

*o',p'*-dinitrodiphenylamins, hergestellt durch Nitrierung und nachherige Verseifung des *p*-Acetoxy-*o',p'*-dinitrodiphenylamins, beschrieben haben, so waren wir begierig zu wissen, ob das so erhaltene Derivat damit identisch sei oder nicht. Das Chlordinitrobenzol condensirt sich in der That leicht mit Isopikraminsäure in alkoholischer Lösung und bei Gegenwart von Natriumacetat, aber das sich ergebende Oxytetranitrodiphenylamin ist von dem vorhin beschriebenen Derivat gänzlich verschieden.

Sein Natriumsalz krystallisirt sehr gut in röthlichbraunen Nadeln, und das freie Hydroxylderivat bildet ein gelbes, bei 236° schmelzendes Pulver, welches schwache Neigung zum Krystallisiren zeigt, da es auch in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist.

Sein Acetylderivat krystallisirt in hübschen, gelben Nadeln vom Schmp. 210°. Erinnert sei noch daran, dass das früher beschriebene Oxytetranitrodiphenylamin bei 225° schmolz und sein Acetylderivat bei 161°, dass es ausserdem in Aceton leicht löslich war; es hat folglich eine andere Constitution.

#### 274. Eduard Buchner und Wilhelm Wedemann: Gebromte Cyclopropan-dicarbonensäuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin.]

(Eingegangen am 27. März 1905.)

Auf Trimethylen wirkt Brom bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslicht langsam, rascher im directen Sonnenlicht unter Addition und Ringspaltung ein, wobei 1.3-Dibrompropan (das sogenannte Trimethylenbromid) entsteht<sup>1)</sup>. Auch bei der Trimethylenmonocarbonensäure tritt nach N. M. Kishner<sup>2)</sup> durch Brom Aufspaltung des Ringes ein, während die Darstellung gebromter Cyclopropanabkömmlinge nicht gelang, wahrscheinlich wegen der Unbeständigkeit des Ausgangsmaterials gegen Bromwasserstoff, der bei partieller Substitution entsteht. Ferner nimmt die 1.1-Trimethyldicarbonensäure Brom in Chloroformlösung zwar bei gewöhnlicher Temperatur schwierig<sup>3)</sup>, sehr leicht aber bei 60—70° auf<sup>4)</sup>, wobei ohne Zweifel Sprengung des Ringes eintritt, was bei der geringen Beständigkeit der unsymmetrisch mit zwei Carboxylen an einem Ringkohlen-

<sup>1)</sup> A. Freund, Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 370 [1882]; Gustavson, ebenda [2] 36, 302 [1887].

<sup>2)</sup> Referat s. Chemiker-Zeitung 27, 1256 [1903]. Vergl. auch W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 47, 816 [1885].

<sup>3)</sup> W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 47, 811 [1885].

<sup>4)</sup> Fittig und Röder, Ann. d. Chem. 227, 18 [1885].

stoffatom belasteten Ausgangsverbindung nicht auffallend ist. Da aber die Festigkeit des Cyclopropanringes durch die Anwesenheit mehrerer symmetrisch angefügter Carboxylgruppen gesteigert wird<sup>1)</sup>, schien es möglich, dass bei den 1.2-Cyclopropandicarbonsäuren die Einführung von Brom ohne Ringsprengung gelingt. Sowohl die *cis*-, wie die *trans*-Form dieser Säure werden von Brom selbst bei höherer Temperatur nur schwer angegriffen. Wir haben daher, nach von Baeyer's Angaben<sup>2)</sup> verfahren, die Säurechloride im Einschmelzrohr mit dem Halogen 6—8 Stunden auf 150—160° erhitzt und die Einwirkung nach Hell<sup>3)</sup> und nach Volhard<sup>4)</sup> durch Zufügen von rothem Phosphor begünstigt. Bei solcher Behandlung der *cis*-1.2-Cyclopropandicarbonsäure oder ihres Anhydrids mit Phosphorpentachlorid, Brom und Phosphor verschwindet das Halogen fast ganz; beim Oeffnen der Röhren entweicht Bromwasserstoff in grossen Mengen. Nach Zerlegen der Säurechloride durch Erhitzen mit Wasser scheidet sich das Reactionsproduct entweder direct beim Erkalten oder nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Lösungsmittels in fester Form ab. Es besteht aus dem Gemenge zweier farbloser krystallinischer Säuren von denen nur die eine in Chloroform leicht löslich ist, was die Trennung ermöglicht. Die schwerer lösliche Säure schmilzt bei 282° unter starker Zersetzung, die andere bei 202°. Beide entsprechen in der Zusammensetzung der empirischen Formel C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> und sind demnach aus dem Ausgangsmaterial durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch Brom entstanden, nach der Gleichung:



Cyclopropandicarbonsäure

Beide Isomere sind gegen sodaalkalisches Permanganat beständig und werden durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Der Schmelzpunkt des einen liegt nahe dem Zersetzungspunkt der Mesadibrombrenzweinsäure, des Bromadditionsproductes der Mesaconsäure, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, die nach den Literaturangaben bei 204° unter starkem Aufschäumen schmilzt, aber allerdings zwei Wasserstoffatome mehr enthält. Wir haben uns letztere Säure zum Vergleich dargestellt; die Mischprobe, bei welcher der Schmelz- und Zersetzungspunkt auf 176° sank, bestätigte die vollständige Verschiedenheit der Körper.

Die isomeren Säuren C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stellen zweifach gebromte Trimethylenderivate vor, was mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus folgt, dass beide bei der Behandlung mit reducirenden Mitteln, sowohl in wässriger

<sup>1)</sup> Buchner, Ann. d. Chem. 284, 202 [1895].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 245, 175 [1888]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 891 [1881].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 242, 141 [1887].

Lösung mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur, wie in Eisessig gelöst mit Zinkstaub auf dem Wasserbad, glatt *trans*-1.2-Cyclopropandicarbonensäure liefern, die durch Schmelzpunkt, Analyse, Permanganatbeständigkeit und Mischprobe identificirt wurde. Allerdings giebt auch 1.3-Dibrompropan bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Cyclopropan zurück, und ausgehend von Bromglutarsäure kann man durch alkoholische Kalilauge *trans*-1.2-Cyclopropandicarbonensäure erhalten<sup>1)</sup>. Aber eine derartige Rückbildung des Dreiringes ist beim Zusammenbringen der zweifach gebromten Carbonsäuren mit den Wasserstoff entwickelnden Reagentien nicht zu befürchten; in der That liefern die beiden  $\alpha,\gamma$ -Dibromglutarsäuren, mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt, nach Thiele<sup>2)</sup> normale Glutarsäure.

Von Dibromcyclopropandicarbonensäuren sind eine Anzahl von Isomeren vor auszusehen. Bei den vorliegenden beiden Säuren scheinen die Carboxyle sich in *trans*-Stellung zu befinden; bevor über die Stellung der Bromatome Aufschluss erhalten ist, sollen sie jedoch nur als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säuren unterschieden werden.

Bei der Behandlung der *trans*-1.2-Cyclopropandicarbonensäure mit Phosphorpentachlorid, Brom und Phosphor werden dieselben Producte erhalten, wie bei der *cis*-Säure. Es ist nicht unwahrscheinlich dass sich die *cis*-Säure bezw. ihr Chlorid während der hohen Reactions-Temperatur in die beständigere *trans*-Form umlagert<sup>3)</sup>.

Von den gebromten Trimethylderivaten ausgehend, hoffen wir durch Halogenwasserstoffabspaltung zu Abkömmlingen des Cyclopropens gelangen zu können; eine hierhergehörige sog. Methyltrimethylen-dicarbonensäure ist schon von Feist<sup>4)</sup> beschrieben worden. Bemerket sei noch, dass W. H. Perkin jun.<sup>5)</sup> durch Bromirung der *cis*-Cyclobutandicarbonensäure in ganz analoger Weise eine Dibromtetramethylen-dicarbonensäure erhalten hat, aus welcher durch Bromwasserstoff- und Kohlendioxyd-Abspaltung eine Monobromcyclobutencarbonensäure erhalten werden konnte.

$\alpha$ -Dibrom-cyclopropan-1.2-dicarbonensäure,  $C_3H_2Br_2(CO_2H)_2$ .

Die in der oben beschriebenen Weise dargestellte Säure krystallisirt aus Chloroform und wenig Aether in farblosen, kleinen Prismen, die sich, rasch erhitzt, bei 220° grau, bei etwa 275° dunkel

1) N. E. Bowtell und W. H. Perkin jun., Chem. Centralbl. 1900, I, 289.

2) Ann. d. Chem. 314, 306, 310 [1901].

3) Buchner, Ann. d. Chem. 284, 201 [1894].

4) Diese Berichte 26, 759 [1893]; 34, 1993 [1901]; vergl. Buchner und Schröder, ebenda 35, 790 [1902].

5) Journ. chem. Soc. 65, 966 [1894].

färben und bei 282° schmelzen, unter Zersetzung und tiefbrauner Färbung. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol; scheidet sich aus heissem Wasser ölig aus. Ist in Sodalösung gegen Permanganat beständig. Die Analysen wurden mit Material aus verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

0.2850 g Sbst.: 0.2186 g CO<sub>2</sub>, 0.0405 g H<sub>2</sub>O. — 0.2532 g Sbst.: 0.1944 g CO<sub>2</sub>, 0.0358 g H<sub>2</sub>O. — 0.1833 g Sbst.: 0.2384 g AgBr. — 0.1594 g Sbst.: 0.2036 g AgBr.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 20.84, H 1.40, Br 55.43.  $\bar{d}$   
Gef. » 20.92, 20.94, » 1.59, 1.59, » 55.35, 55.69.

Ueberführung in *trans*-Cyclopropan-dicarbonensäure: 1 g der gebromten Säure, Zersetzungspunkt 282°, wird in 50 ccm Wasser gelöst und im Verlauf eines Tages unter Turbiniren mit 20 g Natriumamalgam von 5 pCt. versetzt. Nach dem Ansäuern wird ausgeäthert und das Lösungsmittel verdampft. Die als Rückstand erhaltene, fast farblose Säure ist bromfrei, in sodaalkalischer Lösung beständig gegen Permanganat und zeigt den Schmelzpunkt 175°, der sich auf Zu-mischen reiner *trans*-1.2-Cyclopropan-dicarbonensäure nicht ändert. Die Analyse bestätigte die Formel C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>.

0.1454 g Sbst.: 0.2474 g CO<sub>2</sub>, 0.0628 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 46.14, H 4.66.  
Gef. » 46.41, » 4.84.

$\beta$ -Dibrom-cyclopropan-1.2-dicarbonensäure, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> wie oben beschrieben dargestellt, scheidet sich aus Chloroform in kleinen, farblosen glänzenden Prismen aus, die bei 202° ohne Gasentwicklung und nur mit geringer Braunfärbung schmelzen. ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln leichter löslich als das  $\alpha$ -Isomere. Die sodaalkalische Lösung entfärbt Permanganat nicht.

0.2003 g Sbst.: 0.1540 g CO<sub>2</sub>, 0.0280 g H<sub>2</sub>O. — 0.1720 g Sbst.: 0.2252 g AgBr.

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 20.84, H 1.40, Br 55.53.  
Gef. » 20.97, » 1.57, » 55.72.

Ueberführung in *trans*-Cyclopropan-dicarbonensäure: die Reduction fand in derselben Weise wie bei dem  $\alpha$ -Isomeren statt, das Product zeigte sämtliche oben angeführten Eigenschaften und gab bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen.

0.1428 g Sbst.: 0.2408 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 46.14, H 4.66.  
Gef. » 45.99, » 4.47.