

Bei der Acylierung entsteht nebenher ein wenig Monobenzoat; es ist in Aceton schwerer löslich, wird von Alkali aufgenommen und schmilzt etwas höher.

Zum Vergleich wurde die Benzoylverbindung aus dem Trioxychinolin von Baeyer und Homolka in Pyridinlösung dargestellt; sie zeigt zwar gleichen Schmelzpunkt, die Mischprobe aber erhebliche Depression.

Reduktion des Dioxy-chinolons.

0.4 g wurden mit ebensoviel rotem Phosphor und 3 g Jodwasserstoffsäure (1.96) eine Stunde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß im Sieden erhalten. Man gibt dann das doppelte Volumen heißen Wassers hinzu und filtriert rasch. Beim Erkalten scheidet sich jodwasserstoffsäures γ -Keto-hydrocarbostyryl ab, aus dessen alkoholischer Lösung die freie Verbindung auskrystallisiert. Sie zeigt alle charakteristischen Eigenschaften desselben. (Krystallisationsprobe, Verhalten beim Erhitzen, Blaufärbung der ammoniakalischen Lösung, Oxim mit richtigem Schmelzpunkt und Farbenreaktionen.)

663. Gustav Heller und Walter Tischner: Bromierung der *o*-Nitrophenyl-propionsäure.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chem. von E. Beckmann, Leipzig.]

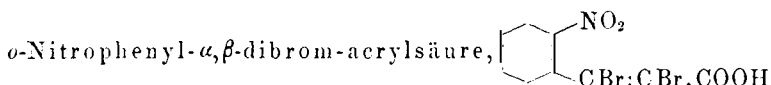
(Eingegangen am 22. November 1909.)

Da die Reduktion der Nitrophenylpropionsäure in essigsaurer Lösung keine befriedigenden Resultate lieferte, so sollte versucht werden, durch Anlagerung von Brom einen günstigen Reaktionsverlauf zu ermöglichen.

Durch Einwirkung von Bromdämpfen auf die *para*-Säure hat bereits Drewsen¹⁾ die *p*-Nitrophenyl-dibromacrylsäure erhalten, während in der *ortho*-Reihe nur negative Jodierungsversuche vorliegen²⁾. Die Bromierung erfolgte bei keiner der angewandten Methoden glatt, sondern war immer mit einer teilweisen Verharzung der Substanzen verbunden. So gab namentlich die direkte Einwirkung von dampfförmigem Brom ungünstige Resultate; besser verlief die Reaktion in Benzollösung. In beiden Fällen gelang es aber, die erwartete *o*-Nitrophenyl-dibromacrylsäure zu isolieren; sie enthielt etwa 10% *o*-Nitrozimtsäure als Nebenprodukt.

¹⁾ Ann. d. Chem. **212**, 157 [1882].

²⁾ James und Sudborough, Journ. Chem. Soc. **91**, 1037.

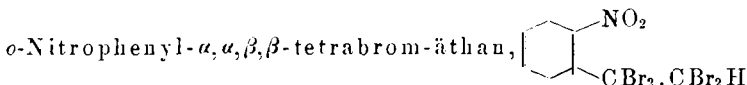


1 g fein verteilte Nitrophenyl-propionsäure wurde der Einwirkung luftverdünnten Bromdampfes ausgesetzt, bis die Gewichtszunahme 2 At. Brom entsprach. Die entstehende harzige Masse wurde in Äther gelöst, von etwas Nitrozimtsäure abfiltriert, der Äther zur Hälfte verdunstet und mit Benzol versetzt, worauf die Säure auskristallisiert.

Oder man suspendiert 2 g Propionsäure in 16 g Benzol und gibt Brom im Überschuß (4 g) unter gutem Umrühren hinzu. Am anderen Tage wird filtriert und wie vorhin behandelt. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt einmal aus Eisessig und mehrere Male aus Toluol umkristallisiert. Die reine dibromierte Säure bildet farblose, seidenglänzende, sternförmig gruppierte Nadeln, die bei 222° unter Zersetzung schmelzen. Sie werden ziemlich leicht von Alkohol, Aceton, Eisessig, etwas schwerer von Benzol, sehr wenig von Chloroform und Wasser aufgenommen. Da die nebenbei entstehende Nitrozimtsäure sehr ähnliche Eigenschaften zeigt, gelingt die Reindarstellung nur unter ziemlichem Substanzverlust.

0.1685 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 749 mm). — 0.0959 g Sbst.: 0.1021 g AgBr.

$C_9H_5O_4NBr_2$. Ber. N 3.99, Br 45.56.
Gef. » 4.22, » 45.31.



Anders verläuft die Reaktion in Eisessiglösung. Die Dibromsäure läßt sich hier nur in geringer Quantität nachweisen. Die Hauptmenge nimmt noch ein Molekül Halogen auf unter gleichzeitiger Kohlendioxyd-Abspaltung und Bildung von *o*-Nitrophenyl-tetrabromäthan. Der Reaktionsverlauf ist bemerkenswert, da *o*-Nitrophenylacetylen selbst kein Brom addiert¹⁾.

o-Nitrozimtsäure bildet sich auch hier nebenher in einer Ausbeute von ca. 15% der theoretisch möglichen Menge.

4.5 g gut zerriebene *o*-Nitrophenylpropionsäure wurden in 10 g Eisessig suspendiert, 3.8 g Brom in ebensoviel Eisessig allmählich zugefügt, und 2—3 Stunden unter häufigem Umrühren stehen gelassen; zum Schluß wird gelinde erwärmt. Die Säure geht in Lösung, und es scheidet sich ein Gemisch des bromierten Kohlenwasserstoffs und

¹⁾ H. Ingle, Journ. Chem. Soc. Ind. 23, 422.

von *o*-Nitrozimtsäure ab. Die durch Sodalösung getrennte Substanz wird aus der hundertfachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 15—20% der Theorie. Die Verbindung bildet quadratische, glänzende, gelbe Blättchen, die bei 186° unter Aufschäumen schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Benzol und Essigester, wenig löslich in Eisessig, Alkohol und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit gelber Farbe auf.

0.2053 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 763 mm). — 0.1060 g Sbst.: 0.1717 g Ag Br.

$C_3H_3O_2NBr_4$. Ber. N 3.00, Br 68.50.

Gef. » 3.10, » 68.93.

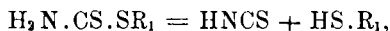
In Anbetracht der Uneinheitlichkeit der Reaktionen unterblieben Reduktionsversuche.

664. J. v. Braun: Zur Kenntnis der Dithiourethane. II. Mitteilung: Darstellung von Thioglykolen aus Bisdithiourethanen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. November 1909.)

Im Jahre 1902 habe ich eine Untersuchung über die geschwefelten Urethane ausgeführt¹⁾, in welcher ich u. a. gezeigt habe: 1. daß diese bis dahin nicht leicht zugänglichen und daher nur in geringer Anzahl bekannten Verbindungen sehr glatt gebildet werden, wenn man in alkoholischer Lösung dithiocarbaminsäure Salze organischer Basen (oder einfacher Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Aminen) mit Halogenalkylen umsetzt und 2. daß diejenigen unter ihnen, die am Stickstoff noch Wasserstoff enthalten, d. h. der Formel $R.NH.CS.SR_1$ oder $NH_2.CS.SR_1$ entsprechen, bei höherer Temperatur in Mercaptane, $HS.R$, und Senföle, $R.N:CS$, resp. Rhodanwasserstoff, $SCNH$, zerfallen und zwar so glatt, daß die letztere dieser Spaltungen:



bequem zu einer Darstellung der Mercaptane benutzt werden kann.

Nachdem es mir in der seitdem vergangenen Zeit gelungen ist, eine Reihe von Dihalogenverbindungen der Fettreihe bis zum 1.12-Dijoddodecan, $J.(CH_2)_{12}.J$, herauf teils neu darzustellen, teils schon bekannte leicht zugänglich zu machen²⁾, war es von Interesse

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3368 [1902].

²⁾ Vergl. die in diesem Heft der »Berichte« auf S. 4541 angeführten Literaturstellen.