicht rasch abnimmt. Da andererseits die relative Leichtigkeit der Halogenaddition vom Aethylen zum Isobutylen zunimmt, so folgt, dass die hier obwaltenden Beziehungen zwischen Additions- und Abspaltungs-Leichtigkeit des Broms auch der genannten Regel entsprechen. Auch die relative Leichtigkeit der Abspaltung des Halogens aus den Dibrombernsteinsäure- und Dibrompyroweinsäure-Aethylestern ist zur Untersuchung herangezogen worden, die der Erwartung gemäss ergab, dass der Vorgang bei den Derivaten der fünften Kohlenstoffreihe leichter vor sich geht, als bei denen der vierten¹⁾.

Experimenteller Theil.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. T. H. Mighill bearbeitet.)

Entbromirungsversuche mit Aethylen-, Propylen- und Isobutylen-Bromiden.

Zur Anwendung kamen die durch Destillation im Vacuum sorgfältig gereinigten Bromide, und bei jeder Versuchsreihe wurden die Proben der drei Bromide gleichzeitig und unter absolut gleichen Bedingungen mit Zinkspähnen erwärmt. Es wurden jedesmal 0.4352 g Aethylen-, 0.4623 g Propylen- und 0.500 g Isobutylen-Bromid, den Molekulargewichten der Bromide entsprechend, mit reinem, aber feuchtem Aether bis zur Herstellung einer 10-procentigen Lösung verdünnt, alsdann Zink im Verhältniss von einem oder zwei Molekülen zugefügt und die Gemische in kleinen, mit Rückflusskühlern versehenen Kolben in einem grossen Wasserbade bei constanter

¹⁾ Bei solchen ungesättigten Verbindungen, wie z. B. beim Dimethylmaleinsäureester, bei denen sogenannte sterische Hindernisse der Leichtigkeit der Addition entgegenstehen, ist die Neutralisationsregel (Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 290, Regel 1) selbstverständlich nicht zur Bestimmung der Additionsleichtigkeit derselben anwendbar. Es handelt sich hier aber nur um eine relativ kleine Anzahl von Ausnahmen, die aber in Fällen analoger Structur unter einander vergleichbar sind.

Temperatur gehalten. Die ätherischen Lösungen wurden dann von den Zinkrückständen abgegossen, Letztere gut mit frischem Aether nachgewaschen, der nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibende Rückstand mit Wasser sehr gut durchgeschüttelt und durch Filtriren von unangegriffenem Bromid befreit. In diesen Lösungen wurde, nachdem auch die Auflösungen des rückständigen Zinks in verdünnter Salpetersäure hinzugefügt wurden, der Bromgehalt nach Volhard titrimetrisch bestimmt. Zur besseren Uebersicht werden die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengefasst, wobei hervorgehoben sei, dass die ersten sechs Versuchsreihen mit einem Atom-Gew. Zink, die letzteren mit zwei Atom-Gew. angestellt wurden.

| Versuchsreihe | Zeitdauer in Stunden | Temperatur des Bades | Gefundenes Brom | Procente des in Freiheit gesetzten Broms |
|---------------|----------------------|----------------------|-----------------|--|
| I. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 1.5 | 36° | 0.0132 g | 3.2 |
| $C_3H_6Br_2$ | | | 0.1332 g | 35.9 |
| $C_4H_8Br_2$ | | | 0.2508 g | 67.7 |
| II. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 1.5 | 36° | 0.0140 g | 3.7 |
| $C_3H_6Br_2$ | | | 0.1280 g | 34.5 |
| $C_4H_8Br_2$ | | | 0.2240 g | 60.5 |
| III. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 2.0 | 36° | 0.0096 g | 2.5 |
| $C_3H_6Br_2$ | | | 0.1312 g | 35.4 |
| $C_4H_8Br_2$ | | | 0.2216 g | 59.8 |
| IV. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 2.5 | 36° | 0.0240 g | 6.4 |
| $C_3H_6Br_2$ | | | 0.1948 g | 52.6 |
| $C_4H_8Br_2$ | | | 0.3152 g | 85.1 |
| V. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 5.5 | 36° | 0.0596 g | 16.1 |
| $C_3H_6Br_2$ | | | 0.1708 g | 46.1 |
| $C_4H_8Br_2$ | | | 0.3252 g | 87.8 |
| VI. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 6.0 | 38° | 0.1292 g | 34.9 |
| $C_3H_6Br_2$ | 5.2 | | 0.2796 g | 75.5 |
| $C_4H_8Br_2$ | 1.0 | | 0.2984 g | 80.5 |
| VII. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 2.5 | 36° | 0.0492 g | 13.2 |
| $C_3H_6Br_2$ | | | 0.2288 g | 61.8 |
| $C_4H_8Br_2$ | | | 0.3325 g | 89.8 |
| VIII. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 4.5 | 36° | 0.1445 g | 39.0 |
| $C_3H_6Br_2$ | | | 0.2812 g | 77.6 |
| $C_4H_8Br_2$ | | | 0.3407 g | 91.8 |
| IX. | | | | |
| $C_2H_4Br_2$ | 4.5 | 36° | 0.1684 g | 45.4 |
| $C_3H_6Br_2$ | | | 0.2472 g | 66.8 |
| $C_4H_8Br_2$ | | | 0.3400 g | 91.8 |

Bei diesen Versuchen war durch äusserliche Beobachtung schon zu erkennen, dass die Leichtigkeit der Zinkwirkung von der Aethylen- zur Isobutylene-Reihe zunahm, denn bei allen Versuchen stellte sich eine Gasentbindung zunächst beim Isobutylenebromid ein, darauf folgte eine solche beim Propylenebromid und erst zuletzt beim Aethylenbromid. Offenbar muss die Schnelligkeit der Entbromirung mit der dargebotenen Zinkoberfläche zunehmen, wie dies deutlich beim Vergleich der für Aethylenbromid erhaltenen Resultate IV. mit VII. oder V. mit VIII. und IX. hervorgeht. Da das Metall bei den Isobutylenebromidproben rasch verbraucht war, so war bei diesen Versuchen schon nach verhältnissmässig kurzem Erhitzen ein Zustand erreicht, wo ein weiterer Verlauf der Reaction nur langsam vor sich gehen kann. Nach I. und II. sind nach anderthalb Stunden etwa 60 pCt. des Isobutylenebromids reducirt, und schon nach $2\frac{1}{2}$ Stunden war die Grenze der Entbromirung erreicht; denn wie aus IV. und V. hervorgeht, fand durch weiteres dreistündiges Erhitzen so gut wie keine weitere Einwirkung mehr statt. Aus diesen Umständen folgt offenbar, dass die nach nur kurzem Erhitzen erhaltenen Resultate das richtigere Bild von der Leichtigkeit der Bromabspaltung geben müssen, und es geht aus I. und II. klar hervor, wie viel leichter Zink auf Isobutylene- und Propylene-Bromid als auf Aethylenbromid einwirkt. Beim Vergleich von I. oder II. mit IV. und noch deutlicher mit V. ersieht man, wie bei zunehmender Zeitdauer des Erhitzens das Verhältniss zu Gunsten des Aethylen-, sowie auch des Propylene-Bromids dem Isobutylenebromid gegenüber steigt, und man kann mit Bestimmtheit annehmen, dass bei noch kürzerem Erhitzen als $1\frac{1}{2}$ Stunden die relative Leichtigkeit der Entbromirung bei Propylene- und Isobutylene-Bromiden bedeutend grösser ausfallen würde als es aus I. und II. hervorgeht. Am deutlichsten tritt die grössere Entbromirungsfähigkeit des Isobutylenebromids aus VI. hervor, wo das Verhältniss nach einstündigem Erhitzen das von Propylenebromid nach fünfständigem Erhitzen noch übersteigt.

Es scheint, als ob neben der directen Bromentziehung beim Isobutylenebromid wenigstens, eine Bromwasserstoffentziehung in geringem Maasse nebenher geht; denn obwohl bei VII., VIII. und IX. Zink am Ende der Versuche noch in bedeutendem Ueberschuss vorhanden war, stieg der Bromverlust bei um 2 Stunden längerem Erhitzen nur um 2 pCt. Da es sich aber um die Bildung von nur wenig Brombutylene handeln kann, so wird durch diesen Nebenprocess die Reihenfolge der Entbromirungsleichtigkeit nicht geändert¹⁾.

¹⁾ Da Isobutylenebromid Bromwasserstoff leichter als Propylenebromid abgibt, so könnte man geneigt sein, eine Erklärung des thatsächlichen Verhältnisses in der Annahme einer theilweisen Bromwasserstoffabspaltung

Entbromirungsversuche mit Dibrombernsteinsäure- und Dibrompyroweinsäure-Aethylester.

Zur Darstellung des Isodibrombernsteinsäureäthylesters wurde nach früheren Angaben¹⁾ zunächst Isodibrombernsteinsäureanhydrid durch Addition von Brom an Maleinsäureanhydrid im Sonnenlicht, wobei Tetrachlorkohlenstoff anstatt Chloroform als Verdünnungsmittel angewandt wurde, dargestellt und das Anhydrid durch Auflösen in absolutem Alkohol und Behandlung der Lösung mit Salzsäure in der Kälte in den Aethylester übergeführt. Da der so gewonnene Ester beim Erhitzen selbst im stark luftverdünnten Raum unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt wurde, so musste von einer weiteren Reinigung abgesehen werden. Der Ester wurde im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.3438 g Sbst.: 0.3898 g AgBr.

$C_8H_{12}O_4Br_2$. Ber. Br 48.2. Gef. Br 48.3.

Mesadibrompyroweinsäureäthylester wurde erhalten, indem man eine etwas grössere als der Theorie entsprechende Menge Brom zu einer gut abgekühlten Lösung von Mесаconsäureäthylester in Chloroform etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in das Sonnenlicht stellte, wonach fast völlige Entfärbung der Lösung eingetreten war. Das Lösungsmittel wurde im Vacuum abgedunstet; bei der Fractionirung des Rückstandes ging der Ester bei 152—153° unter 13.5 mm Druck als farblose Flüssigkeit unzersetzt über.

0.2600 g Sbst.: 0.2833 g AgBr.

$C_9H_{14}O_4Br_2$. Ber. Br 46.2. Gef. Br 46.5.

Die Entbromirungsversuche wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie oben bei den analogen Versuchen mit den Alkylendibromiden, indem die Bromester (0.300 g Dibrombernsteinsäureester) im molekularen Verhältnisse mit feuchtem Aether auf eine Concentration von 10 pCt. verdünnt wurden und bei den ersten fünf Versuchsreihen mit Zink im Verhältniss von einem, bei den darauffolgenden Versuchen von zwei Atomen erhitzt wurden.

und Reduction der dadurch entstehenden Brompropylene und Bromisobutylene durch den gebildeten nascirenden Wasserstoff zu finden. Es widerspricht aber aller Analogie, dass in einem solchen Fall eine fast völlige Entbromirung vor sich gehen sollte, wenn dies das richtige Bild der Reduction wäre, und mit den sorgfältig untersuchten, fast quantitativ vor sich gehenden Entbromirungsversuchen bei den α - β -Dibromfettsäureestern ist niemals die Anwesenheit eines intermediären, ungesättigten Bromesters nachgewiesen worden (vgl. Michael und Schulthess, Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 587).

¹⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 92.

| Versuchsreihe | Zeitdauer in Stunden | Tempera- tur des Bades | Gefundenes Brom | Proc. des in Freiheit gesetzten Broms |
|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------|--|
| I. | | | | |
| Dibrombernsteinsäureester | 6 | 37° | 0.0080 g | 5.6 |
| Iso-Dibrombernsteinsäureester | | | 0.0084 g | 5.8 |
| Citra-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0252 g | 17.3 |
| Mesa-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0368 g | 25.4 |
| II. | | | | |
| Dibrombernsteinsäureester | 4 | 40° | 0.0104 g | 7.2 |
| Citra-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0280 g | 19.3 |
| Mesa-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0324 g | 22.3 |
| III. | | | | |
| Dibrombernsteinsäureester | 4 | 40° | 0.0120 g | 8.3 |
| Citra-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0236 g | 16.2 |
| Mesa-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0232 g | 16.0 |
| IV. | | | | |
| Dibrombernsteinsäureester | 4 | 40° | 0.0119 g | 8.2 |
| Citra-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0196 g | 13.4 |
| Mesa-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0148 g | 10.2 |
| V. | | | | |
| Dibrombernsteinsäureester | 4 | 40° | 0.0108 g | 7.4 |
| Citra-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0324 g | 22.3 |
| Mesa-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.0364 g | 25.2 |
| VI. | | | | |
| Dibromweinsteinsäureester | 6 | 40° | 0.0259 g | 17.9 |
| Citra-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.1387 g | 95.9 |
| Mesa-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.1368 g | 94.6 |
| VII. | | | | |
| Dibrombernsteinsäureester | 6 | 40° | 0.0239 g | 16.6 |
| Iso-Dibrombernsteinsäureester | | | 0.0297 g | 20.5 |
| Citra-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.1328 g | 91.8 |
| Mesa-Dibrompyroweinsäureester | | | 0.1390 g | 96.1 |

Obwohl die bei den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Resultate unter einander nicht sehr gut übereinstimmen, so geht doch aus jedem derselben hervor, dass Brom mittels Zink leichter aus dem Dibrompyroweinsäure- als aus dem Dibrombernsteinsäure-Aethylester abgespalten wird. Hervorzuheben ist die auffallend grosse Differenz zwischen VI und VII, bei welchen zwei Atom-Gew. Zink zur Entbromirung angewandt wurden.

Addition von Brom an Tetrolsäure.

Nach Pinner¹⁾ wird Brom leicht von Tetrolsäure in wässriger Lösung aufgenommen, unter Bildung einer bei 95—97° schmelzenden $\alpha\beta$ -Dibromcrotonsäure. Später haben Pendleton und der Eine von

¹⁾ Diese Berichte 14, 1031 [1881].

uns¹⁾ durch Bromwasserstoffabspaltung aus Tribrombuttersäure eine bei 94° schmelzende Dibromcrotonsäure gewonnen, und durch Wiederholung der Pinner'schen Versuche wurde nachgewiesen, dass unsere Säure mit derjenigen Pinner's identisch ist. Darauf untersuchten Fittig und Clutterbuck²⁾ denselben Additionsvorgang, und fanden im Gegensatz zu den vorhergegangenen Untersuchungen, dass in wässriger Lösung überhaupt keine krystallinische Substanz gebildet wird, in Chloroformlösung aber glatte Addition unter Bildung einer bei 120° schmelzenden $\alpha\beta$ -Dibromcrotonsäure stattfindet. Diese Resultate veranlassten Pinner³⁾ zu einem neuen Studium dieser Reaction, wobei er fand, dass es wesentlich darauf ankommt, ob am Licht oder im Dunkeln gearbeitet wird. In wässriger Lösung und im Dunkeln entsteht die bei 94°, im Sonnenlicht die bei 120° schmelzende Dibromcrotonsäure; während im diffusen Licht ein Gemisch beider sich bildet. Dasselbe Verhältniss zeigte sich bei der Addition in Chloroformlösung, indem im Sonnenlicht die bei 120°, im Dunkeln die bei 94° schmelzende Säure gebildet wird. Da Pinner noch nachwies, dass die niedriger schmelzende Säure durch Bromwasserstoff im Sonnenlicht in die höher schmelzende verwandelt wird, so wurde angenommen, dass das bei 94° schmelzende Tetrolsäure-Allodibromid⁴⁾ das eigentliche Additionsproduct darstelle und die Bildung des höher schmelzenden Dibromids der Wirkung des Lichtes zuzuschreiben sei. Da jedoch die Entstehung eines einzigen Stereoisomeren aus einer Acetylen-säure und ein so scharf ausgeprägter Einfluss des Lichtes auffallend war, haben wir die Gelegenheit benutzt, um diese Additionsreaction von Neuem zu studiren. Um die Entstehungsverhältnisse der stereoisomeren Dibromcrotonsäuren besser verfolgen zu können, als dies mit Hilfe von Schmelzpunktsbestimmungen oder Löslichkeitsbestimmungen möglich ist, untersuchten wir die Salze derselben. Obwohl es uns nicht gelang, eine genaue Trennungsmethode der Säuren aufzufinden, boten uns doch die Löslichkeitsverhältnisse der Bleisalze ein Mittel, die gebildete Menge der bei 120° schmelzenden Säure wenigstens annähernd zu bestimmen.

Das Bleisalz des Tetrolsäure-Dibromids wurde durch Versetzen einer Lösung der Säure in 50 Th. Wasser mit einer concentrirten Lösung von Bleiacetat in Form farbloser Blättchen erhalten, die sich

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 2.

²⁾ Ann. d. Chem. 268, 102. ³⁾ Diese Berichte 28, 1877 [1895].

⁴⁾ Die Bezeichnung schliesst sich derjenigen der Zimmtsäuredibromide an (vgl. diese Berichte 34, 3644 [1901]) und soll ausdrücken, dass es sich hier um ein chemisch labiles Dibromid handelt.

bei 14° in 225 Th. Wasser auflösen. Das Salz kann ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden und ist wasserfrei.

0.3622 g lufttrockne Stbst.: 0.1584 g PbSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2\text{Pb}$. Ber. Pb 29.8. Gef. Pb 29.8.

Durch Versetzen einer ziemlich concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes des Tetrolsäure-Allodibromides mit Bleiacetatlösung erhält man kleine, rundliche Krystallgruppen, die sich bei 16° in 28.3 Th. Wasser lösen. Schon bei der Ueberführung in das Bleisalz scheint das Allodibromid eine geringe Zersetzung zu erleiden, denn wir erhielten bei der Analyse des lufttrocknen Salzes keine mit der Theorie gut übereinstimmenden Zahlen und auch beim Zersetzen des frisch gefällten Salzes mit Salzsäure und Ausschütteln des Gemisches mit Aether keine reine Dibromsäure mehr zurück.

In Betreff der Bildung des Tetrolsäure-Allodibromids (94°) durch Einwirkung von Brom auf Tetrolsäure in wässriger Lösung können wir die Angaben von Pinner nur bestätigen, indessen geben diese nur ein theilweises Bild der Reaction. Indem wir sechs Versuche in der Weise anstellten, dass bei jedem derselben 1 g Tetrolsäure in 5 g Wasser aufgelöst wurde und zu der abgekühlten, in einer braunen Flasche befindlichen Lösung 2.1 g Brom gesetzt wurden, erhielten wir nach 24-stündigem Stehen des Gemisches im Eisschrank Niederschläge, die bei 93–94° schmolzen, obwohl sie meistens schon einige Grade niedriger zu erweichen anfangen. Beim Auflösen derselben in 30 Th. Wasser und Versetzen der Lösungen mit Bleiacetatlösung entstanden keine Fällungen, und schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin wurde die bei 94° schmelzende Säure gewonnen. Die Ausbeute an Rohsäure schwankte aber zwischen 52–55 pCt. der Theorie, und es bildete sich stets, wie Pinner schon hervorhebt, eine sehr penetrant, wie Acrolein riechende Substanz und 0.33–0.37 g Bromwasserstoff. Nebenbei entstanden 15–20 pCt. einer festen, bei 40–84° schmelzenden Substanz, die durch Neutralisation des wässrigen Filtrats mit Natriumcarbonat, Ausschütteln desselben mit Aether und Wiederholung des Ausätherns nach dem Ansäuern der Flüssigkeit gewonnen wurde. Es handelt sich daher bei der Addition von Brom an Tetrolsäure im Dunkeln um eine ziemlich complicirt verlaufende Reaction, und es ist keineswegs ausgeschlossen, dass die gebildeten Nebenproducte zum Theil aus zunächst gebildetem Tetrolsäure-Dibromid herkommen. Die Einwirkung von Brom auf Tetrolsäure in wässriger Lösung im Sonnenlicht geht rasch, bei starkem Sommerlicht in wenigen Minuten, unter Entfärbung des Reaktionsgemisches von statten. Je stärker das Licht war, desto geringer fiel das Gewicht des Niederschlages aus, und im ungünstigsten Fall wurde nur etwa die Hälfte der im Dunkeln gewonnenen Menge an Dibromid erhalten. Auch die Schmelz-

punkte der Niederschläge zeigten, dass keine einheitlichen Verbindungen vorliegen konnten; dagegen erhielten wir niemals, wie Pinner, einen Niederschlag, welcher auch nur zum geringen Theil die bei 120° schmelzende Dibromsäure enthielt. Dass diese Gemische zum Theil wirklich aus dem höher schmelzenden Dibromide bestanden, haben wir beweisen können, indem wir dieselben in möglichst wenig Wasser auflösten und die Lösungen mit Bleiacetatlösung versetzten; es entsprachen aber die Gewichtsmengen der so gebildeten Bleisalze bei weitem nicht denjenigen, die sich aus den entsprechenden Mengen der bei 120° schmelzenden Säure berechnen würden. Nach unseren Resultaten nehmen daher im Sonnenlicht die Nebenprocesse stark überhand, und der Niederschlag besteht aus einem Gemenge der beiden Dibromcrotonsäuren.

Behufs Ermittlung, ob Bromwasserstoff die bei 94° schmelzende Dibromsäure auch im Dunkeln in das höher schmelzende Stereomere umwandelt, wurde 0.4 g der ersteren Säure in 6 g Chloroform gelöst, in die Lösung etwas gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet und das Ganze 2 Tage im Eisschrank sich selbst überlassen. Von dem nach Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum bleibenden Rückstand wurden 0.246 g in 50 Theilen kaltem Wasser gelöst und diese Lösung mit Bleiacetat gefällt, wobei 0.188 g des Bleisalzes der bei 120° schmelzenden Säure gewonnen wurden. Es hatten sich demnach über 50 pCt. der Säure in das höher schmelzende Stereomere umgewandelt. Da sich Brom im Dunkeln an Tetrolsäure in Chloroformlösung nur langsam anlagert, und auch immer etwas Bromwasserstoff bei dieser Addition gebildet wird, so war es vorauszusehen, dass man auf diese Weise zu einem Gemisch der Dibromide gelangen würde. Zu unseren Versuchen kamen 1 g Tetrolsäure in 10–15 g trockenem Chloroform und 2 g Brom (Theorie 2.1 g) in Anwendung, und wir erhielten in allen Fällen nahezu die von der Theorie verlangten Mengen der Additionsproducte. Bei einem Versuche, bei welchem die Einwirkung durch mehrtägiges Stehen im Dunkeln sich vollzogen hatte, schmolz das Rohproduct grösstentheils bei 80–94°, aber durch Auflösung desselben in Wasser und Fällung mit Bleiacetat erhielten wir 5.1 g des Bleisalzes der bei 120° schmelzenden Säure, woraus sich berechnet, dass trotz des niedrigen Schmelzpunktes das Rohproduct jedenfalls mehr als zur Hälfte aus dieser Säure bestand. Da sich beim zweiten Versuche die Lösung nach zweitägigem Stehen im dunklen Eisschrank nicht entfärbt hatte, stellten wir sie bis zur Entfärbung an einen halbdunklen Ort und erhielten nach Behandlung mit Bleiacetat eine Fällung von 2.6 g Bleisalz, woraus hervorgeht, dass das Additionsproduct jedenfalls 60 pCt. des bei 120° schmelzenden Dibromids enthielt.

Bei der Addition in Chloroformlösung am Lichte fand rasch Entfärbung statt; die entstehenden Rohproducte zeigten aber schwankende,

innerhalb 20–30° liegende Schmelzpunkte. Durch zwei- oder dreimalige Krystallisation der Rohproducte aus Wasser oder Chloroform konnten wir allerdings reine, bei 119–120° schmelzende Dibromcrotonsäure gewinnen, aber die gebildeten Mengen entsprachen bei weitem nicht den von der Theorie verlangten. Nach unseren Resultaten scheint überhaupt in Chloroformlösung das Licht keinen sehr bedeutenden Einfluss auf die Entstehungsverhältnisse der Stereoisomeren auszuüben, denn aus 1 g Tetrolsäure im Dunklen, sowie im Lichte erhielten wir meistens etwa 2.5 g Bleisalz des bei 120° schmelzenden Dibromids, woraus durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausäthern die reine Säure gewonnen werden konnte.

Die Bildung von mehr als 50 pCt. des bei 94° schmelzenden Dibromids im Dunklen in wässriger Lösung beweist, dass diese Verbindung als normales Hauptproduct bei der Addition von Brom an Tetrolsäure anzusehen ist; da ein Theil der bei 94° schmelzenden Verbindung bei Ausführung der Addition im Lichte nachweislich in das höher schmelzende Dibromid verwandelt wird, so dürfte eine ähnliche Umlagerung bei Vornahme der Operation in Chloroformlösung wenigstens zum Theil vor sich gehen. Es liegen aber bis jetzt keine Versuche vor, aus welchen hervorgeht, dass die beiden Stereoisomeren nicht gleichzeitig bei der Addition in Chloroform sich bilden.

Entbromirung der stereomeren $\alpha\beta$ -Dibromcrotonsäuremethylester.

Zur Darstellung des Esters der bei 94° schmelzenden Säure wurde das bei niedriger Temperatur dargestellte, im luftleeren Exsiccator scharf getrocknete, vor Licht geschützte Silbersalz derselben unter Eiskühlung mit jodfreiem Methyljodid übergossen. Nach 3-tägigem Stehen im Dunkeln wurde das Gemisch mit absolutem Aether extrahirt und das Product durch Fractionirung im Vacuum gereinigt. Der Ester bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 94° unter 11 mm Druck unzersetzt siedet.

0.2674 g Sbst.: 0.3902 g AgBr.

$C_5H_6O_2Br_2$. Ber. Br 62.0. Gef. Br 62.1.

Der stereomere Methylester wurde durch Erhitzen des entsprechenden vacuumtrocknen Silbersalzes mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf 70° gewonnen und bildet eine farblose, bei 102–104° unter 14 mm Druck ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit.

0.1498 g Sbst.: 0.2194 g AgBr.

$C_5H_6O_2Br_2$. Ber. Br 62.0. Gef. Br 62.3.

Zu den Entbromirungsversuchen kam 0.3 g des Methylesters in 10-proc., feuchter, ätherischer Lösung und 0.076 g Zink (1 Atom) zur Anwendung.

| Versuchsreihe | Zeitdauer in Stunden | Temperatur des Bades | Gefundenes Brom | Procente des in Freiheit gesetzten Broms |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|---|
| I. | | | | |
| Ester d. Säure v. Schmp. 94° | 5 | 30° | 0.0788 g | 42.4 |
| Ester d. Säure v. Schmp. 120° | | | 0.0468 g | 25.1 |
| II. | | | | |
| Ester d. Säure v. Schmp. 94° | 5 | 30° | 0.0708 g | 38.1 |
| Ester d. Säure v. Schmp. 120° | | | 0.0488 g | 26.2 |
| III. | | | | |
| Ester d. Säure v. Schmp. 94° | 3 | 35° | 0.1110 g | 59.8 |
| Ester d. Säure v. Schmp. 120° | | | 0.0684 g | 36.8 |
| IV. | | | | |
| Ester d. Säure v. Schmp. 94° | 3 | 35° | 0.1110 g | 59.8 |
| Ester d. Säure v. Schmp. 120° | | | 0.0684 g | 35.3 |

Es ergibt sich aus diesen Resultaten, dass die Leichtigkeit des Bromverlustes etwa anderthalbmal grösser beim Methyl-ester des Tetrolsäure-Allodibromides als des Dibromides ist, woraus man schon schliessen konnte, dass sich bei der Addition von Brom an Tetrolsäuremethyl-ester mehr Allo- als Di-Bromid als directes Additionsproduct bilden müsse.

Leichtigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung bei den β -Bromzimmtensäuren.

Bei der Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropionsäure entstehen gleichzeitig die bei 159° und 134° schmelzenden β -Bromzimmtensäuren; da aber die höher schmelzende Säure in überwiegendem Verhältnisse gebildet wird, so musste sie, dem Additions-Abspaltungsgesetz gemäss, Bromwasserstoff unter Zurückbildung der Phenylpropionsäure leichter als das niedrig schmelzende Stereomere abgeben. Bei diesen Versuchen durften die alkalischen Lösungen der Bromsäuren nicht erhitzt werden, da sonst eine Bildung von Phenylacetylen aus der bei 159° schmelzenden Säure eintrat; bei gewöhnlicher Temperatur fand aber eine derartige Zersetzung nicht statt. Zur Anwendung kamen 33-procentige Lösungen, welche auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Kaliumhydrat enthielten.

| | Säure vom Schmp. 159° | Säure vom Schmp. 134° |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Nach 4 Stunden bei 1° . . . | 4.5 pCt. | Spur |
| Nach 1 Stunde bei 17° . . . | 9.0 » | 2.5 pCt. |
| Nach 20 Stunden bei 17—20° . . . | 22.3 » | 9.0 » |

Tufts College Mass. U. S. A.