

unterbleiben, ferner in der Lösung zum Teil die Azoverbindung, zum Teil die Verbindung vom Chinontypus vorhanden sein. Es erhebt sich aber dann sofort die Frage, ob die teilweise Umwandlung durch das Auflösen in Wasser hervorgerufen wird, oder ob im festen Methylorange schon beide Stoffarten zugegen sind.

Die Ionenindicateurentheorie dagegen, nach der das Methylorange-Ion gelbe, die nicht dissoziierte Molekel rote Farbe bringt, erklärt die Mischfarbe aus der teilweisen Dissoziation, die Nichtrotfärbung bei geringer Wasserstoffkonzentration aus der Bildung von nur wenig nicht dissoziierten Molekeln.

Wenn darnach die Ionenhypothese, die den Vorzug hat, mit der sicheren Basis des Massenwirkungsgesetzes in Verbindung gebracht werden zu können, zur zureichenden Erklärung ausreicht, wozu noch die Annahme von Chromophoren, die doch nicht allen Tatsachen gerecht zu werden vermag! Daher erscheint eine Verkopplung der Ionen mit der chromophoren Indicateurentheorie als überflüssige Belastung der ersteren.

Technische Hochschule Stuttgart.

### 299. Paul Hoering: Über die Dibromide der Piperonyl-acrylsäure und ihres Äthylesters.

[VII. Mitteilung aus Dr. P. Hoerings Privatlaboratorium Berlin.]

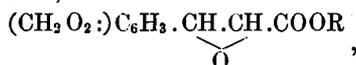
(Eingegangen am 18. April 1907.)

Im Anschluß an das Studium der reaktionsfähigen Dibromide von Propenylphenoläthern<sup>1)</sup> wurden die Dibromide der Piperonyl-acrylsäure,  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH:CH.COOH}$ , und ihres Äthylesters in den Bereich der Untersuchung gezogen, um im Vergleich mit dem Isosafroidibromid den Einfluß festzustellen, den der Ersatz der endständigen Methylgruppe durch Carboxyl bzw. Carboxalkyl auf die Reaktionsfähigkeit der Bromatome ausübt. Dieselbe wird dadurch bedeutend gesteigert. Das Piperonylsäure-dibromid,  $(\text{CH}_2\text{O}_2\text{:})\text{C}_6\text{H}_3\text{.}\overset{\alpha}{\text{C}}\text{HBr.}\overset{\beta}{\text{C}}\text{HBr.COOH}$ , sowie dessen Ester reagieren leicht mit Alkohol unter Ersatz des  $\alpha$ -Bromatoms durch den Rest  $\text{.OC}_2\text{H}_5$ ; die Säure wird hierbei größeren Teils zugleich verestert. Mit wäßrigem Aceton tritt sehr leicht Reaktion ein; dieselbe verläuft jedoch abnorm. Schon bei Zimmertemperatur entwickelt hierbei das Säuredibromid die Schleimhäute äußerst heftig reizende Dämpfe von Brom-aceton, und

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 40, 1096 [1907].

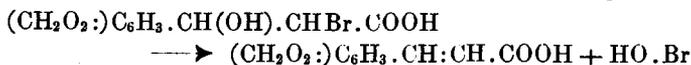
nach kurzer Zeit beginnt eine Substanz auszukristallisieren, die sich als Piperonylacrylsäure erweist. Aus der Mutterlauge kann in geringer Menge die Verbindung  $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{CHBr}$  isoliert werden. Sie entsteht fast quantitativ bei der Einwirkung von Natriumacetat auf eine Eisessiglösung des Säuredibromids in der Wärme. Der Ester setzt sich gleichfalls schon bei Zimmertemperatur mit wäßrigem Aceton um. Auch hier macht sich die Bildung von Bromaceton in lästiger Weise bemerkbar. Es gelingt, die  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromverbindung des Esters zu isolieren, jedoch ist es sehr schwer, sie rein zu erhalten. In den meisten Fällen ist auch das  $\beta$ -Bromatom in beträchtlichem Umfang abgespalten, so daß das Reaktionsprodukt einen viel geringeren Bromgehalt aufweist, als dem Oxybromid entspricht. Aus solchen Präparaten kann leicht der ursprüngliche Piperonylacrylsäureester gewonnen werden. Dagegen gelingt die Isolierung reinen Oxybromids nicht.

Läßt man auf das mehr oder minder reine Oxybromid des Esters 1 Mol. alkoholisches Kali einwirken, so entsteht nicht, wie zu erwarten wäre, der Glycidester,



sondern gleichfalls der ursprüngliche ungesättigte Ester. Mit Natriumacetat liefert das Esterdibromid die Acetylverbindung des  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -bromids.

Diese abnorme Reaktion des Säure- und Esterdibromids gegen wäßriges Aceton dürfte einem Einfluß der Carboxylgruppe auf die Reaktionsfähigkeit des  $\beta$ -Bromatoms zuzuschreiben sein. So geht das Äthoxy-bromid des Esters bereits durch mäßiges Erwärmen mit einem Molekül Natriumäthylat in alkoholischer Lösung glatt in den ungesättigten Äther  $(\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{COOR}$  über, der in zwei stereoisomeren Formen erhalten wurde. Ob bei der Rückbildung der ungesättigten Säure bezw. des Esters aus ihren Dibromiden durch Einwirkung von wäßrigem Aceton das Oxybromid eine Zwischenstufe bildet oder nicht, konnte noch nicht entschieden werden. Wäre es der Fall, so müßte nach der Gleichung



freie unterbromige Säure abgespalten werden, während der direkte Übergang des Dibromids in die ungesättigte Verbindung unter Abspaltung von freiem Brom erfolgen würde. Die reichliche Bildung von Bromaceton beweist die Abspaltung solcher Körper.

Ein orientierender Versuch, bei welchem wäßriges Aceton auf das Esterdibromid bei Gegenwart von metallischem Quecksilber ein-

wirkte, ergab, daß beträchtliche Mengen von Quecksilber in Lösung gehen; dies spricht für die Bildung von unterbromiger Säure.

I.  $2\text{Hg} + 2\text{HOBr} = \text{HgO} \cdot \text{HgBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HgO} \cdot \text{HgBr}_2 + 2\text{HBr} = 2\text{HgBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$  [wasserlöslich].

II.  $2\text{Hg} + \text{Br}_2 = \text{Hg}_2\text{Br}_2$  [wasser- und säureunlöslich].

Das nähere Studium dieser Reaktion bleibt vorbehalten. Sie dürfte in Zusammenhang stehen mit den in letzter Zeit von anderer Seite studierten Gleichgewichten bei der Bromaddition an Äthylenverbindungen<sup>1)</sup>.

Das Dibromid des Piperonyl-acrylsäureesters ist, außer in der bereits beschriebenen Form vom Schmp. 88°, auch in einer niedriger schmelzender Alloform vom Schmp. 56—57° erhalten worden. Bei der Umsetzung mit Methylalkohol und mit Natriumacetat wurden aus beiden Isomeren identische Reaktionsprodukte erhalten, doch zeigte die Alloform größere Reaktionsfähigkeit.

In einer vor einiger Zeit veröffentlichten Mitteilung »Über den Einfluß von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit  $\alpha$ -ständiger Bromatome in aromatischen Verbindungen« hat A. Werner<sup>2)</sup> einiges über das Verhalten des Dibromids der der Piperonylacrylsäure nahestehenden *o*-Methylcumarsäure mitgeteilt. Bei dieser Veröffentlichung scheint das bereits recht umfangreiche, von Hell und Wallach schon vor mehreren Jahren erschlossene Gebiet der reaktionsfähigen Dibromide von Propenylphenoläthern seiner Aufmerksamkeit ganz entgangen zu sein.

### Experimenteller Teil.

#### Piperonylacrylsäure-äthylester<sup>3)</sup>, ( $\text{CH}_2\text{O}$ ): $\text{C}_6\text{H}_5$ .CH:CH.COOC $_2\text{H}_5$ .

4.6 g Natriumdraht werden mit einer kalten Lösung von 30 g Piperonal in 150 g Essigester übergossen. Es findet bald unter Wärmeentwicklung eine Reaktion statt, die durch Kühlen mit Eiswasser gemäßigt wird. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser versetzt; die Esterschicht, mit Bisulfit und Natriumcarbonatlösung gewaschen, hinterläßt ein bald erstarrendes Öl. Zur besseren Reinigung wird es im Vakuum destilliert; es geht bei 12 mm Druck von 190—192° über. Aus Alkohol und Ligroin erhält man dann leicht farblose Nadeln vom Schmp. 67—68°. Ausbeute 31.6 g = 72% der Theorie. Wird nach

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu H. Baur und H. Moser, diese Berichte **40**, 918 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 27 [1906].

<sup>3)</sup> A. Reyhler, Bl. [3] **17**, 616 [1897]; W. Feuerstein u. M. Heimann, diese Berichte **34**, 1469 [1901].

vollendeter Umsetzung das gebildete Natriumsalz von der Essigesterlösung getrennt, so erhält man 20.2 g Natriumsalz.

0.2720 g Sbst.: 0.1915 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ber. Na 4.6. Gef. Na 4.61.

Aus 10 g des Salzes wurden 0.9 g Piperonylacrylsäure, 5.0 g Essigsäure und 1.0 g Harz erhalten. Dieser Befund steht in voller Übereinstimmung mit den von R. Störmer und O. Kippé<sup>1)</sup> zuerst bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Essigester und Natrium gemachten Beobachtungen.

Piperonylacrylsäureester-dibromid<sup>2)</sup>,  
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COO}\text{C}_2\text{H}_5$ .

Aus dem Piperonylacrylsäureäthylester entstehen bei der Bromierung zwei isomere Dibromide.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 22 g Piperonylacrylsäureester in 50 g Chloroform werden allmählich 16 g Brom in 50 g Chloroform hinzugefügt; die Absorption erfolgt sehr rasch. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine feste Krystallmasse, die in 200 g Ligroin (Sdp. 60—70°) gelöst wird. Beim Erkalten kommen in reichlicher Menge farblose, derbe Krystalle heraus, die bei 88° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 30 g (80 % der Theorie).

0.1823 g Sbst.: 0.1820 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$ . Ber. Br 42.11. Gef. Br 42.48.

Nach Verdunsten der Mutterlauge hinterbleiben 8 g Öl, welches allmählich erstarrt und dann bei 57—62° schmilzt.

Bei anderen Versuchen in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung, bei denen man die Bromlösung schnell hinzufügte, wurde fast die Hälfte an niedrig schmelzendem Bromid erhalten, und es konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 30—40°) rein vom Schmp. 56—57° gewonnen werden.

0.1544 g Sbst.: 0.1542 g AgBr. — 0.2251 g Sbst.: 0.2232 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$ . Ber. Br 42.11. Gef. Br 42.50, 42.20.

Die Ausbeute an dem niedrig schmelzenden Bromid ist meist eine schwankende, sie wird durch das Sonnenlicht, wahrscheinlich auch durch das Lösungsmittel, stark beeinflusst. Im direkten Sonnenlicht bildet sich fast nur das hochschmelzende Produkt; im Dunkeln bei etwa —15° wurde meist eine sehr gute Ausbeute an niedrig schmelzendem Dibromid erzielt. Die Piperonylacrylsäure und ihr Dibromid sind schon wiederholt dargestellt worden, die Säure wurde aus dem Ester durch Verseifung gewonnen; ihr Schmelzpunkt lag bei 238°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 3038 [1905].

<sup>2)</sup> Vergl. Reychler, l. c.

Beim Dibromid wurde der Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  beobachtet, für letzteres geben Feuerstein und Heimann  $143\text{--}144^{\circ}$  an.

*I. Über die Umsetzungsprodukte von Piperonylacrylsäureäthylester-dibromid.*

Die folgenden Versuche sind mit dem Dibromid vom Schmp.  $88^{\circ}$  angestellt.

a) Einwirkung von Alkohol.

$\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -brom-piperonylpropionsäure-äthylester,  
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH}(\text{OCH}_3)\text{.CHBr.COOC}_2\text{H}_5$ ,

wird durch 2—3-stündiges Erhitzen des Dibromids mit der fünffachen Menge Methylalkohol unter Zusatz von gekörntem Marmor auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhalten. Er resultiert ein zähflüssiges Öl, das bald zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Aus verdünntem Alkohol werden farblose Nadeln vom Schmp.  $54\text{--}55^{\circ}$  erhalten, die in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.2454 g Sbst.: 0.148 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Br}$ . Ber. Br 24.20. Gef. Br 24.59.

Die entsprechende Äthoxyverbindung

$\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -brom-piperonylpropionsäure-äthylester,  
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{.CHBr.COOC}_2\text{H}_5$ ,

wird in analoger Weise in quantitativer Ausbeute als ein farbloses, zähflüssiges Öl erhalten, welches auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war; im Vakuum läßt es sich nicht unzersetzt destillieren.

0.1758 g Sbst.: 0.0967 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Br}$ . Ber. Br 23.18. Gef. Br 23.46.

b) Einwirkung von Wasser.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -brom-piperonylpropionsäure-äthylester,  
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH}(\text{OH})\text{.CHBr.COOC}_2\text{H}_5$ ,

wird durch Erhitzen des Dibromids mit wäßrigem Aceton unter Zusatz von Marmor als ein schwach gelbgefärbtes, stechend riechendes Öl erhalten.

0.1714 g Sbst.: 0.0793 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$ . Ber. Br 25.24. Gef. Br 24.79.

Allmählich erstarrt es zu einer festen, krystallinischen Masse. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus mit wenig Äther versetztem Ligroin werden farblose, prismatische Nadeln vom Schmp.  $62^{\circ}$  erhalten.

0.2174 g Sbst.: 0.1310 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$ . Ber. Br 25.24. Gef. Br 25.64.

Das erhaltene Rohprodukt weist häufig einen weit geringeren Bromgehalt auf. Durch verdünnten Alkohol gewinnt man aus diesem Material lange, farblose Krystallnadeln vom Schmp. 68—69°, die auch im Gemenge mit dem Piperonylacrylsäureester unverändert schmelzen. Die Mutterlauge hinterläßt ein öliges Produkt.

Versetzt man das mehr oder weniger reine Oxybromid mit 1 Mol. alkoholischen Kali, so spaltet sich sehr leicht Brom ab. Die gewonnenen Krystalle sind nach Aussehen, Schmelzpunkt und Analyse gleichfalls Piperonyl-acrylsäureester.

Zum Überfluß wurden sie durch Addition von Brom in das Esterdibromid verwandelt.

c) Einwirkung von Natriumacetat.

$\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -brom-piperonylpropionsäure-äthylester,  
 $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{:})\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH}(\text{O.C}_2\text{H}_5\text{O}).\text{CHBr.COOC}_2\text{H}_5$ ,

wird aus dem Dibromid durch kurzes Erhitzen mit 1 Mol. Natriumacetat in Eisessiglösung gewonnen.

Das ölige Reaktionsprodukt erstarrt bald krystallinisch, besonders leicht beim Anreiben mit Ligroin. Aus Ligroin (Sdp. 60—70°) werden farblose, oft derbe Nadeln vom Schmp. 80° erhalten.

0.2251 g Sbst.; 0.1200 g AgBr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$ . Ber. Br 22.28. Gef. Br 22.68.

d) Einwirkung von Natriumäthylat.

$\alpha$ -Äthoxy-piperonylacrylsäure-äthylester,

$(\text{CH}_2\text{O}_2\text{:})\text{C}_6\text{H}_3\text{.}\overset{\alpha}{\text{C}}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{:}\overset{\beta}{\text{C}}\text{H.COOC}_2\text{H}_5$ .

Wird 1 Mol.-Gew. des Äthylalkohol-Substitutionsprodukts mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, so beginnt bald eine Abscheidung von Bromnatrium.

Nach etwa 4-stündigem Erhitzen geht das Reaktionsprodukt bei darauffolgender Vakuumdestillation unzersetzt zwischen 197—200° bei 13 mm Druck (200—203° bei 14 mm) als farbloses Öl über, das vollkommen bromfrei ist und bei längerem Stehen bald krystallinisch erstarrt. In Ligroin (Sdp. 60—70°) gelöst, scheiden sich zunächst derbe Krystalle vom Schmp. 69° aus, die auf obige Verbindung stimmende Werte lieferten.

0.1964 g Sbst.: 0.4607 g  $\text{CO}_2$ , 0.1091 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Ber. C 63.63, H 6.06.

Gef. > 63.97, > 6.21.

Sodann krystallisierte ein Isomeres in langen, dünnen, glänzenden Nadeln aus, die bei 55—56° schmelzen.

0.1740 g Sbst.: 0.4062 g CO<sub>2</sub>, 0.0951 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 63.63, H 6.06.

Gef. » 63.65, » 6.11.

Reaktionen des Dibromids vom Schmp. 56—57°.

Mit Methylalkohol und Natriumacetat werden dieselben Reaktionsprodukte wie aus dem Dibromid vom Schmp. 88° erhalten, augenscheinlich beträchtlich leichter. Die Reaktion mit Methylalkohol verläuft schon bei Zimmertemperatur glatt. Nach 24-stündigem Stehen war 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten, die Reindarstellung des Reaktionsprodukts gelingt leicht. Es zeigt gleich von Anfang fast denselben Schmelzpunkt wie die reine Methoxyverbindung des hochschmelzenden Dibromids; nach dem Umkrystallisieren schmilzt ein Gemenge beider bei 54—55°. Auch wäßriges Aceton spaltet bei Zimmertemperatur quantitativ 1 Mol. Bromwasserstoff ab.

Wie groß der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit beider Isomeren ist, muß erst genauer festgestellt werden.

## II. Über die Umsetzungsprodukte von Piperonylacrylsäure-dibromid.

### a) Einwirkung von Alkohol.

*α*-Methoxy-*β*-brom-piperonylpropionsäure-methylester,  
(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH(OCH<sub>3</sub>).CHBr.CO OCH<sub>3</sub>.

10 g Piperonylacrylsäuredibromid werden mit 40 g Methylalkohol 3 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Der überschüssige Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen, in Äther aufgenommen, mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Der Äther hinterläßt den Ester als ein festes, krystallinisches Produkt. Aus Alkohol und Ligroin werden farblose, prismatische Krystalle vom Schmp. 97—98° erhalten.

0.1394 g Sbst.: 0.0840 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Br. Ber. Br 25.26. Gef. Br 25.64.

Beim Ansäuern der Bicarbonatlösung fällt ein weißer Niederschlag aus, der leicht in Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin löslich ist. Er ist die freie

*α*-Methoxy-*β*-brom-piperonylpropionsäure,  
(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH(OCH<sub>3</sub>).CHBr.COOH,

die aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in fein krystallinischer Form erhalten wird. Schmp. 150°.

0.1272 g Sbst.: 0.0796 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Br. Ber. Br 26.40. Gef. Br 26.58.

Verwendet man statt des Methylalkohols methylalkoholische Salzsäure, so erhält man den Ester mit fast quantitativer Ausbeute und nur sehr geringe Mengen der freien Säure. Vermeidet man ein längeres Erwärmen mit dem Alkohol, so wächst die Ausbeute an freier Säure.

#### b) Einwirkung von Wasser.

Wird das Dibromid in Aceton gelöst, mit etwas Wasser versetzt und dann auf dem Wasserbade 2 Stdn. erwärmt, so nimmt die Acetonlösung einen stechenden Geruch nach Bromaceton an, und es scheiden sich bald farblose Nadeln aus, die nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 228° schmelzen. In dieser Substanz liegt nicht die erwartete



vor, denn eine Brombestimmung ergab viel zu geringen Bromgehalt.

0.1919 g Sbst.: 0.0143 g Br.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br. Ber. Br 27.68. Gef. Br 3.17.}$

Durch Lösen der Substanz in Sodalösung, Ausäthern und Ansäuern, wird ein flockiger, käsiger Niederschlag erhalten, der, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 238° liefert, die vollkommen bromfrei sind und alle Eigenschaften der Piperonylacrylsäure aufweisen, was noch durch die Analyse, sowie durch den Mischungsschmelzpunkt bestätigt wurde.

0.1275 g Sbst.: 0.2933 g  $\text{CO}_2$ , 0.0513 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4. \text{ Ber. C 62.50, H 4.06.}$

Gef. » 63.74, » 4.50.

Aus dem zum Ausschütteln der Sodalösung benutzten Äther wird eine geringe Menge Methylendioxy-bromstyrol (ca. 4 %) gewonnen, durch seinen Schmp. 56° charakterisiert.

Die Einwirkung des wäßrigen Acetons auf das Säuredibromid geht auch bei mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur vollständig vor sich; die Piperonylsäure krystallisiert aus der Lösung aus.

#### c) Einwirkung von Natriumacetat.



10 g Piperonylacrylsäuredibromid werden mit 2.4 g Natriumacetat und 30 g Eisessig kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wobei bald eine reichliche Abscheidung von Bromnatrium eintritt; auch wurde dabei eine Entwicklung von Kohlensäure beobachtet. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Aus

Alkohol werden glänzende Nadelchen vom Schmp.  $56^{\circ}$  erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ: aus 10 g wurden 6 g erhalten.

0.2098 g Sbst.: 0.1741 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br$ . Ber. Br 35.24. Gef. Br 35.31.

Das Methylendioxybromstyrol wurde bereits von W. Feuerstein und M. Heimann<sup>1)</sup> aus dem Dibromid mit Sodalösung erhalten. Sie geben den Schmp.  $59^{\circ}$  an; trotz mehrmaligem Umkrystallisieren, sowie durch Wasserdampfdestillieren konnte dieser Schmelzpunkt nicht erreicht werden; es wurde der Schmelzpunkt konstant bei  $56^{\circ}$  gefunden.

Das Bromstyrol ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, beim Erhitzen mit Wasser erzeugt es einen anisartigen Geruch und mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine violette Färbung. Als ungesättigte Verbindung entfärbt es leicht Permanganatlösung, ferner addiert es in Schwefelkohlenstoff oder Chloroformlösung 2 Atome Brom und geht über in

Methylendioxybromstyrol-dibromid,

$(CH_2O_2)C_6H_3.CHBr.CHBr_2$ ,

welches beim Verdunsten der Lösungsmittel als schwach gefärbtes Öl erhalten wird.

0.2314 g Sbst.: 0.3368 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br_3$ . Ber. Br 62.02. Gef. Br 61.94.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. Kippe spreche ich für seine Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

### 300. Wilhelm Biltz: Eine neue Reaktion zum Nachweis von Feuchtigkeitsspuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bergakademie Clausthal.]  
(Eing. am 19. April 1907; mitget. in der Sitzung am 29. April von Hrn. W. Löb.)

Kaliumbleijodid zerfällt, wie von Schreinemakers<sup>2)</sup> in einer ausführlichen Studie des näheren dargelegt ist, in Berührung mit Wasser zum Teil unter Abscheidung von Bleijodid. Da das Kaliumbleijodid selbst nahezu farblos ist, markiert sich diese Zersetzung durch den Farbumschlag in gelb sehr deutlich. Auf diese Reaktion kann man nun eine sehr scharfe Probe auf Wasserdampf oder gelöstes Wasser gründen, da sich zeigte, daß das Salz in Aceton sehr leicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 1570 [1901].

<sup>2)</sup> F. A. H. Schreinemakers, Ztschr. für physikal. Chem. **9**, 57 [1892]; **10**, 467 [1892].